

JOM 23901

Chemie der schweren Carben-Analogen  $R_2M$  ( $M = Si, Ge, Sn$ )XIX \*. Reaktionen von stabilem Diaminogermolen und -stannolen  $Me_2Si(^tBuN)_2M$  ( $M = Ge, Sn$ ) mit organischen Aziden \*\*

Beatrix Klein und Wilhelm P. Neumann †

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Mai 1993)

## Abstract

The reaction of Veith's germylene  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge$  **1** with an excess of organic azides  $R-N_3$  **2a–2i** under elimination of  $N_2$ , very probably gives the unstable, reactive germainines  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge=N-R$  that dimerize rapidly even at  $-40^\circ C$ , yielding the dispirodecanes **4a–4g**. At higher temperatures, however, the [2 + 3] dipolar cyclo-addition of a second molecule of  $R-N_3$  leading to 5-germa tetrazolines, **3a–3e**, competes successfully. This depends on the nature of R, and is thermally reversible. Other scavengers are, e.g.  $Me_3Sn-Cl$  or  $Me_3Si-N_3$ . With the corresponding Veith-stannylene **5**, only dispiro compounds **4h–4k** are obtained, and no 5-stanna tetrazoline. **1** and **5** exhibit, however, the same activity toward *p*-tolyl azide, leading, in a competitive experiment, to a statistical 1 : 1 : 2 distribution of the  $Ge_2$ ,  $Sn_2$ , and Ge, Sn (**4l**) dispirodecanes. The stability of the tricyclic system **4** in most of the examples is very high. Thus, in the mass spectra of **4b**, **4k**, **4l** the molecular peaks  $M^+$  ( $m/z = 756, 848, 802$ ) are the respective base peaks, followed by  $(M-Me)^+$ . Doubly loaded ions  $(M-2Me)^{2+}$  are also surprisingly stable. Most of the obtained compounds are new.

## Zusammenfassung

Das Veith-Germolen **1**,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge$ , reagiert mit überschüssigem organischen Azid  $R-N_3$  **2a–2i** unter  $N_2$ -Eliminierung sehr wahrscheinlich zu den instabilen, aber hoch reaktiven Germaininen  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge=N-R$ , die selbst bei  $-40^\circ C$  rasch zu den Dispirodekänen **4a–4g** dimerisieren. Hiermit konkurriert bei höheren Temperaturen erfolgreich die [2 + 3]-dipolare Cycloaddition eines zweiten Azid-Moleküls, was zu den 5-Germa-tetrazolinen **3a–3e** führt. Dies hängt von der Natur von R ab und ist thermisch reversibel. Andere Fänger für die Germa-imine sind z.B.  $Me_3Sn-Cl$  und  $Me_3Si-N_3$ . Mit dem Veith-Stannolen **5** werden nur die Dispiro-Produkte **4h–4k** erhalten und kein 5-Stannatetrazolin. Jedoch sind **1** und **5** gegenüber *p*-Tolylazid gleich reaktiv: In einem Konkurrenz-Versuch wird die statistische Verteilung 1 : 1 : 2 der  $Ge_2$ ,  $Sn_2$  sowie Ge, Sn (**4l**)-Dispirodekane erhalten. In der Mehrzahl der Fälle ist das tricyclische System **4** sehr stabil. So sind in den Massenspektren von **4b**, **4k**, **4l** die Molekülpeaks auch Basispeaks ( $m/z = 756, 848, 802$ ), gefolgt von  $(M-Me)^+$ . Zweifach geladene Ionen  $(M-2Me)^{2+}$  sind ebenfalls erstaunlich stabil. Die überwiegende Mehrzahl der erhaltenen Verbindungen ist bisher nicht beschrieben.

Key words: Group 14; Germanium; Tin; Azides; Carbene

## 1. Einleitung

Freies Dimethylgermolen, das thermisch oder photochemisch günstig in einer Cycloreversion aus einem

7,7-Dimethyl-7-germanorbornadienderivat erzeugt werden kann, geht eine Vielzahl von Reaktionen mit polaren  $\sigma$ -Bindungen oder  $\pi$ -Systemen ein [2]. Wird die konkurrierende, sehr schnelle Polymerisation des Dimethylgermols zur Hauptreaktion, so muß zur Untersuchung von Reaktionsabläufen auf stabilisierte Germole zurückgegriffen werden, analog bei Stannolen [2]. Auch im Falle der Reaktionen mit organischen Aziden konnten so, durch Variation der ster-

Correspondence to: Prof. Dr. W. Neumann.

\* XVIII. Mitteilung, s. Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Dr. Ekkehard Dehmlow zum 60. Geburtstag gewidmet.

† In memoriam.

ischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten sowohl im schweren Carben-Analogen als auch im Azid, Produkte mit sehr unterschiedlichen Strukturelementen erhalten werden [3–7].

Von zentraler Bedeutung sind anscheinend hierbei Germa- [8] bzw. Stannamine als Primärprodukte. Diese haben formal eine Doppelbindung  $R_2M=NR'$ ,  $M = Ge$  [8],  $Sn$ , und erregten auch bei verschiedenen anderen Untersuchungen Interesse [8–15] (am besten untersucht sind Beispiele mit  $M = Ge$ ). Sie konnten in einigen Fällen durch raumfüllende Substituenten kinetisch stabilisiert und isoliert werden. Nimmt jedoch die sterische Hinderung ab, so reagieren sie unter [2 + 2]-Cycloaddition miteinander oder, in unserem Falle und  $M = Ge$ , mit weiterem Azid entweder unter Addition von  $R-N_3$  an die  $M-N$ -Doppelbindung zu Azido-derivaten oder unter [2 + 3]-Cycloaddition zu Germetrazolinen [7,15].

