

## (2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(*t*Bu)Si(AsH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Das erste Diarsanylsilan und seine Umwandlung in ein 1,3-Diarsa-2-sila-4-germacyclobutan und ein 1,3-Diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butan-Derivat<sup>☆</sup>

Matthias Drieß\* und Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 7. September 1993

**Key Words:** Diarsinosilane / 1,3-Diarsa-2-sila-4-germacyclobutane / 1,3-Diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butane

### (2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(*t*Bu)Si(AsH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: The First Diarsanylsilane and Its Transformation into a 1,3-Diarsa-2-sila-4-germacyclobutane and a 1,3-Diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butane Derivative<sup>\*</sup>

The crowded diarsanylsilane (2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(*t*Bu)Si(AsH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) is synthesized by the reaction of (2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(*t*Bu)SiCl<sub>2</sub> with two equivalents of [LiAsH<sub>2</sub>(dme)] in 80% yield. Treatment of **1** with two equivalents of *n*BuLi yields the dilithio compound **7**, which reacts with Mes(*t*Bu)GeF<sub>2</sub> to give the corresponding 1,3-diarsa-2-sila-4-germacyclobutane **8**. The X-ray crystal structures of **1** and **8** were determined. The bond angles at silicon of **1** lie between 113.0(4) and 96.1(4)° indicating a distorted tetrahedral geometry. The four-mem-

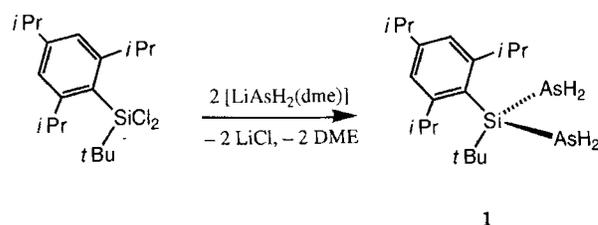
bered SiGeAs<sub>2</sub> ring in **8** is puckered (As1–Si1–As2/As1–Ge1–As2 23.5°) with the two *t*Bu groups being *trans*-oriented. Dilithiation of the AsH positions in **8** with *n*BuLi and subsequent reaction with *t*BuHgCl leads to the 1,3-bis-(*tert*-butylmercurio) compound **9**. The light-induced elimination of the *t*Bu groups in **9** gives the *t*Bu/*t*Bu-*exo,endo*-SiGeAs<sub>2</sub>-bicyclo[1.1.0]butane **10** in 91% yield. **10** does not rearrange to the *exo,exo* isomer **11**.

Durch Umsetzung von Organohalogenasilanen mit Phosphanylierungsreagenzien wie [LiPH<sub>2</sub>(dme)] und [LiAl(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] werden Mono-, Di- und Triphosphanyl-substituierte Organosilane erhalten<sup>[1]</sup>. Systematische Untersuchungen von Baudler et al.<sup>[2]</sup> haben gezeigt, daß Diorganodiphosphanylsilane und Organotriphosphanylsilane problemlos erhältlich sind, wenn 1. keine sterisch gehinderten Organohalogenasilane eingesetzt werden und 2. das im Vergleich zu [LiPH<sub>2</sub>(dme)] weniger basische [LiAl(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] Verwendung findet. In Erweiterung dessen haben wir nachweisen können, daß sich unerwünschte Folgereaktionen (Deprotonierung am Phosphor, Dismutierungen, Cyclisierungen) bei der Umsetzung von Diorganodihalogenasilanen mit [LiPH<sub>2</sub>(dme)] weitgehend unterdrücken lassen, wenn von substituierten Halogenasilanen mit sehr voluminösen Organogruppen ausgegangen wird. So konnten wir kürzlich zeigen, daß die sperrig substituierten Diorganodihalogenasilane R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>SiX<sub>2</sub> (R<sup>1</sup> = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> „Isityl“, R<sup>2</sup> = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *t*Bu; X = Cl, F) mit [LiPH<sub>2</sub>(dme)] in hoher Ausbeute zu den korrespondierenden Diorganodiphosphanylsilanen reagieren<sup>[3]</sup>. Solche sperrig substituierten Diphosphanylsilane sind wertvolle Synthesebausteine zum Aufbau von Diphosphasilaheterocyclobutan-Derivaten mit H-Atomen am Phosphor. Wir sind nun der Frage nachgegangen, ob auch Diarsanyldiorganosilane oder Diarsasilaheterocyclobutane auf analogem Weg zugänglich sind. Über Diarsanylsilane ist unseres Wissens bisher noch nichts bekannt. In dieser Mitteilung berichten wir über die Synthese des Diarsanylsilans **1**, des ersten Derivats dieser Verbindungs-

