

## Cyclische Diazastannylene. XIX [1]

**Zur Reaktion eines Bis(amino)germylens, -stannylens und -plumbylens mit Phosphortrichlorid und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien**

M. VEITH\*, M. GROSSER und V. HUCH

Braunschweig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Inhaltsübersicht. Das cyclische Bis(amino)germylen **1** reagiert mit  $\text{PCl}_3$  unter dreifacher Insertion in die P–Cl-Bindungen und Bildung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{Cl})]_3\text{P}$  (**4**). **4** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten:  $a = 1955,2(9)$ ,  $b = 1378,3(6)$ ,  $c = 1074,3(5)$  pm,  $\alpha = 90,4(1)$ ,  $\beta = 121,6(1)$ ,  $\gamma = 97,9(1)^\circ$  und  $Z = 2$ . Nach Röntgenstrukturanalyse besitzt **4** nahezu  $\text{C}_{3h}$ -Symmetrie, wobei alle Germanium-, Chlor- und Siliciumatome fast exakt in einer Ebene liegen, zu der die  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -Ringe senkrecht ausgerichtet sind. Von den schwereren Atomen stört lediglich das Phosphoratom durch eine leicht pyramidale Konfiguration ( $\text{Ge}-\text{P}-\text{Ge} = 115,0(2)^\circ$ ) die Spiegelsymmetrie. Wichtige mittlere Bindungslängen sind:  $\text{Ge}-\text{P} = 231,0(4)$ ,  $\text{Ge}-\text{N} = 182,4(7)$ ,  $\text{Ge}-\text{Cl} = 217,9(2)$  und  $\text{Si}-\text{N} = 173,6(7)$  pm. Die ungewöhnliche, nahezu trigonal planare Koordination des Phosphoratoms in **4** kann mit den besonderen sterischen Gegebenheiten erklärt werden.  $\text{PCl}_3$  oxydiert das Zinnatom im Bis(amino)stannylene **2** unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$  (**5**); als weiteres Produkt bildet sich ein amorpher Festkörper der analytischen Zusammensetzung  $(\text{PCL})_n$ . Im Unterschied zu **1** und **2** behält das Bleiatom bei der Umsetzung des Bis(amino)plumbylens **3** mit  $\text{PCl}_3$  seine Oxydationsstufe bei: in einer Substitutionsreaktion entstehen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCL}$  (**6**) und  $\text{PbCl}_2$ . 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert nur mit dem Germylen **1** zu einem Cycloadditionsprodukt **7** (10%), in dem das Germaniumatom als Spirozentrum einen  $\text{SiN}_2\text{Ge}$ -Vierring mit einem  $\text{GeC}_4$ -Fünfring verknüpft, und zu einem Polymer **8** (90%), dem die gleiche Bruttozusammensetzung zukommt. **2** und **3** dagegen setzen sich mit dem 1,3-Dien nicht um.

**Cyclic Diazastannylenes. XIX. Reaction of a Bis(amino)germylene, -stannylene, and -plumbylene with Phosphorus Trichloride and 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene**

Abstract. The cyclic bis(amino)germylene **1** reacts with  $\text{PCl}_3$  by a threefold insertion into the P–Cl bonds and forms  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{Cl})]_3\text{P}$  (**4**). **4** crystallizes in the triclinic space group  $\text{P}\bar{1}$  with cell dimensions:  $a = 1955.2(9)$ ,  $b = 1378.3(6)$ ,  $c = 1074.3(5)$  pm,  $\alpha = 90.4(1)$ ,  $\beta = 121.6(1)$ ,  $\gamma = 97.9(1)^\circ$  and  $Z = 2$ . X-ray structure analysis was used to show, that the molecule **4** has approximately  $\text{C}_{3h}$  point symmetry. All germanium, chlorine, and silicon atoms are quite accurately situated in a plane, perpendicular to which the  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -rings are erected. The only heavy atom which disturbs the mirror symmetry is the phosphorus, which is on the top of a flat pyramide ( $\text{Ge}-\text{P}-\text{Ge} = 115.0^\circ$ ). Important bond lengths (mean values) are:  $\text{Ge}-\text{P} = 231.0(4)$ ,  $\text{Ge}-\text{N} = 182.4(7)$ ,  $\text{Ge}-\text{Cl} = 217.9(2)$  and  $\text{Si}-\text{N} = 173.6(7)$  pm. The unusual nearly planar coordination of the phosphorus atom can be explained by the particular steric requirements of the substituents.  $\text{PCl}_3$  oxidizes the tin atom in the bis(amino)stannylene **2** by the formation of  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$  (**5**); as additional product originates an amorphous solid of analytical composition  $(\text{PCL})_n$ . In contrast to **1** and **2** the lead atom





Cl

|

Die Molekülstruktur von  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge})_3\text{P}$  (4)

## Experimentelles, Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Verbindung 4 kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In Tab. 1 sind die Einkristalldaten und die wichtigsten experimentellen Parameter der Strukturbestimmung aufgeführt. Allen Atomen wurden anisotrope Temperatur-

Tabelle 2 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 4. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$  wurden nach HAMILTON [27] aus den  $u_{ij}$ -Werten von Tabelle 3 berechnet

