

- [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,  $\alpha = 75.560(15)$ ,  $\beta = 83.900(18)$ ,  $\gamma = 68.289(16)^\circ$ ,  $V = 3833.2(15)$  Å<sup>3</sup>, 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 triklinische 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 CB21EZ, 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<sup>IV</sup>, (OEPH)Zr<sup>IV</sup>, (OEPH<sub>2</sub>)Zr<sup>IV</sup> und (H<sub>2</sub>OEP)Zr<sup>IV</sup> 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<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]**2** aus [(OEP)Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**1** und H<sub>2</sub> in situ in der Küvette 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, A. 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [(*meso*-D<sub>4</sub>-OEP)ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]**2** 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<sub>2</sub>Ge(SiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und des solvensseparierten Ionenpaares [Li([12]Krone-4)<sub>2</sub>][GeR<sub>3</sub>]; R = SiMe<sub>3</sub>\*\*

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 eingebettet.

So werden Weiterreaktion und Dimerisierung weitgehend vermieden. 1981 gelang es Masamune et al.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan her. Durch Reduktion von Diorganodihalogen germanen mit ebenfalls Naphthalinlithium wurden Hexakis(2,6-dimethylphenyl)-<sup>[3]</sup> und Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman<sup>[4]</sup> dargestellt. Bis jetzt sind insgesamt sechs Cyclotrisilane<sup>[1, 2, 5–7]</sup> und vier Cyclotrigermane<sup>[3, 4]</sup> strukturell charakterisiert worden<sup>[8]</sup>. Kürzlich berichteten Baines et al.<sup>[9]</sup> über die erste Strukturanalyse des Siladigermirans Mes<sub>2</sub>Si(GeMes<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das auch durch reduktive Cyclisierung darstellbar ist<sup>[13]</sup>. Ausführliche MO-Rechnungen an Si<sub>3</sub>-Ringen sind ebenfalls durchgeführt worden<sup>[10–12]</sup>.

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<sup>[14, 15]</sup> 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<sub>3</sub>Si-Gruppen intermediär das Germalen (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Ge: gebildet wird, das mit dem intermediär vorhandenen Disilen (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Si = Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu **1** reagiert. Dies scheint umso wahrscheinlicher, als bereits stabile Dialkylgermylene dargestellt und charakterisiert wurden<sup>[16–18]</sup>. Die Reaktion ist ein neuer und besonders einfacher Zugang zu gemischten dreigliedrigen Ringssystemen aus schwereren Elementen der Gruppe 14. Gegenwärtig versuchen wir, aus EHal<sub>2</sub> (E = Ge, Sn, Pb; Hal = Cl, Br) und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>ELi (E = Si, Ge, Sn) weitere Derivate zu synthetisieren.

**1** hat D<sub>3h</sub>-Symmetrie<sup>[19]</sup> (Abb. 1). Die drei Ringatome liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Senkrecht zu dieser Spiegelebene verläuft durch den Mittelpunkt des GeSi<sub>2</sub>-Dreiecks eine dreizählige Achse. Dadurch ergibt sich eine Fehlordnung der einzelnen Germaniumatome über alle drei Positionen des Rings. Diese Fehlordnung konnte aufgelöst und gut

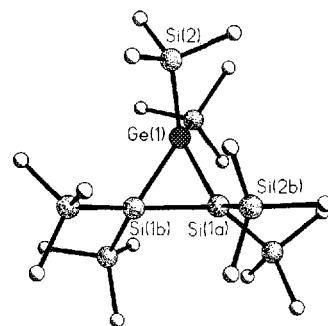


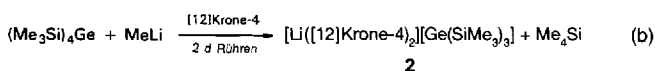
Abb. 1. Struktur der Dreiringverbindung **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge(1)–Si(2) 235.6(4), Ge(1)–Si(1a) 239.1(1), Si(1a)–Si(2b) 236.6(5), Si(1a)–Si(1b) 237.7(14); gemittelter exocyclischer Winkel Si–Si–Si 105.2(3), gemittelter exocyclischer Winkel Si–Ge–Si 105.8(3)°.