klasse. Ausgehend von **1** konnten wir erstmals auch das 1,3-Diarsa-2-sila-4-germacyclobutan **8** und das 1,3-Diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butan **10** synthetisieren.

### Synthese und Molekülstruktur von Diarsanyl-*tert*-butyl(2,4,6-triisopropylphenyl)silan (**1**)

Is(*t*Bu)SiCl<sub>2</sub> (Is = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) wurde bei 25°C in THF mit zwei Äquivalenten [LiAsH<sub>2</sub>(dme)] umgesetzt, wobei nach ca. 20 Stunden eine hellgelbe, trübe Lösung entstand. Nach der Aufarbeitung konnte **1** in farblosen Kristallen mit 80% Ausbeute isoliert werden.



Die Zusammensetzung ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, dem EI-Massenspektrum sowie einer korrekten Elementaranalyse. **1** ist gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit bemerkenswert stabil und schmilzt bei 214°C. Die beiden diastereotopen Protonen an den Arsenatomen ergeben im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (25°C) zwei Dublettsignale bei δ<sub>a</sub> = 1.70 und δ<sub>b</sub> = 2.17 mit *J*(H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub>) = 12.9 Hz. Die Anisochronie der AsH<sub>2</sub>-Protonen bleibt auch bei erhöhter

Temperatur (bis 110°C) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten, d.h. eine Konfigurationsumkehr am Arsen-Atom (Inversion) wird nicht beobachtet.

Die Konstitution von **1** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert (Abb. 1), die belegt, daß die Koordinationsgeometrie des Siliciums aufgrund der sperrigen Organoreste erheblich verzerrt tetraedrisch ist.

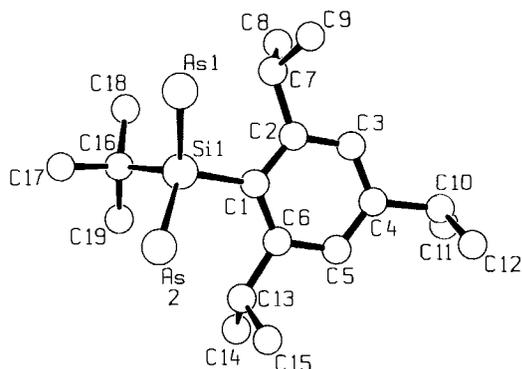
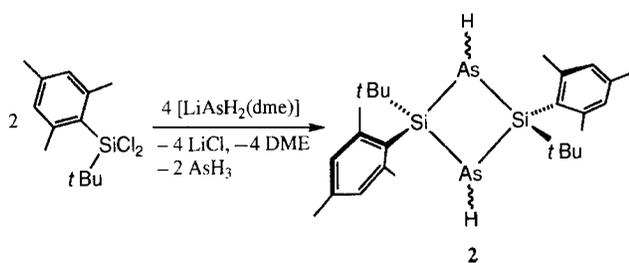


