

Über Germanium-haltige Heterocyklen, II¹⁾

Molekül- und Kristallstruktur von 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithia-germocan

Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität, D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 15. November 1974

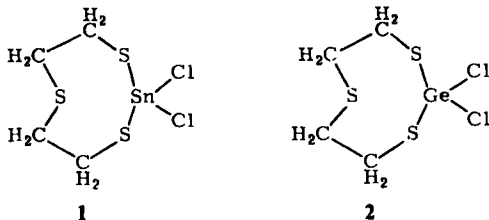
Die Struktur der Titelsubstanz wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und bis zu einem konventionellen R von 0.052 verfeinert. Der 8-Ring besitzt Wanne-Sessel-Konformation mit transannularer 1,5-Ge...S-Annäherung. Die Koordination am Ge-Atom ist trigonal-bipyramidal mit äquatorialen Abständen Ge–S 2.191(3) und Ge–Cl 2.149(3) Å und axialen Abständen Ge–S 3.005(3) und Ge–Cl 2.208(3) Å. Bekannte Ge–S-Abstände werden diskutiert, und Abstandsbereiche für Ge–S- und Sn–S-Bindungen verschiedenen Typs werden festgelegt. Die Struktur besteht aus 14-fach koordinierten Molekülen.

On Heterocyclic Systems Containing Germanium, II¹⁾

Molecular and Crystal Structure of 2,2-Dichloro-1,3,6,2-trithia-germocane

The crystal structure of the title compound has been determined from single crystal X-ray data and refined to a conventional R of 0.052. The eight-membered ring has the boat-chair conformation with 1,5-transannular Ge...S-interaction. The coordination of the Ge-atom is trigonal-bipyramidal with equatorial distances Ge–S 2.191(3) and Ge–Cl 2.149(3) Å and axial distances Ge–S 3.005(3) and Ge–Cl 2.208(3) Å. Published Ge–S distances are reviewed and distance ranges for Ge–S and Sn–S bonds of different types are given. The structure consists of 14-coordinated molecules.

Die kürzlich mitgeteilte Kristallstruktur des Heterocyclus 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannocan (1) ergab für den 8-Ring eine Wanne-Sessel-Konformation mit transannularer Fixierung des nicht direkt gebundenen S-Atoms an Sn und daraus resultierend trigonal-bipyramidale Koordination²⁾. Für die analoge Ge-Verbindung 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithia-germocan (2) wurde aus ¹H-NMR-Untersuchungen in CDCl₃-Lösung eine entspre-



¹⁾ I. Mitteil.: M. Dräger und L. Roß, Chem. Ber. 108, 1712 (1975), vorstehend.

²⁾ M. Dräger und R. Engler, Chem. Ber. 108, 17 (1975).

chende trigonal-bipyramidale Koordination um Ge und ein Gleichgewicht zwischen zwei enantiomeren Wanne-Sessel-Konformationen und einer Sessel-Sessel-Konformation abgeleitet¹⁾. Die Durchführung der Kristallstrukturanalyse von **2** zur vergleichenden Konformationsbetrachtung in fester Phase erschien deshalb sinnvoll.

Vier Ge-S-Heterocyclen sind bisher durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden. Es sind dies ein Ge₂S₂-4-Ring im Na₄Ge₂S₆ · 14 H₂O³⁾ und Ge₄S₆-Adamantangerüste in den Verbindungen Na₄Ge₄S₁₀⁴⁾, Cs₄Ge₄S₁₀⁵⁾ und (CH₃Ge)₄S₆⁶⁾. Eine ähnliche transannulare Fixierung eines nicht direkt gebundenen Atoms wie in **1** und **2** findet sich zwischen N und Ge in den bicyclischen Germatranen 1-Äthylgermatran⁷⁾ und 1-(1-Naphthyl)germatran⁸⁾; auch hier resultiert daraus eine trigonal-bipyramidale Koordination um das Ge-Atom.

Kristallvermessung

2¹⁾ kristallisiert aus Benzol in dicken Tafeln mit dreieckiger oder parallelogrammförmiger Grundfläche. Pulveraufnahmen zeigten, daß **1** und **2** nicht isostrukturell sind. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein dreieckiges Plättchen mit den Basisflächen 010 und 0 $\bar{1}$ 0 (Dicke 0.20 mm) und den Seitenflächen 101 (Kantenlänge 0.95 mm), 10 $\bar{1}$ (0.65 mm) und $\bar{1}$ 01 (0.85 mm), das zum Schutz gegen Verwitterung in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Nach einer Weissenberg-Aufnahme zur Prüfung der Kristallqualität wurde dieses Plättchen direkt auf ein Vierkreisdiffraktometer⁹⁾ gebracht und automatisch orientiert und indiziert. Systematische Auslöschungen ergaben die Raumgruppe *Pbca*. Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden 68 hochindizierte Reflexe im Vor- und Rückstrahlbereich automatisch zentriert und die gemessenen ω -Differenzen einer „least squares“-Auswertung unterworfen. Die Dichte wurde mittels der Schwebemethode bestimmt.