[\*] 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.

verfeinert werden. Der Besetzungsfaktor des Germaniumatoms konvergierte auf 1/3. Die beiden exocyclischen Ge-Si-Abstände sind mit 235.6 pm erwartungsgemäß kürzer als die beiden endocyclischen Ge-Si-Abstände, die 239.1 pm betragen. Gleiches gilt für die Si-Si-Abstände (236.6 pm exocyclisch; 237.7 pm endocyclisch). Die Si-Si- und Si-Ge-Abstände im Dreiring stimmen sehr gut mit den Ergebnissen jüngst publizierter ab-initio-Rechnungen überein<sup>[12]</sup>. Verglichen damit sind die endocyclischen Si-Si-Abstände in Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilan 238 und 242 pm lang<sup>[11]</sup>, während sie im sterisch noch überladeneren Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan sogar 251 pm lang sind<sup>[21]</sup>. Die Ge-Ge-Bindungen in [(2,6-Dimethylphenyl)<sub>2</sub>Ge]<sub>3</sub><sup>[3]</sup> und in (tBuGe)<sub>3</sub><sup>[4]</sup> sind 254 bzw. 256 pm lang.

Um in einer analogen Reaktion z.B. Hexakis(trimethylsilyl)digermastanniran zu erhalten, synthetisierten wir Tris(trimethylsilyl)germyllithium([12]Krone-4)<sub>2</sub> **2**. Die Darstellung [Gl. (b)]<sup>[20]</sup> erfolgt analog zur Siliciumverbindung<sup>[14, 15]</sup> mit dem Unterschied, daß zur Komplexierung des Li<sup>+</sup>-Ions noch [12]Krone-4 anwesend ist.



**2** kristallisiert erwartungsgemäß als solvenssepariertes Ionenpaar<sup>[19]</sup>. In Abbildung 2 ist nur die Struktur des [Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Anions gezeigt. Die mittlere Ge-Si-Bindungslänge ist mit 236.7 pm in guter Übereinstimmung mit der exocyclischen Ge-Si-Bindung in **1** (235.6 pm). Der Ge-Si-Abstand in [Cp\*Cl<sub>2</sub>HfGe(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>[21]</sup>, der bisher einzigen bekannten Verbindung mit dieser Einheit, beträgt 240.9 pm.

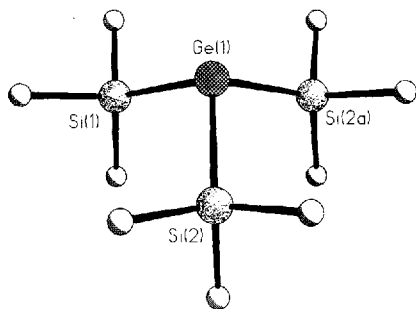


Abb. 2. Die Struktur des Anions in **2**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge(1)-Si(1) 236.6(1), Ge(1)-Si(2) 236.9(1); Si(1)-Ge(1)-Si(2) 102.66(3), Si(2)-Ge(1)-Si(2a) 100.53(4).

Das auffälligste Strukturmerkmal im Anion von **2** ist der mit durchschnittlich 101.6° bemerkenswert spitze Si-Ge-Si-Winkel (Ge1, Si1 und C2 liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene, so daß nur zwei unabhängige Winkel auftreten). Dieser Winkel ist spitzer als der Si-Si-Si-Winkel in den Tris(trimethylsilyl)silyllithium-Derivaten R<sub>3</sub>SiLi(thf)<sub>3</sub> (102.1°)<sup>[15]</sup> und R<sub>3</sub>SiLi(dme)<sub>1.5</sub> (104°)<sup>[22]</sup> (R = SiMe<sub>3</sub>, dme = Dimethoxyethan), die beide als Kontaktionenpaare kristallisieren. Der Grund ist die zunehmende energetische Separierung der *ns*- und *np*-Orbitale beim Übergang zu den zunehmend schwereren Elementen der Gruppe. Dies macht die Beteiligung von Elektronen in *s*-Orbitalen an  $\sigma$ -Bindungen zunehmend ungünstiger. Deshalb werden im [Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Anion vorwiegend die drei orthogonalen *p*-Orbitale für die Bindungen zu den drei Me<sub>3</sub>Si-Substituenten benutzt, während das freie Elektronenpaar vorwiegend *s*-Cha-