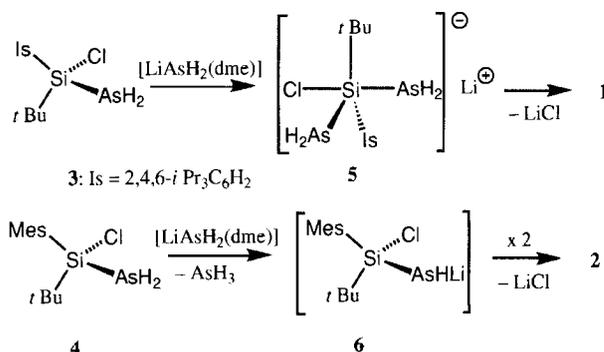
Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–Si1 2.382(5), As2–Si1 2.399(5), As1–As2 3.554(3), Si1–C1 1.902(14), Si1–C16 1.913(17); As2–Si1–As1 96.1(1), C1–Si1–As1 113.0(4), C1–Si1–As2 111.4(4), C16–Si1–As1 112.5(5), C16–Si1–As2 111.1(5), C16–Si1–C1 111.9(6)

Die Bindungswinkel am Silicium liegen zwischen 113.0(4) und 96.1(1)°. Die gleiche extreme Verzerrung der tetraedrischen Koordination des Siliciums liegt in der Ausgangsverbindung  $\text{Is}(t\text{Bu})\text{SiCl}_2$  vor. Sie dürfte für die bevorzugte Entstehung von **1** hauptsächlich verantwortlich sein. Im Vergleich dazu reagiert  $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{SiCl}_2$  (Mes = 2,4,6- $\text{Me}_6\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit zwei Äquivalenten  $[\text{LiAsH}_2(\text{dme})]$  ausschließlich unter Bildung des  $\text{As}_2\text{Si}_2$ -Heterocyclobutans **2**<sup>[4]</sup>.



Die unterschiedliche Reaktivität der Dichlordiorganosilane  $\text{Is}(t\text{Bu})\text{SiCl}_2$  und  $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{SiCl}_2$  gegenüber  $[\text{LiAsH}_2(\text{dme})]$  ist nicht ohne weiteres verständlich, denn es handelt sich in beiden Fällen um sehr sperrig substituierte Dichlorsilane. Wir nehmen an, daß in beiden Fällen zunächst die intermediären Arsanylchlorosilane **3** und **4** als  $\text{Cl}/\text{AsH}_2$ -Monosubstitutionsprodukte entstehen. **3** und **4** dürften in dem nachfolgenden Reaktionsschritt mit  $[\text{LiAsH}_2(\text{dme})]$  unterschiedlich reagieren: Die stärkere Verzerrung des Siliciumtetraeders in **3**, d.h. der große Raumbedarf der Triisopropylphenylgruppe (Isityl), könnte die Bildung des hypervalenten Silicat-Ions **5** begünstigen, in dem das Siliciumatom die Koordinationszahl 5 aufweist, wäh-

rend im Falle von **4** eine „terminale“ Säure-Base-Reaktion unter Bildung des thermisch labilen (Lithioarsanyl)chlorosilans **6** und Arsan stattfindet. Durch Eliminierung des Chlorid-Ions aus **5** wird schließlich **1** erhalten, und die spontane Eliminierung von  $\text{LiCl}$  aus **6** sollte zum kinetisch labilen Arasilan  $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{Si}=\text{AsH}$  führen, das durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung zum  $\text{As}_2\text{Si}_2$ -Heterocyclobutan **2** reagiert. Die vorgeschlagenen Mechanismen sind in Einklang damit, daß sowohl Silicat-Ionen mit  $\lambda^5$ -koordinierten Si-Atomen<sup>[5]</sup> als auch Arasilan-Derivate ( $\text{R}_2\text{Si}=\text{AsR}$ )<sup>[6]</sup> durchaus isoliert werden können, wenn sie durch geeignete Substituenten geschützt sind.