Kristalldaten (Mo $\alpha_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$): rhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), Tafeln || (010)

$a = 12.901(2) \text{ \AA}$	$V = 2021 \text{ \AA}^3$
$b = 13.267(2) \text{ \AA}$	Mol.-Masse = 295.8 (C ₄ H ₈ Cl ₂ GeS ₃)
$c = 11.801(2) \text{ \AA}$	$Z = 8$
	$d_{\text{rbn}} = 1.94 \text{ g/ml}$
	$d_{\text{exp}} = 1.91(2) \text{ g/ml}$

Gemessen wurde im $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die erstrebte Mindestintensität pro Reflex war 5000 Impulse, begrenzt durch eine maximale Meßzeit von 180 s. Der Intensitätsverlauf von drei in regelmäßigen Abständen überprüften Standardreflexen ergab eine Meßinstabilität des Diffraktometers von 0.006; ein Intensitätsverlust oder eine Verschiebung der Reflexprofile während der Messung bestand nicht.

Die gemessenen Intensitäten wurden zur Ermittlung von Standardabweichungen und Gewichten einer Zählstatistik unterworfen. Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ erhielten die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“ und eine Intensität von $\frac{1}{3}$ der kleinsten gemessenen Intensität. Es folgten Lorentz- und

³⁾ B. Krebs, S. Pohl und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241 (1972).

⁴⁾ É. Philippot, M. Ribes und O. Lindqvist, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 477 (1971).

⁵⁾ B. Krebs und S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **26B**, 853 (1971).

⁶⁾ R. H. Benno und C. J. Fritchie jr., *J. C. S. Dalton* **1973**, 543.

⁷⁾ J. Bleidelis, A. Kemme, L. O. Atovmyan und R. P. Shibaeva, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1968**, 184 [*C. A.* **69**, 100650e (1968)]; L. O. Atovmyan, J. Bleidelis, A. A. Kemme und R. P. Shibaeva, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 318 (1970) [*C. A.* **73**, 60116j (1970)].

⁸⁾ A. Kemme, J. Bleidelis, R. P. Shibaeva und L. O. Atovmyan, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1970**, 1145 [*C. A.* **74**, 58158b (1971)].

⁹⁾ CAD4 Enraf-Nonius.

Polarisationsfaktor-Korrekturen (Vorpolarisation des Monochromators 0.966) und eine Absorptionskorrektur¹⁰⁾ (linearer Absorptionskoeffizient 42.5 cm^{-1}). Eine Wilson-Statistik absolutierte die korrigierten Intensitäten schließlich zu einem Satz von 1771 unabhängigen $|F|^2$ -Werten, entsprechend allen Reflexen bis $\sin^2 \vartheta/\lambda^2 = 0.354$; 325 davon besaßen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“ und wurden für die folgenden Rechnungen nicht weiter verwendet.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die asymmetrische Einheit der Raumgruppe *Pbca* enthält ein Molekül 2. Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine zugesetzte Patterson-Synthese und drei anschließende Fourier-Synthesen. Verfeinert wurde zuerst in zwei Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren und dann in vier Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren^{11, 12)}. Im letzten Cyclus traten nur noch Parameteränderungen bis maximal 0.1σ auf¹³⁾. Der konventionelle R-Wert betrug hiernach 0.052 (gewichteter R-Wert 0.056). Versuche zur Lokalisierung von H-Positionen wurden nicht unternommen.

Tab. 1. Lageparameter mit Standardabweichungen

	x	y	z
Ge	0.10815(5)	0.14588(5)	0.15643(6)
Cl1	0.15476(18)	0.07506(13)	0.00076(16)
Cl2	0.16303(16)	0.02760(13)	0.27362(18)
S1	0.20336(12)	0.27274(12)	0.21394(15)
S2	0.04187(13)	0.19074(13)	0.49559(13)
S3	0.44142(13)	0.14160(15)	0.30875(15)
C1	0.10913(60)	0.37385(48)	0.20709(63)
C2	0.08762(63)	0.40801(49)	0.08726(70)
C3	0.40793(53)	0.29691(57)	0.46509(69)
C4	0.38250(55)	0.18695(58)	0.43893(65)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren¹²⁾ $\beta \cdot 10^5$ mit Standardabweichungen

