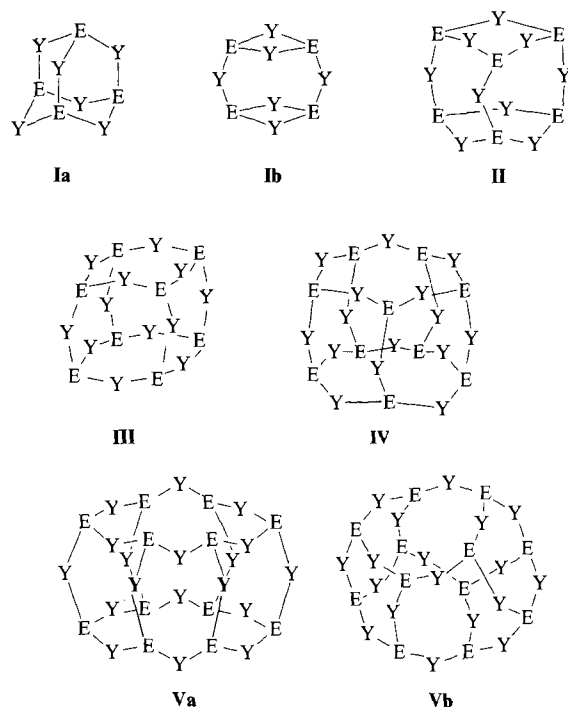


- [5] P. R. Challen, Sang-Man Koo, C. G. Kim, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8606.
- [6] A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 453.
- [7] a) L. Blum, I. D. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8316; b) D. Sellmann, *Z. Naturforsch. B.* **1971**, *26*, 1070; c) D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner, A. Frank, *ibid.* **1978**, *33*, 1341; d) D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 303.
- [8] Komplex 1: IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3290(\text{w}), 3210(\text{w}), 1120(\text{s}), 925(\text{vs}), 532(\text{s}), 485(\text{w, sh}), 470(\text{w}), 344(\text{s})$ ; UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 530 (2430), 452 (4000), 317 (14900), 248 (25000)$ . Cyclovoltammogramm (in MeCN vs. SCE mit Pt-Elektrode): zwei irreversible Reduktionswellen bei  $-0.69$  und  $-0.92$  V und irreversible Oxidationswelle bei  $+0.78$  V. Komplex 2: IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3280(\text{w}), 3210(\text{w}), 1126(\text{s}), 930(\text{vs}), 518(\text{s}), 466(\text{w}), 455(\text{w, sh}), 325(\text{s}), 315(\text{s}), 300(\text{w, sh})$ ; UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 350 (11000), 236 (29500)$ . Cyclovoltammogramm (in MeCN vs. SCE mit Pt-Elektrode): eine irreversible Reduktionswelle bei  $-1.21$  V und eine reversible Oxidationswelle bei  $+0.82$  V.
- [9] Kristalldaten: Komplex 1:  $P2_1/c$ ,  $a = 14.912(8)$ ,  $b = 17.066(7)$ ,  $c = 17.81(1)$  Å,  $\beta = 113.87(4)^\circ$ ,  $V = 4144(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur (empirisch). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese mit dem TEXSAN-Programmpaket.  $R = 0.060$  für 4358 Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ]. Komplex 2:  $P2_1/c$ ,  $a = 14.86(1)$ ,  $b = 17.14(2)$ ,  $c = 17.81(3)$  Å,  $\beta = 114.04(8)^\circ$ ,  $V = 4145(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur (empirisch). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese mit dem TEXSAN-Programmpaket.  $R = 0.049$  für 3962 Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) Wu Xintao, Lu Shaofang, Zu Lianying, Wu Quangjin, Lu Jiaxi, *Inorg. Chem. Acta* **1987**, *133*, 43; b) A. I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2169.

## Ein Germaniumsesequisulfid der Zusammensetzung $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ ohne Adamantanstruktur\*\*