#### Synthese und Struktur des 1,3-Diarsa-2-sila-4-germacyclobutans **8** sowie des 1,3-Diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butans **10**

Der Nutzen von **1** als Synthesebaustein zum Aufbau von neuartigen Diarsasila-Heterocyclen wird an Hand seiner Umwandlung in das Diarsasilagermacyclobutan **8** deutlich. Zu diesem Zweck wurde **1** in Ether zunächst durch Metallierung der Arsenatome mit  $n\text{BuLi}$  in **7** übergeführt. **7** wurde nicht isoliert und ergab nach der Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeF}_2$  das erwünschte Heterocyclobutan **8** in farblosen, luftbeständigen Kristallen mit 70% Ausbeute. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten für die beiden  $\text{AsH}$ -Protonen bei Raumtemperatur zwei Singulettsignale ( $\delta = 2.41$  und  $2.45$ ) auf, die ab ca. 90°C koaleszieren (Arsen-Inversion). Die Ringspannung in **8** hat somit einen beträchtlichen Einfluß auf die Barriere der As-Inversion, denn für **1** läßt sich bis 110°C keine Konfigurationsumkehr beobachten. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich allerdings keine eindeutige Aussage über die Konfiguration der Organogruppen am Silicium- und Germaniumatom ( $t\text{Bu}/t\text{Bu}$  *cis* oder *trans*) ableiten, weshalb wir von **8** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt haben (Abb. 2). Sie ergab, daß die  $t\text{Bu}$ -Gruppen zueinander *trans* angeordnet sind und daß der  $\text{As}_2\text{SiGe}$ -Ring gefaltet ist ( $\text{As1-Si1-As2}/\text{As1-Ge1-As2}$  23.5°). Die Si–As-Abstände weisen im Vergleich zu denen im  $\text{Si}_2\text{As}_2$ -Heterocyclobutan **2** keine Besonderheit auf. Der endocyclische Bindungswinkel am Silicium ist erwartungsgemäß etwas größer als der am Germanium, während die entsprechenden Winkel am Arsen um ca. 10° deutlich kleiner sind. Diese Verhältnisse werden ebenfalls für **2** beobachtet.

Im Kontext unserer Arbeiten über die Synthese und das Isomerisierungsverhalten von Aza-, Phospha- und Arsa-si-

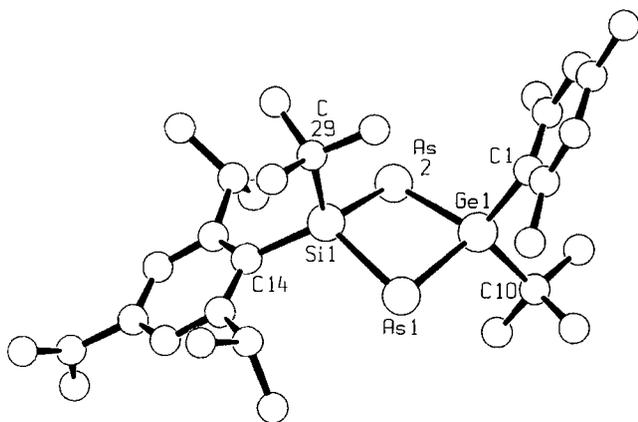
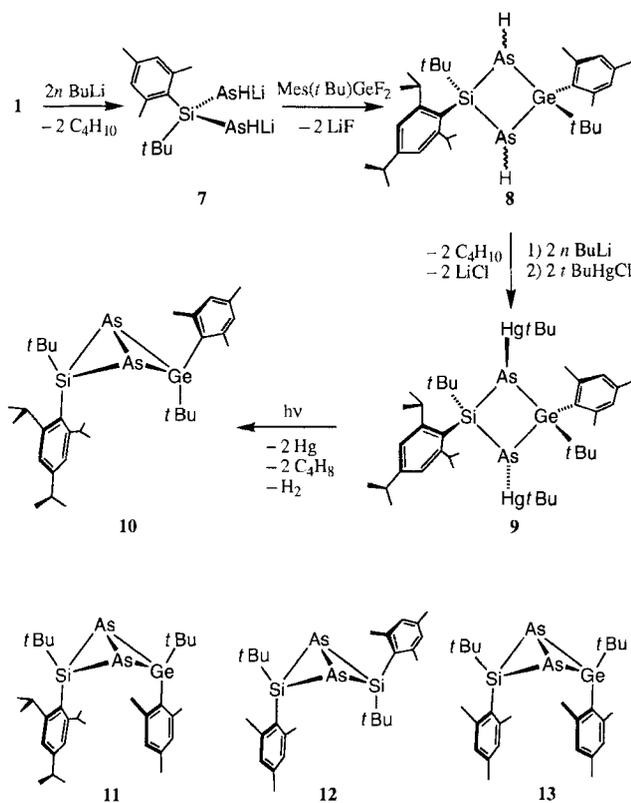


