

Ringerweiterung in spirocyclischen Germanium(II)-di(phosphanyl)methanid-Verbindungen durch Einschlebung von Schwefel und Selen in Germanium-Phosphor-Bindungen

Hans H. Karsch*, Gustav Baumgartner, Siegfried Gamper, Joachim Lachmann^{†*} und Gerhard Müller^{†*}

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 12. November 1991

Key Words: Germanium(II) complexes / Electron pair, „inert“ / Spiro compounds / Molecular fluxionality / Phosphanylmethanide ligands

Ring Expansion of Spirocyclic Germanium(II) Di(phosphanyl)methanide Complexes by Insertion of Sulfur and Selenium into Germanium-Phosphorus Bonds

Germanium in the intermolecularly stabilized germylene derivative $\text{Ge}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$ (**2a**) is not oxidized by sulfur but the latter inserts 1 to 4 chalcogenide atoms into the Ge–P bonds of the four-membered chelate (4/4-) rings to give 4/5-, 5/5-, 5/6-, and 6/6-membered spirocycles $\text{Ge}[\text{C}_2(\text{SPMe}_2)_n(\text{PMe}_2)_{4-n}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($n = 1-4$: **4**, **5a**, **6**, **7**). Only **5a** and **7** could be obtained in pure form, whereas compounds **4** and **6** with odd-numbered chalcogenide atoms are only characterized in solution, where they exist in equilibrium with **2a** and **5a** or **5a** and **7**, respectively. All these molecules are fluxional in solution. **7** is also obtained from $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ and $\text{Li}[\text{C}(\text{SPMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$. The selenium compound

$\text{Ge}[\text{C}(\text{SePMe}_2)(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]_2$ (**5b**) is obtained from **2a** and grey selenium in toluene. An X-ray structure determination of **5b** shows a distorted sphenoidal arrangement [approximate C_2 symmetry of a spirocyclic germanium center within two five-membered rings containing a nearly linear Se–Ge–Se unit (Ge–Se 2.712/2.769(1) Å)]. The angle PGeP is 95.9(1)°. A bonding model with a stereochemically non-active electron lone pair at the formal germanium(II) center may account for this geometry. As byproducts in the sulfurization reactions, bis-(phosphanyl)methane disulfides are also observed in certain cases, from which $\text{H}_2\text{C}(\text{SPMe}_2)_2$ has been isolated in pure form and characterized structurally.

Der Synthese stabiler, zweiwertiger Gruppe 14-Element-Molekülverbindungen kommt in mehrfacher Hinsicht große Bedeutung zu. Als hochreaktive carbenanalogue Spezies sind sie ideale Kandidaten zum gezielten Aufbau neuer Heteroelementverbindungen, insbesondere von Heterocyclen. Daneben dienen sie als Modelle und Vorstufen von Hauptgruppenelementpolymeren, die auch zur Herstellung neuer Werkstoffe herangezogen werden können. Vor allem aber stellen sie wichtige Modellsubstanzen zur grundlagenorientierten Erforschung von Elementeigenschaften der höheren Perioden dar, wobei bindungstheoretische Fragestellungen („where is the lone pair?“^[1]) im Vordergrund stehen.

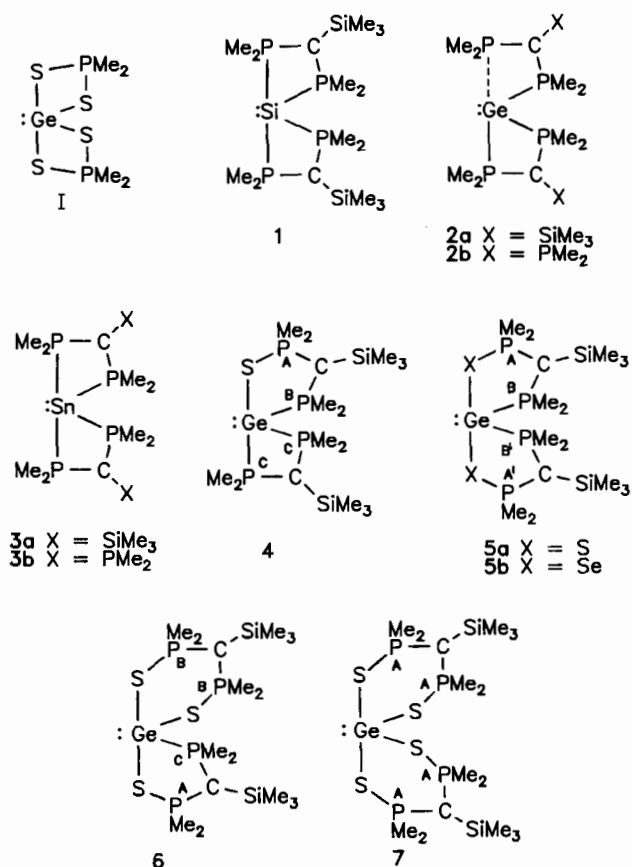
A. Struktur und Bindung in intern donorstabilisierten Germylenderivaten

Mit **1–3**^[2–4] konnte erstmals eine Reihe donorstabilisierter Carbenhomologer mit σ -Liganden isoliert und strukturell verglichen werden. Die in Lösung fluktuierenden Verbindungen **1**, **2b** und **3b** weisen im Festzustand je zwei kurze (äquatoriale) und zwei lange (axiale) Element-Phosphorbindungen auf. Allerdings sind die beiden axialen Bindungsabstände nicht gleich lang^[5]; in der Germaniumverbindung **2b**^[3] ist dieser Unterschied besonders ausgeprägt: $d_{\text{Ge}-\text{P}_{\text{ax}}} = 2.546(2)$ und $2.926(2)$. Somit repräsentiert die

Festkörperstruktur von **2b** einen „eingefrorenen Übergangszustand“ zwischen Drei- und Vierfachkoordination. Im Sinne eines Mehrzentren-Bindungsmodells entspricht dies einem Übergang einer 3z-4e-Bindung in eine 2z-2e-Bindung und eine „Nichtbindung“. Dieses verweist, unter Verwendung von Germanium-p-Orbitalen, mit zwei (äquatorialen) 2z-2e- und einer (axialen) 3z-4e-Germanium-Phosphorbindung das freie Elektronenpaar in ein stereochemisch inaktives s-Orbital, wobei, relativ zum Zentralatom, elektronegative Liganden wie in **1** und **3** die 3z-4e-Bindung begünstigen. Dagegen ergibt die im Vergleich zu Silicium und Zinn höhere Elektronegativität des Germaniums eine nahezu unpolare Ge–P-Wechselwirkung und verleiht damit den Verbindungen **2** ihre Sonderstellung innerhalb der Reihe. Werden die P-Ligandatome durch die elektronegativeren S-Ligandatome wie in **1** ersetzt, so nähern sich die beiden axialen Ge–S-Abstände wieder einem einheitlichen Wert [2.693(1) und 2.751(1)]^[6], was auf den Einfluß der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Ligand- und Zentralatom hinweist (**1**: 0.4; **2**: 0.1; **3**: 0.4; **1**: 0.4).