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ge	376(4)	319(4)	610(5)	15(3)	64(3)	-43(3)
Cl1	870(13)	512(10)	771(13)	84(10)	160(11)	-210(10)
Cl2	715(12)	482(10)	1009(16)	184(9)	52(12)	211(11)
S1	432(9)	407(9)	784(12)	-8(6)	-169(9)	-32(9)
S2	557(11)	565(11)	589(11)	26(8)	-21(9)	4(10)
S3	397(9)	576(10)	781(13)	-16(8)	-100(9)	-150(10)
C1	648(43)	343(34)	704(46)	50(32)	-69(41)	-109(32)
C2	709(50)	295(32)	968(63)	-21(32)	-191(46)	101(41)
C3	419(40)	516(41)	890(58)	59(32)	139(39)	-59(42)
C4	482(41)	526(39)	779(50)	-65(35)	84(40)	78(41)

¹⁰⁾ P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965).

¹¹⁾ Streufaktoren der Atome nach D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur nach D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).

¹²⁾ Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

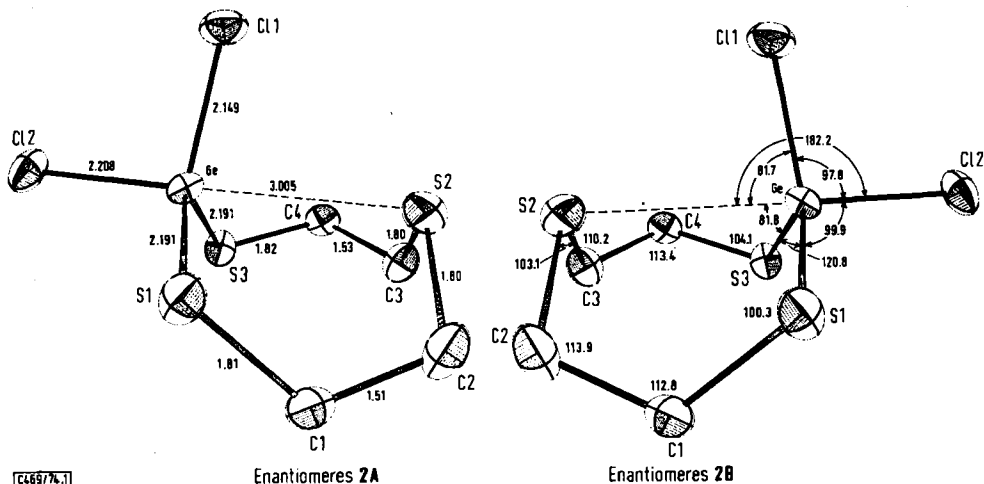
¹³⁾ Zur Gewichtssetzung wurden die aus der Zählstatistik ermittelten Gewichte durch den winkelabhängigen Term $(\sin^2 \vartheta/\lambda^2)^{1.6}$ modifiziert. Hiermit ergaben sich etwa gleiche Mittelwerte von $w \cdot \Delta|F|^2$ in allen Intensitäts- und Winkelbereichen und ein Wert von etwa 1.0 für $w \cdot \Delta|F|^2 / (m - n)$.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die gefundenen Atomparameter mit Standardabweichungen. Eine Tabelle der gemessenen und berechneten Strukturamplituden kann vom Autor angefordert werden. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines vom Autor zusammengestellten FORTRAN-Programmsystems¹⁴⁾ auf der CDC-3300-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Mainz.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Das gefundene 2-Molekül besitzt die gleiche asymmetrische Wanne-Sessel-8-Ring-Konformation wie die Verbindung 1²⁾. Abb. 1 zeigt die beiden in der Kristallstruktur vorkommenden Enantiomeren **2A** und **2B** nebeneinander mit gekennzeichneten Hauptachsen der Schwingungsellipsoide. Beide Enantiomeren sind kristallographisch äquivalent und besitzen gleiche Abstände und Bindungswinkel, die in Abb. 1 eingezeichnet sind. Der Wannenteil des 8-Ringes wird durch die Atome S1–C1–C2 gebildet und der Sesselteil durch die Atome S3–C4–C3.