rakter hat. Untersuchungen an Ph<sub>3</sub>SnLi(pmdeta)<sup>[23]</sup> und Ph<sub>3</sub>PbLi(pmdeta)<sup>[24]</sup> (pmdeta = (Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe) ergaben, daß mit steigender Ordnungszahl dieser Effekt immer ausgeprägter wird (C-E-C-Winkel in Ph<sub>3</sub>ELi; E = Sn: 96.1°, E = Pb: 94.3°). Die Verengung des Winkels Si-Ge-Si im [Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Anion ist um so bemerkenswerter, als hier kein sterischer Druck einer (thf)<sub>3</sub>Li-Gruppe wie in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiLi(thf)<sub>3</sub> auf die Si-Si-Si-Winkel<sup>[25]</sup> oder einer (pmdeta)Li-Gruppe wie in Ph<sub>3</sub>SnLi(pmdeta) und Ph<sub>3</sub>PbLi(pmdeta) auf die C-Sn-C- bzw. auf die C-Pb-C-Winkel auftritt. Der Si-Ge-Si-Winkel im bislang röntgenstrukturanalytisch nicht charakterisierten (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>GeLi(thf)<sub>3</sub><sup>[20]</sup> sollte daher eher noch kleiner sein. In Ge(pz)<sub>3</sub>Na(thf)<sub>3</sub> (pz = Pyrazol-1-yl) wird das Germaniumatom ebenfalls nicht vom Alkalimetall koordiniert, da aber die drei Pyrazolylliganden das Natriumatom in die „Zange“ nehmen, ist der N-Ge-N-Winkel mit 96.2° hier noch kleiner<sup>[26]</sup>.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 0.3 g GeCl<sub>2</sub> (2.1 mmol) in 25 mL *n*-Hexan wird auf –78 °C gekühlt und mit 2.0 g (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiLi(thf)<sub>3</sub> (4.2 mmol) versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C erwärmt und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 10<sup>–2</sup> bar abkondensiert und der feste Rückstand in 25 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat auf –90 °C gekühlt. Nach 2 d werden farblose Plättchen erhalten, die für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet sind. Ausbeute: 0.57 g (48%). Zersetzung bei T ≥ 140 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.43 (s, 36 H; Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.45 (s, 18 H; Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = –6.65 (Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –22.1 (Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –159.98 (Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 1260 m, 1243 m, 1093 m, 1021 m, 838 stt. FI-MS: *m/z* (%): 568 (100) [*M*<sup>+</sup>].

**2:** Zu einer Lösung von 1.35 g (Me<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Ge (3.7 mmol) in 25 mL *n*-Hexan werden 1.3 mL [12]Krone-4 zugesetzt und langsam 2.5 mL Methyllithium (4 mmol) in Et<sub>2</sub>O zugetropft. Die farblose Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden 5 mL thf zur Auflösung des gebildeten weißen Niederschlags zugesetzt. Man rührt weitere 24 h und bewahrt anschließend die Lösung bei –35 °C auf. Nach ca. 7 d erhält man farblose Nadeln, die für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet sind. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C):  $\delta$  = 0.27 (s, Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.59 (s, [O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>); <sup>7</sup>Li-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C):  $\delta$  = 0.27 (s).