Aus dem cyclischen Bisaminogermolen **1** bzw. -stannolen **5**  $Me_2Si(tBuN)_2M$  ( $M = Ge, Sn$ , Veith-Germolen bzw. Stannolen [16]) entstanden mit Aziden unter Abspaltung von 2 Molen  $N_2$  die [2 + 2]-Cycloaddukte, Dispirodekanderivate **4** [2–5,7], offensichtlich Dimerisierungs-Produkte des entsprechenden Germa- bzw. Stanna-imins, schon unter sehr milden Bedingungen. In einem Fall konnte jedoch in Spuren ein Germetrazolin **3** [7] nachgewiesen werden. Seine Struktur wurde durch Kristall-Strukturanalyse gesichert [6]. Nachfolgend berichten wir nun über die Faktoren, die seine Bildung begünstigen, seine präparative Darstellung und das Studium einiger seiner Eigenschaften. Außerdem erschien es interessant, die sehr lückenhafte Kenntnis der Dispirane **4** zu erweitern und durch Variation der Reste  $R$  im Azid  $RN_3$  weitere Produkte, möglicherweise mit anderen Strukturelementen, zu synthetisieren und sowie zusätzliche Argumente für die Existenz intermediärer Germainime zu sammeln.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

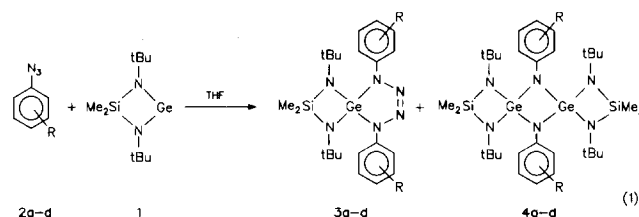
Tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von  $Me_2Si(tBuN)_2Ge$  **1** (Veith-Germolen [16]) in THF zu einer Lösung der Arylazide **2a–2d** im selben Solvens, so setzt spontan die Entwicklung von Stickstoff ein. Es fallen farblose Feststoffe aus, die nach sorgfältigem Waschen mit THF in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [3,7] als Dispirodekanderivate **4a–4c** identifiziert werden; für **4a** konnte die Struktur endgültig durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden [17].

Nun zeigte sich, daß bei dieser Vorgehensweise in der Mutterlauge die Germa-tetrazoline (Spiro-Octene) **3a–3c** [18] vorliegen und nach Einengen sowie Zugabe

TABELLE 1

Verhältnis der Edukte <b>2b:1</b>	Reaktions- temperatur [°C]	isol. Ausbeute [%]	
		<b>3b</b>	<b>4</b>
5:1	–40	0	45
2:1	20	22	29
5:1	80	39	15

von Acetonitril meist analysenrein ausfallen, siehe Gl. (1). Eine Ausnahme bilden die *O*-Ethylderivate **3d** und **4d**, die ölig anfallen. Offenbar verhindert der *ortho*-Substituent ihre Kristallisation.



a:  $R = H$ ; b:  $R = 4-CH_3$ ; c:  $R = 4-Cl$ ; d:  $R = 2-CH_3CH_2$

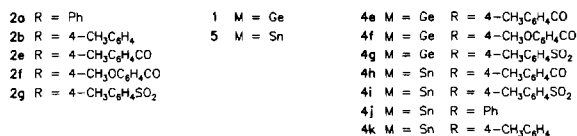
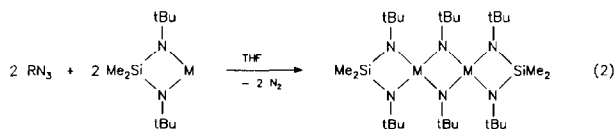
Weitere Reaktionsprodukte sind nicht nachweisbar. Die Umsetzungen zu **3** und **4** sind quantitativ. Die Summe der isolierten Ausbeuten **3** + **4** beträgt unabhängig vom Substituenten  $R$  ca. 50%, wobei die Verluste aber erst während der Aufarbeitung auftreten. Die Reaktionstemperatur hat einen signifikanten Einfluß auf das Produktverhältnis (Tabelle 1). Bei höherer Temperatur wird die Bildung des Tetrazolins **3b** begünstigt, während sie bei  $-40^\circ C$  vollständig zugunsten der Dispirodekanebildung **4** unterdrückt wird.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der These, daß es sich bei der Reaktion zum Germetrazolin **3b** um eine dipolare [2 + 3]-Cycloaddition eines Azids an ein intermediäres Germainim handelt, da diese gegenüber der Dimerisierung zu **4b** stark temperaturbegünstigt sein sollte.

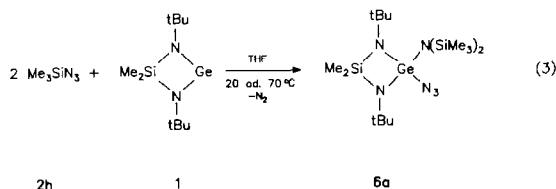
Diese Auffassung findet eine Stütze in den Ergebnissen von Wiberg *et al.* [15], die analoge Dimethylgerma-tetrazoline aus 4-Germa-1,2,3-triazolinen durch [2 + 3]-Cycloreversion bei  $20-100^\circ C$  und Addition des als reaktive Zwischenstufe postulierten Germainims an ein Mol Azid erhielten.

Bei einer Überprüfung der Reaktionen von **1** mit Benzoyl- (**2e**, **2f**) und Sulfonsäure-aziden (**2g**) wird ebenso wie bei der Umsetzung des Veith-Stannylens **5** mit verschiedenen Aziden (**2a**, **2b**, **2e**, **2g**) selbst bei  $80^\circ C$  in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [3,4,7] lediglich die Bildung der Dispirodekane beobachtet, Gl. (2). Für das Germolen **1** und das Stannolen **5** folgt also, daß ein Elektronenzug im Azid dessen Reaktion zu **3** unterbindet; das 1:1-Addukt – was auch immer seine Natur sei – ist zu träge zur

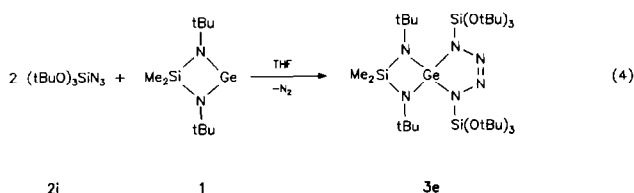
Reaktion mit einem zweiten Mol Azid, so daß die Dimerisierung, letztlich zu **4**, obsiegt. Das sterisch stark gehinderte 4-<sup>t</sup>Butyl-2,6-dimethyl-benzoylazid reagiert nicht mit **1**.



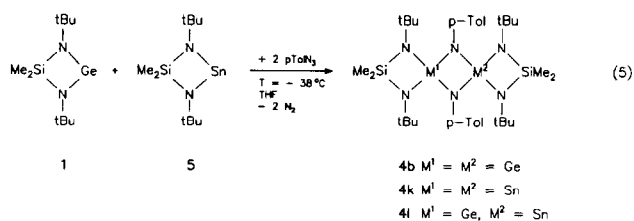
Bei den Umsetzungen von **1** mit Silylaziden (**2h**, **2i**) wird selektiv jeweils nur ein Produkt gebildet, wobei hier der Einfluß sterischer Faktoren besonders deutlich wird: Mit dem sterisch anspruchsvollen Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> **2h** wird bei Raumtemperatur durch Addition von **2h** an die Ge=N-Doppelbindung des intermediär postulierten Germaimin die Bildung des Azidogermans **6a** beobachtet Gl. (3), wobei auch eine Temperaturerhöhung



die [2 + 3]-Cycloaddition zum Tetrazolin nicht begünstigt (Gl. 3). Dahingegen verhindern bzw. verlangsamen die <sup>t</sup>BuO-Gruppen in (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si-N<sub>3</sub> **2i** eine 1,2-Addition von überschüssigem **2i** an ein intermediäres Germaimin. Hier obsiegt deshalb über die [2 + 3]-Cycloaddition die Bildung des Tetrazolins **3e**, Gl. (4), offenbar infolge der erhöhten Reaktivität dieses Azids, was auf eine Donorwirkung der <sup>t</sup>BuO-Gruppen schließen läßt.