Abb. 2. Molekülstruktur von **8**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–Ge1 2.457(1), As1–Si1 2.396(2), Ge1–As2 2.454(1), As2–Si1 2.390(2); Si1–As1–Ge1 83.9(1), As2–Ge1–As1 92.2(1), Si1–As2–Ge1 84.1(1), As2–Si1–As1 95.3(1)



la- oder -germabicyclo[1.1.0]butanen mit E–E-Pnictogen-Brückenbindungen<sup>[4,7]</sup> war es für uns von Interesse, ob das „gemischte“ *t*Bu/*t*Bu-*exo,endo*-konfigurierte SiGeAs<sub>2</sub>-Schmetterlingsmolekül **10** durch Dehydrogenierung von **8** und As–As-Bindungsknüpfung zugänglich ist und ob sich **10** zum *t*Bu/*t*Bu-*exo,exo*-Derivat **11** isomerisieren läßt. Durch Lithiierung der As-Atome in **8** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi und nachfolgende Organomercurierung mit *tert*-Butylquecksilberchlorid wurde die 1,3-Dimercurio-substituierte Verbindung **9** erhalten, die durch Bestrahlung mit Licht einer 200-W-Glühlampe in **10** übergeführt wurde. Dabei entstehen außerdem elementares Hg, Isobuten und H<sub>2</sub>.

**10** wurde als mikrokristalliner hellgelber Feststoff mit 91% Ausbeute isoliert. Während es gelang, das *t*Bu/*t*Bu-*exo,endo*-konfigurierte As<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Bicyclo[1.1.0]butan **12**<sup>[4]</sup> in sein *exo,exo*-Isomer **13** umzuwandeln, konnte **10** weder unter thermischen noch photochemischen Reaktionsbedingungen in sein Isomer **11** übergeführt werden.

Die Stabilität von **10** unterstreicht den starken Einfluß der sperrigen Substituenten in solchen bicyclischen Systemen auf die Aktivierungsbarriere der Konfigurationsumkehr am Si- und Ge-Atom. Diese Desaktivierung ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die Substituenten in **10** erheblich ineinander verzahnt sind, was durch einen starken Nuclear-Overhauser-Effekt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Vergleich zu **8** belegt ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 (<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si); Standard Me<sub>4</sub>Si (extern). – MS: Finnigan MAT 8230; 70 eV.

