

Schema 6. Kreuzkupplung von **1a** mit Vinylbromid **13**; d) 10 Mol-% Pd(OAc)₂, K₂CO₃, nBu₄NBr, DMF, N₂, 3 d, 105–110 °C.

gruppe, insbesondere durch Einbeziehung von Silylgruppen, soll auch der Zusammenhang von Strukturparametern und Kupplungsverlauf geklärt werden.

Experimentelles

2a: Ein Gemisch aus 520 mg (2 mmol) **1a**, 11 mg (0.05 mmol) Pd(OAc)₂, 1.1 g (8.0 mmol) K₂CO₃ und 645 mg (2.0 mmol) nBu₄NBr in 10 mL DMF wird unter Stickstoff in einem verschließbaren Reaktionsgefäß 4 d bei 105–110 °C gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Wasser extrahiert man dreimal mit 50 mL Ether, filtriert die organischen Phasen adsorptiv über Kieselgel und destilliert das Lösungsmittel ab. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether) wird die am wenigsten polare Fraktion (*R*_f = 0.34) isoliert. Kugelrohr-Destillation bei 100 °C/0.1 Torr ergibt 197 mg (75%) **2a** als farbloses Öl.

Eingegangen am 1. Juli 1993 [Z 6182]

- [1] a) R. F. Heck, *Org. React. N. Y.* **1982**, 27, 345–390; b) S. J. Tremont, H. U. Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5759–5760.
- [2] a) A. Sen, *Platinum Met. Rev.* **1991**, 35, 126–132; b) *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 421–428; c) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1079–1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1023–1025.
- [3] M. S. Lesslie, U. J. H. Mayer, *J. Chem. Soc.* **1961**, 611–618.
- [4] Die neuen Verbindungen **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2g**, **4** und **6b** wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, ¹H-, ¹³C-NMR), Massenspektrometrie und durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert; die NMR-Signale von **2g**, **4** und **6b** konnten anhand von 2D-NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, COLOC) und von NOE-Experimenten zugeordnet werden; für **15** konnten die ¹H-NMR-Daten erhalten werden (ausgewählte Daten in Tabelle 2).
- [5] T. Kometani, M. Tsubuki, Y. Shiratori, Y. Kato, H. Nemoto, M. Ihara, K. Fukumoto, F. Satoh, H. Inoue, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2672–2676.
- [6] G. Dyker, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 234–238.
- [7] D. A. R. Happer, B. E. Steenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 19–24.
- [8] a) A. J. Carty, *Platinum Met. Rev.* **1993**, 37, 2–7; b) *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83–90.
- [9] H. A. Staab, C. M. Wittig, P. Naab, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2965–2981.

Leichte Reduktion eines Dialkylzirconium(IV)-Octaethylporphyrin(OEP)-Komplexes durch H₂: Kristallstrukturanalyse und spektroskopische Charakterisierung von [(OEP)ZrCH₂SiMe₃]^{**}

Holger Brand und John Arnold*

Bei unseren Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung von Olefinen mit [(OEP)ZrR₂]-Komplexen (OEP = Octaethylporphyrin, R = Alkyl) beobachteten wir, daß sich in Abwesenheit von Olefin der Katalysator zu einer grünen, paramagnetischen Verbindung umsetzt. Diese konnten

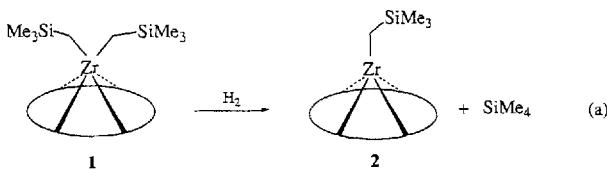
[*] Prof. Dr. J. Arnold, H. Brand

Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-8369

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) und der Exxon Education Foundation gefördert. Wir danken Prof. S. Strauss, Fort Collins, Colorado, für hilfreiche Diskussionen.