Das Stannylene **5** reagiert nicht mit den Silylaziden **2h**, **2i**, obwohl es in seiner Reaktivität gegenüber Arylaziden mit dem Germylene **1** vergleichbar ist: So erhält man bei einer Konkurrenzumsetzung eines Gemisches aus **1** und **5** mit 4-Tolylazid bei -38°C ein Gemisch der drei möglichen Dispirodekane **4b**, **4k** und **4l** Gl. (5) im statistischen Verhältnis 1 : 1 : 2 (<sup>1</sup>H-NMR).



Bei dem Versuch einer säulenchromatographischen Trennung zersetzt sich das Produktgemisch. Die Komponenten können jedoch überraschenderweise auch massenspektroskopisch nebeneinander detektiert werden (Abb. 1).

Die Massenspektren der arylsubstituierten Dispirodekanderivate **4a**, **4b** sind in mehrfacher Hinsicht besonders interessant. Einmal erweist sich die außerordentliche Stabilität der Moleküle aus der Tatsache, daß die Molekülpeaks M<sup>+</sup> (gemessene und simulierte Isotopengatter sind identisch) jeweils auch Basispeaks sind. Die zunächst erwartete Spaltung in 2 Mole Germaimin tritt hier nicht auf. Neben M<sup>+</sup> treten mit signifikanter Häufigkeit noch (M-Me)<sup>+</sup> und (M-2Me)<sup>++</sup> auf, unter Erhalt des Spirodekansystems. Letzteres Ion verlangt als doppelt geladenes Ion [19] hohen Gewichts zusätzliches Interesse, da seine Intensität 50–60% derjenigen des Basispeaks beträgt. Sein Isotopengatter entspricht völlig dem der Simulation, doch erscheinen sie bei der Hälfte der dem Gewicht entsprechenden Massenzahl, und die Isotopenpeaks sind auf halbe Massenzahlen zusammengedrängt, siehe Abb. 2. Diese Ionen (M-2Me)<sup>++</sup> entstehen vermutlich durch Abspaltung von zwei Methylgruppen aus den <sup>t</sup>Butylsubstituenten [19], wobei sich die stabilen Diminium-Ionen bilden (Abb. 2).

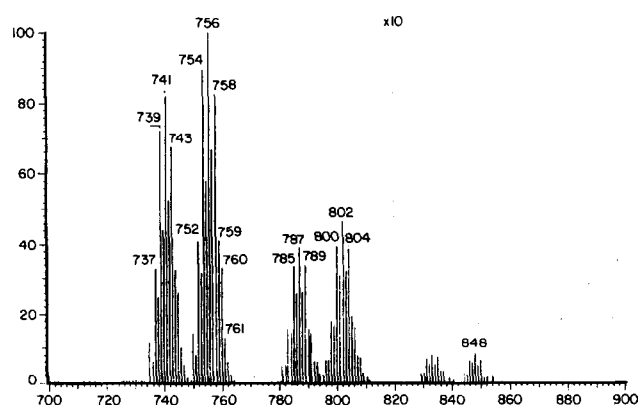


Abb. 1. M<sup>+</sup> und (M-Me)<sup>+</sup> von **4k**, M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Sn, 848 und 833, von **4l**, M<sup>1</sup> = Ge, M<sup>2</sup> = Sn, 802 und 787 und **4b**, M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Ge, 756 und 741. Die weiteren Fragmentationen sind, wenn überhaupt sichtbar, schwach. Lediglich (M-2Me)<sup>2+</sup> von **4l**, s. Abb. 2, und von **4b** sind mit 6% bzw. 29% stärker, sowie Me<sub>2</sub>Si(<sup>t</sup>BuN)<sub>2</sub>Ge=N-pTol mit 9%.

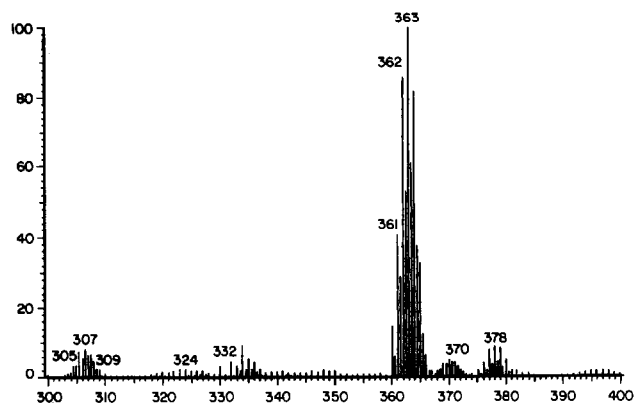
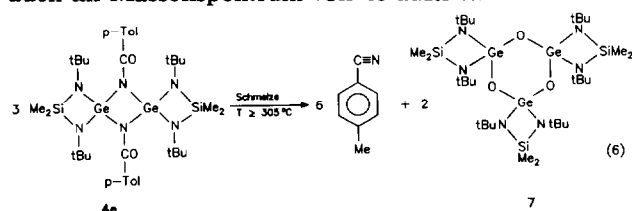


Abb. 2.  $(M-2Me)^{2+}$  von **4b**. Die Abspaltung von zwei Me dürfte [19] aus zwei maximal voneinander entfernten <sup>t</sup>Bu-Gruppen erfolgen.