	x	y	z	B[10 <sup>4</sup> · pm <sup>2</sup> ]
Ge(1)	-0,08229(4)	0,19758(5)	0,17313(8)	3,18(2)
Ge(2)	-0,26354(4)	0,34351(4)	-0,04244(8)	3,10(2)
Ge(3)	-0,30792(4)	0,06439(4)	-0,02163(8)	3,28(2)
Cl(1)	0,9098(1)	0,0395(1)	0,1862(3)	5,4(4)
Cl(2)	0,8526(1)	0,4418(1)	0,0519(3)	5,4(4)
Cl(3)	0,5816(1)	0,1298(1)	0,8582(3)	5,6(5)
P(1)	0,7824(2)	0,2087(2)	0,0870(5)	2,9(5)
P(2)	0,7838(2)	0,1961(2)	0,9916(6)	3,7(4)
Si(1)	0,0585(1)	0,3117(2)	0,2993(3)	4,9(6)
Si(2)	0,6028(1)	0,4163(1)	0,8041(2)	4,5(5)
Si(3)	0,6760(1)	0,8762(1)	-0,0012(3)	4,3(4)
N(1)	-0,0112(3)	0,2693(4)	0,3472(7)	4,0(4)
N(2)	-0,0076(3)	0,2491(4)	0,1287(7)	3,8(4)
N(3)	0,6655(3)	0,3960(4)	-0,0106(7)	4,0(5)
N(4)	0,6645(4)	0,3610(4)	0,7636(6)	3,9(4)
N(5)	0,6890(4)	0,9806(4)	0,1055(7)	4,0(5)
N(6)	0,6852(4)	0,9519(4)	0,8784(7)	3,9(4)
C(01)	0,1590(6)	0,268(1)	0,409(1)	8,0(7)
C(02)	0,0790(7)	0,4491(7)	0,302(1)	7,4(6)
C(03)	0,6042(8)	0,5513(8)	0,772(1)	8,9(9)
C(04)	0,4943(5)	0,3513(8)	0,706(1)	7,4(6)
C(05)	0,7555(6)	0,7964(6)	0,089(1)	7,1(6)
C(06)	0,5727(6)	0,7974(7)	0,914(1)	7,4(8)
C(1)	0,9917(6)	0,2728(7)	0,4880(9)	5,6(5)
C(2)	-0,0031(6)	0,2326(7)	-0,003(1)	5,9(6)
C(3)	0,6652(5)	0,4226(6)	0,120(1)	5,0(5)
C(4)	0,6691(6)	0,3497(7)	0,634(1)	5,8(6)
C(5)	0,6906(7)	0,9939(7)	0,242(1)	7,0(7)
C(6)	0,6751(6)	0,9331(6)	0,736(1)	5,6(6)
C(11)	0,0073(9)	0,1727(9)	0,556(1)	8,8(7)
C(12)	0,0649(7)	0,352(1)	0,599(1)	9,4(7)
C(13)	0,9156(7)	0,301(1)	0,469(1)	8,5(6)
C(21)	0,926(1)	0,179(2)	0,879(2)	19(2)
C(22)	0,998(3)	0,324(2)	0,938(3)	27(3)
C(23)	0,065(2)	0,190(3)	0,036(2)	26(2)
C(31)	0,720(2)	0,376(3)	0,239(2)	28(3)
C(32)	0,707(3)	0,517(2)	0,179(4)	32(3)
C(33)	0,588(1)	0,418(3)	0,099(2)	24(2)
C(41)	0,728(1)	0,293(2)	0,650(2)	17(2)
C(42)	0,696(2)	0,448(2)	0,601(3)	18(2)
C(43)	0,586(1)	0,312(2)	0,509(2)	19(2)
C(51)	0,658(1)	0,906(1)	0,277(2)	12(1)
C(52)	0,777(1)	0,029(2)	0,363(1)	20(2)
C(53)	0,632(2)	0,062(2)	0,221(3)	18(2)
C(61)	0,7467(9)	0,986(1)	0,736(2)	11(1)
C(62)	0,5954(9)	0,951(1)	0,615(1)	13(1)
C(63)	0,679(1)	0,8241(8)	0,710(2)	11(1)

faktoren zugeordnet, wobei teilweise große Werte bei den endständigen Atomen der tert-Butylgruppen auftreten (Lagefehlordnung). Die Wasserstoffatome blieben bei der Strukturanalyse unberücksichtigt. Das Phosphoratom zeichnete sich gegen Ende der Verfeinerung durch eine starke Anisotropie senkrecht zur  $\text{Ge}_3$ -Molekülebene aus. Die genauere Analyse machte eine Aufspaltung des Atoms in zwei gleichberechtigte Lagen P(1) und P(2) notwendig, die jeweils zu 50% zu besetzen waren. Der R-Wert konnte dabei nochmals deutlich verbessert werden und betrug schließlich  $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0,07$ . Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Den berechneten Strukturaktoren [9] liegen die Atomformfaktoren der neutralen Atome des SHELX-Systems zugrunde [10].

Tabelle 3 Die  $u_{ij}$ -Werte ( $\times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2 \cdot (u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{12}hka^*b^*)]$  für die in Tabelle 2 aufgeführten Atome