wir nun für R = CH₂SiMe₃ rein isolieren und zeigen, daß es sich um den reduzierten Monoalkylkomplex [(OEP)-ZrCH₂SiMe₃] **2**^[1–3] mit Zirconium in der formalen Oxidationsstufe + III handelt. Aus zwei Gründen ist dieser Befund sehr bemerkenswert: Erstens gibt es bisher kaum Informationen über Alkylzirconium(III)-Verbindungen^[4] und zweitens liegt hier das erste Beispiel für eine Reduktion von Zr^{IV} zu Zr^{III} durch molekularen Wasserstoff vor. Der kombinierte Einsatz mehrerer spektroskopischer Methoden machte jedoch eine differenziertere Betrachtung erforderlich, die eine zweite Resonanzform von **2** als neutrales Zirconium(IV)-Porphyrin-Radikal anion^[5] berücksichtigt. Schon früher hatten Reed et al. ähnliche Beobachtungen an reduzierten Eisenporphyrinen gemacht, so daß unsere Ergebnisse interessante Vergleiche zwischen den Porphyrinradikalen der frühen Übergangsmetalle mit den besser untersuchten der späten Übergangsmetalle^[6, 7] ermöglichen.

Die Reaktion von [(OEP)Zr(CH₂SiMe₃)₂] **1**^[1] mit H₂ (1 atm) in Toluol bei 20 °C bewirkt einen Farbumschlag der Lösung von rot nach grün und liefert nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute den Monoalkylkomplex [(OEP)ZrCH₂SiMe₃] **2** [Gl. (a); OEP ist durch einen Kreis



symbolisiert]. Durch Kristallisation aus Pentan bei –40 °C konnten blaue Kristalle des analysenreinen Komplexes **2** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 1) läßt die fünffache Koordination des Zirconiumatoms mit der Alkylgruppe in axialer Position gut erkennen^[8]. Das Zirconiumatom ist um 0.63 Å

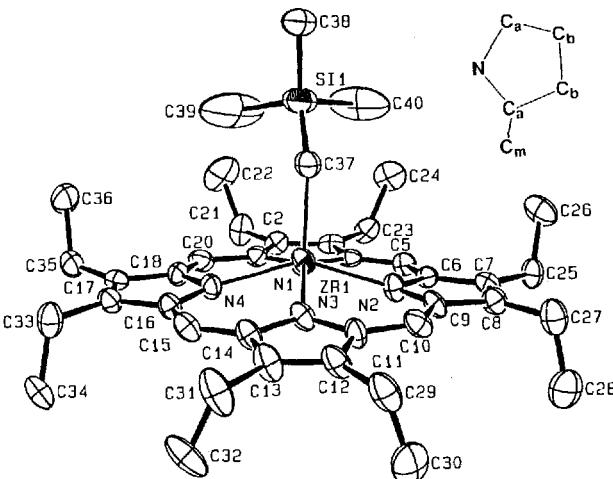


Abb. 1. Struktur der beiden voneinander unabhängigen Moleküle von [(OEP)ZrCH₂SiMe₃] **2** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C37 1.846(8); Zr1–N1 2.152(6); Zr1–N2 2.146(6); Zr1–N3 2.143(6); Zr1–N4 2.160(6); Zr1–C37–Si1 124.1(4).

aus der N₄-Porphyrinebene herausgehoben. Ähnliche Strukturverhältnisse finden sich bei (OEP)Sc-Verbindungen^[9, 10]. Bei der Dialkylverbindung **1** (und bei anderen *cis*-koordinierten (OEP)Zr-Derivaten^[2]) liegt das Zirconiumatom noch weiter außerhalb der Porphyrinebene (0.93 Å^[11]). Die Ursache für diesen Unterschied dürfte im geringeren sterischen Anspruch von nur einer axialen Alkylgruppe zu suchen sein; hierfür spricht auch, daß die Zr-C-Bindung in **2** (2.216(8) Å) kürzer ist als in **1** (2.287(4) Å). Eine geringfügige Aufweitung der N-C_a- und C_b-C_b-Bindungen und eine Verkürzung der C_a-C_b-Bindungen im Porphyringerüst von **2** fällt beim Vergleich mit anderen d⁰-Metallporphyrinen auf (Tabelle 1). Bei den bereits erwähnten, reduzierten Eisenporphyrinen ist die gleiche Beobachtung über eine teilweise Elektronenbesetzung des Porphyrin-LUMOs mit e-Symmetrie erklärt worden^[7, 11].