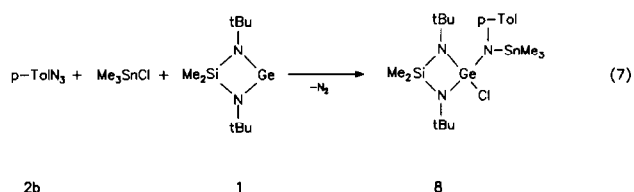
Bei einigen Dispirodekane (**4c**,  $M^1 = M^2 = Ge$ ,  $R = Cl$ , **4j**,  $M^1 = M^2 = Sn$ ,  $R = Ph$ ) wird aber eine Überlagerung des doppelt geladenen Fragment-Ions  $[M-2Me]^{2+}$  mit einem  $[M/2-Me]^+$  beobachtet. Dieses entsteht, wenn in einer [2 + 2]-Cycloreversion nun doch ein Zerfall des Dispirodekans in zwei Germainime bzw. Stannamine eintritt, die ihrerseits eine Methylgruppe abspalten. Dies deutet auf eine abgestufte Stabilität des mittleren  $M-N-M-N$ -Ringes, abhängig von den Substituenten  $R$  an diesem Ring, hin. Auch die Tatsache, daß im MS von **4d** ( $M^1 = M^2 = Ge$ ,  $R = Benzyl$ ) gar keine doppelt geladenen Fragment-Ionen, sondern neben anderen nur  $[M/2-Me]^+$ -Ionen auftreten, ist als Hinweis hierauf zu werten.

Eine thermische Reaktion im Massenspektrometer [19] wird bei der Vermessung des benzoylsubstituierten Dispirodekans **4e** beobachtet und gibt Hinweis auf die unerwartete, quantitative Bildung des Cyclotrimeroxanderivates **7** beim Schmelzen von **4e**, Gl. (6). Daneben wird 4-Methylbenzonitril gebildet, welches auch im Massenspektrum von **4e** auftritt.

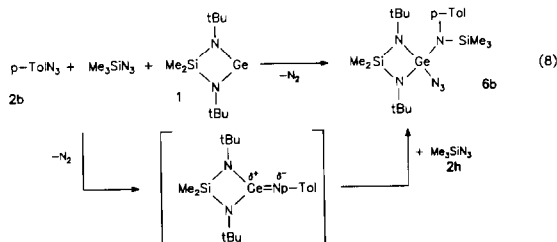


Bei der Reaktion des Veith-Germylens **1** mit organischen Aziden werden Germainime als Intermediate diskutiert [3]. Diese sind *i. a.* sehr instabil [8], können aber durch elektronische [13,14] oder sterische [9,10] Faktoren oder durch intramolekulare Basenaddition [11,15] stabilisiert werden. Ihr indirekter Nachweis gelingt in anderen Fällen durch Zugabe von Fängerreagenzien, wobei die Addition polarer Verbindungen an die  $Ge=N$ -Doppelbindung, die [2 + 2]-, [2 + 3]- und [2 + 4]-Cycloadditionen mit ungesättigten Systemen typische Abfangreaktionen darstellen [8]. Auch die bei

den Umsetzungen von **1** mit Aziden gefundenen Tetrazoline und Dispirodekane können als Abfangprodukte der Imine  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge=NR$  betrachtet werden, wobei als Fänger die Azide bzw. die Germainime selbst dienen. Die mit diesen Spezies erfolgende [2 + 3]- bzw. [2 + 2]-Cycloaddition kann oft durch Zugabe geeigneter Reagenzien [15] zugunsten der Bildung heteromolekularer Abfangprodukte unterdrückt werden. So entsteht bei der Umsetzung von **1** mit 4-Tolylazid **2b** in Gegenwart von überschüssigem Trimethylchlorstannan selektiv ein wenig stabiles Triaminchlorogerman **8**, Gl. (7).

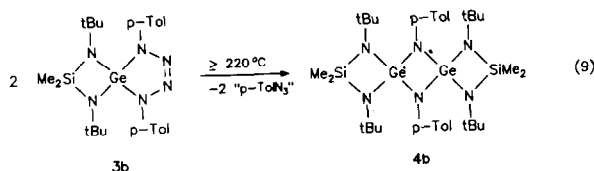


Bei Verwendung von Trimethylazidosilan, das für seine sehr guten Fängerqualitäten bekannt ist [15], überrascht die vollständige Chemospezifität der Reaktion, Gl. (8).



Das Fänger-Azid **2h** ist im ersten Reaktionsschritt deutlich weniger reaktiv als 4-Tolylazid **2b**, so daß sich offenbar ausschließlich ein Germainim bildet, welches im zweiten Reaktionsschritt mit **2h** zum Azidogerman **6b** reagiert. Andere Abfangreaktionen (Dimerisierung, [2 + 3]-Cycloaddition) werden hier vollständig unterdrückt, während sie bei Verwendung von Benzophenon und Benzophenon-(*N*-trimethylsilyl)-imin als potentielle Germainim-Fänger [15] zur Hauptreaktion werden. Diese Reagenzien erweisen sich hier als zu träge, was möglicherweise auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

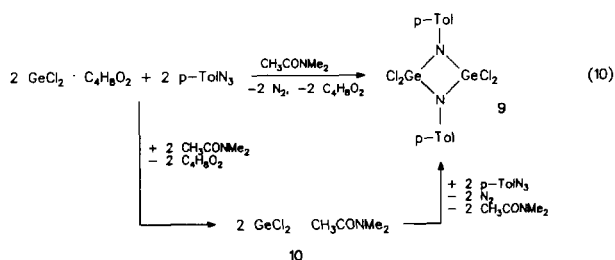
Germainime wurden auch bei der Thermolyse von anderen Gerमतetrazolinen postuliert [15], siehe oben, wobei die Zerfallstemperatur (20–100°C) substituentenabhängig ist. Die hier untersuchten Tetrazoline **3a–3c** schmelzen dagegen unzersetzt und zerfallen erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes. Thermolysiert man beispielsweise das 1,4-Tolylderivat **3b** unter Argon, so schmilzt dieses bei 196–8°C und zersetzt sich oberhalb 220°C, wobei fast quantitativ das Dispirodekan, das Imin-Dimer **4b** gebildet wird, Gl. (9).



Das Azid kann unter diesen Bedingungen nicht mehr nachgewiesen werden. Im Fall des entsprechenden Silylderivates **3e** läuft die [2 + 3]-Cycloreversion bereits bei Raumtemperatur innerhalb einiger Wochen ab, wobei hier zwar das Azid, aber keine definierte germaniumhaltige Verbindung nachgewiesen werden kann. Offenbar ist die rasche Dimerisierung des gebildeten Germainims hier aus sterischen Gründen nicht möglich.

Im Gegensatz zu den Reaktionen des stabilen Bisamino-germylens **1** und -stannylens **5** führen Umsetzungen von thermisch erzeugtem Dimethylgermylen  $\text{Me}_2\text{Ge}$  mit Arylaziden nicht zur Bildung von Ge-N-haltigen Produkten. Stattdessen werden bei Anwesenheit eines großen Azid-Überschusses Hexamethylcyclotri- und Oktamethylcyclotetragermoxan gebildet, wobei das Azid zum entsprechenden Anilin-Derivat reduziert wird, was auf eine spontane Hydrolyse Ge-N-haltiger Primäraddukte durch Spuren von Feuchtigkeit zurückgeführt wird. Weitere Untersuchungen sollen hier Klarheit schaffen.