Zum quantitativen Konformationsvergleich sind in den Diagrammen der Abb. 2 die Torsionswinkel der 8-Ringe 1 und 2 einander gegenübergestellt. Die Zunahme der Winkelwerte GeS–CC gegenüber SnS–CC zeigt, daß in **2** sowohl Wannens- wie Sesselteil steiler sind als in **1**. Die Torsionswinkel der SC–CS-Gruppierungen sind dagegen in beiden Verbindungen fast gleich: für **1** beträgt der Mittelwert aus Wannens- und Sesselteil 64,7° und für **2** 64,0°. ¹H-NMR-Untersuchungen von **2** in CDCl₃-Lösungen hatten demgegenüber für den mittleren SC–CS-Torsionswinkel nur 61,5° ergeben¹⁾, so daß in Lösung auch das teilweise Vorliegen einer flacheren Sessel-Sessel-Konformation angenommen werden muß, über die als Zwischenstufe sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Enantiomeren **2A** und **2B** einstellt.



CC6979h.1

Abb. 1. Enantiomere **A** und **B** der Verbindung **2** mit Atomabständen in Å (Standardabweichungen der Ge–Cl- und Ge–S-Abstände 0,003 Å, der C–S- und C–C-Abstände 0,01 Å) und Bindungswinkel in Grad¹⁵⁾ (Standardabweichungen der Winkel an Ge 0,1°, an S 0,3° und an C 0,6°), Schwingungsellipsoide mit 30% der Wahrscheinlichkeitsverteilung

¹⁴⁾ M. Dräger und G. Gallow, Acta Chem. Scand. **25**, 761 (1971).

¹⁵⁾ Nicht eingezeichnet sind die Winkel Cl1–Ge–S1 116,3°, Cl1–Ge–S3 115,1°, Cl2–Ge–S3 100,3° und S1–Ge–S2 78,5°.

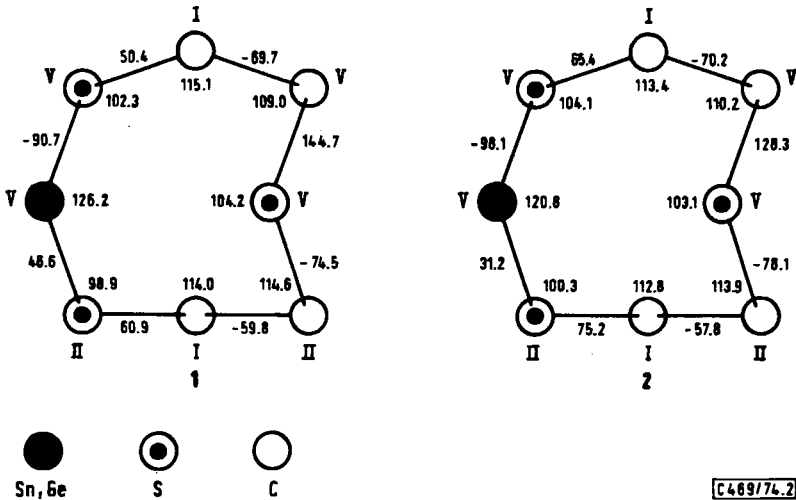


Abb. 2. Diagramme der Torsionswinkel (in Grad außerhalb der Diagramme) und Bindungswinkel (in Grad innerhalb der Diagramme) für 1 und 2 mit Typ-Kennzeichnung der partiellen Atomkonformationen¹⁶⁾

Die Interplanarwinkel zwischen Wannens- und Sesselteil sind in 1 und 2 mit 65 und 69° nicht sehr voneinander unterschieden. Bei den Interplanarwinkeln zwischen den transannular interaktiven Ebenen (in 2 S3GeS1 und C2S2C3) ist dagegen eine deutliche Aufweitung von fast parallel mit 3° in 1 auf 16° in 2 zu verzeichnen. Diese Aufweitung ist auf die nachfolgend diskutierte schwächere transannulare Bindung des S2-Atoms in 2 zurückzuführen.

Wie Abb. 1 zeigt, besteht auch in 2 ebenso wie in 1²⁾ eine transannulare Fixierung des nicht direkt gebundenen S-Atoms an Ge als Zentralatom, wodurch sich für das Ge-Atom trigonal-bipyramidale Koordination mit kürzeren äquatorialen und längeren axialen Bindungslängen ergibt. Jedoch ist die axiale Bindung Ge...S in 2 relativ bedeutend länger als der entsprechende Abstand Sn...S in 1.