Tabelle 1. Vergleich von gemittelten Bindungslängen [Å] [a].

Verbindung	N-C _a	C _a -C _b	C _b -C _b	C _a -C _m
2 [b]	1.395(7)	1.428(11)	1.373(7)	1.388(12)
(OEP)M-Derivate [c]	1.382(7)	1.447(6)	1.361(6)	1.390(9)

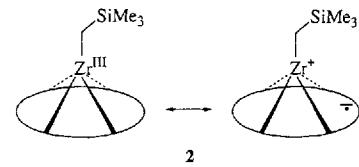
[a] Mittelwerte mit berechneten Standardabweichungen in Klammern. [b] Daten der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. [c] Mittelwerte von: [(OEP)ZrMe₂], [(OEP)ZrCl₂], [(OEP)Zr(OBu)₂] (alle Lit. [2]); **1** (Lit. [1]), [(OEP)ScMe] (Lit. [10]).

Abbildung 2 zeigt die UV/VIS-, ¹H-NMR- und EPR-Spektren von **2**. Die Soret-Bande im UV/VIS-Spektrum (Abb. 2 A) ist von geringerer Intensität als diejenige im Spektrum der Ausgangsverbindung **1**. Zusätzlich treten noch zwei weitere Banden bei 458 nm und oberhalb 600 nm auf, die typisch für Porphyrin-Radikalionen sind^[6, 12]. Im Vergleich hierzu haben die isoelektronischen d¹-Titanporphyrine „normale“ UV/VIS-Spektren, da sich bei diesen Spezies das ungepaarte Elektron in einem d_{xy}-Orbital des Metallatoms befindet^[13, 14]. Wenn ein hoher Rückbindungsanteil vom axialen Liganden zum Metallzentrum die Energie des d_{xy}-Orbitals am Metallzentrum erhöht^[15, 16], werden jedoch dunkelgrüne Porphyrin-Radikalionen beobachtet^[17, 18].

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2 B) lieferte uns zusätzliche Informationen über die elektronische Situation in **2**. Die Proto-

nenresonanzen konnten über ihre Integrale und über selektive Deuterierungen an den *meso*-Positionen zugeordnet werden^[19] und zeigen Curie-Weiss-Verhalten zwischen 5 und 80 °C. Die ausgeprägte Hochfeldverschiebung und die starke Temperaturabhängigkeit des Signals der *meso*-Wasserstoffatome weist auf eine hohe Spindichte an den *meso*-Kohlenstoffatomen hin^[20, 21]. Da aber auch die Methylenprotonen im Me₃SiCH₂-Rest einer temperaturabhängigen, paramagnetischen Verschiebung unterliegen (in diesem Falle allerdings zu tiefem Feld hin), muß auch am Zirconiumatom eine beträchtliche Spindichte vorliegen^[20, 21]. Die Verteilung der Spindichte wird am besten mit der Annahme einer Einelektronen-Besetzung eines über Porphyrinring und Metallzentrum delokalisierten Molekülorbitals mit e-Symmetrie erklärt^[7, 11]. Dieses Orbital hat die korrekte Symmetrie, um mit den Metallorbitalen d_{xz} und d_{yz} zu überlappen, und seine Wellenfunktion hat einen großen Koeffizienten an den *meso*-Kohlenstoffatomen.

Ein isotropes EPR-Signal, typisch für ein an einem Metallzentrum lokalisiertes Radikal, mit g_⊥ = 2.001 G und g_{||} = 1.989 G kann bei 77 K beobachtet werden (Abb. 2 C)^[22], es verschwindet aber bei 293 K. Die Tatsache, daß dieses isotrope Signal ohne ¹⁴N-Hyperfeinkopplung^[14, 17, 23, 24] nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann, stimmt auch mit der Einelektronen-Besetzung eines e-Molekülorbitals überein (und nicht eines d_{xy}-Orbitals wie bei einem Titan(III)-Zentrum). Porphyrin-Radikalionen der späten Übergangsmetalle zeigen g-Werte in der Größenordnung ihrer Spin-Only-Werte. In ihnen ist das Elektron ausschließlich am Porphyrinring lokalisiert, da die d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale des Metallzentrums bereits besetzt sind^[25]. Die elektronischen Verhältnisse in [(OEP)ZrCH₂SiMe₃] **2** werden aus diesen Gründen am besten durch zwei Resonanzformeln, ein metallokalisiertes Zr^{III}-Radikal und ein Zwitterion mit Porphyrin-Radikalionen, beschrieben.