	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{13}$	$u_{12}$	
Ge(1)	41,3(4)	37,7(3)	40,1(5)	8,4(3)	20,4(3)	6,9(3)
Ge(2)	41,5(4)	33,6(3)	39,1(4)	7,3(3)	18,7(3)	7,2(3)
Ge(3)	45,7(4)	33,2(3)	44,4(5)	6,2(3)	23,3(3)	4,6(3)
Cl(1)	71(1)	41(1)	90(2)	18(1)	38(1)	16(1)
Cl(2)	50(1)	52(1)	86(2)	6(1)	27(1)	-5(1)
Cl(3)	48(1)	56(1)	96(2)	16(1)	29(1)	15(1)
P(1)	40(2)	35(2)	35(2)	8(2)	20(2)	6(1)
P(2)	42(2)	33(2)	58(3)	12(2)	20(2)	8(1)
Si(1)	42(1)	64(1)	64(2)	7(1)	21(1)	-0,3(9)
Si(2)	54(1)	48(1)	56(1)	11(1)	17(1)	20(1)
Si(3)	56(1)	35(1)	64(2)	8(1)	27(1)	2(1)
N(1)	48(3)	59(4)	40(4)	3(3)	21(3)	1(3)
N(2)	52(3)	55(3)	44(4)	6(3)	34(3)	0(2)
N(3)	55(3)	58(4)	41(4)	4(3)	23(3)	19(3)
N(4)	67(4)	56(4)	25(4)	17(3)	22(3)	21(3)
N(5)	79(4)	47(3)	39(4)	10(3)	38(3)	6(3)
N(6)	70(4)	35(3)	50(4)	-2(3)	37(3)	4(3)
C(01)	60(5)	126(9)	98(8)	23(7)	25(5)	24(6)
C(02)	90(8)	68(6)	113(9)	3(3)	52(7)	-13(5)
C(03)	163(11)	76(6)	98(8)	42(6)	52(8)	76(7)
C(04)	54(5)	102(7)	102(7)	13(3)	23(5)	22(4)
C(05)	86(6)	55(5)	100(7)	24(5)	27(5)	20(4)
C(06)	92(7)	57(5)	111(8)	4(3)	47(6)	-20(4)
C(1)	71(6)	81(6)	36(6)	-1(4)	12(4)	8(5)
C(2)	80(6)	76(5)	92(8)	16(5)	61(6)	14(4)
C(3)	78(5)	58(5)	62(6)	7(4)	38(4)	22(4)
C(4)	97(7)	82(6)	47(6)	24(4)	39(5)	23(5)
C(5)	101(8)	62(6)	121(10)	26(6)	71(7)	8(5)
C(6)	98(6)	58(5)	70(7)	-3(4)	52(5)	12(4)
C(11)	157(12)	96(9)	74(7)	44(6)	54(8)	26(8)
C(12)	123(9)	123(10)	68(7)	-39(7)	36(6)	-43(8)
C(13)	89(8)	186(13)	54(7)	-14(7)	41(6)	23(8)
C(21)	151(15)	430(37)	133(15)	-111(20)	102(13)	-79(18)
C(22)	815(85)	204(20)	281(32)	75(21)	473(50)	63(34)
C(23)	257(30)	702(75)	113(17)	21(29)	95(20)	321(41)
C(31)	598(51)	503(47)	114(14)	115(22)	216(24)	435(45)
C(32)	586(60)	340(30)	354(38)	-279(31)	382(44)	-264(38)
C(33)	96(12)	610(57)	198(20)	-203(28)	93(14)	-63(21)
C(41)	318(23)	356(26)	120(11)	124(14)	160(14)	263(22)
C(42)	400(36)	167(17)	258(24)	52(16)	271(27)	-14(20)
C(43)	116(11)	453(37)	82(11)	-107(16)	46(9)	-84(16)
C(51)	208(17)	130(11)	110(11)	34(8)	103(12)	-25(10)
C(52)	200(18)	462(37)	50(8)	-57(14)	82(11)	-165(22)
C(53)	403(35)	235(22)	252(24)	77(18)	287(27)	153(23)
C(61)	154(12)	171(13)	115(11)	-32(10)	101(10)	-43(10)
C(62)	119(11)	214(18)	83(9)	-26(9)	3(7)	78(11)
C(63)	215(16)	70(7)	142(12)	-43(7)	94(12)	6(8)

## Diskussion der Molekülstruktur von 4

Zwischen den allgemeine Lagen der Raumgruppe  $P\bar{1}$  einnehmenden Molekülen 4 bestehen im Kristall ausnahmslos van-der-Waals-Kontakte, was sich aus den kürzesten intermolekularen C...C- bzw. C...Cl-Abständen von 385 pm und 394 pm ablesen läßt. Als Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Abb. 1 eine Ansicht des Moleküls gezeigt, wobei zur besseren Übersicht die endständigen Methylgruppen der tert-Butyleinheiten weggelassen wurden. Die Abweichung von der Punktsymmetrie  $C_3(3)$  ist für 4 nur unbedeutend, wie sich aus dem Vergleich chemisch gleicher Abstände in Tab. 4 ergibt. Ein zentrales Phosphoratom ist im gleichen Abstand von drei Germaniumatomen umgeben, die ihrerseits in einem  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -Vierring eingebaut sind und als weiteren Substituenten noch jeweils ein Chloratom tragen. Alle Germanium-, Chlor- und Siliciumatome (nebst der Methylsubstituenten) liegen in guter Näherung in einer Ebene, zu der die  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -Ringe senkrecht stehen.

Eine Besonderheit in der Kristallstruktur von 4 ist die Aufspaltung des Phosphoratoms auf die Lagen P(1) und P(2). Die beiden Positionen sind 105,3 pm voneinander entfernt und ihr Verbindungsvektor ist nahezu identisch mit der Normalen zur oben bereits herausgestellten  $\text{Ge}_3$ -Ebene. Wir interpretieren die

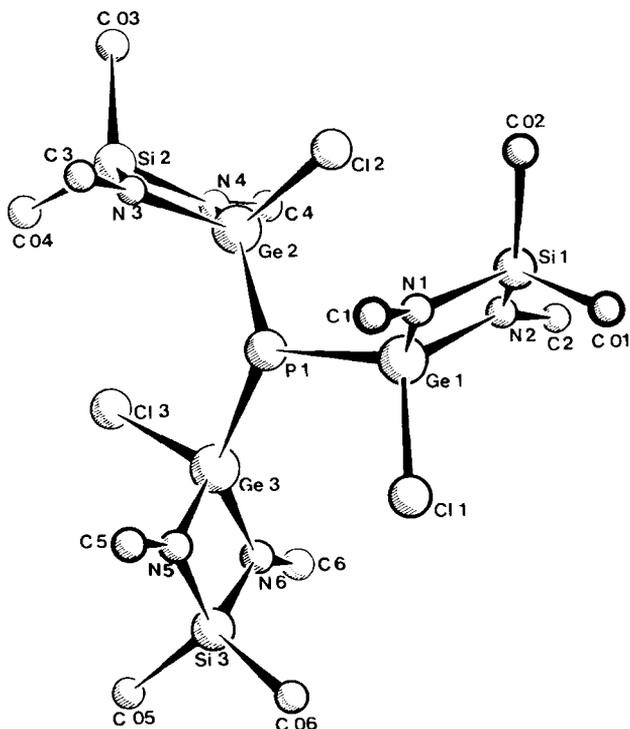


Abb. 1 Ansicht des Moleküls 4 aus  $[00\bar{1}]$  als Blickrichtung. Die endständigen Methylsubstituenten der tert-Butylgruppen C(1)–C(6) sind der besseren Übersicht wegen weggelassen. Vgl. auch Abb. 2!