Ein Cyclodigermazan **9** wird offensichtlich bei der Reaktion von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  mit 4-Tolylazid in N,N-Dimethylacetamid erhalten, wobei die Reaktion über einen  $\text{GeCl}_2$ -Dimethylacetamid-Komplex **10** verläuft, der isoliert werden kann. **9** liegt in freier Form vor und nicht wie das Sn-Analogon als Acetamid-Komplex [4], Gl. (10).



### 3. Experimenteller Teil

Die Edukte wurden entsprechend den Literaturvorschriften synthetisiert: **1** [20], **5** [21],  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  [22], **2a–2d** [23], **2e–2g** [24], **2i** [25]. Alle Reaktionen wurden unter Schweißargon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt; bzgl. der instrumentellen Analytik siehe vorangehende Mitteilung [1].

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 4.0 mmol Azid werden in 7 ml abs. THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 4.0 mmol **1** bzw. **5** in 7 ml abs. THF unter Argon so

versetzt, daß die Gasentwicklung kontrollierbar bleibt. Nachdem 30 Min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der abgeschiedene Feststoff abgetrennt, sorgfältig mit THF gewaschen, getrocknet und in Übereinstimmung mit früheren Befunden als Dispirodekan-Derivat **4** identifiziert [2–5,7]. Das Wasch-THF wird verworfen (es enthält *i. a.* ein Gemisch aus Dispirodekan und Tetrazolin). Die Mutterlauge wird bei 15 Torr zur Trockne eingengt und mit abs. Acetonitril versetzt. Es wird 30 Min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Vervollständigung der Fällung bei *ca.*  $-20^\circ\text{C}$  stengelassen (zweckmäßig über Nacht). Der weiße Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und gegebenenfalls THF/ $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert.

**3a**: 0.42 g (44% d. Th.), Smp:  $118^\circ\text{C}$  Zers.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.57 (s, 6H, SiMe); 1.05 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ); 7.33 (m, 10H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.92 ( $\text{SiCH}_3$ ); 33.60 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 51.53 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 116.26, 122.66, 129.16, (CH, Ph); 143.48 ( $\text{C}_q$ , Ph).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.70. MS (70 eV): 484 (17%,  $\text{M}^+$ ); 365 (100%,  $\text{M}^+ - \text{PhN}_3$ ); 259 (44%,  $\text{Me}_2\text{Si}(^t\text{BuN})_2\text{Ge-Me}$ ); 77 (32%  $\text{Ph}^+$ ). IR (KBr): keine Azid-Bande bei  $2120\text{ cm}^{-1}$ . UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{lg } \epsilon) = 309$  (405, 286.5 (3.93), 231.5 (3.97). Anal. Gef.: C, 53.2; H, 7.6; N, 14.9.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{GeN}_6\text{Si}$  (483.2) Ber.: C, 54.7; H, 7.1; N, 17.4%.

**4a**: 0.14 g (10% d. Th.).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-21.95$ . UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{lg } \epsilon) = 265$  (4.25), 280 (4.23), 232 (3.95).

**3b**: 0.45 g (22% d. Th.). Smp:  $196-8^\circ\text{C}$  ( $\geq 220^\circ\text{C}$  Zers).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.57 (s, 6H, SiMe); 1.07 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ); 2.37 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ); 7.1–7.6 (m, 8H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.93 ( $\text{SiCH}_3$ ); 20.74 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ); 33.62 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 51.47 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 116.1, 129.7 (CH, Ph); 131.9, 141.2 ( $\text{C}_q$ , Ph).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.40. S (70 eV): 512 (15%,  $\text{M}^+$ ); 379 (100%,  $\text{ToI}^+$ ). IR (KBr): Keine Azid-Bande bei *ca.*  $2100\text{ cm}^{-1}$ . UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{lg } \epsilon) = 313.5$  (4.19), 291.5 (4.17), 232.0 (4.03). Anal. Gef.: C, 55.7; H, 8.0; N, 15.8.  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{GeN}_6\text{Si}$  (511.4) ber.: C, 56.4; H, 7.5; N, 16.4%. Bei der Umsetzung von 2.0 mmol **1** mit 10 mmol **2b** in 7 ml THF werden bei  $-40^\circ\text{C}$  0 g **3b**, bei  $+80^\circ\text{C}$  0.40 g (39% d. Th.) **3b** erhalten.

**4b**: 0.43 g (29% d. Th.).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-21.94$ . UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu = 274.5$ , 229.5 (lg  $\epsilon$  nicht bestimmt). MS (70 eV): 756 (100%,  $\text{M}^+$ ); 741 (69%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ); 363 (54%,  $(\text{M}^+ - 2\text{Me})^{2+}/2$ ). Anal. Gef.: C, 54.0; H, 8.7; N, 11.1.  $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Ge}_2\text{N}_6\text{Si}_2$  (756.3) ber.: C, 54.0; H, 8.3; N, 11.1%. Bei Umsetzung von 2.0 mmol **1** mit 10 mmol **2b** in 7 ml THF werden bei  $-40^\circ\text{C}$  0.34 g (45% d. Th.) **4b**, bei  $+80^\circ\text{C}$  0.11 g (15% d. Th.) **4b** erhalten.

**3c**: 0.56 g (51% d. Th.). Smp:  $218-20^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.63 (s, 6H, SiMe); 1.10 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ); 7.3–7.7 (m, 8H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.92 ( $\text{SiCH}_3$ ); 33.61 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 51.59 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 117.29, 129.26 (CH, Ph);

127.76, 141.95 ( $C_q$ , Ph).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 3.36. MS (70 eV): 552 (13%,  $M^+$ ); 399 (100%,  $M^+ - p-ClC_6H_4N_3$ ); 259 (28%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ). IR (KBr): keine Azid-Bande bei  $2120\text{ cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 46.9; H, 6.2; N, 14.4.  $C_{22}H_{32}Cl_2GeN_6Si$  (552.1) ber.: C, 47.9; H, 5.8; N, 15.2%.

**4c**: 0.25 g (16% d. Th.), Smp:  $> 340^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.67 (s, 6H, SiMe); 1.33 (s, 18H,  $^tBu$ ); 7.1–7.2 (m, 8H, Ph). MS (70 eV): 796 (73%,  $M^+$ ); 781 (100%,  $M^+ - Me$ ); 384 (57%,  $M/2 - Me$ ); 383 (56% [ $M - 2Me$ ] $^{2+}$ ); 259 (29%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ); 57 (54%,  $^tBu$ ). UV ( $CHCl_3$ ):  $\nu(lg\ \epsilon) = 270.5$  (4.36), 285.0 (4.34), 232.5 (4.01). Anal. Gef.: C, 47.7; H, 7.1; N, 10.5.  $C_{32}H_{56}Cl_2Ge_2N_6Si_2$  (797.1) ber.: C, 48.2; H, 7.1; N, 10.5%.