2 ist der erste bekannte Fall einer durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten trigonal-bipyramidalen Konfiguration in einer Ge-S-Verbindung. Mit Ausnahme der eine verzerrte NaCl-Struktur besitzenden Ge^{II}-Verbindung GeS¹⁷⁾ haben alle anderen bisher strukturanalytisch untersuchten Ge-S-Verbindungen tetraedrische Koordination. Die beobachteten Abstände sind in Tab. 3 wiedergegeben. Alle untersuchten Verbindungen besitzen Ge-S-Endbindungen, Ge-S-Ge-Brückenbindungen oder isolierte GeS₄⁴⁻-Tetraeder, so daß 2 auch den ersten bekannten Ge-S-C-Brückenbindungsabstand enthält. Zum dritten ist in 2 erstmals eine koordinative Ge...S-Bindung längenmäßig charakterisiert. Tab. 4 gibt eine aus Tab. 3 und Verbindung 2 abstrahierte Klassifi-

¹⁶⁾ J. D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960); M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 79 (1975). Wannenteil des 8-Ringes II-I-II, Sesselteil V-I-V.

¹⁷⁾ W. H. Zachariasen, *Phys. Rev.* **40**, 917 (1932). Oktaedrische S-Koordination um Ge^{II} mit drei kürzeren (2,47, 2,64, 2,64 Å) und drei längeren (2,91, 3,00, 3,00 Å) Ge-S-Abständen.

zierung von Ge—S-Bindungslängenbereichen und stellt diese den entsprechenden Sn—S-Bindungslängenbereichen nach l. c.^{2, 34)} gegenüber³⁵⁾.

Tab. 3. Ge—S-Abstände (in Å) bei tetraedrischer Koordination¹⁸⁾

	Ge—S- Endbindung	Ge—S—Ge- Brückenbindung	isolierte GeS ₄ ⁴⁻ - Tetraeder
Sr ₂ GeS ₄ ¹⁹⁾			2.20—2.21
Pb ₂ GeS ₄ ²³⁾			2.20
La ₂ GeS ₃ ²⁴⁾			2.17—2.25
Cu ₂ CdGeS ₄ ²⁵⁾			2.20—2.23
Cd ₄ GeS ₆ ²⁶⁾			2.18—2.22
La ₄ Ge ₃ S ₁₂ ²⁷⁾			2.19—2.23
GeS ₂ rhombisch ²⁸⁾		2.19	
GeS ₂ tetragonal ²⁹⁾		2.21	
(GeH ₃) ₂ S ³⁰⁾		2.21	
Na ₆ Ge ₂ S ₇ ³¹⁾	2.18—2.20	2.26	
Na ₂ GeS ₃ ³²⁾	2.14, 2.17	2.22, 2.25	
SnGeS ₃ ³³⁾	2.20	2.26	
Na ₄ Ge ₂ S ₆ · 14 H ₂ O ³⁾	2.16, 2.18	2.26, 2.28	
Na ₄ Ge ₄ S ₁₀ ⁴⁾	2.14	2.20—2.24	
Cs ₄ Ge ₄ S ₁₀ ⁵⁾	2.10—2.13	2.18—2.27	
(CH ₃ Ge) ₄ S ₆ ⁶⁾		2.20—2.22	

¹⁸⁾ Neben den in Tab. 3 wiedergegebenen Einkristalluntersuchungen sind noch die aus Pulverdaten bestimmten Kristallstrukturen der Verbindungen Ca₂GeS₄¹⁹⁾, Ba₂GeS₄²⁰⁾, Mn₂GeS₄²¹⁾ und Pr₆CdGe₂S₁₄²²⁾ bekannt, in denen neben normalen Ge—S-Bindungslängen (Tab. 3) auch Abstände zwischen 2.3 und 2.4 Å beschrieben werden. Unter Berücksichtigung des in Tab. 3 enthaltenen genaueren Zahlenmaterials sind diese Werte jedoch sicherlich nur auf durch die Pulvermethode verursachte Fehler zurückzuführen.

¹⁹⁾ É. Philippot, M. Ribes und M. Maurin, Rev. Chim. Minér. **8**, 99 (1971).

²⁰⁾ M. Ribes und M. Maurin, Rev. Chim. Minér. **7**, 75 (1970).

²¹⁾ A. Hardy, G. Perez und J. Serment, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 2638.

²²⁾ G. Perez und M. Darriet, C. R. Acad. Sci. C **270**, 420 (1970).

²³⁾ K. Susa und H. Steinfink, J. Solid State Chem. **3**, 75 (1971).

²⁴⁾ A. Mazurrier und J. Etienne, Acta Crystallogr. **B 29**, 817 (1973).

²⁵⁾ E. Parthé, K. Yvon und R. H. Deitch, Acta Crystallogr. **B 25**, 1164 (1969).

²⁶⁾ K. Susa und H. Steinfink, Inorg. Chem. **10**, 1754 (1971).