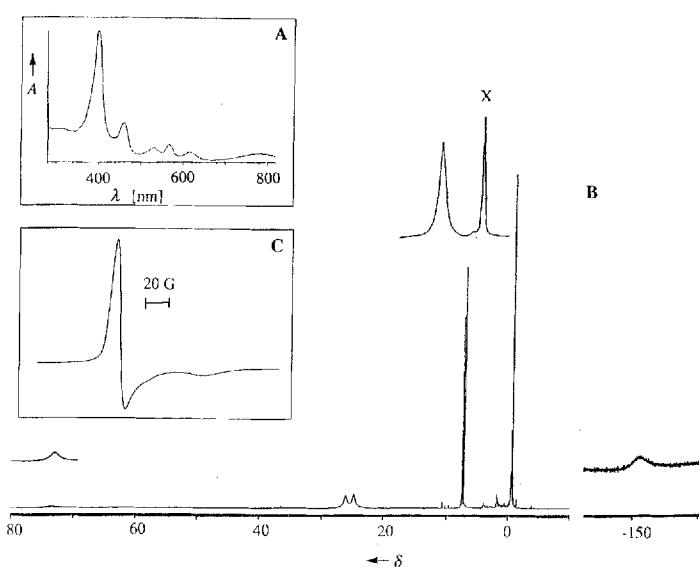


Arbeitsvorschrift

2: 25 mL Toluol werden im Vakuum auf [(OEP)ZrCl₂] · 0.5 Toluol (0.500 g, 0.675 mmol) [2] und LiCH₂SiMe₃ (0.127 g, 1.350 mmol) transferiert. Nach 2 h hat sich alles vollständig gelöst. Einleiten von H₂ (1 atm) in die Lösung bewirkt einen Farbwechsel von rot nach tiefgrün. Nach weiteren 2 h wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel sowie SiMe₄ unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert, wobei blaue Kristalle von **2** erhalten werden. Schmp. 100 °C (Zers.); ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 73.5 (2H, br s, h_{1/2} = 610 Hz; CH₂Si), 26.1 (8H, br s, h_{1/2} = 250 Hz, CH₂CH₃), 24.7 (8H, br s, h_{1/2} = 250 Hz, CH₂CH₃), 7.39 (9H, s, h_{1/2} = 15.4 Hz; Si(CH₃)₃), -0.64 (24H, s, h_{1/2} = 25 Hz; CH₂CH₃), -154 (br s, h_{1/2} = 3000–3500 Hz, *meso*-H); UV/VIS (Pentan): λ_{max} (ε) = 316 (14100), 398 (56200), 458 (15800), 530 (9300), 566 (10700), 614 (7600), 786 (6600); MS (70 eV): m/z 711 (50%, M⁺); μ_{eff} (C₆D₆) = 1.88 BM; EPR (C₆H₁₁CH₃, 77 K): g_⊥ = 2.001, g_{||} = 1.964; Analyse für C₄₇H₅₅N₄Si₂Zr: ber.: C, 67.55; H, 7.79; N, 7.88; gef.: C, 67.58; H, 7.78; N, 7.87.

Eingegangen am 30. Juli 1993 [Z 6246]

- [1] H. Brand, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2266.
- [2] H. Brand, J. Arnold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3655.
- [3] Weitere Literatur zu Zirconiumporphyrinen: J. W. Buchler in *The Porphyrins*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 10; B. D. Berezin, T. N. Lomova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, *26*, 203; K. Kim, W. S. Lee, H.-J. Kim, S.-H. Cho, G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2652; K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1077; K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1992**, *1173*; H.-J. Kim, D. Whang, K. Kim, Y. Do, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 360.
- [4] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and Organo-Hafnium Compounds*, Wiley, New York, **1986**.