**3d + 4d**: Aus 4.0 mmol **1** und 8.0 mmol **2d** in 14 ml abs. THF. Da weder aus THF noch aus  $CH_3CN$  ein Niederschlag ausfällt, wird überschüssiges Azid abdestilliert ( $75^\circ C/0.02$  Torr) und der Rückstand (0.95 g hellbraunes Öl, Gemisch aus **3d + 4d** im Verhältnis 2:1) analysiert.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.30 (s, 6H, SiMe, **3d**); 0.40, 0.45 (s, 6H, SiMe<sub>3</sub>, **4d**); 0.90 (s, 18H,  $^tBu$ , **3d**); 1.00 (s, 36H,  $^tBu$ , **4d**); 1.20 (t, 6H,  $^3J_{HH} = 8$  Hz,  $CH_3$ , **3d**); 1.30 (t, 6H,  $^3J_{HH} = 8$  Hz,  $CH_3$ , **4d**); 2.5 (qu, 4H,  $^3J_{HH} = 8$  Hz,  $CH_2$ , **3d**); 2.9 (qu, 4H,  $^3J_{HH} = 8$  Hz,  $CH_2$ , **4d**); 6.5–7.7 (m, Ar-H, **3d**, **4d**).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 4.75, 4.91 (SiCH<sub>3</sub>, **3d**, **4d**); 13.17, 14.06 ( $CH_2CH_3$ , **3d**); 15.26 ( $CH_2CCH_3$ , **3d**); 23.59, 24.28 ( $CH_2CH_3$ , **4d**); 25.46 ( $CH_2CH_3$ , **3d**); 33.51 ( $C(CH_3)_3$ , **3d**); 33.65 ( $C(CH_3)_3$ , **4d**); 51.17 ( $C(CH_3)_3$ , **3d**, **4d**); 122.33, 124.86, 125.96, 130.16, 120.76, 126.06, 128.42, 129.26 (CH-Ar); 134.11, 137.15, 141.21, 143.49 ( $C_q$ -Ar). MS (70 eV), **4d**: 784 (29%,  $M^+$ ); 393 (45%,  $M/2^+$ ); 378 (9%,  $M/2^+ - Me$ ); 259 (95%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ); 57 (100%,  $^tBu^+$ ). **3d**: 540 (2%,  $M^+$ ); 393 (34%,  $M^+ - o-EtC_6H_4N_3$ ); 259 (26%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ).

**4g**: 0.75 g (42% d. Th.), Smp:  $262-3^\circ C$  (aus  $CH_3CN$ ).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.60 (s, 6H, SiMe); 1.23 (s, 18H,  $^tBu$ ); 2.43 (s, 6H,  $C_6H_4-CH_3$ ); 7.13–7.97 (m, 8H, Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5.17 (SiCH<sub>3</sub>); 21.44 ( $C_6H_4-CH_3$ ); 34.03 ( $C(CH_3)_3$ ); 51.97 ( $C(CH_3)_3$ ); 127.33 (CH, C-2); 129.17 (CH, C-3); 139.85 ( $C_q$ , C-1); 142.88 ( $C_q$ , C-4).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -21.65. MS (70 eV): 869 (100%,  $M^+ - Me$ ); 427 (30%, [ $M - 2Me$ ] $^{2+}$ ). IR (KBr): 1323s,  $\nu_{as}$  ( $SO_2$ ); 1153vs,  $\nu_{sy}$  ( $SO_2$ ); 904, 862, 813, 803, 766vs. UV ( $CDCl_3$ ):  $\nu(lg\ \epsilon) = 233.5$  (4.19). Anal. Gef.: C, 45.9; H, 7.8; N, 9.3.  $C_{34}H_{62}Ge_2N_6O_4S_2Si_2$  (884.4) ber.: C, 46.2; H, 7.1; N, 9.5%.

**4i**: 0.64 g (65% d. Th.). Smp:  $241-3^\circ C$  (aus  $CH_3CN$ ).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.5 (s, 6H, SiMe); 1.2 (s, 18H,  $^tBu$ ); 2.5 (s, 6H,  $C_6H_4-CH_3$ ); 7.2–8.0 (m, 8H, Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5.46 (SiCH<sub>3</sub>,  $^1J(Si-C) = 22.89$  Hz); 21.40 ( $C_6H_4-CH_3$ ); 35.35 ( $C(CH_3)_3$ ,  $^3J(Sn-C) = 20.35$  Hz); 52.40 ( $C(CH_3)_3$ ,  $^2J(Sn-C) = 15.90$ ); 126.38, 129.49 (CH,

Ar); 140.64, 142.54 ( $C_q$ , Ar).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -21.65.  $^{119}Sn$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -231.18. Anal. Gef.: C, 41.7; H, 6.5; N, 8.6.  $C_{34}H_{62}N_6O_4S_2Si_2Sn_2$  (976.6) Ber.: C, 41.8; H, 6.4; N, 8.6%.

Bzgl. Analysendaten von **4e**, **4f**, **4h**, **4j** und **4k** s. [7].

**6a**: 0.57 g (69% d. Th.), Smp:  $194-9^\circ C$  aus 2.0 mmol **1** und 3.5 mmol **2h** bei  $20^\circ C$ . Bei  $70^\circ C$  0.39 g (41% d. Th.) aus 2.0 mmol **1** und 4.0 mmol **2h**.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.10, 0.47 (s, je 3H, SiMe); 0.33, 0.37 (s, je 9H, SiMe); 1.27 (s, 18H,  $^tBu$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 4.48, 6.34 (SiCH<sub>3</sub>); 5.06 ( $N(Si(CH_3)_3)_2$ ); 33.97 ( $C(CH_3)_3$ ); 51.41 ( $C(CH_3)_3$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -21.96, 5.68, 7.90. MS (70 eV): 461 (100%,  $M^+ - Me$ ); 346 (11%,  $M^+ - Me - Me_3SiN_3$ ); 259 (11%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ); 73 (33%,  $Me_3Si^+$ ,  $^tBuNH_2$ ); 57 (20%,  $^tBu^+$ ). IR (KBr): 2110 (s,  $\nu_{as}(N_3)$ ). UV ( $CHCl_3$ ):  $\nu(lg\ \epsilon) = 230.0$  (3.67). Anal. Gef.: C, 40.1; H, 9.7; N, 17.7.  $C_{16}H_{42}GeN_6Si_3$  (475.4) ber.: C, 40.4; H, 8.9; N, 17.7%.