²⁷⁾ A. Mazurrier und J. Etienne, Acta Crystallogr. **B 30**, 759 (1974).

²⁸⁾ W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys. **4**, 618 (1936).

²⁹⁾ C. T. Prewitt und H. S. Young, Science **149**, 535 (1965).

³⁰⁾ C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth und B. Beagley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 417 (1969); Elektronenbeugung in der Gasphase.

³¹⁾ J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, É. Philippot und M. Maurin, Rev. Chim. Minér. **11**, 13 (1974).

³²⁾ J. Olivier-Fourcade, É. Philippot, M. Ribes und M. Maurin, C. R. Acad. Sci. C **274**, 1185 (1972); Rev. Chim. Minér. **9**, 757 (1972).

³³⁾ J. Fenner und D. Mootz, Naturwissenschaften **61**, 127 (1974).

³⁴⁾ M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³⁵⁾ Noch nicht in l. c.²⁾ erwähnt sind die folgenden Kristallstrukturen von Sn—S-Verbindungen: (C₆H₅)₃Sn—S—C₆H₅C(CH₃)₃(-p)³⁶⁾ mit dem ersten bekannten Sn—S—C-Brückenbindungsabstand bei tetraedrischer Koordination (2.41 Å); Ba₃Sn₂S₇³¹⁾ mit größeren Bindungslängenbereichen als bei allen anderen in l. c.²⁾ aufgeführten Verbindungen (Sn—S-Endbindung 2.32—2.39 Å, Sn—S—Sn-Brückenbindung 2.43—2.49 Å); SnGeS₃³³⁾ mit der ersten bekannten quadratisch-pyramidalen 5-Koordination in einer SnS-Verbindung (Sn—S 2.63—2.94 Å), die wohl als ψ-oktaedrische Koordination eines Sn^{II}-Atoms aufgefaßt werden muß.

³⁶⁾ P. L. Clark, M. E. Cradwick und J. L. Wardell, J. Organomet. Chem. **63**, 279 (1973).

Tab. 4. Klassifizierung von Bindungslängenbereichen für Ge–S- und Sn–S-Bindungen
 (in Å; M = Ge, Sn)

	Ge–S	Sn–S
partielle Doppelbindung (p_x-d_x)	2.10–2.15	2.30–2.35
Einfachbindung	2.15–2.30	2.35–2.50
M–S-Endbindung	2.10–2.20	2.32–2.39
M–S–M-Brückenbindung	2.18–2.28	2.42–2.49
MS ₄ ⁴⁻ -Tetraeder	2.17–2.25	2.37–2.39
Hybrid Einfachbindung/koordinative Bindung	(2.30–2.50)	2.50–2.70
koordinative Bindung	(2.50–3.10)	2.70–3.30

Die in **1** und **2** vorliegenden Sn–SC-, bzw. Ge–SC-Brückenbindungsabstände liegen mit 2.39 und 2.19 Å beide an der unteren Grenze der M–S–M-Brückenbindungsabstandsbereiche der Tab. 4. Die koordinativen Sn...S- und Ge...S-Bindungen sind mit 2.76 Å in **1** um 15% und mit 3.01 Å in **2** um 37% länger als die direkte Bindung, wodurch zum Ausdruck kommt, daß die transannulare S-Fixierung in **2** bedeutend schwächer ist als in **1**. Bei den zu **1** und **2** analogen 8-Ringen 2-Chlor-1,3,6,2-trithiastibocan³⁷⁾ und 2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsocan³⁸⁾ mit transannularen Sb...S- und As...S-Fixierungen war nur eine relative Aufweitung von 17% auf 21% zwischen Sb und As beobachtet worden. Hieraus kann gefolgert werden, daß die Verfügbarkeit von unbesetzten d-Orbitalen beim Sb, beim Sn und auch noch beim As von vergleichbarer Größenordnung ist und zum Ge hin abnimmt. Dieses ist möglicherweise auf eine stärkere d-Orbital-Beteiligung an direkten p_x-d_x -Doppelbindungen beim Ge zurückzuführen³⁹⁾, die beim Si bereits derart ausgeprägt ist, daß die Darstellung des zu **1** und **2** analogen Si-Heterocyclus nicht mehr gelang¹⁾.