Die auch hier wirksame Ringspannung der Chelatvierlinge ermöglicht es allerdings nicht, auch die Bindungswinkel im Rahmen o.a. Bindungsmodells zu diskutieren. Es müssen also weitgehend spannungsfreie Ligandanordnungen gefunden werden, um die Rolle des freien Elektronenpaares zu überprüfen.

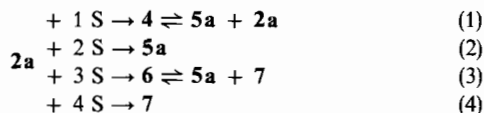
^{†*} Neue Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Universitätsstraße 10, W-7750 Konstanz 1.



Hierzu bot es sich an, Schwefel- oder Selenatome in die Ge–P-Bindungen von **2a** einzuschieben und die Struktur der erhaltenen Spiro-Fünf- bzw. -Sechsringschelate zu untersuchen. Die schwachen axialen Ge–P-Bindungen sollten zusammen mit dem fluktuierenden Verhalten von **2a**, wobei axiale und äquatoriale Positionen äquilibriert werden^[3], eine solche – allerdings bisher unbekannte – Reaktionsweise begünstigen. Im Falle von **2** kommen prinzipiell neben einer solchen Einschubung von elektrophilen Sechselektronenteilchen wie Schwefel und Selen aber auch die Reaktion mit dem freien Elektronenpaar am Germanium oder mit dem am carbanionischen C-Atom des Ringgerüsts in Frage, so daß eine solche Reaktion gleichzeitig Auskunft über die relative Nucleophilie der reaktiven Zentren Ge, P und C liefern sollte.

B. Synthesen und Eigenschaften

Die Umsetzung von **2a** mit Schwefel in Toluol bei Raumtemperatur liefert nur mit den stöchiometrischen Verhältnissen 1:2 und 1:4 ein jeweils einheitliches Reaktionsprodukt, nämlich **5a** bzw. **7**, während sich bei den Stöchiometrien 1:1 und 1:3 Gleichgewichtsgemische gemäß Gleichung (1–4) ergeben.



Eine weitere Aufnahme von Schwefel findet nicht statt, d.h. weder das freie Elektronenpaar am Germaniumatom

noch das carbanionische Brücken-Kohlenstoffatom der Liganden stehen für Elektrophile zur Verfügung. Die Reaktionen bzw. die Gleichgewichtseinstellungen lassen sich ³¹P-NMR-spektroskopisch leicht überprüfen, da die vier Verbindungen **4**, **5a**, **6** und **7** durch ihr charakteristisches Spinsystem und die typischen Verschiebungswerte leicht zu identifizieren sind (Tab. 1). Die Verbindungen **5a** und **7** werden darüberhinaus in analysenfreier Form isoliert. Das gemeinsame Auftreten von **2a**, **4** und **5a** bzw. **5a**, **6** und **7** erklärt sich durch eine reversible, intermolekulare Schwefelübertragung zwischen den einzelnen Spezies. So kann z.B. durch die Zugabe eines Äquivalents **2a** zur Gleichgewichtsmischung (1) das Gleichgewicht zugunsten von **4** verschoben werden.

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten von **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7**

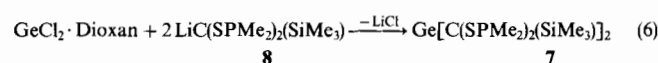
	Spinsystem	δ _P	J [Hz]
4	ABC ₂	P _A = 44.52 P _B = -3.87 P _C = -10.91	J _{AB} = 70.9 J _{AC} = 0 J _{BC} = 17.2
5a	AA'BB'	P _{A,A'} = 52.17 P _{B,B'} = 8.10	J _{AA'} = 18.2 J _{BB'} = 9.7 J _{AB} = J _{A'B'} = 81.4 J _{A'B} = J _{AB'} = 4.5
5b	AA'BB'	P _{A,A'} = 31.80 P _{B,B'} = 10.62	J _{AA'} = 0 J _{BB'} = 28.0 J _{AB} = J _{A'B'} = 99.2 J _{A'B} = J _{AB'} = -4.6 J _{PSe} = 510
6	AB ₂ C	P _A = 68.05 P _B = 34.55 P _C = 20.92	J _{AB} = 0 J _{AC} = 118.2 J _{BC} = 19.3
7	A ₄	P _A = 35.60	

Um die Natur der Ge–S–P-Bindung qualitativ abzuschätzen, wurden analoge Reaktionen von **2a** mit grauem Selen durchgeführt. Generell wurden gleichartige Beobachtungen wie bei den Reaktionen nach Gl. (1–4) gemacht. Es wurde allerdings nur **5b** in reiner Form isoliert und charakterisiert [Gl. (5)].



Dabei kann die Konstante ¹J_{P–Se} (Tab. 1) als brauchbarer Indikator für eine relativ schwache Ge–Se- und eine starke PSe-Wechselwirkung gelten: der hohe Wert von ±510 Hz ist näher bei charakteristischen Werten für Phospharsele-nide (z.B. Me₃PSe –684 Hz^[7]) als für Verbindungen mit P–Se-Einfachbindungen (z.B. Me₂PSeMe –250 Hz^[8]).

Um die Zuordnung des relativ wenig aussagekräftigen ³¹P-NMR-Singulettsignals für **7** zusätzlich abzusichern, wurde die Verbindung unabhängig dargestellt: Gem. Gl. (6) läßt sich **7** auch aus GeCl₂ · Dioxan und dem Bis(thiophosphinyl)methanid **8** quantitativ erhalten. Die Identität der nach Gl. (4) und (6) erhaltenen Verbindungen ergibt sich aus den NMR-Spektren (Tab. 1 bzw. Exp. Teil).



