

Neue oder verbesserte Synthesen für Germa- und Germa-sila-alkane und ihre chlorierten Vorstufen

New or Improved Syntheses for Germa- and Germa-sila-alkanes and their Chlorinated Precursors

Hubert Schmidbaur* und Johann Rott

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **45b**, 961–966 (1990); eingegangen am 1. März 1990

Synthesis of Chlorogermanes, Hydrogermylation, Germa-alkanes, Germa-sila-alkanes, Organogermanium Compounds

Reaction of germanium powder and $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ at 350°C yields the 1-germa-3-sila-propane $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{GeCl}_3$, and $(\text{Cl}_3\text{SiCH}_2)_2\text{GeCl}_2$, in a "Direct Synthesis". $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ is obtained from HGeCl_3 and C_2H_2 as a "Hydrogermylation" product. Addition of $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ to HGeCl_3 yields the 1-germa-4-silabutane $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$, and $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{C}(\text{GeCl}_3)=\text{CH}_2$ is obtained similarly from $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ and $\text{HGeCl}_3\cdot\text{NEt}_3$. These chlorogermanes or -germanes/silanes are converted into the corresponding germanes (silanes) by treatment with LiAlH_4 in tetralin as a solvent in the presence of triethyl(benzyl)ammonium chloride. The products are isolated in high yields and identified by standard analytical techniques, including ^{73}Ge NMR spectroscopy. Owing to their high volatility they are potential feed-stock gases for CVD experiments to generate a-GeC:H or a-Ge,Si,C:H materials.

Solarzellen auf der Basis von amorphem Silicium sind eine kostengünstige Alternative im Vergleich zu Halbleiterschichten aus (poly)kristallinem Silicium. Die Kostenreduktion resultiert hauptsächlich aus dem reduzierten Materialverbrauch an hochreinem Silicium. Die photoelektrischen Eigenschaften können sowohl durch gezielten Einbau von Heteroatomen wie Kohlenstoff oder Germanium als auch durch Dotierung mit Vorteil in weiten Grenzen variiert werden. Die klassischen Grundstoffe für die plasmachemische Abscheidung (PECVD) von amorphen Siliciumschichten sind Mono- und Disilan, German, Methan, Diboran und Phosphan [1–3]. Neuerdings werden für die Erzeugung von a-SiC:H- bzw. a-SiGe:H-Schichten auch niedermolekulare Verbindungen eingesetzt, die sowohl Silicium als auch Kohlenstoff bzw. Germanium enthalten [4–8]. Erfolge konnten hier mit Methylsilan, Disilylmethan $\text{CH}_2(\text{SiH}_3)_2$ [7] und Trisilylmethan $\text{CH}(\text{SiH}_3)_3$ erzielt werden [7, 8].

Entsprechende Verbindungen des Germaniums sind dagegen bisher kaum untersucht, obwohl insbesondere für die effiziente Nutzung der nieder-

energetischen Region des Sonnenspektrums auch Materialien wie a-GeC:H bzw. a-GeSiC:H einsetzbar sein sollten. Wir haben deshalb eine Reihe germylierter/silylierter Methane und Ethane synthetisiert. Diese Verbindungen werden bevorzugt über die Hydrierung entsprechender Organohalogenogermane/silane dargestellt. Unsere Untersuchungen basieren zunächst auf bekannten Alkylgermanium/siliciumhalogeniden, die einfach und mit relativ hohen Ausbeuten darstellbar sind. In diesem Zusammenhang haben wir Trichlorgermyltrichlorsilylmethan und Bis(trichlorsilylmethyl)dichlorgerman [9] mittels der „Direkten Synthese“ dargestellt und in die wasserstoffsubstituierten Verbindungen übergeführt, die bisher nur auf einem schwierigen Weg und in schlechten Ausbeuten (aus KGeH_3 und $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$) erhalten worden sind [10, 11].

Germylierte Ethane wie 1,4-Digermabutan und 1-Germa-4-silabutane werden aus der Addition von Trichlorgerman an Acetylen bzw. Vinyltrichlorsilan und anschließender Reduktion erhalten. In diesem Zusammenhang wurde auch 1,2-Digermylpropen-2 durch Reduktion eines bekannten Reaktionsproduktes von Propargylchlorid mit $\text{Cl}_3\text{GeH}\cdot\text{NEt}_3$ dargestellt [12]. Über die in unseren eigenen Laboratorien bereits erarbeiteten Ergebnisse ist kürzlich in einer anderen Publikation berichtet worden [13].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

können Alkylgermane aus den entsprechenden Alkylgermaniumhalogeniden insgesamt in Ausbeuten über 70% dargestellt werden (vgl. Tab. I und II).