Der axiale Ge–Cl-Abstand in **2** ist mit 2.21 Å deutlich länger als der äquatoriale Ge–Cl-Abstand mit 2.15 Å. Dieses entspricht dem Normalverhalten bei trigonal-bipyramidaler Koordination und war auch für **1** beobachtet worden (Sn–Cl 2.35 und 2.39 Å). Ge–Cl-Abstände bei trigonal-bipyramidaler Koordination sind bisher noch nicht beschrieben worden. Nebendrei Strukturbestimmungen von Ge^{II}-Verbindungen (Cl₂Ge^{II}·Benzothiazol⁴⁰⁾, trigonal-pyramidale 3-Koordination, Ge–Cl 2.25 und 2.26 Å; Cl₂Ge^{II}·Dioxan⁴¹⁾, tetraedrische Koordination, Ge–Cl 2.25 und 2.28 Å; CsGe^{II}Cl₃⁴²⁾, oktaedrische Koordination, Ge–Cl Tieftemperatur-Modifikation 3 × 2.32 und 3 × 3.13 Å, Hochtemperatur-Modifikation 6 × 2.74 Å) und zwei oktaedrisch koordinierten Ge^V-Verbindungen (Cs₂GeCl₂⁴³⁾, Ge–Cl 2.35 Å; GeCl₄·2 Pyridin⁴⁴⁾, Ge–Cl 2.27 Å) findet sich ein weiter Ge–Cl-Schwankungsbereich von 2.08–2.26 Å in tetraedrisch koordinierten

³⁷⁾ M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem. **405**, 183 (1974).

³⁸⁾ M. Dräger, Chem. Ber. **107**, 2601 (1974).

³⁹⁾ T. B. Brill, J. Chem. Educ. **50**, 392 (1973), dort weitere Literaturhinweise.

⁴⁰⁾ P. Jutzi, H. J. Hoffmann, D. J. Brauer und C. Krüger, Angew. Chem. **85**, 1116 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1002 (1973).

⁴¹⁾ V. I. Kulishov, N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und B. L. Perlmutter, Zh. Strukt. Khim. **11**, 71 (1970) [C. A. **72**, 126015 p (1970)].

⁴²⁾ A. N. Christensen und S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. **19**, 421 (1965).

⁴³⁾ A. W. Laubengayer, O. B. Billings und A. E. Newkirk, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 547 (1940).

⁴⁴⁾ R. Hulme, G. J. Leigh und I. R. Beattie, J. Chem. Soc. **1960**, 366.

Ge^{IV}-Verbindungen⁴⁵⁻⁵³). Die in 2 beobachteten Ge-Cl-Abstände sind demnach als völlig normal zu betrachten.

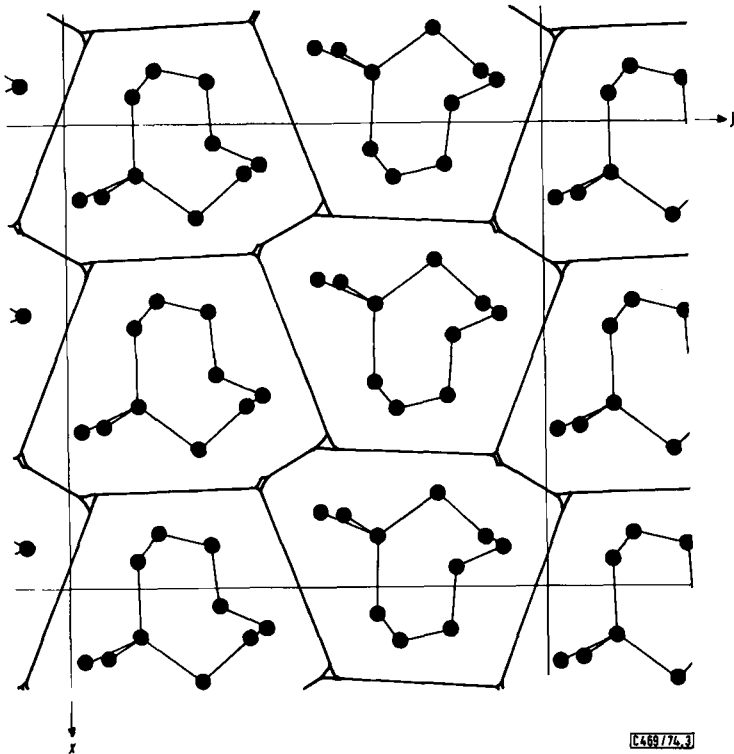


Abb. 3. 2-Molekülschicht von $z = -0.01 - 0.51$ in Projektion auf die xy -Ebene mit radial gezeichneten van der Waals-Konturen nach Pauling⁵⁵⁾