Hierzu war es zunächst nötig, das bisher nicht beschriebene **8** darzustellen, was nach Gl. (7) in guter Ausbeute über das ebenfalls noch nicht beschriebene **9a** gelingt.



Dabei ist **9a** insofern interessant, als es wie die Ausgangsverbindung $\text{HC}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ über diastereotopie PCH_3 -Gruppen verfügt, die sich NMR-spektroskopisch zu erkennen geben (s. Exp. Teil). Die Verbindungen $\text{HC}(\text{XPMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ (**9a, b**, **a**: X = S, **b**: X = Se) sind darüber hinaus bei allen Umsetzungen nach Gl. (1–5) zusammen mit $\text{HC}(\text{XPMe}_2)(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$ (**10a, b**) und $\text{H}_2\text{C}(\text{XPMe}_2)_2$ (**11a, b**), von denen bisher nur **11a** beschrieben wurde¹⁹, immer dann Nebenprodukt, wenn bei den Reaktionen Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. Die Verbindungen wurden ³¹P-NMR-spektroskopisch anhand von Vergleichsdaten identifiziert, **11a** als einfachstes Bis(dialkylthiophosphinyl)methan auch anhand einer Röntgenstrukturanalyse.

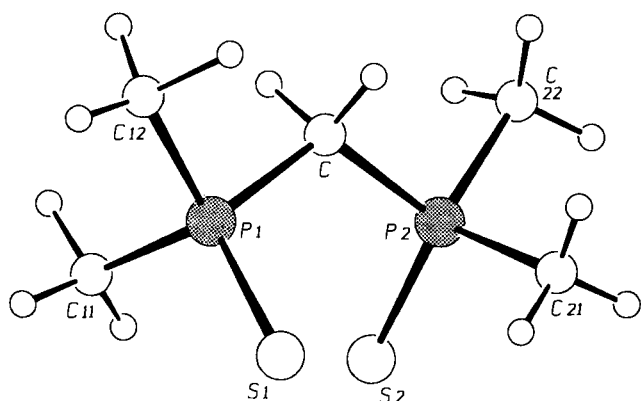


Abb. 1. Struktur von **11a** im Kristall (SCHAKAL; willkürliche Radien; ohne H-Atome)

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **11a** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. (Die unter C_2 -Symmetrie äquivalenten Parameter sind jeweils gegenübergestellt)

P1-S1	1.958(1)	P2-S2	1.960(1)
P1-C	1.822(2)	P2-C	1.818(2)
P1-C11	1.798(3)	P2-C21	1.792(3)
P1-C12	1.799(3)	P2-C22	1.807(3)
S1-P1-C	115.5(1)	S2-P2-C	115.6(1)
S1-P1-C11	113.8(1)	S2-P2-C21	113.9(1)
S1-P1-C12	112.1(1)	S2-P2-C22	113.1(1)
C-P1-C11	106.5(1)	C-P2-C21	105.2(1)
C-P1-C12	101.2(1)	C-P2-C22	103.0(1)
C11-P1-C12	106.7(2)	C21-P2-C22	104.9(1)
P1-C-P2	119.0(1)		

In **11a** (Abb. 1, Tab. 2) ist jedes Phosphoratom tetraedrisch von je zwei Methylgruppen, einer Methylengruppe und einem Schwefelatom umgeben. In sehr guter Näherung erfüllt das Molekül im Kristall C_2 -Symmetrie. Die Molekülsymmetrie ist aber nicht kristallographisch bedingt. Der P–S-Abstand entspricht mit 1.958(1) bzw. 1.960(1) Å den

Bindungsabständen in vergleichbaren Phosphorsulfiden [d_{PS} in SPEt_3 ^[10] 1.864 Å; in $(\text{Me}_2\text{PS})_2$ ^[11] 1.951(3) bzw. 1.970(4) Å]. Ebenfalls im erwarteten Rahmen liegen mit durchschnittlich 1.80 Å die C–P-Bindungsabstände der P–CH₃-Bindungen [d_{PC} in $(\text{Me}_2\text{PS})_2$ 1.82(8) Å]. Sie sind ebenso wie die P–CH₂-Bindungen [1.822(2)/1.818(2) Å] gegenüber denen in $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ [1.849(2) Å] für alle P–C-Bindungen (Elektronenbeugung^[12]) leicht verkürzt. Der Winkel P–C–P beträgt 119.0(1)°; er ist damit, verglichen mit $(\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ [114(3)°]^[13], leicht aufgeweitet. Die Abweichung der Schwefelatome von einer ekliptischen Stellung beträgt 85.3(5)° (Torsionswinkel S1,P1,P2,S2). Die Torsionswinkel S1,P1,C,P2 und S1,P2,C,P1 betragen 48.4(5) und 48.7(5)°, die entsprechenden Winkel der P–CH₃-Bindungen –79.0(5)/–77.8(5)° für C11,P1,C,P2/C21,P2,C,P1 und 169.7(5)/172.6(5)° für C12,P1,C,P2/C22,P2,C,P1. Damit stehen zwei P–CH₃-Bindungen praktisch syn-periplanar zur jeweils gegenüberliegenden P–CH₂-Bindung. In der Gasphasenmolekülstruktur von $(\text{Me}_2\text{P})\text{CH}_2$ wurde ebenfalls eine praktisch ideale gestaffelte Konformation gefunden (PMe₂-Twist ca. 58°)^[12].