Tab. I. Darstellung von Organosilanen und -germanen mit LiAlH_4 /Tetralin (0,1 M Lsg. des Substrats; 5 M % Katalysator; Halogenäquivalente/ $\text{LiAlH}_4 = 1/2$).

Substrat	Produkt	Reakt.zeit	Ausbeute [%]	Sdp. [°C]
1	6	8 h	30	30
2	7	10 h	71	78
3	8	14 d	70	84
4	9	8 h	79	42

Die Verbindungen **6–9** sind farblose, an Luft nicht selbstentzündliche, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die unter Normaldruck zwischen 30 und 84 °C sieden (vgl. Tab. I). Die eindeutige Charakterisierung der Verbindungen **6–10** gelang anhand von Infrarot-, NMR- und Massenspektren. Darüber hinaus konnten von den Verbindungen **6, 7, 8** und **9** ^{73}Ge -NMR-Spektren von erstaunlich hoher Qualität aufgenommen werden.

Die bisher bekannten ^{73}Ge -Verschiebungen variieren über einen Bereich von mehr als 1000 ppm [23–25]. Innerhalb dieser Grenzen erstrecken sich die chemischen Verschiebungen der Alkylgermane über mehr als 200 ppm. Die Ge-Resonanzen der Monoalkylgermane RGeH_3 (**6, 8, 9**) werden zwischen –180 und –210 ppm gefunden (Tab. II). Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine weitere Alkylgruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung um ca. 80 ppm, so daß der typische Bereich für Dialkylgermane R_2GeH_2 zwischen –135 und –85 ppm liegt. In den protonengekoppelten ^{73}Ge -NMR-Spektren konnten bisher nur die ^{73}Ge - ^1H -Einbindungskopplungen ermittelt werden. Sie be-

Tab. II. ^{73}Ge -NMR-Daten [δ und $^1J(\text{GeH})$] von Alkylgermanen.

Verbindung	δ ^{73}Ge [ppm]	$^1J(\text{GeH})$ [Hz]
$(\text{H}_3\text{SiCH}_2)_2\text{GeH}_2$ (7)	–95,66	96,1
$(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{CH}_2$ [13]	–180,80	96,1
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{GeH}_3$ (9)	–182,0	92,9
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{GeH}_3$ (8)	–184,3	93,2
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{GeH}_3$ (6)	–188,95	99,0

tragen zwischen 88 (Et_3GeH) [24] und 99 Hz (**6**). Kleinere Kopplungen werden wegen der relativ großen Linienbreite der ^{73}Ge -Signale oft nicht mehr aufgelöst. Eine Korrelation zwischen den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten der in Tab. II aufgelisteten ^{73}Ge -Daten ist zunächst nicht offensichtlich.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft-sauerstoff und -feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: IR-Spektrometer Perkin Elmer 283 B, FT-IR-Spektrometer Nicolet 5 DX; ^1H -NMR: Jeol C 60 HL, GX 270 und GX 400; ^{13}C -NMR: Jeol GX 400; ^{29}Si -NMR: Jeol GX 400; ^{73}Ge -NMR: Jeol GX 400 [Standards: TMS bzw. $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$].

Trichlorgermyl(trichlorsilyl)methan (1) und Bis(trichlorsilylmethyl)dichlorgerman (2) [9]

Die Umsetzung wird in einem senkrecht angeordneten Quarzrohr (2,5 × 60 cm), das in einem Röhrenofen steckt, durchgeführt. Darin werden 10,00 g feingepulvertes Germanium (138 mmol) und 2,50 g Kupferpulver (39,3 g) gleichmäßig auf Glaswolle verteilt.