Eingegangen am 26. Mai,  
veränderte Fassung am 11. August 1993 [Z 6048]

- [1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. J. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150.
- [2] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [3] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6136.
- [4] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 335.
- [5] J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 892.
- [6] H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 225.
- [7] M. Weidenbruch, K. L. Thorn, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 151.
- [8] Übersicht: T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [9] K. H. Baines, J. A. Cooke, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Organometallics* **1992**, *11*, 1408.
- [10] W. W. Schoeller, T. Dabisch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1706.
- [11] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364.
- [12] D. A. Horner, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2093.
- [13] K. H. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1991**, *10*, 3419.
- [14] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245; *ibid.* **1968**, *14*, 91.
- [15] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [16] D. G. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [17] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480.
- [18] P. Jutz, A. Becker, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647.
- [19] Kristalldaten von **1**: C<sub>18</sub>H<sub>54</sub>Si<sub>6</sub>Ge, *M* = 567.9, rhomboedrisch, Raumgruppe R $\bar{3}c$ , *a* = *b* = 1051.4(1), *c* = 5435.4(11) pm, *V* = 5.203 nm<sup>3</sup>, *Z* = 6,  $\rho_{\text{ber.}}$  =

- 1.087 Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1836$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = -120^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.165$  mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.5 \times 0.3$  mm,  $8^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; von den 3513 gesammelten Reflexen waren 1339 unabhängig und wurden zur Verfeinerung benutzt; größte Restelektronendichte:  $550$  e nm<sup>-3</sup>,  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.028$  und  $wR2 = 0.066$  (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$ ; 2:  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{LiO}_6\text{Si}_3\text{Ge}$ ,  $M = 651.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 939.4(1)$ ,  $b = 1433.5(2)$ ,  $c = 1395.7(3)$  pm,  $\beta = 104.56(1)^\circ$ ,  $V = 1.819$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.189$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 700$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.978$  mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.4$ ,  $8^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; von den 7864 gesammelten Reflexen waren 4370 unabhängig und wurden zur Verfeinerung benutzt; größte Restelektronendichte:  $310$  e nm<sup>-3</sup>,  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.040$  und  $wR2 = 0.095$  (alle Daten);  $R$ -Werte wie zuvor definiert. Die Daten beider Strukturen wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [27] nach der  $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [28] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegenüber  $F^2$  verfeinert [29]. Die symmetriebedingte Silicium/Germanium-Fehlordnung bei 1 konnte aufgelöst werden. Bei der Verfeinerung der Besetzung der zentralen Siliciumatome und des Germaniumatoms ergab sich eine Besetzung von 2/3 bzw. 1/3. Die Verfeinerung in der Raumgruppe  $C2/c$  lieferte kein besseres Ergebnis. Wegen der Fehlordnung des Kronenethermoleküls durch die vorhandene Spiegelebene wurden zwei Kronenethermoleküle mit jeweiliger Besetzung von 1/2 verfeinert. Die 1-2- und 1-3-Abstände chemisch äquivalenter Bindungen wurden mit Abstandsbeschränkungen verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [20] A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 9.  
 [21] J. Arnold, D. M. Roddick, T. D. Tilley, A. C. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3510.  
 [22] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29.  
 [23] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459.  
 [24] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1413.  
 [25] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121.  
 [26] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.  
 [27] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.  
 [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
 [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen. **1993**.

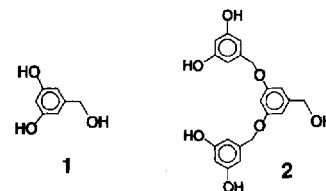
## Verzweigte Monomere als Quelle für einen schnelleren Zugang zu Dendrimeren\*\*