C. Moleküldynamik und Struktur von **5a, b**

Die ³¹P-NMR-Spektren von **4**, **6** und **7** (Tab. 1) zeigen, daß bei Raumtemperatur axiale und äquatoriale Positionen ansonsten gleichartig gebundener Phosphoratome rasch ausgetauscht werden. Für die Verbindungen **5a** und **5b** ist dies aus den nahezu temperaturinvarianten (–70 bis +30 °C) ³¹P-NMR-Spektren aber nicht zwingend abzuleiten. Das hier gleichfalls vorliegende fluktuierende Verhalten in Lösung läßt sich aber leicht aus der Temperaturabhän-

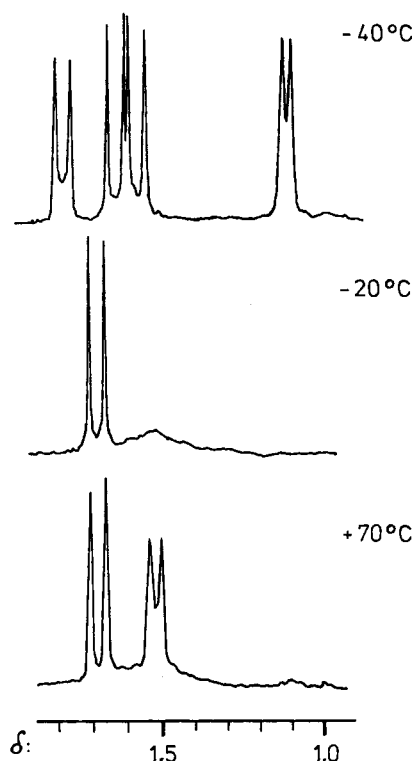
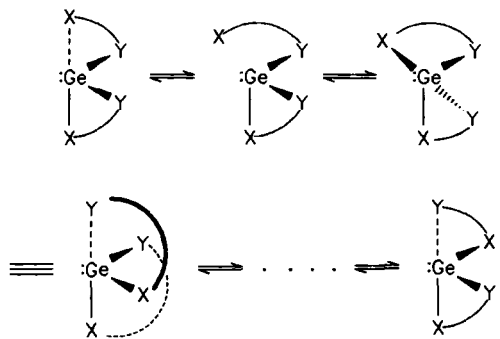


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum (PCH₃-Signale) von **5b** bei –40, +20 und +70 °C (400 MHz, [D₈]Toluol)

gigkeit der ^1H -NMR-Spektren ablesen, wie beispielhaft anhand des Spektrums von **5b** gezeigt werden soll: bei -40°C werden alle vier erwarteten PCH_3 -Dublettsignale für die vier unterschiedlichen Methylgruppen im sphenoidalen bzw. ψ -trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeder registriert. Dabei unterscheiden sich die Methylgruppen am *Ge*-ständigen Phosphoratome $\text{P}_{\text{B/B}}$ in ihrer chemischen Verschiebung weit mehr als die an den *Se*-ständigen Phosphoratomen $\text{P}_{\text{A/A}}$. Bei -20°C ist nur mehr eine breite Resonanz zu erkennen. Bei weiterem Erwärmen ($+20^\circ\text{C}$) separiert sich zunächst das $\text{P}_{\text{A/A}}\text{CH}_3$ -Dublett, das Auftreten des $\text{P}_{\text{B/B}}\text{CH}_3$ -Dubletts wird erst bei $+70^\circ\text{C}$ deutlich (Abb. 2).

Die Verschiebung der neuen gemittelten Dublettsignale entspricht dem Mittelwert der jeweils zugrunde liegenden Tieftemperatursignale. Diese Konstanz der ^1H - (sowie der ^{31}P -)Verschiebungswerte legt nahe, daß diese Moleküldynamik ($\Delta G^\ddagger = 13.4 \text{ kcal/mol}$) entweder einer Pseudorotation oder einem raschen dissoziativen Prozeß mit einem Übergangszustand entspricht, wie er in der Struktur von **2a** bereits angedeutet ist und wobei die Grundstruktur mit drei (annähernd) orthogonal angeordneten Substituenten weitgehend erhalten bleibt (Schema 1).

Schema 1



Eine Unterscheidung ist auf spektroskopischem Weg allein nicht zweifelsfrei möglich, doch legt der rasche Schwefelaustausch, wie er den Gleichgewichten nach Gl. (1) und (3) zu entnehmen ist, eher den Weg nach Schema 1 nahe. Für **5a** erhält man qualitativ das gleiche Bild und auch ΔG^\ddagger (13.0 kcal/mol) liegt im gleichen Bereich. Eine ähnliche Argumentation ergibt auch eine einfache Deutungsmöglichkeit für die Einschlebung von bis zu vier Schwefelatomen in die *Ge*-*P*-Bindungen unter milden Bedingungen: Sicher ist eine Einschlebung in die schwachen axialen *Ge*-*P*-Bindungen von **2a** bevorzugt, und die Grundstruktur des Endprodukts weist das Chalkogen in dieser axialen Position auf. Infolge der Moleküldynamik kann die verbleibende äquatoriale *Ge*-*P*-Bindung aber leicht die axiale Position einnehmen, in der dann die Insertion wiederum günstig ist. Die bevorzugte axiale Position der Chalkogenatome wird zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse von **5b** nachgewiesen, das aus Toluol in Form farbloser Kristalle erhalten wird.

5b (Abb. 3, Abstände und Winkel in Tab. 3) besitzt im Kristall in sehr guter Näherung nichtkristallographische C_2 -

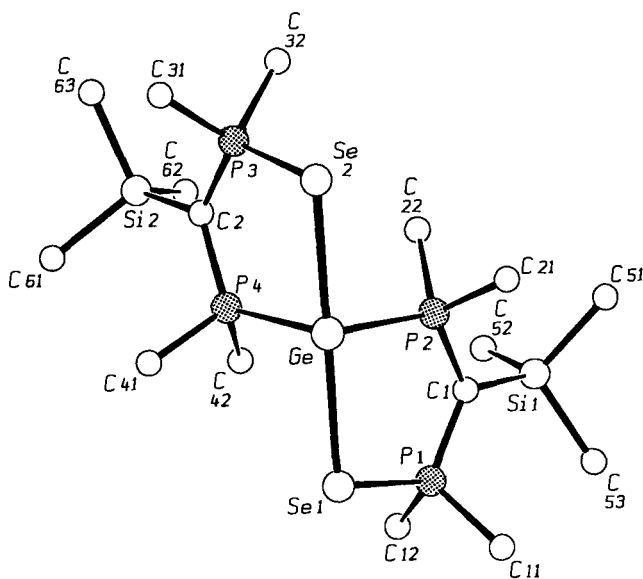


Abb. 3. Perspektivische Darstellung von **5b** im Kristall mit Blickrichtung entlang der nichtkristallographischen C_2 -Achse (SCHAKAL; willkürliche Radien; ohne H-Atome)