Abb. 2. A) UV/VIS-, B) ¹H-NMR- und C) EPR-Spektren von **2**.

- [5] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 116.

[6] C. A. Reed, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *No. 201*, 333.

[7] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3192.

[8] Kristallstrukturdaten für **2**: $a = 12.837(3)$, $b = 13.728(2)$, $c = 24.178(5)$ Å, $\alpha = 75.560(15)$, $\beta = 83.900(18)$, $\gamma = 68.289(16)^\circ$, $V = 3833.2(15)$ Å³, Raumgruppe $P1$, $Z = 4$. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst, für 832 Variable verfeinert, 6237 Reflexe mit $F^2 > 3\sigma|F^2|$, $R = 0.0525$, $R_w = 0.0625$ und GOF = 1.74. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen, die dicht gepackt eine trikline Elementarzelle besetzen. Nur eines der beiden Moleküle wird im Text diskutiert. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[9] J. Arnold, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8620.

[10] J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, *Organometallics* **1993**, im Druck.

[11] Dies entspricht einem e_g -Orbital (für D_{4h} -Symmetrie). Zur Beschreibung des Orbitals siehe auch das Diagramm auf Seite 93 in: M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 1, S. 93.

[12] Ein Gutachter wies darauf hin, daß die Peaks im UV/VIS-Spektrum möglicherweise auf eine Mischung der Spezies $(OEP)Zr^{IV}$, $(OEPH)Zr^{IV}$, $(OEPH_2)Zr^{IV}$ und $(H_2OEP)Zr^{IV}$ zurückzuführen seien, die sich durch Disproportionierung und nachfolgender Protonierung und Umlagerung gebildet haben könnten. Bei der vorliegenden hohen Verdünnung können wir solche Reaktionen nicht völlig ausschließen, möchten jedoch entgegenhalten, daß die relativen Intensitäten der Peaks reproduzierbar sind und daß ein identisches UV/VIS-Spektrum durch Synthese von $[(OEP)ZrCH_2SiMe_3] \mathbf{2}$ aus $[(OEP)Zr(CH_2SiMe_3)_2] \mathbf{1}$ und H_2 in situ in der Kuvette erhalten wurde. Zur Erläuterung der verwendeten Nomenklatur und zur Interpretation der UV/VIS-Spektren der obengenannten Spezies siehe Lit. [5].

[13] J.-C. Marchon, J.-M. Latour, C. J. Boreham, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 227.

[14] J.-M. Latour, J.-C. Marchon, M. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3974.

[15] C. Ratti, P. R. A. Tabard, R. Guillard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 69.

[16] A. Dedieu, M.-M. Rohmer, H. Veillard, *Nouv. J. Chem.* **1979**, *3*, 653.

[17] A. Deronzier, J. M. Latour, *Nouv. J. Chem.* **1984**, *8*, 393.

[18] T. Malinski, D. Chang, J.-M. Latour, J.-C. Marchon, M. Gross, A. Giraudeau, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3947.

[19] Das Signal bei $\delta = -154$ trat im ¹H-NMR-Spektrum von $[(meso-D_4-OEP)ZrCH_2SiMe_3]$ nicht auf.

[20] F. A. Walker, G. N. La Mar, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 328.

[21] G. N. La Mar, F. N. Walker in *The Porphyrins*, Vol. 4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 2.

[22] Die Aufnahme der EPR-Spektren von drei verschiedenen Proben lieferte nahezu identische Ergebnisse. Der hier wiedergegebene Wert entspricht dem Mittelwert.

[23] W. C. Lin in *The Porphyrins*, Vol. 4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 7.

[24] B. B. Wayland, B. B. Olson, Z. U. Siddiqui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 94.

[25] J. Fajer, M. S. Davis in *The Porphyrins*, Vol. 4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 4.