*Diarsanyl-tert-butyl(2,4,6-triisopropylphenyl)silan (1)*: 1.72 g (4.97 mmol) Is(*t*Bu)SiCl<sub>2</sub> werden in 50 ml THF mit 1.73 g (9.94 mmol) [LiAsH<sub>2</sub>(dme)] bei 25°C umgesetzt. Die hellgelbe, trübe Lösung wird 24 h gerührt, dann vollständig eingengt (10<sup>–2</sup> Torr), der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem auf ca. 5 ml eingengten Filtrat kristallisiert das Produkt bei –30°C: 1.75 g (3.96 mmol, 80%) farblose Kristalle, Schmp. 214°C. – <sup>1</sup>H-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.18–1.32 (m, 27H, CHMe<sub>2</sub> und *t*Bu), 1.70 [d, 2H, AsH<sub>a</sub>, *J*(H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub>) = 12.9 Hz], 2.17 [d, AsH<sub>b</sub>, *J*(H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub>) = 12.9 Hz], 2.76 [sept, 1H, *p*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.8 Hz], 3.37 [sept, 2H, *o*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.3 Hz], 7.09 (s, 2H, arom. H). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.9 (br.). – MS (EI), *m/z* (%): 442 [M<sup>+</sup>] (0.1), 365 [M – AsH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 245 [Is(*t*Bu)Si–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (18). – C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>As<sub>2</sub>Si (442.4): ber. C 51.58, H 8.20; gef. C 51.21, H 8.17.

*2,4-Di-tert-butyl-4-mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-diarsa-2-sila-4-germacyclobutan (8)*, *2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(tert-butylmercurio)-4-mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-diarsa-2-sila-4-germacyclobutan (9)* und *exo,endo-2,4-Di-tert-butyl-4-mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,3-diarsa-2-sila-4-germabicyclo[1.1.0]butan (10)*

**8**: 1.1 g (2.48 mmol) **1** werden in 25 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 318.5 mg (4.96 mmol) *n*BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) bei –30°C versetzt, wobei eine leuchtend gelbe klare Lösung entsteht. Nach 30 min. Rühren werden 711.8 mg (2.48 mmol) Mes(*t*Bu)GeF<sub>2</sub> zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbt. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. (10<sup>–2</sup> Torr) entfernt, der feste Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und das LiF abfiltriert. Einengen des Filtrats und Kristallisation bei –30°C liefert farblose würfelförmige Kristalle: 1.2 g (1.74 mmol, 70%), Schmp. 248–250°C. – <sup>1</sup>H-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.04–1.27 (m, 36H, CHMe<sub>2</sub> und *t*Bu), 1.60 (br., 3H, *o*-Me), 2.10 (s, 3H, *p*-Me), 2.41 (s, 1H, AsH), 2.45 (s, 1H, AsH), 2.73 (s, 3H, *o*-Me), 3.37 [sept, 1H, *p*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.8 Hz], 3.66 [sept, 2H, *o*-CHMe<sub>2</sub>, *J*(H,H) = 6.4 Hz], 6.75 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 7.12–7.16 (m, 2H, arom. H). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –16.7 (s). – MS (EI), *m/z* (%): 690 [M<sup>+</sup>] (30), 633 [M – *t*Bu]<sup>+</sup> (8), 513 [M – *t*Bu – MesH]<sup>+</sup> (8), 429 [IsGeAs<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (28), 289 [Is(*t*Bu)SiH]<sup>+</sup> (100). – C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>As<sub>2</sub>GeSi (689.3): ber. C 55.75, H 7.89; gef. C 55.33, H 7.80.

**9**: 1.2 g (1.74 mmol) **8** werden in 30 ml THF bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 222.7 mg (3.48 mmol) *n*BuLi lithiiert. Die orangegelbe klare Lösung wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 1.016 g (3.48 mmol) *t*BuHgCl in THF umgesetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt in Analogie zu **8**. Das Filtrat wird 2 d bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt, wobei das Produkt als amorpher farbloser Feststoff kristallisiert: 2.02 g (1.68 mmol, 96%), Schmp.  $212-215^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.4$  (s). – MS (EI), *m/z* (%): 1202 [ $\text{M}^+$ ] (0.1), 945 [ $\text{M} - \text{HgtBu}$ ] $^+$  (21), 688 [ $\text{M} - 2 \text{HgtBu}$ ] $^+$  (80), 289 [ $\text{Is}(\text{tBu})\text{SiH}$ ] $^+$  (100). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{As}_2\text{GeHg}_2\text{Si}$  (1202.6): ber. C 39.95, H 5.86; gef. C 39.11, H 5.51.