Nach dem Aufheizen auf 300 °C wird mit dem Zutropfen von 50,0 g Chlormethyltrichlorsilan (270 mmol) begonnen und die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 370 °C erhöht. Die Reaktion wird nach vollständig erfolgtem Zutropfen von Chlormethyltrichlorsilan nach ca. 90 min beendet. Das Produkt wird in einer Kühlfalle (–50 °C) gesammelt und nach dem Aufwärmen des Falleninhalts im Vakuum fraktioniert. Neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung wird auch Methyltrichlorsilan gefunden. Mit einer Ausbeute von 4,95 g (11%) siedet **1** bei einem Vakuum von 52 mbar bei 119–120 °C (Lit. [9]: 54 °C/3 Torr), und **2** bei 0,07 mbar bei 86–92 °C (Lit. [9]: 110 °C/3 Torr). Die Ausbeute an **2** beträgt 9,4 g (15,5%).

$\text{CH}_2\text{Cl}_6\text{GeSi}$ (**1**) (327,42)

Ber. C 3,67 H 0,61,
Gef. C 4,05 H 0,68.

^1H -NMR (pur, TMS ex.): $\delta = 2,27$ ppm, s (Lit. [9]: 1,93 ppm). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26,77$ ppm, t, $^1J(\text{CH}) = 127,0$ Hz. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0,76$ ppm. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2959, 2903 (νCH_2), 1342 (δCH_2),

1082 (ν SiO), 797, 770, 746 (ν SiC), 680, 628 (ν GeC), 576, 463 (ν SiCl), 434, 404 (ν GeCl). – MS (EI, 70 eV): 328 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{GeSi}$, 0,5%), 293 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_5\text{GeSi}$, 42,7%), 179 (Cl_3Ge , 14,7%), 133 (Cl_3Ge , 14,7%), 112 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Si}$, 100%), 109 (ClGe , 28,1%), 63 (ClSi , 31,3%).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_8\text{GeSi}$ (**2**) (440,44)

Ber. C 5,45 H 0,92 Cl 64,40,

Gef. C 5,45 H 0,92 Cl 63,78.

$^1\text{H-NMR}$ (pur, TMS ex.): $\delta = 2,1$ ppm, s (Lit. [9]: $\delta = 1,73$ ppm). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,81$ ppm, t, $^1J(\text{CH}) = 125,0$ Hz. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2,91$ ppm. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2952, 2903 (νCH_2), 1368, 1338 (δCH_2), 1082 (ν SiO), 767 (ν SiC), 685, 639 (ν GeC), 609, 569, 459 (ν SiCl), 420, 404 (ν GeCl). – MS (EI, 70 eV): 404 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_7\text{GeSi}_2$, 10,4%), 291 ($\text{CH}_2\text{Cl}_3\text{GeSi}$, 100%), 179 (Cl_3Ge , 12,5%), 112 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Si}$, 14,0%), 109 (ClGe , 70,5%), 63 (ClSi , 30,1%).

1.2-Bis(trichlorgermyl)ethan (**3**)

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird durch 12,4 g Trichlorgerman (69 mmol) 30 min lang ein mäßiger Acetylenstrom geleitet. Dabei erhitzt sich die Reaktionsmischung bis zum Sieden des Trichlorgermans. Nach dem Abkühlen auf R.T. ist die Reaktion beendet. Vakuumdestillation ergibt 7,08 g **3** (53%) mit einem Siedepunkt von 85 °C/0,07 mbar (Lit. [18]: 130–131 °C/12 Torr); Schmp.: 48 °C (Lit. [18]: 56 °C).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{Ge}_2$ (385,95)

Ber. C 6,19 H 1,04 Cl 54,83,

Gef. C 6,44 H 1,06 Cl 53,48.

3: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2,40$ ppm, s, (CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24,56$ ppm, tt, $^1J(\text{CH}) = 139,7$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 6,4$ Hz. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2976, 2926 (νCH_2), 1404, 1152, 1077 (δCH_2), 873 (γCH_2), 672, 614 (νGeC), 426 (νGeCl). – MS (EI, 70 eV): 351 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_5\text{Ge}_2$), 207 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3\text{Ge}$), 179 (Cl_3Ge), 144 (Cl_2Ge), 109 (ClGe), 74 (Ge), 62 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$).