Tabelle 4 Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) im Molekül  $(Me_2Si(N^tBu)_2Ge(Cl))_2P$  (4). Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle und berücksichtigen die Unsicherheit in den Lageparametern der Atome

Ge(1)—Cl(1)	217,4(2)	Cl(1)—Ge(1)—P(1)	98,3(1)
Ge(1)—P(1)	232,9(4)	Cl(1)—Ge(1)—N(1)	113,9(2)
Ge(1)—P(2)	230,0(3)	Cl(1)—Ge(1)—N(2)	113,0(2)
Ge(1)—N(1)	181,1(5)	P(1)—Ge(1)—N(1)	113,1(3)
Ge(1)—N(2)	182,1(8)	P(1)—Ge(1)—N(2)	135,7(2)
Ge(2)—Cl(2)	217,8(2)	N(1)—Ge(1)—N(2)	82,7(3)
Ge(2)—P(1)	231,9(4)	Cl(2)—Ge(2)—P(1)	99,0(1)
Ge(2)—P(2)	229,9(4)	Cl(2)—Ge(2)—N(3)	111,7(2)
Ge(2)—N(3)	182,6(8)	Cl(2)—Ge(2)—N(4)	112,6(2)
Ge(2)—N(4)	184,5(5)	P(1)—Ge(2)—N(3)	113,8(3)
Ge(3)—Cl(3)	218,4(2)	P(1)—Ge(2)—N(4)	134,9(2)
Ge(3)—P(1)	229,8(3)	N(3)—Ge(2)—N(4)	84,1(3)
Ge(3)—P(2)	231,8(4)	Cl(3)—Ge(3)—P(1)	97,2(1)
Ge(3)—N(5)	181,4(7)	Cl(3)—Ge(3)—N(5)	112,6(3)
Ge(3)—N(6)	182,3(6)	Cl(3)—Ge(3)—N(6)	111,7(2)
		P(1)—Ge(3)—N(5)	114,9(2)
Si(1)—N(1)	172,7(8)	P(1)—Ge(3)—N(6)	136,7(3)
Si(1)—N(2)	172,1(6)	N(5)—Ge(3)—N(6)	83,7(3)
Si(1)—C(01)	187(1)		
Si(1)—C(02)	188(1)	Ge(1)—P(1)—Ge(2)	115,0(2)
Si(2)—N(3)	175,6(6)	Ge(1)—P(1)—Ge(3)	115,2(2)
Si(2)—N(4)	173,9(9)	Ge(2)—P(1)—Ge(3)	113,5(1)
Si(2)—C(03)	189,5(9)	Ge(1)—P(2)—Ge(2)	117,0(1)
Si(2)—C(04)	187,9(9)	Ge(1)—P(2)—Ge(3)	115,5(2)
Si(3)—N(5)	173,8(7)	Ge(2)—P(2)—Ge(3)	113,5(2)
Si(3)—N(6)	173,4(8)		
Si(3)—C(05)	186(1)	N(1)—Si(1)—N(2)	88,2(3)
Si(3)—C(06)	188(1)	N(1)—Si(1)—C(01)	114,9(5)
		N(1)—Si(1)—C(02)	114,5(6)
N(1)—C(1)	148(1)	N(2)—Si(1)—C(01)	115,1(5)
N(2)—C(2)	148(2)	N(2)—Si(1)—C(02)	115,5(4)
N(3)—C(3)	145(1)	C(01)—Si(1)—C(02)	107,8(5)
N(4)—C(4)	145(1)	N(3)—Si(2)—N(4)	89,4(3)
N(5)—C(5)	146(2)	N(3)—Si(2)—C(03)	113,3(4)
N(6)—C(6)	145(1)	N(3)—Si(2)—C(04)	113,8(5)
		N(4)—Si(2)—C(03)	113,5(5)
Mittelwerte:		N(4)—Si(2)—C(04)	116,5(5)
C(1)—C(11, 12, 13)	154(2)	C(03)—Si(2)—C(04)	109,3(5)
C(2)—C(21, 22, 23)	140(4) <sup>a</sup>	N(5)—Si(3)—N(6)	88,8(3)
C(3)—C(31, 32, 33)	140(4) <sup>a</sup>	N(5)—Si(3)—C(05)	115,7(4)
C(4)—C(41, 42, 43)	146(3) <sup>a</sup>	N(5)—Si(3)—C(06)	114,1(5)
C(5)—C(51, 52, 53)	150(2)	N(6)—Si(3)—C(05)	115,3(5)
C(6)—C(61, 62, 63)	150(2)	N(6)—Si(3)—C(06)	113,2(4)
		C(05)—Si(3)—C(06)	108,8(4)
Ge(1)—N(1)—Si(1)	94,6(4)	Ge(2)—N(4)—Si(2)	93,1(4)
Ge(1)—N(1)—C(1)	131,2(5)	Ge(2)—N(4)—C(4)	131,6(6)
Si(1)—N(1)—C(1)	133,3(5)	Si(2)—N(4)—C(4)	134,3(5)
Ge(1)—N(2)—Si(1)	94,4(4)	Ge(3)—N(5)—Si(3)	93,8(4)
Ge(1)—N(2)—C(2)	131,6(5)	Ge(3)—N(5)—C(5)	133,7(5)
Si(1)—N(2)—C(2)	133,7(6)	Si(3)—N(5)—C(5)	132,3(6)
Ge(2)—N(3)—Si(2)	93,2(4)	Ge(3)—N(6)—Si(3)	93,5(4)
Ge(2)—N(3)—C(3)	134,0(5)	Ge(3)—N(6)—C(6)	132,3(5)
Si(2)—N(3)—C(3)	132,5(6)	Si(3)—N(6)—C(6)	133,3(5)

a) starke Anisotropie der endständigen C-Atome.

beiden Atomlagen als das Ergebnis einer „eingefrorenen Schwingung“. In Lösung scheint das Phosphoratom durch die Ebene der drei Germaniumatome hindurchzuschwingen (siehe z. B.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4), während im Kristall eine solche Bewegung aus energetischen Gründen unterbleibt. Die im Kristall aufgefundene, statische Struktur ist charakterisiert durch eine extrem flache trigonale Pyramide (im Mittel:  $\text{Ge-P-Ge} = 115^\circ$ ), die für dreibindige Phosphoratomatome äußerst ungewöhnlich ist [11]. Die pyramidale Struktur des Phosphoratoms hat zwei Konsequenzen:

1. Die höhere Punktsymmetrie  $C_{3h}$  ( $3/m$ ), die dem freien Molekül im angeregten Zustand wahrscheinlich zukommt, wird abgebaut zu einer Punktsymmetrie, die  $C_3$  ( $3$ ) sehr nahe kommt.