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen

	<b>1</b>	<b>8</b>
Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{Si}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{As}_2\text{GeSi}$
Molmasse	442.4	689.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1/\text{c}$
a [Å]	14.52(2)	9.794(6)
b [Å]	10.161(10)	18.440(10)
c [Å]	16.19(2)	20.202(11)
$\beta$ [°]	106.56(8)	103.77(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2289	3544
Z	4	4
d [g cm <sup>-3</sup> ]	1.28	1.29
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	28.7	26.8
Kristallgröße [mm]	0.3x0.3x0.6	0.2x0.3x0.6
Transmissionsbereich	-	0.37-0.56
$2\theta_{\text{max}}$	$40^{\circ}$	$52^{\circ}$
Reflexe		
gemessen	2190	7193
beobachtet ( $I > 2\sigma$ )	1071	3739
hkl-Bereich	$\pm 13, 9, 15$	$\pm 12, 22, 24$
anisotrop	As, Si	As, Ge, Si, C
isotrop	C, H	H
Zahl der Parameter	135	375
R	0.067	0.050
$R_w$	0.069	0.052
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.4	0.4

**10**: Eine Lösung von 412 mg (0.34 mmol) **9** in 50 ml Benzol wird in einem verschlossenen Schlenkrohr mit Teflonhahn 48 h mit einer 200-W-Glühbirne bestrahlt. Durch äußere Luftkühlung wird gewährleistet, daß die Photolyse bei ca.  $20^{\circ}\text{C}$  erfolgt. Die erhaltene gelbe Lösung wird vom abgeschiedenen Hg dekantiert, auf 3 ml eingeeengt, restliches Hg durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung 5 d bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Feinkristallines **10** wird auf diese Weise analysenrein isoliert: 212 mg (0.30 mmol, 91%), Schmp.

$281^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.01-1.34$  (m, 18H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.36 (s, 9H, *t*Bu), 1.48 (s, 9H, *t*Bu), 1.52 (br., 3H, *o*-Me), 2.12 (s, 3H, *p*-Me), 2.81 (s, 3H, *o*-Me), 3.31 [sept, 1H, *p*- $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz], 3.81 (br. sept, 2H, *o*- $\text{CHMe}_2$ ), 6.31 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 7.14–7.16 (m, 2H, arom. H). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -21.9$  (s). – MS (EI), *m/z* (%): 688 [ $\text{M}^+$ ] (28), 631 [ $\text{M} - \text{tBu}$ ] $^+$  (80), 512 [ $\text{M} - \text{tBu-Mes}$ ] $^+$  (34), 289 [ $\text{Is}(\text{tBu})\text{SiH}$ ] $^+$  (100). –  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{As}_2\text{GeSi}$  (687.1): ber. C 55.39, H 7.62; gef. C 55.68, H 7.40.

**Röntgenstrukturanalysen von 1 und 8**: Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens-Stoe-AED 2, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan) gemessen. Im Falle von **1** bereitete die mangelnde Kristallqualität Schwierigkeiten. Trotz langwieriger Kristallisationsversuche konnten bisher keine besseren Kristalle erhalten werden. Die Datensammlung war nur bis  $2\theta_{\text{max}} = 40^{\circ}$  möglich, was sich auf die Genauigkeit der Strukturbestimmung auswirkte. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde für **8** durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (Methyl, Phenyl) eingegeben. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 durchgeführt<sup>[8]</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Herrn Prof. Dr. Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Übersicht: D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth in The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 152.
- [2] M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 627.
- [3] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reigys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1931.
- [4] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 460.
- [5] Übersicht: R. J. P. Corriu, J. C. Young, *Hypervalent Silicon Compounds in The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrs.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 1.
- [6] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
- [7] M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *29*, 1038; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reigys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923; M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022; M. Drieß, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **1992**, *64*, 39; M. Drieß, H. Pritzkow, U. Winkler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1541.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.

[305/93]