Von Wataru Ando\*, Tetsuji Kadowaki, Yoshio Kabe und Motohiko Ishii

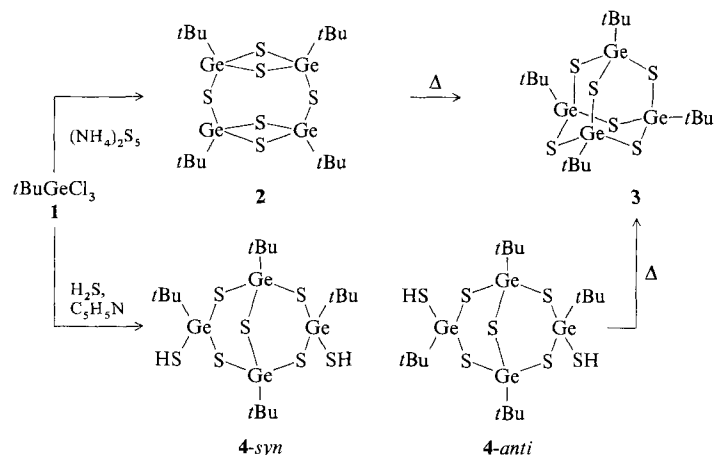
Organosubstituierte Sesquichalcogenide mit Elementen der vierten Hauptgruppe  $(\text{RE})_2\text{Y}_3\text{X}_3$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{Y} = \text{O, S, Se}$ ) sind seit langem sowohl von wissenschaftlichem als auch von anwendungstechnischem Interesse<sup>[1-3]</sup>. Ihren polyedrischen, käfigartigen Gerüsten liegt im Falle von  $n = 2$  die Adamantan(oder Tetrahedran)struktur **Ia**<sup>[2]</sup>, für  $n = 3$  die Prismanstruktur **II**<sup>[3a, c]</sup> und für  $n = 4$  die Cubanstruktur **III**<sup>[3a]</sup> zugrunde; für  $n = 5$  ergibt sich der pentagonal-prismatische Typ **IV**<sup>[3a]</sup> und für  $n = 6$  der hexagonal-prismatische Typ **Va**. Die bislang bekannten Sesquisulfide und -selenide ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) beschränken sich auf die Adamantanstruktur **Ia**; von sesquioxiden Strukturen sind dagegen auch die homologen Strukturen **II** ( $\text{E} = \text{Ge}$ ) sowie **III** und **IV** ( $\text{E} = \text{Si}$ ) bekannt. Verbindungen des Typs **Va** konnten bislang nicht erhalten werden, bei Synthesversuchen bildete sich vielmehr stets Typ **Vb**<sup>[3a-c]</sup>. Die „Doppeldecker“-struktur **Ib**<sup>[4]</sup> ist wegen ihrer vier äquivalenten Eckpunkte isomer zu **Ia** und somit eine weitere Strukturmöglichkeit für ein polyedrisches Sesquichalcogenid, sie konnte jedoch noch nicht nachgewiesen



werden<sup>[2b-d, f, i]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese des ersten Germaniumsesequisulfids vom Typ **Ib** sowie dessen Struktur im Kristall.

Die Umsetzung von *tert*-Butyltrichlorgerman **1** bei Raumtemperatur mit Ammoniumpentasulfid im Molverhältnis 1:2 lieferte nach präparativer HPLC und fraktionierender Kristallisation in 30% Ausbeute **2**, ein Sesquisulfid der Zusammensetzung  $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ . Weder anhand des <sup>1</sup>H- noch des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums läßt sich jedoch entscheiden, ob die Doppeldecker- oder die Adamantanstruktur vorliegt<sup>[5]</sup>. Das Isomer **3** mit Adamantanstruktur, das auf bekannte Weise<sup>[2b, c]</sup> hergestellt wurde (Erhitzen von **1** unter Rückfluß in Benzol zusammen mit  $\text{H}_2\text{S}$ /Pyridin), zeigt im NMR-Spektrum ebenfalls nur Singulets und die gleichen chemischen Verschiebungen wie **2**. Dagegen weist das Raman-Spektrum von **2** im zu erwartenden Bereich für die Ge-S-Gerüstschwingungen (zwischen 200 und 650  $\text{cm}^{-1}$ ) sechs Banden, **3** jedoch lediglich zwei Banden auf<sup>[5]</sup>.

Raman-spektroskopisch kann also nicht nur zwischen den beiden Isomeren unterschieden werden, sondern es wird auch deutlich, daß **2** eine geringere Symmetrie ( $D_{2h}$ ) als **3** ( $T_d$ ) hat<sup>[6]</sup>. Die Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums von **2** wurde bis zu Temperaturen von mehr als 200 °C verfolgt. Beim Erwärmen verschwinden die fünf Banden bei 308, 337, 364, 398 und 429  $\text{cm}^{-1}$ , während eine intensive



[\*] Prof. Dr. W. Ando, T. Kadowaki, Dr. Y. Kabe  
Department of Chemistry, The University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

Dr. M. Ishii  
National Institute for Research in Inorganic Materials  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur mit Mitteln des Fonds für Hochschulforschung gefördert. Wir danken dem Asai Germanium Institut für eine Spende von Tetrachlorgerman.