Karen L. Wooley, Craig J. Hawker  
und Jean M. J. Fréchet\*

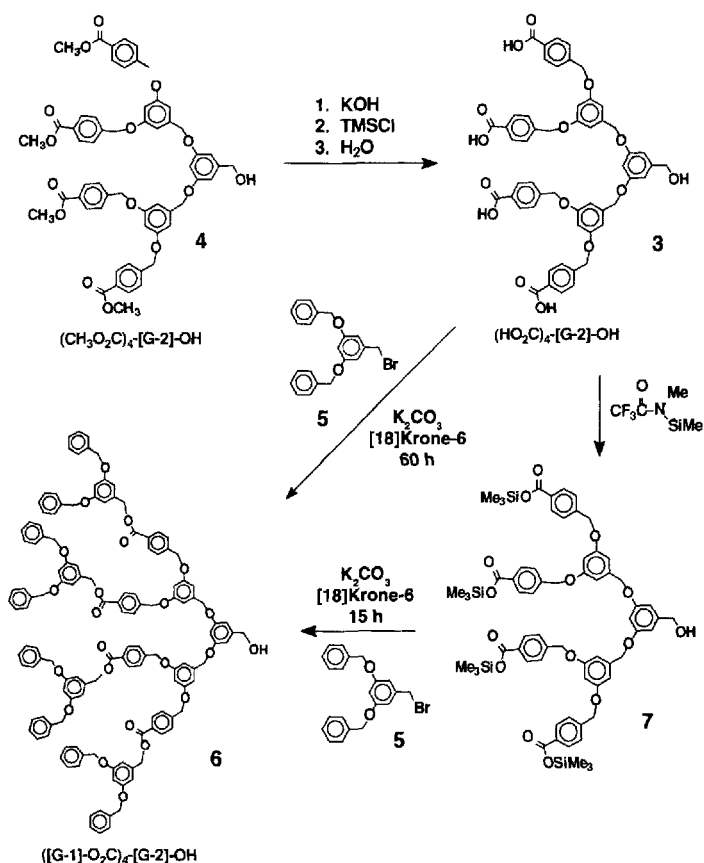
Untersuchungen zu Reaktivität<sup>[1]</sup> und Eigenschaften<sup>[2]</sup> dendritischer Makromoleküle (Dendrimere) werden derzeit aus wissenschaftlicher Neugier, aber auch mit dem Blick auf mögliche industrielle Anwendungen vorgenommen. Wichtig sind deshalb effiziente Synthesewege für Dendrimere. Die zur Synthese von „perfekten“ Dendrimeren angewendeten divergenten<sup>[3]</sup> und konvergenten<sup>[4]</sup> Methoden beinhalten jedoch schrittweise durchzuführende, aufwendige und zeitraubende Syntheseoperationen. Verbesserungen der konvergenten Methode konnten durch einen beschleunigten, zweistufigen Prozeß<sup>[5]</sup> erreicht werden. Dabei ermöglichte die Verwendung großer dendritischer

„Kernzellen“ (Hyperkernen) die Eliminierung mehrerer Wachstumsschritte und die Herstellung von Verbindungen hoher Molekülmasse. Eine andere Möglichkeit<sup>[6]</sup> bietet der Einsatz von zwei Monomeren, wobei ein Zwei-Generationen-Wachstum in einer Eintopfreaktion ohne Reinigungsschritte erreicht wird. Hier berichten wir über die „Schnelldarstellung“ von Dendrimeren durch Verwendung hochfunktionalisierter, „verzweigter Monomere“ in einer konvergenten Synthese.

Das Konzept ist, im konvergenten Wachstumsprozeß die einfachste Repetiereinheit (oder „fraktale Komponente“) durch eine größere fraktale Komponente der nächsten Generation zu ersetzen. Statt eines klassischen AB<sub>2</sub>-Monomers, z.B. **1**, findet also ein größeres AB<sub>4</sub>-Monomer, z.B. **2**, der nächsthöheren Generation Verwendung. Durch den Einsatz des größeren Mono-



mers wird das Konzept des konvergenten Wachstums mit einer einzigen reaktiven Gruppe (der benzylichen Hydroxygruppe) am zentralen Punkt beibehalten. Unter Bewahrung des Verzweigungsmusters und der Flexibilität des Ziel-Dendrimers wird jedoch die zum Erreichen höherer Generationen notwendige Zahl der Syntheseschritte reduziert. Angesichts der Schwierigkeiten



Schema 1. Herstellung der verzweigten Monomere **3** und **7** und deren Verwendung zur Synthese eines Dendrimers der dritten Generation.

[\*] Prof. Dr. J. M. J. Fréchet, Dr. K. L. Wooley, Dr. C. J. Hawker  
Baker Laboratory, Department of Chemistry  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
Telefax: Int. + 607/255-4137

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9224421 und DMR-9121654) gefördert. K. W. wurde durch ein Stipendium des US Department of Education, C. H. durch ein Stipendium des Australian Research Council unterstützt.