Symmetrie. Im Molekül ist eine nahezu lineare *SeGeSe*-Einheit [$174.8(1)^\circ$] in ein spirocyclisches, sphenoidales Grundgerüst mit dem Germaniumatom als Spirozentrum zweier Fünfringchelatringer einbezogen. Der dabei gebildete *PGeP*-Winkel von $95.9(1)^\circ$ kommt dem in einem Mehrzentrenbindungsmodell mit Germanium-*p*-Orbitalen geforderten Wert (90°) nahe [vgl. dagegen $\text{P}_{\text{aq}}-\text{Ge}-\text{P}_{\text{aq}}$ in **2b**: $107.9(1)^\circ$], was bei den nahezu spannungsfreien, fast planaren Fünfringen als guter Hinweis auf die stereochemische Unwirksamkeit des freien Elektronenpaares gelten kann. Hierzu in Übereinstimmung sind die sehr langen, axialen *Ge*-*Se*-Abstände [$2.769(19)/2.712(1) \text{ \AA}$] als Folge der erheblichen Elektronegativitätsdifferenz ($\Delta\text{EN}_{\text{GeSe}} = 0.34$), die das Mehrzentrenmodell begünstigt, nur wenig verschieden. Sie stellen die u.W. längsten bisher bekannten *Ge*-*Se*-Bindungen dar^[14]. Demgegenüber – und ebenfalls konsistent mit diesem Bild – sind die äquatorialen *Ge*-*P*-Bindungen mit $2.446(2)/2.441(2) \text{ \AA}$ nur wenig länger als die entsprechenden Bindungen in **2b** [$2.359(2)$ und $2.368(2) \text{ \AA}$]. Wie schon die große $^1\text{J}(\text{PSe})$ -Kopplungskonstante (s.o.) nahelegt, sind die kurzen *P*-*Se*-Abstände [$2.157(2)$ und $2.170(2) \text{ \AA}$] mit denen in freien Phosphanseleniden vergleichbar. Dennoch ist es attraktiv, **5b** als ein durch zwei annähernd orthogonal angeordnete Bis(phosphanyl)methanid-Chelatliganden stabilisiertes, lineares *GeSe*₂-Dikation aufzufassen. Im Bild dieses alternativen Bindungsmodells (dessen relatives „Gewicht“ hier nicht zu diskutieren ist) sind die langen *Ge*-*Se*-Abstände als Hinweis für die Besetzung antibindender Orbitale im *GeSe*₂-Dikation durch die Chelatliganden aufzufassen. Die Ligandenparameter entsprechen weitgehend denen in anderen Bis(phosphanyl)methanid-Komplexen von Hauptgruppenmetallen, insbesondere denen in $\{\text{Ge}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2\}_2$, das ebenfalls verbrückende Bis(diphosphanyl)methanidliganden aufweist^[15]. So sind die beiden Brücken-C-Atome *C1/C2* streng planar (Winkelsumme an *C1/C2* = 120.0°), und die *P*-*C1*- bzw. *P*-*C2*-Abstände (Mittelwert:

1.73 Å) sind gegenüber den exocyclischen P–C-Abständen (Mittelwert: 1.82 Å) deutlich im Sinne eines „ylidischen“ Bindungsanteils verkürzt, was bemerkenswerterweise auch für die P–C-Abstände der Se-gebundenen P-Atome P1/P3 gilt. Die Unmöglichkeit, Schwefel oder Selen an das Germaniumatom zu addieren^[6], läßt sich auch nach dieser alternativen Betrachtungsweise plausibel erklären.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **5b**. (Die unter C₂-Symmetrie äquivalenten Parameter sind jeweils gegenübergestellt)

Ge-Se1	2.769(1)	Ge-Se2	2.712(1)
Ge-P2	2.446(2)	Ge-P4	2.441(2)
Se1-P1	2.157(2)	Se2-P3	2.170(2)
P1-C1	1.726(7)	P3-C2	1.715(7)
P2-C1	1.741(7)	P4-C2	1.744(7)
C1-Si1	1.841(7)	C2-Si2	1.857(7)
P1-C11	1.809(7)	P3-C31	1.812(6)
P1-C12	1.807(7)	P3-C32	1.822(7)
P2-C21	1.822(6)	P4-C41	1.823(7)
P2-C22	1.816(7)	P4-C42	1.821(6)
Si1-C51	1.875(8)	Si2-C61	1.872(8)
Si1-C52	1.882(8)	Si2-C62	1.877(7)
Si1-C53	1.885(8)	Si2-C63	1.874(7)
P2-Ge-P4	95.9(1)	Ge-Se2-P3	102.8(1)
Se1-Ge-Se2	174.8(1)	Se2-P3-C2	113.9(2)
Ge-Se1-P1	101.6(1)	Ge-P4-C2	119.4(2)
Se1-P1-C1	115.3(2)	P3-C2-P4	118.5(4)
Ge-P2-C1	119.8(2)	P3-C2-Si2	120.7(4)
P1-C1-P2	118.5(4)	P4-C2-Si2	120.7(4)
P1-C1-Si1	120.6(4)	C31-P3-C32	103.5(4)
P2-C1-Si1	120.9(4)	C41-P4-C42	100.9(3)
C11-P1-C12	103.5(4)		
C21-P2-C22	103.1(4)		

D. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier beschriebenen spirocyclischen Germanium(II)-Verbindungen der Koordinationszahl vier beantworten auf vielfältige und überzeugende Weise die Frage nach der Natur des freien Elektronenpaares am Germanium(II)-Zentrum in dieser Verbindungsklasse. Chemisch wie stereochemisch spielt dieses demnach keine Rolle:

- Elektronenakzeptoren wie Schwefel oder Selen addieren sich nicht an das Germaniumatom.
- Insertionsreaktionen in die axialen Germanium-Phosphor-Bindungen sind leicht möglich, da diese besonders schwach sind.
- Die Moleküldynamik der gebildeten Produkte sorgt dafür, daß auch nach der Reaktion der beiden axialen Ge–P-Positionen noch weitere Insertionsreaktionen erfolgen können.
- Aus der Molekülstruktur von **5a** läßt sich unter Verwendung von Germanium-p-Orbitalen ein mit dem Mehrzentrenmodell konsistentes Bild gewinnen.