2. Die statistische Verteilung des Phosphoratoms auf P(1) und P(2) bedingt zwei unterschiedliche Moleküle, die man als Enantiomerenpaar bezeichnen muß, da sie sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. In beiden Enantiomeren haben alle Atome bis auf die Phosphoratomatome identische Punktlagen, das heißt jede dieser Lagen gehört zu 50% zu einem und zu 50% zum anderen Enantiomeren. Stellt man sich beide Enantiomere in einer Position vor, in der jeweils das pyramidale Phosphoratom nach oben zeigt, so können die ineinandergreifenden  $\text{Ge-Cl}$ -Vektoren entweder in einem Rechts- oder Linkssinn angeordnet sein (in Abb. 1 ist nur eines der Enantiomeren gezeichnet).

Die äußerst flache Koordinationspyramide des Phosphoratoms ist sterisch bedingt. Analysiert man die kürzesten intramolekularen, nichtbindenden Abstände im Molekül 4, so fällt auf, daß sie ausschließlich zwischen den Methylsubstituenten unterschiedlicher tert-Butylgruppen auftreten. Die kleinsten Werte liegen bei 361 bzw. 366,5 pm und zeigen an, daß die tert-Butylgruppen ungewöhnlich dicht aneinanderstoßen (van-der-Waals-Abstände für  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$  betragen im allgemeinen 380–400 pm [12]). Zur Illustration sind in Abb. 2 sämtliche Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen gezeichnet. Wie in einem „Sandwich“ wird die dazwischenliegende Molekülebene, die alle Schweratome beinhaltet, von Methylgruppen „eingepackt“.

Der „sterische Druck“ der tert-Butylgruppen untereinander bedingt nicht nur ein beinahe trigonal planares Phosphoratom, sondern verursacht auch starke Deformationen in den Bindungswinkeln. Besonders schön ist dieser Effekt an den verzerrt tetraedrisch koordinierten Germaniumatomen zu erkennen (Tab. 4). Neben dem durch Ringspannung hervorgerufenen spitzen Winkel  $\text{N-Ge-N}$  fällt vor allem der  $\text{Cl-Ge-P}$ -Winkel mit einem Mittelwert von  $98^\circ$  auf, der wesentlich vom erwarteten Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  abweicht. Eine eingehende Analyse zeigt [9], daß durch diese Winkelstauchung die tert-Butylgruppen untereinander Platz gewinnen und zudem die Methylgruppen an den Siliciumatomen auf van-der-Waals-Abstand zu den Chloratomen gelangen ( $\text{CH}_3 \cdots \text{Cl} = 366\text{--}380$  pm).

Die spezielle Ausrichtung der  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -Ringe zur  $\text{Ge}_3$ -Molekülebene führt, wie aus Abb. 1 zu ersehen, zu einer Nachbarschaftslage der Chloratome Cl(1), Cl(2)

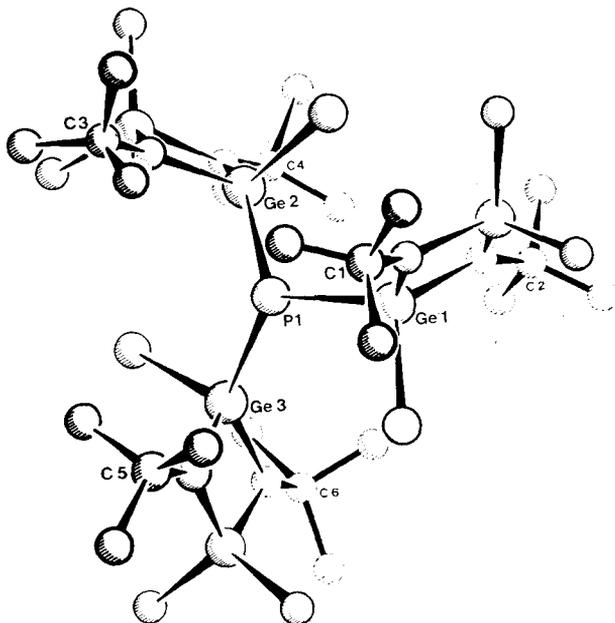


Abb. 2 Ansicht des Moleküls 4 aus  $[00\bar{1}]$  als Blickrichtung unter Berücksichtigung sämtlicher Kohlenstoffatome. Zur weiteren Bezeichnung der Atome vgl. Abb. 1!

und Cl(3) zu den Germaniumatomen Ge(3), Ge(1) und Ge(2). Bezieht man diese Atome in die jeweilige Koordinationssphäre der Germaniumatome mit ein, so resultiert als Koordinationsfigur eine verzerrte trigonale Bipyramide. Aus dieser Sicht wäre der oben herausgestellte, besonders kleine Cl—Ge—P-Winkel als Winkel zwischen einem axialen und einem äquatorialen Substituenten anzusehen. Der gemittelte Cl $\cdots$ Ge-Abstand ist mit 369 pm jedoch sehr nahe am van-der-Waals-Abstand von 380 pm [12], so daß diese Cl $\cdots$ Ge-Kontakte höchstens den „Beginn“ einer Säure-Base-Wechselwirkung anzeigen.

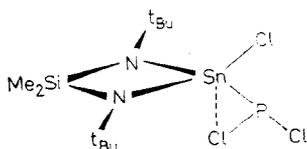
Die Bindungsabstände Ge—P und Ge—N liegen im erwarteten Bereich (z. B. Ge—P = 232,2(8) pm im Molekül  $(\text{Me}_2\text{Ge})_6\text{P}_4$  [13] und Ge—N = 183,6(5) bzw. 180(3) pm in  $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$  [14] bzw.  $(\text{Cl}_2\text{GeNMe})_3$  [15]), während der Ge—Cl-Abstand mit einem Mittelwert von 217,9(2) pm deutlich länger ist als der Standardabstand von 210 pm [16]. Er befindet sich in einem Bereich, wie er typisch ist für fünffach koordinierte Germaniumatome [17, 18]. Auch wenn die Koordinationszahl an den Germaniumatomen im vorliegenden Molekül höchstens 4+1 beträgt, so scheint sie sich doch auf die Ge—Cl-Bindungslängen auszuwirken. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß trotz der fast planaren Koordination am Phosphoratom keine signifikante Verkürzung der Ge—P-Bindungslänge beobachtet wird. Dies unterstreicht unsere obige Interpretation der Koordinationsfigur, die wir im wesentlichen auf sterische Effekte zurückführen.