1-Trichlorgermyl-2-trichlorsilyl-ethan (**4**)

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu 9,8 g Vinyltrichlorsilan (61 mmol) unter Rühren 10,9 g Trichlorgerman (61 mmol) so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 80 °C nicht überschreitet. Nach erfolgter Zugabe von Trichlorgerman wird die Reaktionsmischung destil-

liert. Sdp.: 10 mbar bei 107 °C (Lit. [18]: 120 °C/5 Torr); Schmp.: 35 °C (Lit. [18]: 35 °C); Ausbeute: 11,2 g (54,3%).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{GeSi}$ (341,45)

Ber. C 7,04 H 1,18 Cl 62,30,

Gef. C 7,08 H 1,20 Cl 62,43.

4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AA'BB', $\delta = 1,74$ ppm, m, (CH_2Si); $\delta = 2,16$ ppm, m, (CH_2Ge). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17,27$ ppm, tt, (CH_2Si); $\delta = 24,40$ ppm, tt, (CH_2Ge), $^1J(\text{CSiH}) = 126,7$ Hz, $^1J(\text{CGeH}) = 136,4$ Hz, $^2J(\text{CSiCH}) = 3,6$ Hz, $^2J(\text{CGeCH}) = 5,2$ Hz. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 9,98$ ppm, tt, $^2J(\text{SiCH}) = 9,8$ Hz, $^3J(\text{SiCCH}) = 4,9$ Hz. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2924 (νCH_2), 1403, 1259, 1156 (δCH_2), 900 (γCH_2), 755 (νSiC), 667, 590 (νGeC), 568 (νSiCl), 420 (νGeCl). – MS (EI, 70 eV): 342 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{GeSi}$), 307 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_5\text{GeSi}$), 161 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3\text{Si}$), 144 (Cl_2Ge), 133 (Cl_3Si), 109 (ClGe).

1-Trichlorgermyllallen und 1.2-Bis(trichlorgermyl)propen-2 (**5**) [20]

Die nach Lit. [13] aus 10 ml GeCl_4 (87 mmol), 12,2 ml Et_3N (87 mmol) und 8,8 ml HSiCl_3 (87 mmol) dargestellte Verbindung $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{NET}_3$ wird in 25 ml Acetonitril emulgiert. Zu dieser Emulsion werden 1,2 g Kupfer(I)chlorid gegeben und die Mischung 2 h bei R.T. gerührt. Anschließend werden 9,8 ml 3-Chlorpropin-1 unter Eiskühlung zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird 2 h auf 50 °C erwärmt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 60 ml Diethylether versetzt und das dabei ausgefällte Ammoniumsalz abgefrittet. Die Destillation der Reaktionsprodukte ergibt bei einem Siedepunkt von 43 °C/10 mbar (Lit. [20]: 40–41 °C/8 Torr) 3,8 g an 1-Trichlorgermyllallen (20%). **5** siedet unter einem Vakuum von 0,07 mbar bei 76 °C (Lit. [20]: 93 °C/3,5 Torr) mit einer Ausbeute von 5,25 g (30%).

$\text{Cl}_3\text{GeCHCCH}_2$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB₂, $\delta = 5,6$ ppm, m, CH_{Ge} (Lit. [19]: 5,58 ppm); $\delta = 5,17$ ppm, m, CH_2 (Lit. [20]: 5,15 ppm).

5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABX₂, $\delta = 3,20$ ppm, m, CH_2 (Lit. [20]: 3,18 ppm); $\delta = 6,22$ ppm, m, CH (Lit. [20]: 6,32 ppm). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 35,29$ ppm, s, CH_2 ; $\delta = 135,42$ ppm, s, CH_2 ; $\delta = 137,95$ ppm, s, C.

1-Germa-3-silapropan (**6**)

In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Gaskühler und Tropftrichter werden zu einer Suspension von

10,0 g LiAlH_4 (260 mmol) und 1,0 g Benzyltriethylammoniumchlorid (4,4 mmol) in 200 ml Tetralin 4,0 g **1** (12,2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei einer Kühlertemperatur von -25°C 8 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden die flüchtigen Reaktionsprodukte bei einem Vakuum von 0,07 mbar 5 h über den Gaskühler (-25°C) in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Ausbeute: 430 mg (29,3%); Sdp.: $29,5^\circ\text{C}$ [10].