- ⁴⁵⁾ L. Pauling und L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2684 (1935): GeCl_4 , Elektronenbeugung, Ge-Cl 2.08 Å.
- ⁴⁶⁾ P. Venkateswarlu, R. C. Mockler und W. Gordy, J. Chem. Phys. **21**, 1713 (1953): GeHCl_3 , Elektronenbeugung, Ge-Cl 2.11 Å.
- ⁴⁷⁾ J. M. Mays und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **20**, 1695 (1952): GeH_3Cl , Elektronenbeugung, Ge-Cl 2.15 Å.
- ⁴⁸⁾ M. Ziegler und J. Weiss, Z. Naturforsch. **26B**, 735 (1971): $(\text{Cl}_2\text{GeNCH}_3)_3$, Ge-Cl 2.13–2.15 Å.
- ⁴⁹⁾ L. V. Vilkov und V. S. Mastryukov, Zh. Strukt. Khim. **6**, 811 (1965) [C. A. **64**, 12512e (1966)] (Elektronenbeugung); N. G. Bokii und Y. T. Struchkov, ebenda **9**, 838 (1968) [C. A. **70**, 51781h (1969)] (Kristallstruktur): 1,1,4,4-Tetrachlor-1,4-digerm-2,5-cyclohexadien, Ge-Cl 2.14, 2.15 Å.
- ⁵⁰⁾ M. A. Bush und P. Woodward, J. Chem. Soc. A **1967**, 1833: $\text{Cl}_2\text{Ge}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, Ge-Cl 2.26 Å.
- ⁵¹⁾ M. J. Bennett, W. Brooks, M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall und R. Kummer, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 208 (1970); M. Elder und W. L. Hutcheon, J. C. S. Dalton **1972**, 175: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoCO})_2(\text{GeCl}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, Ge-Cl 2.18–2.23 Å.
- ⁵²⁾ V. G. Andrianov, V. P. Martynov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. V. Skripkin, Chem. Commun. **1970**, 1252; V. G. Andrianov, V. P. Martynov und Y. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **12**, 866 (1971) [C. A. **76**, 31461h (1972)]: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{GeCH}_3)]_2$, Ge-Cl 2.24 Å.
- ⁵³⁾ R. Ball und M. J. Bennett, Inorg. Chem. **11**, 1806 (1972): *trans*- $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{GeCl}_3)_2]$, Ge-Cl 2.15–2.16 Å; *cis*- $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{GeCl}_3)_2]$, Ge-Cl 2.11–2.18 Å.

Die C–S- und C–C-Bindungslängen in **2** weichen nicht signifikant von den entsprechenden Längen in **1** ab²⁾ und liegen in der normalen Größenordnung für C–S-Einfachbindungen und C–C-Einfachbindungen mit S-Substituenten⁵⁴⁾. Entsprechendes gilt für die Bindungswinkel an S und C.

Die intermolekulare Packung der **2**-Moleküle läßt sich durch Molekülschichten parallel zur *xy*-Ebene beschreiben, die sich von $z = -0.01 - 0.51$ und von $z = 0.49 - 1.01$ erstrecken. Abb. 3 zeigt die untere Schicht mit Projektion der Molekülgerüste auf die *xy*-Ebene. Die Konturen der Einzelmoleküle sind radial um Cl, S und CH₂ unter Benutzung der van der Waals-Radien nach Pauling⁵⁵⁾ gezeichnet. In der gezeichneten Schicht weisen alle Ge–Cl-Bindungen von rechts nach links und in den angrenzenden Schichten von links nach rechts, während die 8-Ring-Teile der **2**-Moleküle praktisch genau übereinander geschichtet sind. In jeder Schicht ist jedes Molekül von sechs anderen Molekülen umgeben, und ferner bestehen um jedes Molekül vier Paare von je zwei kleinen Lücken, in die der GeCl₂-Teil der Moleküle in den angrenzenden Schichten weist. Die Gesamtkoordinationszahl ergibt sich dadurch zu 14. Diese Packung der **2**-Moleküle ist sehr ähnlich der für die **1**-Moleküle gefundenen intermolekularen Anordnung²⁾. Der größere Platzbedarf des SnCl₂-Teiles in **1** bewirkt jedoch größere Lücken in den **1**-Schichten, so daß innerhalb dieser Schichten nur noch 4-Koordination besteht, und sich die Gesamtkoordinationszahl in **1** auf 12 verringert.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des automatischen Einkristalldiffraktometers CAD4. Desgleichen gilt mein Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachmitteln.

⁵⁴⁾ Molecular Structures and Dimensions, Vol. A1, Interatomic Distances 1960–1965, Organic and Organometallic Crystal Structures, A. Oosthoek, Utrecht 1972.

⁵⁵⁾ Van der Waals-Radien für Cl 1.80 Å, S 1.85 Å und CH₂ 2.0 Å: L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.