Die Bindungsabstände und Winkel in den  $\text{GeN}_2\text{Si}$ -Vierringen lassen sich gut mit denjenigen in den Cyclen  $\text{SiN}_2\text{Si}$  und  $\text{SnN}_2\text{Si}$  vergleichen, wobei deutlich wird, daß im wesentlichen die Größe des Si-, Ge- und Sn-Atoms alle geometrischen Details festlegt. So befindet sich z. B. der mittlere Si—N—Ge-Winkel in **4** mit  $93,8^\circ$  zwischen dem Si—N—Si-Winkel von  $92^\circ$  beim Tetramethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)cyclodisilazan [19] und dem Si—N—Sn-Winkel von  $95,2^\circ$  im Tetraakis(tert-butyl)-2, 2, 6, 6-tetramethyl-1, 3, 5, 7-tetraaza-2, 6-disila-4-stannospiro-[3.3]heptan [20]. Dementsprechend besteht auch eine stetige Abfolge in den Winkeln N—Si—N ( $88^\circ$ ), N—Ge—N ( $83,5^\circ$ ) und N—Sn—N ( $76,3^\circ$ ). In diesen Vierringen übernimmt also immer das schwerste und „weichste“ Atom die Hauptlast der Ringspannung.

### Diskussion der Ergebnisse und Beschreibung der Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

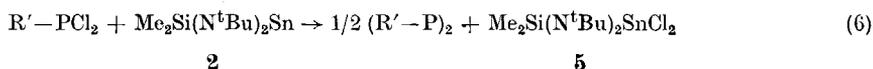
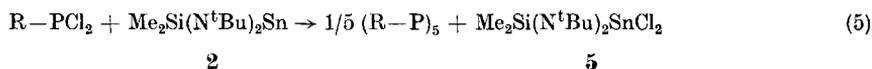
Die drei Carbenanalogen **1**, **2** und **3** verhalten sich ganz unterschiedlich gegenüber Phosphortrichlorid. Das Bis(amino)-germylen schiebt sich eindeutig oxydativ in die P—Cl-Bindung unter Bildung des Trigermaphosphans **4** ein, wobei unabhängig vom vorgegebenen Molverhältnis (Gl. (1) und (4)) immer drei Germyleneinheiten mit einem Molekül  $\text{PCl}_3$  reagieren. Ein Primärprodukt der Zusammensetzung  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{Cl}))\text{PCl}_2$  wird nicht beobachtet, auch wenn es als Zwischenstufe wahrscheinlich ist. In jedem Fall reagiert das Bis(amino)germylen **1** über das nichtbindende Elektronenpaar am Germaniumatom.

Die Reaktion des analogen Stannylens **2** mit Phosphortrichlorid verläuft ebenso wie die des Germylens **1** über Reduktion des Phosphoratoms und Oxydation des niedervalenten Elementes. Nimmt man als Primärschritt auch eine Insertion des Stannylens in die P—Cl-Bindung an, so folgt aus der Analyse der Produkte von Gl. (2), daß dieses Insertionsprodukt nicht stabil ist. Es scheint vor allem vor dem Hintergrund der Strukturanalyse von **4** sinnvoll, anzunehmen, daß die unterschiedliche Größe der Ge- und Sn-Atome [12] und die schwächere Sn—P- gegenüber der Ge—P-Bindung [21] die unterschiedlichen Reaktivitäten bestimmen. So kann man sich vorstellen, daß in einem Primärprodukt des Typs



ein weiteres Chloratom dem Zinnatom sehr nahe kommt und damit das Ablösen einer  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$ -Einheit leicht möglich ist. Rein formal erwartet man gleichzeitig die Bildung eines Phosphorens „P—Cl“, das sich zu einem Oligomer stabilisieren sollte. Das nach Gl. (2) erhaltene unlösliche Pulver hat zwar die analytische Zusammensetzung  $\text{PCl}_3$ , ist aber schwer zu charakterisieren. Wir haben daher in weiterführenden Arbeiten eines der Chloratome im  $\text{PCl}_3$  durch einen

organischen Rest ersetzt und gefunden, daß bei der Reaktion dieser Organo-dichlorphosphane mit **2** neben **5** die erwarteten Cyclophosphane bzw. Diphosphane erhalten werden können (Gl. (5) und (6)) [22].

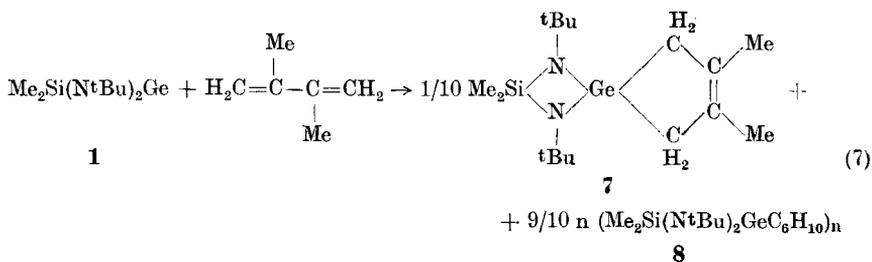


R = Phenyl

R' = 2,4,6-Tris(tert-butyl)phenyl

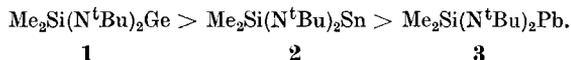
Im Unterschied zu den Redoxreaktionen des Phosphortrichlorids mit den Carbenanalogen **1** und **2** reagiert das Plumbylen **3** nicht unter Oxydation des Bleiatoms! Das Bleiatom im Ringsystem wird dagegen substituiert und es bildet sich ein cyclisches Diazachlorphosphan **6**, das übrigens ebenso durch einfache LiCl-Abscheidung aus dem Dilithiumsalz des Bis(tert-butyl)-aminodimethylsilans und Phosphortrichlorid zugänglich ist [8]. Das Reduktionsvermögen des Bleiatoms im Bis(amino)plumbylen **3** reicht gegenüber  $\text{PCl}_3$  nicht mehr aus. Als Reaktionszentren im Molekül **3** fungieren nun die beiden Stickstoffatome, die nukleophil das Phosphoratom im  $\text{PCl}_3$  angreifen.