6: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0,43$ ppm, sept, CH_2 ; $\delta = 3,56$ ppm, t, GeH_3 , $^3J(\text{HCGeH}) = 3,9$ Hz; $\delta = 3,71$ ppm, t, SiH_3 , $^3J(\text{HCSiH}) = 4,4$ Hz, $^1J(\text{SiH}) = 196,8$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -20,65$ ppm, „t“, CH_2 , $^1J(\text{CH}) = 124,2$ Hz, $^2J(\text{CGeH}) = 4,9$ Hz, $^2J(\text{CSiH}) = 6,1$ Hz. – $^{73}\text{Ge-NMR}$ (Tetralin, 0°C): $\delta = -188,95$ ppm, qu, GeH_3 , $^1J(\text{GeH}) = 99,0$ Hz. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2940 (νCH), 2153 (νSiH), 2074 (νGeH), 1047 (δCH_2), 946 (δSiH_3), 853 (δGeH_3). – MS (EI, 70 eV): 123–110 (CH_xGeSi), 107–98 (H_xGeSi), 93–83 (CH_xGe), 78–70 (H_xGe), 45 (CH_3Si), 28 (Si).

1.5-Disila-3-germapentan (7)

In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Gaskühler und Tropftrichter werden zu einer Suspension von 13,7 g LiAlH_4 (360 mmol) und 0,46 g Benzyltriethylammoniumchlorid (2 mmol) in 200 ml Tetralin 7,41 g **2** (16,8 mmol) in 20 ml des gleichen Solvens zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei einer Kühlertemperatur von -25°C 10 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 50°C werden die flüchtigen Reaktionsprodukte bei einem Vakuum von 0,07 mbar 3 h über den Gaskühler in eine auf -196°C gekühlte Falle überkondensiert. Anschließend wird die Flüssigkeit bei Normaldruck destilliert. Ausbeute: 2,11 g (70,5%); Sdp.: 78°C .

7: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0,25$ ppm, sext, CH_2 ; $\delta = 3,71$ ppm, t, SiH_3 , $^3J(\text{HCSiH}) = 4,6$ Hz, $^1J(\text{SiH}) = 196,5$ Hz; $\delta = 3,91$ ppm, quin, GeH_2 , $^3J(\text{HCGeH}) = 3,7$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -15,76$ ppm, t, CH_2 , $^1J(\text{CH}) = 123,3$ Hz. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (pur): $\delta = -59,45$ ppm, „qu“, SiH_3 , $^1J(\text{SiH}) = 196,7$ Hz, $^2J(\text{SiCH}) = 8,3$ Hz, $^3J(\text{SiCGeH}) = 4,2$ Hz. – $^{73}\text{Ge-NMR}$ (pur, 0°C): $\delta = -95,66$ ppm, t, GeH_2 , $^1J(\text{GeH}) = 96,1$ Hz. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2973, 2938, 2873, 2802 (νCH), 2154 (νSiH), 2048 (νGeH), 1047 (δCH), 929 (δSiH_3), 876, 800 (δGeH), 752, 712 (νSiC), 658 (νGeC). – MS (EI, 70 eV): 166–155 ($\text{C}_2\text{H}_x\text{GeSi}_2$), 136–125 ($\text{C}_2\text{H}_x\text{GeSi}$), 123–110 (CH_xGeSi), 107–98 (H_xGeSi), 87 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}_2$), 59 (HSi_2), 43 (CH_3Si), 28 (Si).

1.4-Digermabutan (8)

In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird zu einer Suspension von 8,31 g LiAlH_4 (219 mmol) und 0,42 g Benzyltriethylammoniumchlorid (1,8 mmol) in 180 ml Tetralin 7,08 g **3** (18,2 mmol) in 20 ml Tetralin über einen Tropftrichter zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 14 d bei R.T. gerührt. Das Reaktionsprodukt wird bei einem Vakuum von 0,07 mbar über einen auf -20°C gekühlten Gaskühler in eine Kühlfalle (-196°C) überkondensiert. Destillation unter Normaldruck ergibt 2,3 g **8** (70,3%); Sdp.: 84°C .

($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Ge}_2$) (179,28)

Ber. C 13,40 H 5,62,

Gef. C 14,23 H 5,65.