**3e**: Da während des Zutropfens nur ca. 4% d. Th.  $N_2$  entweichen, wird 28 h unter Rückfluß erwärmt. Aus  $CH_3CN$  wird ein wachsartiger Feststoff erhalten, der mit kleineren Mengen des Azids verunreinigt ist (IR, MS), welches auch bei der langsam stattfindenden Zersetzung von **3e** entsteht. 0.31 g (19% d. Th.). Smp:  $100-5^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.47 (s, 6H, SiMe<sub>3</sub>); 1.13 (s, 18H,  $^tBu$ ); 1.37 (s, 54H,  $^tBuO$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 6.00 (SiCH<sub>3</sub>); 31.20 ( $C(CH_3)_3$ ); 31.63 ( $OC(CH_3)_3$ ); 50.84 ( $C(CH_3)_3$ ); 73.69 ( $C(CH_3)_3$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -21.93; -0.43. MS (70 eV): 824 (14%,  $M^+$ ); 809 (100%,  $M^+ - Me$ ); 464 (16%,  $M^+ - (^tBuO)_3SiN_3 - Me - C_4H_8$ ); 408 (23%,  $M^+ - (^tBuO)_3SiN_3 - Me - 2C_4H_8$ ); 259 (8%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ); 247 (37%,  $(^tBuO)_3Si^+$ ); 191 (21%,  $(^tBuO)_3Si - C_4H_8$ ); 135 (71%,  $(^tBuO)_3Si - 2C_4H_8$ ); 79 (39%,  $Si(OH)_3^+$ ); 57 (67%,  $^tBu^+$ ). IR (KBr): 2156 ( $\nu(N_3)$  des Edukts).

**4b + 4k + 4l**: Ein Gemisch aus 2.0 mmol **1** und 2.0 mmol **5** in THF wird zu einer auf  $-38^\circ C$  gekühlten Lösung von 4.0 mmol **2b** in THF getropft. Das ausfallende Produktgemisch wird isoliert: 0.54 g (34% d. Th.), Smp:  $> 340^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.46, 0.53 (s, 3H, SiMe); 1.20, 1.23 (s, 9H,  $^tBu$ ); 2.23 (s, 3H,  $CH_3$ ); 6.90 (m, 4H, Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5.59, 5.71, 6.38 (SiCH<sub>3</sub>); 20.49 ( $CH_3$ ); 34.08, 34.15, 35.73 ( $C(CH_3)_3$ ); 51.17, 51.24, 51.79 ( $C(CH_3)_3$ ); 116.9, 118.0, 118.5, 126.3, 126.5, 129.1, 129.4, 129.7, 145.7, 147.7 (CH,  $C_q$ ).  $^{119}Sn$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 135.1 (**4k**); 150.1 (**4l**). MS (70 eV): 848 (0.8%,  $M^+$  (**4k**)); 833 (0.8%,  $M^+$  (**4k**)-Me); 802 (47%,  $M^+$  (**4l**)); 787 (39%,  $M^+$  (**4l**)-Me); 756 (100%,  $M^+$  (**4b**)); 741 (82%,  $M^+$  (**4b**)-Me); 386 (6%, [ $M^+$  (**4l**)-2Me] $^{2+}$ ); 379 (9%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge=N-pTol$ ); 363 (29%, [ $M^+$  (**4b**)-2Me] $^{2+}$ ); 259 (12%,  $Me_2Si(^tBuN)_2Ge-Me$ ).

**7**: 0.12 mmol **4e** (Smp.:  $305-8^\circ C$  Zers.) werden unter Argon durch Erwärmen mit der Bunsenbrennerflamme vorsichtig geschmolzen. Bei 0.001 Torr kondensiert  $p-$

Methylbenzonnitril (Smp: 28°C;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2235 \text{ cm}^{-1}$ ) in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage. Der gelbe, feste Rückstand wird in THF aufgenommen, und nach Zugabe von  $\text{CH}_3\text{CN}$  scheiden sich bei  $-20^\circ\text{C}$  0.05 g (70% d. Th.) farblose Kristalle ab (Smp: 308–10°C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.43 (s, 3H, SiMe); 1.30 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.44 (SiCH<sub>3</sub>); 34.66, 35.05 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 50.72, 51.06 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). MS (70 eV): 866 (4%,  $\text{M}^+$ ); 51 (100%,  $\text{M}^+-\text{Me}$ ); 778 (72%,  $\text{M}^+-\text{Me}-^t\text{BuNH}_2$ ); 418 (13%,  $[\text{M}-2\text{Me}]^{2+}$ ); 382 (30%,  $[\text{M}-2\text{Me}-^t\text{BuNH}]^{2+}$ ); 259 (28%,  $\text{Me}_2\text{Si}(^t\text{BuN})_2\text{Ge}-\text{Me}$ ). IR (KBr): 2970s,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1218vs; 1064vs; 830vs,  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ ; 789s; 771s. Anal. Gef.: C, 40.3; H, 8.7; N, 9.9%.  $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{Ge}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{Si}_3$  (867.0) ber.: C, 41.6; H, 8.4; N, 9.7%. Bei einer Molmassenbestimmung in  $\text{CHCl}_3$  wird als Mittelwert aus drei Messungen  $M = 569$  erhalten (Molmasse des Dimeren: 578). Der Meßwert ist nicht konstant, sondern steigt auf ca. 1000–1100 (Molmasse des Tetrameren: 1154).

**8:** Durch Zutropfen von 2.0 mmol **1** zu 2.0 mmol **2b** und 5.0 mmol Trimethylchlorstannan in THF, 0.35 g (31% d. Th.); Smp: 139–42°C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.12, 0.25 (s, je 3H, SiMe); 0.42 (s, 9H,  $\text{SnMe}_3$ ); 1.17 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ); 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.9–7.0 (m, 4H, Ar-H). MS (70 eV): 577 (5%,  $\text{M}^+$ ); 562 (3%,  $\text{M}^+-\text{Me}$ ); 379 (100%,  $\text{M}^+-\text{Me}_3\text{SnCl}$ ); 259 (23%,  $\text{Me}_2\text{Si}(^t\text{BuN})_2\text{Ge}-\text{Me}^+$ ). Anal. Gef.: C, 42.0; H, 6.9; N, 7.1.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{ClGeN}_3\text{SiSn}$  (577.4) ber.: C, 41.6; H, 7.0; N, 7.3%.