Von den hier behandelten Germylenen, Stannylenen und Plumbylenen verhalten sich nur **1** und **2** gegenüber Phosphortrichlorid „carbenanalog“, während **3** unter Erhaltung der Oxydationsstufe abreagiert. Da bekanntlich instabile Germylene zu Cycloadditionen mit konjugierten Dienen neigen [23], haben wir zu einer weiteren Charakterisierung des „carbenoiden“ Charakters von **1**, **2** und **3** diese Moleküle auch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien umgesetzt. Während weder **2** noch **3** (auch nicht bei erhöhten Temperaturen und unter UV-Bestrahlung) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert, setzt sich **1** spontan mit dem Dien entsprechend Gl. (7) um.



Die Spiroverbindung **7** entsteht bei dieser stark exothermen Reaktion nur in Ausbeuten von etwa 10% neben einem Polymer **8**, dem dieselbe analytische Zusammensetzung zukommt. Der Bicyclus **7** läßt sich sublimieren und so einfach von **8** trennen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird jeweils ein Signal für die Methylgruppen am Siliciumatom, für diejenigen am tertiären Kohlenstoffatom und für diejenigen an der C—C-Doppelbindung gefunden, was die  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Moleküls bestätigt. Im Massenspektrum von **7** erscheint der Molekülpeak.

Gegenüber 2,3-Dimethyl-1,3-butadien verhält sich also nur das Germylen **1** „carbenanalog“. Faßt man nun die Ergebnisse der Umsetzungen von **1**, **2** und **3** gegenüber Phosphortrichlorid und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zusammen, so erhält man folgende Reaktivitätsreihenfolge bei der oxydativen Insertion bzw. Addition:



Diese Folge lassen theoretische Interpretationsversuche der Reaktivität von Germylenen, Stannylenen und Plumbylenen in neuem Licht erscheinen [24]. NEUMANN berichtete übrigens vor kurzem, daß auch das Stannylen **2** zu einer Cycloaddition mit einem konjugierten Dien befähigt ist, wenn man durch Substitution in 1,4-Stellung des 1,3-Diens dafür sorgt, daß HOMO und LUMO der Reaktanden energetisch nahe beieinanderliegen [25].

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in abgeschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhielten wir auf einem 60 MHz-Gerät der Firma Hitachi-Perkin-Elmer (R-24B), die Massenspektren auf einem MAT CH-7 Gerät der Firma Varian. Die C-, H-, N-, P-, Cl-Analysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt.

**Umsetzung von 1 mit PCl<sub>3</sub>: Tris(1,3-di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-chlor-1,3-diaza-2-sila-4-germa-4-cyclobutyl)phosphan (4).** Zu 1 ml (0,00396 mol) 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4<sup>2</sup>-diazasilagermetidin (**1**) [5] werden 0,32 ml (0,00396 mol) Phosphortrichlorid getropft. Es kann mit (4 ml Toluol) und ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Die Reaktion verläuft stark exotherm unter Bildung eines Festkörpers. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile werden bei 200°C/0,001 Torr 0,88 g **4** (70%) sublimiert. **4** bildet farblose Kristalle, die sich bei 180°C gelb färben und bei 239°C schmelzen.

Analyse: Gef.: C, 37,46; H, 7,77; N, 8,55; Cl, 11,01; P, 3,35%.

C<sub>30</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>PCl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub> (956,3 g/Mol) ber.: C, 37,68; H, 7,59; N, 8,79; Cl, 11,12; P, 3,24%.

<sup>1</sup>H-NMR in Benzol (δ-Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern)

Si—C—H: 0,50 (1,0) ppm, s; 0,55 (1,0) ppm, s; C—C—H: 1,43 (6,0) ppm, s.

**Umsetzung von 1 mit PCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 1:0,333.** Es wird wie vorstehend verfahren, jedoch die Menge an PCl<sub>3</sub> auf 0,11 ml (0,0014 mol) beschränkt. Die Ausbeute an **4** beträgt in diesem Fall 1,13 g (89,5%).

**Umsetzung von 2 mit PCl<sub>3</sub>: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4,4-dichlor-1,3,2,4-diazasilastannetidin (5),** (vgl. auch [6, 22]). 1,5 g (0,00466 mol) (1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4<sup>2</sup>-diazasilastannetidin (**2**) [26] werden tropfenweise während 10 min mit 0,64 g (0,00466 mol) Phosphortrichlorid in 5 ml Benzol versetzt, wobei aus der sich erwärmenden Lösung ein gelblicher Feststoff ausfällt. Es wird vom Niederschlag, der im Mittel einen Chlorgehalt von 57,5% besitzt (ber. für PCl<sub>3</sub>: Cl, 53,57%), abfiltriert und nach Kondensation der leicht flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle bei 60°C/0,001 Torr sublimiert. An den kälteren Stellen des Sublimationsrohres schlagen sich 1,7 g (95%) farbloser Kristalle von **5** nieder, die bei 46–47°C schmelzen.

Analyse: Gef.: C, 30,75; H, 6,23; N, 7,01; Cl, 17,90%.

C<sub>10</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SiSn (390,0 g/Mol) ber.: C, 30,80; H, 6,20; N, 7,18; Cl, 18,18%.

Massenspektrum: höchste Massen bezogen auf C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>28</sup>Si<sup>120</sup>Sn m/e bei: 390 (Molekülpeak), 375 (M-15)<sup>+</sup> 100%.

<sup>1</sup>H-NMR in Benzol (δ-Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern)

Si—C—H: 0,24 (1,0) ppm, s; C—C—H: 1,10 (3,0) ppm, s.

**Umsetzung von 3 mit  $\text{PCl}_3$ : 1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (6)** (vgl. auch [7, 8]). Zu 1 g (0,00245 mol) 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilaplumbetidin (3) [5] in 4 ml Toluol werden unter Rühren 0,33 ml (0,00368 mol) Phosphortrichlorid getropft. Die Lösung erwärmt sich stark unter Abscheidung von  $\text{PbCl}_2$  (qualitativer und quantitativer analytischer Nachweis). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels lassen sich 0,28 g (62%) 6 bei 60–70°C/0,001 Torr als klare viskose Flüssigkeit gewinnen, die bei 35–37°C fest wird (Schmelzpunkt nach [8]: 34–36°C).