8: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\text{A}_2\text{A}'_2\text{X}_3\text{X}'_3$, $\delta = 0,84$ ppm, CH_2 ; $\delta = 3,55$ ppm, GeH_3 , $J(\text{beob.}) = 1,95$ Hz, 1,47 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6,42$ ppm, „t“, $^1J(\text{CH}) = 130,5$ Hz, $^2J(\text{CGeH}) = 4,6$ Hz, $^3J(\text{CCGeH}) = 2,8$ Hz. – $^{73}\text{Ge-NMR}$ (pur): $\delta = -184,3$ ppm, qu, GeH_3 , $^1J(\text{GeH}) = 93,2$ Hz. – IR (KBr [cm^{-1}]): 2937, 2910 (νCH_2), 2063 (νGeH_3), 1017 (δCH_2), 877, 840, 816 (δGeH_3), 779 (νCH_2), 692 (δGeH_3), 623, 589, 562, 553 (νGeC). – MS (EI, 70 eV): 184–169 ($\text{C}_2\text{Ge}_2\text{H}_x$), 155–140 (Ge_2H_x), 107–96 (C_2GeH_x), 79–70 (GeH_x).

1-Germa-4-silabutan (9)

In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler und Tropftrichter werden zu einer Suspension von 13,4 g LiAlH_4 (51 mmol) und 1,3 g Benzyltriethylammoniumchlorid (5,7 mmol) in 300 ml Tetralin 10,0 g **4** (29,3 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei einer Kühlertemperatur von -25°C 8 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden die flüchtigen Reaktionsprodukte bei einem Vakuum von 0,07 mbar über einen Gaskühler (-25°C) in eine Kühlfalle (-196°C) kondensiert. Die Destillation des Kondensats bei Normaldruck ergibt 3,1 g **9** (78,5%) bei einem Siedepunkt von 42°C .

9: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_3\text{Y}_3$, $\delta = 0,58$ ppm, „tqu“, CH_2Si ; $\delta = 0,78$ ppm, „tqu“, CH_2Ge ; $\delta = 3,55$ ppm, t, SiH_3 ; $\delta = 3,56$ ppm, t, GeH_3 , $^1J(\text{SiH}) = 193,4$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 8,2$ Hz, $^3J(\text{HCSiH}) = 3,7$ Hz, $^3J(\text{HCGeH}) = 3,3$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (pur, 10°C): $\delta = 4,90$ ppm, s, CGe ; $\delta = 4,93$ ppm, s, CSi , $^1J(\text{CSi}) = 52,8$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (pur, 10°C): $^1J(\text{CH}) = 125,8$ Hz. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (pur, 10°C): $\delta = -55,95$ ppm, „qu“, $^1J(\text{SiH}) = 193,9$ Hz, $^2J(\text{SiCH}) = 7,4$ Hz, $^3J(\text{SiCCH}) = 4,4$ Hz. – $^{73}\text{Ge-NMR}$ (pur, 10°C): $\delta =$

– 182,0 ppm, qu, GeH₃, ¹J(GeH) = 92,9 Hz. – IR (KBr [cm⁻¹]): 2936, 2907 (νCH₃), 2154 (νSiH₃), 2066 (νGeH₃), 926 (δSiH₃), 877, 818 (δGeH₃), 705 (νSiC), 603, 549 (νGeC). – MS (EI, 70 eV): 137–127 (C₂GeSiH_x), 107–97 (C₂GeH_x), 77–70 (GeH_x), 61–56 (C₂SiH_x), 31 (SiH₃).

1.2-Digermylpropen-2 (10)

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 3,6 g **5** (9,0 mmol) in 20 ml Diethylether unter Eiskühlung zu einer Suspension von 1 g LiAlH₄ (26,4 mmol) in 50 ml Ether langsam zugetropft. Anschließend wird der Ansatz auf R.T. erwärmt und 16 h gerührt. Es wird vorsichtig mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Die etherische Phase wird abgehoben und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und der Ether unter Normaldruck abdestilliert. Das Produkt befindet sich im Destillationsrückstand. Die dargestellte Verbindung

polymerisiert bei Temperaturen über 40 °C in Abwesenheit eines Lösungsmittels sehr schnell zu einem farblosen Feststoff, weshalb sie nur durch fraktionierende Kondensation gereinigt werden kann; Ausbeute: 0,77 g (44,5%).