Gleichzeit kann **5a** – zumindest in formaler Hinsicht – als erstes Beispiel für ein [GeSe₂]²⁺-Teilchen gelten, das durch zwei orthogonal angeordnete Bis(phosphanyl)methanid-Chelatliganden stabilisiert ist. Zusammen mit {Ge[C(PMe₂)₂(SiMe₃)₂]₂, das als ebenfalls zweifach Bis(phosphanyl)methanid-Ligand-stabilisiertes [Ge₂]²⁺-Teilchen aufgefaßt werden kann, wird damit deutlich, daß sich mit diesen anionischen Liganden neue Dimensionen in der Stabilisierung ansonsten instabiler Teilchen erschließen lassen sollten.

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Prof. Dr. H. Schmidbauer ist die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln zu danken.

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden in ausgeheizten Glasapparaturen unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden in Umläuferrappaturen getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. – Schmelzpunkte: Apparatur der Fa. Büchi, unkorrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor unseres Instituts (Leitung: M. Barth), übliche Standardverfahren. – MS: Varian Modell MAT 311A, EI, 70 eV. – NMR: FT-NMR-Spektrometer Jeol GX270 und GX400. – Die Ausgangsverbindungen Ge[C(PMe₂)₂(SiMe₃)₂]₂ (**2a**)^[3], GeCl₂·Dioxan^[17] und HC(PMe₂)₂(SiMe₃)^[18] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1. Umsetzungen von **2a** mit Schwefel und Selen. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Auf eine Mischung aus **2a** und Schwefel bzw. grauem Selen werden bei –78°C 40 ml Toluol kondensiert. Unter Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und nach 5 h von Verunreinigungen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende, meist leicht gelbliche Rückstand i. Vak. getrocknet. **5a**, **5b** und **7** werden aus Toluol umkristallisiert. Die nicht in reiner Form isolierbaren, in Lösung im Gleichgewicht vorliegenden Produkte **4** und **6** werden ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

a) *[Bis(dimethylphosphanyl)(trimethylsilyl)methanido-P,P']* [*dimethylphosphanyl*](*dimethylthiophosphinyl*)(*trimethylsilyl*)methanido-P,S]germylen (**4**): Ansatzgröße: 1.09 g (2.24 mmol) **2a** und 0.08 g (2.25 mmol) S₈. Gesamtaus. 1.08 g. Produktverteilung (nach ³¹P-NMR): **2a** (15%), **4** (30%), **5a** (55%).

b) *Bis[(dimethylphosphanyl)(dimethylthiophosphinyl)(trimethylsilyl)methanido-P,S]germylen* (**5a**): Ansatzgröße: 0.75 g (1.54 mmol) **2a** und 0.10 (3.12 mmol) S₈. Ausb. 0.75 g (88%), Schmp. 107°C. – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol, 20°C): δ = 1.55 [br, 12H, SP(CH₃)₂], 0.17 [s, 18H, Si(CH₃)₃]; die Signale der P(CH₃)₂-Gruppen sind stark verbreitert, eine Zuordnung ist deshalb nicht sinnvoll. – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol, –40°C): δ = 1.70 [d, ²J(PH) = 11.24 Hz, 6H, PCH₃], 1.50 [d, ²J(PH) = 11.78 Hz, 6H, PCH₃], 1.42 [d, ²J(PH) = 12.20 Hz, 6H, PCH₃], 1.30 [d, ²J(PH) = 16.84 Hz, 6H, PCH₃], 0.14 (s, 18H, SiCH₃).

C₁₆H₄₂GeP₄S₂Si₂ (550.8) Ber. C 34.86 H 7.62
Gef. C 34.93 H 7.44

c) *Bis[(dimethylphosphanyl)(dimethylselenophosphinyl)(trimethylsilyl)methanido-P,Se]germylen* (**5b**): Ansatzgröße: 0.68 g (1.40 mmol) **2a** und 0.22 g (2.80 mmol) Se₈. Ausb. 0.58 g (64%), Schmp. 115°C. – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol, 70°C): δ = 1.69 [d, ²J(PH) = 12.21 Hz, 12H, PCH₃], 1.53 [d, ²J(PH) = 9.28 Hz, 12H, PCH₃], 0.10 (s, 18H, SiCH₃). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol, 20°C): δ = 1.72 [d, ²J(PH) = 12.21 Hz, 12H, PCH₃], 0.15 (s, 18H, SiCH₃). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol, –40°C): δ = 1.81 [d, ²J(PH) = 10.74 Hz, 6H, PCH₃], 1.65 [d, ²J(PH) = 12.21 Hz, 6H, PCH₃], 1.60 [d, ²J(PH) = 12.69 Hz, 6H, PCH₃], 1.16 [d, ²J(PH) = 6.35 Hz, 6H, PCH₃], 0.11 (s, 18H, SiCH₃).

C₁₆H₄₂GeP₄Se₂Si₂ (644.6) Ber. C 19.78 H 6.51
Gef. C 19.07 H 6.42

d) *[Bis(dimethylthiophosphinyl)(trimethylsilyl)methanido-S,S']* [*dimethylphosphanyl*](*dimethylthiophosphinyl*)(*trimethylsilyl*)methanido-P,S]germylen (**6**): Ansatzgröße: 0.78 g (1.60 mmol) **2a** und

0.16 g (4.90 mmol) S_8 . Gesamtausb. 0.89 g. Produktverteilung (nach ^{31}P -NMR): **5a** (40%), **6** (40%), **7** (20%).

e) *Bis[bis(dimethylthiophosphinyl)(trimethylsilyl)methanido-S,S'-germylen* (**7**): Ansatzgröße: 0.69 g (1.42 mmol) **2a** und 0.18 g (5.63 mmol) S_8 . Ausb. 0.76 g (87.3%), Schmp. 118 °C. — MS (EI, 70 eV, 20 °C): m/z (%) = 616 (0.9) [M^+ , korrektes Isotopenmuster], 345 (4.8) [$[\text{GeC}(\text{SPMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]^+$], 272 (100) [$[\text{HC}(\text{SPMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]^+$]. — ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.73 (Pseudodoublett, N = 12.2 Hz, 24H, PCH_3), 0.27 (s, 18H, SiCH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 27.25 [d, $^1J(\text{PC})$ = 61.0 Hz, PCH_3], 6.12 (s, SiCH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{GeP}_4\text{S}_4\text{Si}_2$ (614.8) Ber. C 31.17 H 6.83
Gef. C 31.07 H 6.95