Analyse: Gef.: C, 44,70; H, 9,17; P, 11,45; Cl, 13,24%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PClSi}$  (266,83 g/Mol) ber.: C, 45,01; H, 9,07; P, 11,61; Cl, 13,29%.

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 266 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2^{35}\text{ClP}^{28}\text{Si}$ )<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR in Benzol ( $\delta$ -Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern)

Si—C—H: 0,23 (1,0) ppm, s; 0,40 (1,0) ppm, s; C—C—H: 1,18 (6,0) ppm, d ( $^1J_{\text{PH}} = 1,3$  Hz).

**Umsetzung von 1 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 1,3-Di-tert-butyl-2,2,6,7-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germaspiro[3,4]-octa-6-en (7)**. Zu 1 ml (0,0039 mol) 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilagermetidin (1) [5] in 5 ml Pentan werden 0,45 ml (0,0039 mol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien getropft. Die Reaktion verläuft exotherm. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende weiße Pulver bis auf 100°C bei 0,001 Torr erhitzt. Es sublimieren 0,13 g (9%) 7, das sich in farblosen, durchsichtigen Kristallen (Schmelzpunkt: 63–66°C) an den kalten Stellen des Sublimationsrohres niederschlägt. Der Rückstand (8) wird mit heißem Toluol gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 1,27 g (90%) an 8.

Analysen für 7: Gef.: C, 52,99; H, 9,35; N, 7,99%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{SiGe}$  (355,14 g/Mol) ber.: C, 54,11; H, 9,65; N, 7,89%.

Massenspektrum: Peak höchster Masse m/e 356 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2^{28}\text{Si}^{74}\text{Ge}$ )<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR in Benzol ( $\delta$ -Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern)

Si—C—H: 0,42 (3,0) ppm, s; C—C—H: 1,14 (9,0) ppm, s; 1,69 (3,0) ppm, s; Ge—C—H: 1,75 (2,0) ppm, s.

Analysen für 8: Gef.: C, 54,31; H, 9,73; N, 7,97%.

( $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{SiGe}$ )<sub>x</sub> (355,14 · x g/Mol) ber.: C, 54,11; H, 9,65; N, 7,89%.

**Versuchte Umsetzungen von 2 und 3 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.** Es wird wie bei der vorstehenden Reaktion verfahren, als Lösungsmittel dient jedoch Toluol. Weder im siedenden Lösungsmittel noch unter UV-Bestrahlung reagieren 2 und 3 mit 2,2-Dimethyl-1,3-butadien.

Sämtliche Berechnungen wurden auf der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der TU Braunschweig unter Verwendung des SHELX-Programmsystems [10] durchgeführt. Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die gewährte Unterstützung.

## Literatur

- [1] Cyclische Diazastannylene, XVIII: M. VEITH u. O. RECKTENWALD, Z. Naturforsch. **38b** (1983) 1054.
- [2] VEITH, M.: J. Organomet. Chem. Libr. **12** (1981) 319.
- [3] VEITH, M.; RECKTENWALD, O.: Top. Curr. Chem. **104** (1982) 1.
- [4] VEITH, M.: Nachr. Chem. Tech. Lab. **30** (1982) 940.
- [5] VEITH, M.; GROSSER, M.: Z. Naturforsch. **37b** (1982) 1375.
- [6] VEITH, M.; RECKTENWALD, O.; HUMPFER, E.: Z. Naturforsch. **33b** (1978) 14.
- [7] NEEMANN, J.; KLINGEBEL, U.: Chem. Ber. **114** (1981) 527.
- [8] SCHERER, O. J.; PÜTTMANN, M.; KRÜGER, C.; WOLMERSHÄUSER, S.: Chem. Ber. **115** (1982) 2076.
- [9] GROSSER, M.: Dissertation, TU Braunschweig, 1982; ein tabellarischer Vergleich der  $F_0/F_c$ -Werte ist hier hinterlegt.

- [10] SHELDRICK, G. M.: Program for Crystal Structure Determination.
- [11] WELLS, A. F. Structural Inorganic Chemistry, IV. Edition, Oxford, England: Clarendon Press 1975, S. 679.
- [12] HUBEY, J. E.: Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, New York: Harper & Row 1972, S. 184.
- [13] DAHL, A. R.; NORMAN, A. D.; SHENAV, H.; SCHAEFLER, R.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6364.
- [14] GLIDEWELL, C.; RANKIN, D. W. H.; ROBIETTE, A. G.: J. Chem. Soc. A **1970**, 2935.
- [15] ZIEGLER, M.; WEISS, J.: Z. Naturforsch. **26b** (1971) 735.
- [16] International Tables for X-ray Crystallography, Bd. III, Kynoch Press, Birmingham, England, S. 264.
- [17] BILTON, M. S.; WEBSTER, M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 722.
- [18] SAU, A. C.; DAY, R. O.; HOMES, R. R.: J. Amer. Chem. Soc. **102** (1980) 7972.
- [19] WHEATLEY, P. J.: J. Chem. Soc. **1962**, 1721.
- [20] VEITH, M.: Z. anorg. allg. Chem. **446** (1978) 227.
- [21] SCHUMANN, H.: Angew. Chem. **81** (1969) 970; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8** (1969) 937.
- [22] VEITH, M.; HUCH, V.; MAJORAL, J. P.; BERTRAND, G.; MANUEL, G.: Tetrahedron Lett. **24** (1983) 4219.
- [23] RIVIÈRE, P.; CASTEL, A.; SATGÉ, J.: J. Organomet. Chem. **212** (1981) 351.
- [24] NEFEDOV, O. M.; KOLESNIKOV, S. P.; IOFFE, A. I.: J. Organomet. Libr. **5** (1977) 181.
- [25] MARX, R.; NEUMANN, W. P.; HILLNER, K.: Tetrahedron Lett. **25** (1984) 625.
- [26] VEITH, M.: Angew. Chem. **87** (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 263.
- [27] HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1983.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH, Dr. M. GROSSER und Dipl.-Chem. V. HUCH,  
Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie der Techn. Univ., Pockelsstr. 4,  
D-3300 Braunschweig