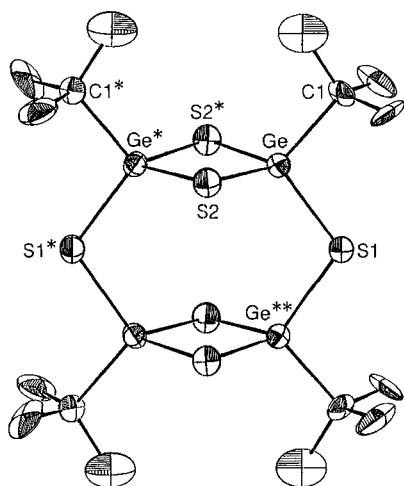


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-S1 2.216(3), Ge-S2 2.243(8), Ge-C1 2.00(1); S1-Ge-S2 114.2(2), S2-Ge-S2\* 96.7, Ge-S1-Ge\*\* 108.5, Ge-S2-Ge\* 83.2, S1-Ge-C1 103.8(3), S2-Ge-C1 114.9(7).

Bande bei  $348\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Das resultierende Spektrum stimmt mit dem von **3** überein. **2** gilt auch im  $\text{H}_2\text{S}$ /Pyridin-System als Zwischenstufe bei der Bildung von **3**. Daher wurde die Synthese von **3** auch bei Raumtemperatur versucht. Nach der präparativen HPLC lag jedoch anstatt **3** in 43 % Ausbeute das Bisgermanthiol **4** vor. **4** geht beim Erwärmen unter Abspaltung eines Moläquivalents  $\text{H}_2\text{S}$  in **3** über. Das Bisgermanthiol **4** tritt in zwei isomeren Formen auf. Diese können nicht getrennt werden; die Spektren sind mit einer Mischung zweier Isomere (**4-syn** und **4-anti**) in Einklang<sup>[5]</sup>. Bei einem Ansatz konnten isomerenreine Kristalle erhalten und am Isomer **4-syn** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden<sup>[7]</sup>. Anhand dieser Struktur und der an **4** durchgeführten 2D-NMR-Untersuchung glauben wir, daß das andere Isomer die vorgeschlagene Struktur **4-anti** hat, die aus **4-syn** durch Inversion an dem Germaniumatom, das die SH-Gruppe trägt, hervorgeht. Die Reaktion verläuft also, je nach Sulfurierungsmittel, über völlig unterschiedliche Zwischenstufen. Vermutlich ermöglichen milde Reagentien wie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  eine kinetisch kontrollierte Reaktion über die viergliedrige Käfigverbindung **2**.

Nach der Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> kristallisiert **2** in der kubischen Raumgruppe  $I23$  und hat drei orthogonale, zweizählige kristallographische Achsen. Die Ge- und S-Atome bilden zwei vier- und zwei achtegliedrige Ringe, wobei die

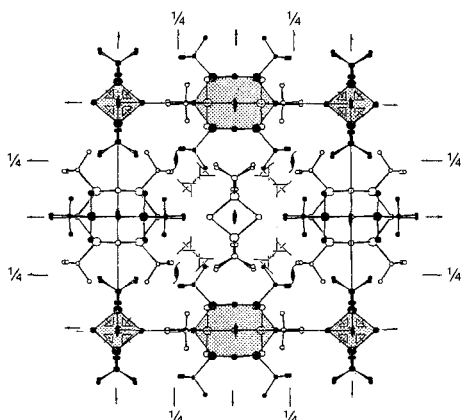


Abb. 2. Packung von **2** im Kristall. Gezeigt ist die untere Hälfte der kubischen Elementarzelle. Atome und Moleküle in der (001)-Ebene sind weiß bzw. nicht gerastert wiedergegeben, solche in der (001/2)-Ebene schwarz bzw. gerastert dargestellt.

viereckigen Ringe und die gemeinsame Ebene der beiden achteckigen Ringe zueinander senkrecht stehen (Abb. 1). Die  $\text{Ge}_2\text{S}_2$ -Ringe sind nahezu planar. Die zweizähligen Achsen durchstoßen die vier- und achteckigen Ringe in ihren Mittelpunkten. Die verbleibende Achse halbiert die achteckigen Ringe in S1 und S1\*. Das Gesamtmolekül kann also durch entsprechende Symmetrieeoperationen aus einem Viertel generiert werden. In Abbildung 2 ist die Packung der Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. Bemerkenswerterweise ist die Kristallsymmetrie des hochsymmetrischen Isomers **3** mit Adamantanstruktur ( $C2/c$ ) niedriger als die von **2**<sup>[2]</sup>. Die Moleküle liegen auf den zwölf Ecken und den sechs Flächenmitten ( $Z = 6$ ) eines Würfels. Die acht Ecken und das Zentrum des Würfels bleiben unbesetzt, woraus sich eine innenzentrierte Struktur ergibt.