In den Fällen a) und d) und bei den Rohprodukten aus b), c) und e) werden ^{31}P -NMR-spektroskopisch (161.7 MHz, C_6D_6 , 20 °C) neben den Hauptsignalen auch noch wechselnde Anteile an $\text{HC}(\text{SPMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ (**9a**) (δ = 35.98 s), $\text{HC}(\text{SPMe}_2)(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$ (**10a**) (δ_{PA} = 39.10, δ_{PB} = -34.52, J_{AB} = 45.12 Hz) und $\text{H}_2\text{C}(\text{SPMe}_2)_2$ (**11a**) (δ = 31.07 s) bzw. $\text{HC}(\text{SePMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ (**9b**) (δ = 14.63 s), $\text{HC}(\text{SePMe}_2)(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$ (**10b**) (δ_{PA} = 17.97, δ_{PB} = -33.65, J_{AB} = 48.0 Hz) und $\text{H}_2\text{C}(\text{SePMe}_2)_2$ (**11b**) (δ = 10.40 s) identifiziert.

2) *Bis(dimethylthiophosphinyl)(trimethylsilyl)methan* (**9a**): Zu einer Lösung von 3.62 g (17.4 mmol) $\text{HC}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ in 30 ml Toluol werden bei 0 °C 1.11 g (34.8 mmol) S_8 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach 3 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (95%), Schmp. 98 °C. — ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.60 (Pseudodoublett, N = 12.21 Hz, 6H, PCH_3), 1.52 (Pseudodoublett, N = 11.72 Hz, 6H, PCH_3), 1.76 [t, $^2J(\text{PH})$ = 16.79 Hz, 1H, SiP_2CH], 0.31 (s, 9H, SiCH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 25.81 (Pseudodoublett, N = 58.0 Hz, PCH_3), 25.69 (Pseudodoublett, N = 56.5 Hz, PCH_3), 38.29 [t, $^1J(\text{PC})$ = 22.1 Hz, SiP_2CH], 1.37 (s, SiCH_3). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.7 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 35.90 s. $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$ (272.4) Ber. C 35.27 H 8.14 Gef. C 35.10 H 8.23

3) *Lithium-bis(dimethylthiophosphinyl)(trimethylsilyl)methanid* (**8**): Zu einer Lösung von 4.1 g (15.1 mmol) **9a** in 50 ml Toluol werden bei -78 °C 9.2 ml einer 1.65 N $n\text{BuLi}$ /Hexan-Lösung pipettiert. Man läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen und rührt weitere 12 h. Vom entstandenen Niederschlag wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit 5 ml Toluol gewaschen. Der so gereinigte farblose Feststoff wird i. Vak. getrocknet; Ausb. 4.0 g (95%), Schmp. 141 °C. — ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 2.01 (Pseudodoublett, N = 22.1 Hz, 12H, PCH_3), 0.36 (s, 9H, SiCH_3). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.7 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 34.09 s. — $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (155.4 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.82 s.

4) *Synthese von 7 aus $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 8*: 0.33 g (1.42 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 0.8 g (2.48 mmol) **8** werden bei -78 °C in 30 ml THF vereint; unter Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 h wird THF gegen Toluol ersetzt, filtriert, dreimal mit Toluol gewaschen und das Lösungsmittel von den vereinigten Filtraten entfernt. Das farblose Produkt wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.74 g (84.5%).

5) *Röntgenstrukturanalysen von 11a und 5b*: Einkristalle von **11a** (aus Toluol) und **5b** (aus Toluol) wurden unter Argon in Markröhrchen eingeschmolzen und auf dem Diffraktometer Syntex-P₂ vermessen. Tab. 4 enthält die Kristalldaten und wichtige Angaben zu den Strukturbestimmungen. Die genaue Zellmetrik wurde durch Kleinste-Quadrat-Methoden an den Bragg-Winkeln von jeweils

25 hochinduzierten Reflexen bestimmt, die auf dem Diffraktometer zentriert worden waren. Reduzierte-Zellen-Berechnungen ergaben in beiden Fällen keine Anzeichen für höhere Zellsymmetrie als monoklin.

Tab. 4. Kristallstrukturdaten für **11a** und **5b**

	11a	5b
Formel	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{GeP}_4\text{Se}_2\text{Si}_2$
M_r	200.243	645.090
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/c$ (Nr. 14)	$\text{P}2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	8.767(1)	8.492(2)
b [Å]	10.912(1)	29.555(4)
c [Å]	11.333(1)	12.162(2)
β [°]	108.61(1)	107.42(2)
V [Å ³]	1027.5	2912.4
Z	4	4
D_{ber} [g/cm ³]	1.294	1.471
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	7.4	38.1
F(000) [e]	424	1304
T [°C]	-50	-50
Strahlung	Mo-K α , λ = 0.71069 Å	
Monochromator	Graphit	
Scan	ω	ω
Scan-Breite (in ω)	0.8	0.9
Scan-Geschw. (°/min)	0.7-29.3	0.8-29.3
($\sin \theta/\lambda$) _{max} [Å ⁻¹]	0.617	0.592
hkl-Bereich	+10, +13, ± 13	+9, +33, ± 13
Reflexe (gem./unabh.)	2261/1977	5046/4589
R_{int}	0.024	0.037
Reflexe beob.	1778	3381
[$F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$]		
Absorptionskorrektur	keine	empirisch
rel. Transmission	---	0.65-1.00
H-Atome (gef./ber.)	14/0	19/23
Parameter verf.	94	268
R ^a)	0.032	0.049
wR ^b)	0.045	0.045
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e/Å ³]	+0.36/-0.30	± 0.55

^a) $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$. — ^b) $wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Minimiere Funktion: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$.