10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,17 ppm, qu, CH₂; δ = 3,67 ppm, t, GeH₃; δ = 3,96 ppm, s, GeH₃; δ = 5,28 ppm, s, CH; δ = 5,59 ppm, s, CH, ³J(HGeCH) = 3,6 Hz. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 20,34 ppm, CH₂; δ = 125,46 ppm, CH₂; δ = 142,55 ppm, „C“. – IR (KBr [cm⁻¹]): 3050, 2952, 2931, 2896 (νCH₂), 2070 (νGeH₃), 1600 (νC=C), 1419, 1214, 1151, 1092, 1025 (δCH₂), 909, 878, 831, 814 (δGeH₃), 741 (νCH₂), 652, 596, 573 (νGeC). – MS (EI, 70 eV): 196–181 (C₃H_xGe₂), 155–140 (Ge₂H_x), 119–110 (C₃H_xGe), 103–95 (C₂H_xGe), 91–84 (CH_xGe), 79–70 (GeH).

Diese Arbeiten wurden gefördert von der Europäischen Gemeinschaft (Projekt EN 3S-0059-D) und vom Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Herrn Dr. Th. Wimmer für die Aufnahme von NMR-Spektren.

- [1] W. E. Spear und P. G. Le Comber, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon*, Top. Appl. Phys., **Vol. 55**, 72ff. (1984).
- [2] M. P. Schmidt, I. Solomon, H. Tran-Quoc und J. Bullot, *J. Non-Cryst. Solids* **77–78**, 849 (1985).
- [3] M. Kastner, G. A. Thomas und S. R. Ovshinsky, *Disordered Semiconductors*, Plenum Press, New York (1987).
- [4] H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1527 (1986).
- [5] H. Schmidbaur und C. Dörzbach, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1088 (1987); H. Schmidbaur und R. Hager, *ibid.* **43b**, 571 (1988).
- [6] A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura und K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **60**, 4025 (1986).
- [7] W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur und G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.* **54** (17), 1666 (1989).
- [8] B. Fiesemann, M. Milligan, A. Wilczynski, J. Pickens und C. R. Dickson, *Abstracts 19. IEEE PV Specialists' Conf.* (1987).
- [9] V. F. Mironov, T. K. Gar, A. A. Buyakov, V. M. Slobodina und T. P. Guntsadze, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 2010 (1972); *J. Gen. Chem. USSR* **42**, 2005 (1972) (Engl.).
- [10] C. H. van Dyke, E. W. Kifer und G. A. Gibbon, *Inorg. Chem.* **11**, 408 (1972).
- [11] G. A. Gibbon, E. W. Kifer und C. H. van Dyke, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 617 (1970).
- [12] N. S. Nametkin, V. K. Korolev und O. V. Kuz'min, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **205**, 1111 (1972); *Proc. Acad. Sci. USSR* **205**, 660 (1972) (Engl.).
- [13] H. Schmidbaur und J. Rott, *Z. Naturforsch.* **44b**, 285 (1989); H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber und G. Müller, *ibid.* **43b**, 727 (1988).
- [14] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1729 (1947).
- [15] O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und V. I. Scheichenko, *Angew. Chem.* **76**, 498 (1964); *Int. Ed. Engl.* **3**, 508 (1964).
- [16] V. F. Mironov und T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 103 (1975).
- [17] V. F. Mironov und T. K. Gar, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 1515; **1965**, 855; **1965**, 291; *Bull. Acad. Sci. USSR* **1964**, 1420; **1965**, 827; **1965**, 273 (Engl.).
- [18] N. G. Dzhurinskaya, V. F. Mironov und A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **128**, 302 (1959); **138**, 1107 (1961); *Proc. Acad. Sci. USSR* **128**, 739 (1959); **138**, 574 (1961) (Engl.).
- [19] G. Bähr, H.-O. Kalinowski und S. Pawlenko, *Organogermanium-Verbindungen*, in H. Kropf (Herausg.): „Houben–Weyl“ *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/6, 4. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart (1978).
- [20] T. K. Gar, V. M. Nosova, A. V. Kisin und V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **48**, 838 (1978); *J. Gen. Chem. USSR* **48**, 764 (1978) (Engl.).
- [21] V. N. Gevorgyan, L. M. Ignatovich und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **284**, C31 (1985).
- [22] V. Gevorgyan und E. Lukevics, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1234.
- [23] K. M. Mackay, P. J. Watkinson und A. L. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 133.
- [24] A. L. Wilkins, P. J. Watkinson und K. M. Mackay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2365.
- [25] E. Liepins, J. Zicmane und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **341**, 315 (1988).