Eingegangen am 29. Juli 1991 [Z 4833]

- [1] Andere von uns durchgeführte Untersuchungen zu den niedrigsten Homologen ( $n = 1$ ) der Sesquichalcogenide: H. Yoshida, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1991**, *10*, 27.
- [2] Sesquisulfide und -selenide vom Typ **1a**: a) J. A. Forstner, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 552; b) K. Moedritzer, *ibid.* **1967**, *6*, 1248; c) V. D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2323; d) R. H. Benno, C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 543; e) A. Müller, P. Christophliemk, H. P. Ritter, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 519; f) J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2063; g) A. Müller, W. Nollf, S. J. Cyryn, B. N. Cyryn, A. J. P. Alix, *Spectrochim. Acta, Part A* **1978**, *34*, 386; h) A. Blecher, M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1361; i) H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175.
- [3] Sesquioxide vom Typ **II**, **III**, **IV** und **Va**: a) M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 199; b) W. Clegg, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 3162; c) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 153; d) H. Puff, S. Franken, W. Schuh, *ibid.* **1983**, *256*, 23; e) H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. R. Kok, W. Schuh, *ibid.* **1988**, *349*, 293.
- [4] Ein anderes „Doppeldecker“-Molekül, dessen Ringe aus P- und N-Atomen aufgebaut sind, ist  $\text{P}_4(\text{N}/\text{Pr})_6$ : O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmerhäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 571.
- [5] **2**: Zersetzung oberhalb  $200^\circ\text{C}$ :  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (q), 37.5 (s); Raman ( $50\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 79, 106, 111, 153, 159, 308, 337, 364, 398, 429, 543, 806$ ; EI-MS:  $m/z$  706–716 ( $M^+$ ); korrekte C,H-Analyse. – **3**:  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (22.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (q), 37.5 (s); Raman ( $50\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 80, 107, 133, 164, 348, 541, 788, 803$ ; EI-MS: 706–716 ( $M^+$ ); korrekte C,H-Analyse. – **4-syn**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (s, 18 H), 1.32 (s, 18 H), 1.13 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.4$  (q), 26.7 (q), 36.6 (s), 38.0 (s). – **4-anti**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (s, 9 H), 1.29 (s, 18 H), 1.30 (s, 9 H), 1.51 (s, 1 H), 2.50 (s, 1 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (q), 26.1 (q), 26.9 (q), 36.0 (s), 36.8 (s), 38.0 (s). Das Produktverhältnis zwischen **4-syn** und **4-anti** hing von den experimentellen Bedingungen ab. In den C-H-COSY- und den COLOC-Spektren von **4-syn/4-anti** korrespondieren die Signale der Methyl- und der quartären C-Atome mit denen der Methyl-Protonen des entsprechenden Isomers. Sowohl im EI- als auch im FAB-Massenspektrum von **4-syn/4-anti** entsprach der intensivste Peak  $[M^+ - \text{H}_2\text{S}]^+$ .
- [6] Entsprechend gruppentheoretischer Betrachtungen an  $(\text{RGe})_4\text{S}_6$  verteilen sich die Schwingungsmoden von Molekülen mit  $D_{2h}$ - oder  $T_d$ -Symmetrie auf die nachstehenden Fundamentalschwingungen:  $\Gamma(D_{2h}) = 7 A_g(\text{R}) + 3 A_u(-) + 5 B_{1g}(\text{R}) + 4 B_{1u}(\text{ir}) + 3 B_{2g}(\text{R}) + 5 B_{2u}(\text{ir}) + 3 B_{3g}(\text{R}) + 6 B_{3u}(\text{ir})$ ;  $\Gamma(T_d) = 3 A_1(\text{R}) + 3 E(\text{R}) + 3 F_1(-) + 6 F_2(\text{ir}, \text{R})$ .
- [7] **2**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{S}_6$ ,  $M = 711.21$ , kubisch,  $a = b = c = 16.164(1)\text{ Å}$ ,  $V = 4223.0\text{ Å}^3$ , Raumgruppe  $I23$ ,  $Z = 6$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 46.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.68\text{ g cm}^{-3}$ , 693 Reflexe,  $R = 0.051$  ( $R_w = 0.061$ ). – **4-syn**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{S}_6$ ,  $M = 745.29$ , orthorhombisch,  $a = 13.904(4)$ ,  $b = 16.340(6)$ ,  $c = 13.438(3)\text{ Å}$ ,  $V = 3053.0\text{ Å}^3$ , Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 43.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.62\text{ g cm}^{-3}$ , 993 Reflexe,  $R = 0.070$  ( $R_w = 0.082$ ). Die unabhängigen Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ;  $|F_o| > 3\sigma|F_o|$ ] wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung und  $\omega$ -2 $\theta$  (bzw.  $\omega$ )-Scans aufgenommen. Die empirische Absorptionskorrektur der Daten basierte auf einer Reihe von  $\psi$ -Scans (0.934/1.00 für **2**; 0.465/0.999 für **4-syn**). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55660, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.