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **11a** ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P1	-0.30486 (8)	0.28582 (6)	0.72120 (6)	0.026
P2	0.07003 (8)	0.25211 (6)	0.81457 (6)	0.022
S1	-0.30644 (9)	0.38131 (6)	0.86711 (6)	0.034
S2	0.06357 (9)	0.10781 (6)	0.91584 (6)	0.032
C	-0.1144 (3)	0.2844 (2)	0.6885 (2)	0.024
C11	-0.3624 (4)	0.1283 (3)	0.7264 (4)	0.045
C12	-0.4379 (4)	0.3490 (3)	0.5789 (3)	0.046
C21	0.1179 (4)	0.3917 (2)	0.9019 (3)	0.034
C22	0.2186 (3)	0.2401 (3)	0.7354 (3)	0.038

Die Reflexintensitäten wurden für I_p -Effekte und anisotrop für Kristallzerfall korrigiert (**11a**: -15.3%; **5b**: -33.6%). Bei **5b** wurde außerdem eine Absorptionskorrektur durchgeführt, die auf ψ -Scans um die Beugungsvektoren von neun Reflexen nahe $\chi = 90^\circ$ basierte (Tab. 4). 45 Strukturparameter im Datensatz von **11a** wurden wegen Untergrundproblemen nicht berücksichtigt. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung erfolgte in beiden Fällen mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nicht-H-Atome. Die Methylgruppen wurden dabei als starre Gruppen behandelt. Die restlichen H-Atome bei **11a** wurden konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ in die Strukturparameterberechnung miteinbezogen. Die Restelektronendichten zeigten keine Besonderheiten. Verwendete Programme: DELOS^[19], LEPAGE^[20] (Reduzierte-Zellen-Berechnungen), SHELX-86^[21] (Strukturlösung), SHELX-76^[22] (Strukturverfeinerung) sowie eigene Routinen^[23,24].

Tab. 6. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **5b** (U_{eq} wie in Tab. 5)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U(eq.)$
Ge	1.0897 (1)	0.18907 (2)	0.94703 (6)	0.033
Se1	1.2957 (1)	0.11854 (3)	0.92975 (7)	0.044
Se2	0.8695 (1)	0.25242 (2)	0.96799 (7)	0.045
P1	1.1267 (2)	0.07427 (6)	0.8096 (2)	0.035
P2	0.8763 (2)	0.14492 (6)	0.8090 (1)	0.030
P3	0.7920 (2)	0.22722 (6)	1.1112 (2)	0.030
P4	1.0440 (2)	0.15649 (6)	1.1194 (2)	0.029
Si1	0.7592 (3)	0.05345 (7)	0.6835 (2)	0.046
Si2	0.8240 (3)	0.14793 (7)	1.2839 (2)	0.036
C1	0.9231 (8)	0.0915 (2)	0.7675 (6)	0.034
C2	0.8849 (9)	0.1774 (2)	1.1681 (5)	0.032
C11	1.212 (1)	0.0673 (3)	0.6911 (6)	0.055
C12	1.148 (1)	0.0187 (2)	0.8743 (7)	0.053
C21	0.821 (1)	0.1843 (2)	0.6884 (6)	0.046
C22	0.6888 (8)	0.1415 (2)	0.8513 (6)	0.037
C31	0.833 (1)	0.2737 (2)	1.2131 (6)	0.047
C32	0.5675 (9)	0.2235 (2)	1.0632 (6)	0.043
C41	1.2470 (9)	0.1651 (3)	1.2230 (6)	0.042
C42	1.034 (1)	0.0949 (2)	1.1139 (6)	0.041
C51	0.586 (1)	0.0838 (3)	0.5767 (6)	0.056
C52	0.670 (1)	0.0191 (3)	0.7811 (7)	0.064
C53	0.832 (1)	0.0114 (3)	0.5929 (8)	0.080
C61	1.004 (1)	0.1282 (3)	1.4053 (6)	0.057
C62	0.690 (1)	0.0972 (2)	1.2301 (7)	0.052
C63	0.704 (1)	0.1847 (3)	1.3555 (6)	0.046

- [1] S. W. Ng, J. J. Zuckerman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 297.
- [2] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295.
- [3] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153.
- [4] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1986**, 1664.
- [5] Dies trifft offensichtlich auf die meisten analog gebauten 10e-Spezies mit freiem Elektronenpaar zu, vgl.: R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2443.
- [6] H. H. Karsch, M. Hollstein, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 775.
- [7] W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2162.
- [8] W. McFarlane, J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 913.
- [9] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 31.
- [10] M. van Meersche, A. Leonard, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 1053.

- [11] J. D. Ul, G. W. Goodacre, *Acta Crystallogr., Sec. B*, **1971**, *21*, 302.
- [12] D. W. H. Rankin, M. E. Robertson, H. H. Karsch, *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 121.
- [13] P. C. Knüppel, G. Pawelka, H. Sommer, O. Stelzer, H. Oberhammer, M. F. Lappert, R. J. Suffolk, J. D. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 55.
- [14] Zum Vergleich: [14a] In GeSe_2 : $d = 2.36 \text{ \AA}$: G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *32*, 2726. — [14b] In $(\text{CO})_2\text{Ge}[\text{Se}-2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2]_2$: $d = 2.346/2.314 \text{ \AA}$: W. W. duMont, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, *Organometallics* **1990**, 1395. — [14c] In $\text{EtGe}(\text{SePh})_3$: $d = 2.348-2.356 \text{ \AA}$; in $\text{Ge}(\text{SePh})_4$: $2.344(1)/2.347(1) \text{ \AA}$: H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics* **1989**, *8*, 363. — [14d] In $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Ge}(\text{SePh})_2$: $d = 2.362 \text{ \AA}$: S. Tomoda, M. Shimoda, Y. Takeuchi, Y. Iitaka, *Chem. Lett.* **1988**, 535.
- [15] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 773.
- [16] Schwefel-Additionen an Germylenen sind ansonsten bekannt, siehe z. B. M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1237.
- [17] S. P. Kolesnikov, V. I. Shirigaev, D. M. Nevedov, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1966**, *3*, 562.
- [18] H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1416.
- [19] H. Zimmermann, H. Burzlaif, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 241.
- [20] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 255.
- [21] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, **1985**, S. 175.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge England, **1976**.
- [23] G. Müller, unveröffentlicht.
- [24] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56137, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[435/91]

CAS-Registry-Nummern

2a: 119201-44-4 / **4**: 139731-48-9 / **5a**: 139731-49-0 / **5b**: 139731-47-8 / **6**: 139758-49-9 / **7**: 139705-62-7 / **8**: 139705-68-3 / **9a**: 139705-63-8 / **9b**: 139705-64-9 / **10a**: 139705-65-0 / **10b**: 139705-66-1 / **11a**: 69656-94-6 / **11b**: 139705-67-2 / $\text{HC}(\text{PMe}_2)_2\text{SiMe}_3$: 139705-61-6 / $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$: 28595-67-7