**6b:** Durch Zutropfen von 4.0 mmol **1** zu einem Gemisch aus 4.0 mmol **2b** und 8.0 mmol **2h** in THF, 0.20 g (10% d. Th.), Smp: 80–3°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.25 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.37, 0.47 (s, je 3H, SiMe); 1.30 (s, 18H- $^t\text{Bu}$ ); 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.97–7.23 (m, 4H, Ar-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.05, 4.23, 6.07 (SiCH<sub>3</sub>); 20.95 ( $\text{CH}_3$ ); 34.02 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 51.21 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 129.12, 129.69 (CH); 134.61, 142.70 ( $\text{C}_q$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -21.91, 2.01. MS (70 eV): 494 (9%,  $\text{M}^+$ ); 479 (100%,  $\text{M}^+-\text{Me}$ ); 379 (13%,  $\text{M}^+-\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ); 259 (11%,  $\text{Me}_2\text{Si}(^t\text{BuN})_2\text{Ge}-\text{Me}$ ); 73 (42%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ); 57 (14%,  $^t\text{Bu}^+$ ). IR (KBr): 2105vs,  $\nu(\text{N}_3)$ . Anal. Gef.: C, 46.4; H, 8.3; N, 14.7.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{GeN}_6\text{Si}_2$  (493.3) ber.: C, 48.7; H, 8.2; N, 17.0%.

**4b** durch Thermolyse von **3b**: 0.20 g (0.39 mmol) **3b** (Smp: 196–8°C,  $\geq 220^\circ\text{C}$  Zers.) werden durch Erwärmen mit der Bunsenbrennerflamme unter Argon vorsichtig geschmolzen. Es bleibt ein hellbrauner Rückstand, bei dem es sich neben einem geringen polymeren Anteil ( $\leq 10\%$ ) ausschließlich um **4b** handelt.

**9:** 4.7 mmol  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  werden unter Schutzgas in 5 ml abs. N,N-Dimethylacetamid gelöst und innerhalb von 5 min mit einer Lösung von 4.7 mmol **2b** in 5 ml desselben Solvens versetzt. Nach 1 h bei Raumtem-

peratur wird zur Trockne eingengt und aus  $\text{CHCl}_3$  ein hellgelber Feststoff erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln können keine NMR-Spektren aufgenommen werden: 0.53 g (22% d. Th.), Smp: 230°C Zers. IR (KI):  $\nu\text{N}_3$  und  $\text{C}=\text{O}$  neg.; 2920br, vs,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1502vs,  $\text{C}-\text{C}_{\text{AROM}}$ ; 880, 806br, vs,  $\nu(\text{C}-\text{N}, \text{Ge}-\text{N})$ ; 320br,  $\text{Ge}-\text{Cl}$ .

**10:** Eine Lösung von 2.4 mmol  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  in 22 mmol N,N-Dimethylacetamid wird unter Schutzgas 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. In den bei  $20^\circ\text{C}/0.001$  Torr entfernten flüchtigen Bestandteilen kann gaschromatographisch Dioxan nachgewiesen werden. Der farblose, hochviskose Rückstand zersetzt sich in  $\text{CDCl}_3$  zu  $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$  und einem farblosen, unlöslichen Feststoff. Im IR-Spektrum ist die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung gegenüber der des freien Amids ( $\nu = 1648^{-1}$ ) verschoben. IR (CsBr): 1637vs,  $\text{C}=\text{O}$ ; 881br, 328 $\text{Ge}-\text{Cl}$ . MS (70 eV): 231 ( $< 1\%$ ,  $\text{M}^+$ ); 216 (1.5%,  $\text{M}^+-\text{Me}$ ); 181 (3.7%,  $\text{M}^+-\text{Me}-\text{Cl}$ ); 144 (21%,  $\text{GeCl}_2$ ); 109 (32%,  $\text{GeCl}$ ); 87 (61%,  $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$ ); 44 (100%,  $\text{Me}_2\text{N}^+$ ).

## Dank

Wir danken Herrn Dr. H. Hillgärtner für fruchtbare Diskussion der MS-Probleme und spezielle Messungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung.

## Literatur

- 1 B. Klein und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 Übersicht: W.P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 31.
- 3 R.C. Obloh, *Dissertation*, Univ. Dortmund, 1987.
- 4 A.M. Khmaruk, V.A. Oleinik und A.M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR*, 56 (1986) 1913; A.M. Khmaruk, V.A. Oleinik, L.F. Kasukhin, M.P. Ponomarchuk und A.M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR*, 57 (1987) 980.
- 5 H. Preut, R.C. Obloh und W.P. Neumann, *Acta Crystallogr.*, C43 (1987) 589.
- 6 H. Preut, R.C. Obloh und W.P. Neumann, *Acta Crystallogr.*, C44 (1988) 574.
- 7 W.P. Neumann und R.C. Obloh, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 145.
- 8 Übersicht: J. Barrau, J. Escudie und J. Satgé, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 283. Dort zahlreiche weitere Zitate.
- 9 J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer und A. Meller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 245.
- 10 A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1123; *Z. Naturforsch.*, B47 (1992) 162.
- 11 M. Veith, S. Becker und V. Huch, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 186; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 216.
- 12 H. Grützmacher und H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 976; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1017.
- 13 C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbard und J.S. McKechnie, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 343.

- 14 C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbar, J.S. McKechnie, M.B. Hursthouse und R.L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2981.
- 15 N. Wiberg, P. Karampatses und C.-K. Kim, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1213; N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim und K. Schurz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1357. Dort weitere Zitate.
- 16 Übersicht: M. Veith, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1.
- 17 H. Preut, B. Klein und W.P. Neumann, *Acta Crystallogr.*, C48 (1992) 1675.
- 18 Die vollständigen Namen für z.B. **3a** und **4a** lauten: **3a**: 1,3-Di-<sup>1</sup>Butyl-2,2-dimethyl-5,8-diphenyl-1,3,5,6,7,8-hexaaza-4-germa-2-silaspiro[3.4]okt-6-en; **4a**: 1,3,7,9-Tetra-<sup>1</sup>Butyl-2,2,8,8-tetramethyl-5,10-diphenyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4,6-digerma-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]dekan. (Die Verbindungen **3** werden wegen des Ge-N-N=N-Ringes häufig auch als Tetrazoline bezeichnet.)
- 19 M. Hesse, H. Meier und B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1984.
- 20 M. Veith und M. Grosser, *Z. Naturforsch.*, B37 (1982) 1375.
- 21 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 263.
- 22 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke, Stuttgart, 1978.
- 23 C. Grundmann, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl) X/3, Thieme, Stuttgart 1975.
- 24 C. Naegeli, A. Tyabji und L. Conrad, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 1127.
- 25 N. Wiberg und B. Neruda, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.