Synthese und Struktur des Disilagermirans $R_2Ge(SiR_2)_2$ und des solvensseparierten Ionenpaars $[Li([12]Krone-4)_2][GeR_3]$; $R = SiMe_3$ **

Andreas Heine und Dietmar Stalke*

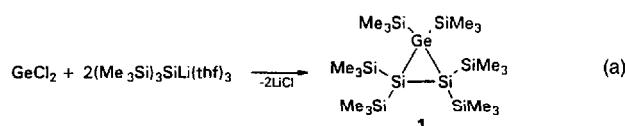
Bis vor wenigen Jahren galten dreigliedrige Ringsysteme aus den schwereren Elementen der Gruppe 14 als nicht darstellbar, und in der Tat sind bis heute nur wenige derartige Verbindungen bekannt. Diese sind durch besonders sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert und gleichsam in eine organische Hülle einge-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. A. Heine
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-2582

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken einem der Gutachter für hilfreiche Hinweise.

bettet. So werden Weiterreaktion und Dimerisierung weitgehend vermieden. 1981 gelang es Masamune et al.^[11] erstmals, durch Reduktion von Dichlorbis(2,6-dimethylphenyl)silan mit Naphthalinlithium Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilan zu isolieren. Auf ähnlichem Wege stellten Weidenbruch et al.^[12] Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan her. Durch Reduktion von Dior ganodihalogengermanen mit ebenfalls Naphthalinlithium wurden Hexakis(2,6-dimethylphenyl)-^[3] und Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman^[4] dargestellt. Bis jetzt sind insgesamt sechs Cyclo trisilane^[1, 2, 5-7] und vier Cyclotrigermane^[3, 4] strukturell charakterisiert worden^[8]. Kürzlich berichteten Baines et al.^[9] über die erste Strukturanalyse des Siladigermirans Mes₂Si(GeMes₂)₂, das auch durch reduktive Cyclisierung darstellbar ist^[13]. Ausführliche MO-Rechnungen an Si₃-Ringen sind ebenfalls durchgeführt worden^[10-12].

Wir berichten nun über die neuartige Synthese und über die Struktur von **1**, dem ersten Disilagermiran. Dieses wird nicht durch Organosubstituenten stabilisiert. Zur Herstellung von **1** wird Germaniumdichlorid bei -78°C mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium^[14, 15] umgesetzt [Gl. (a)].



Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von **1** führt, ist noch nicht geklärt. Es scheint jedoch plausibel, daß zunächst durch simultane LiCl-Eliminierung und Verschiebung zweier Me_3Si -Gruppen intermediär das Germyleen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}$: gebildet wird, das mit dem intermediär vorhandenen Disilien $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ zu **1** reagiert. Dies scheint umso wahrscheinlicher, als bereits stabile Dialkylgermylene dargestellt und charakterisiert wurden^[16-18]. Die Reaktion ist ein neuer und besonders einfacher Zugang zu gemischten dreigliedrigen Ringsystemen aus schwereren Elementen der Gruppe 14. Gegenwärtig versuchen wir, aus EHal_2 , ($\text{E} = \text{Ge, Sn, Pb}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ELi}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) weitere Derivate zu synthetisieren.

1 hat D_{3h} -Symmetrie^[19] (Abb. 1). Die drei Ringatome liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Senkrecht zu dieser Spiegelebene verläuft durch den Mittelpunkt des GeSi₂-Dreiecks eine dreizählige Achse. Dadurch ergibt sich eine Fehlordnung des einzelnen Germaniumatoms über alle drei Positionen des Rings. Diese Fehlordnung konnte aufgelöst und gut

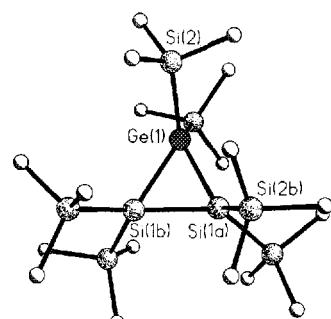


Abb. 1. Struktur der Dreiringverbindung **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Ge(1)-Si(2) 235.6(4), Ge(1)-Si(1a) 239.1(1), Si(1a)-Si(2b) 236.6(5), Si(1a)-Si(1b) 237.7(4); gemittelter exocyclischer Winkel Si-Si-Si 105.2(3), gemittelter exocyclischer Winkel Si-Ge-Si 105.8(3)^a.