

Geruch. Bei längerem Stehenlassen verfärbt sich **5** langsam. Im Falle von **5c** wird die Bildung fester Produkte beobachtet.

Im Gegensatz zu den Digermachalkogenanen können die Germachalkogenane in unterschiedlicher Molekülgröße auftreten. Demzufolge können sie in drei Gruppen eingeteilt werden:

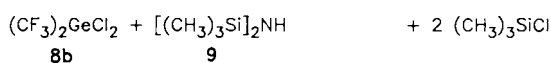
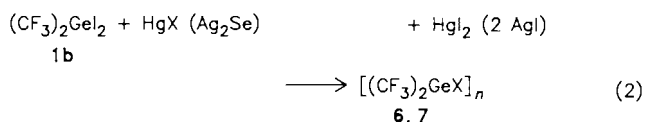
1. Monomer als R_2GeE .
2. Cyclisch oligomer als $(R_2GeE)_n$.
3. Offenkettig polymer als $(R_2GeE)_x$.

Monomere sind aufgrund der „Doppelbindungsregel“ unter Normalbedingungen wenig wahrscheinlich.

Wird Diiodbis(trifluormethyl)german (**1b**) mit Quecksilberoxid in benzolischer Lösung umgesetzt, so sublimiert aus dem unter Rückfluß gehaltenen Gemisch Bis(trifluormethyl)germoxan (**6a**). Durch Kristallstrukturanalyse des aus Benzol/Methanol umkristallisierten **6a** wurde eine offenkettig polymere Struktur ermittelt (siehe Kristallstrukturanalyse).

Die für ein Polymer ungewöhnlich leichte Sublimierbarkeit ist nur durch die thermische Spaltung von Ge–O-Bindungen unter Bildung niedermolekularer Einheiten zu erklären. Die spektroskopischen Daten lassen jedoch keinen Hinweis etwa auf trimere oder tetramere Moleküle, wie sie z. B. für $(Me_2GeO)_n$ ⁵⁾ und $(Ph_2GeO)_n$ ⁶⁾ beschrieben werden, erkennen.

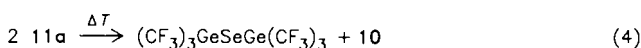
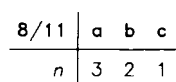
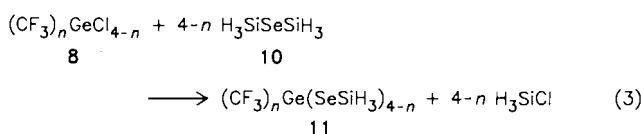
Das zu **6a** isoelektronische Bis(trifluormethyl)germazan (**6d**), welches durch Umsetzung von Dichlorbis(trifluormethyl)german (**8b**) mit Hexamethyldisilazan (**9**) zugänglich ist, wird im Gegensatz zu **6a** in Form des Trimeren erhalten. In gleicher Weise reagiert Quecksilbersulfid bzw. Silberselelenid mit **1b** zum trimeren Bis(trifluormethyl)germathian (**6b**) bzw. -selenan (**6c**).



6	a	b	c	d	7	c
X	O	S	Se	NH	X	Se
n	3	3	3	3	n	2

Zudem bildet sich sowohl bei der Umsetzung von **1b** mit Silberselelenid als auch bei der Reaktion von **8b** mit Diselselenan (**10**) 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2,4-disiladigermetan (**7c**), das von **6c** weder destillativ noch chromatographisch (Selenabscheidung) zu trennen ist. Das dimere Produkt wird hierbei direkt im Massenspektrum (M^+ -Peak) nachgewiesen, während das Verhältnis von Di- und Trimerem anhand ihrer integrierten ¹⁹F-NMR-Signale sowie durch kryoskopische Molmassenbestimmung (mittlere Molmasse 843; ber. Wert für **6c** 868.7 bzw. **7c** 579.1) ermittelt wird. Das Molverhältnis **6c**:**7c** beträgt ca. 9:1.

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wurden bei der Umsetzung von **8b** mit **10** Nebenprodukte beobachtet, die eine $H_3SiSeGe$ -Gruppe enthalten. Wird hierbei ein Überschub an **10** eingesetzt und zudem die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt, so reagiert **10** monofunktionell unter Erhalt jeweils einer Si–Se-Bindung. Diese Reaktionsweise läßt sich auch auf die Umsetzungen von **10** mit Chlortris(trifluormethyl)german (**8a**) sowie mit Trichlor(trifluormethyl)german (**8c**) übertragen, so daß eine allgemeine Bildungsgleichung (3) formuliert werden kann.

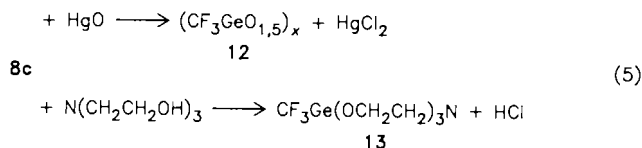


Die so gebildeten (Silylseleno)(trifluormethyl)germane **11a** und **b** können in Reinsubstanz isoliert werden, während **11c** sich bei der Aufarbeitung zersetzt und nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.

Gegenüber thermischer Belastung sind die farblosen Flüssigkeiten **11a** und **11b** unerwartet stabil. Die bei 100°C durchgeführte Thermolyse von **11a** verläuft daher nur in geringem Maße unter Eliminierung von **10** gemäß Gl. (4).

Durch Reaktion von Trichlor(trifluormethyl)german (**8c**) mit HgO in Ethanol nach (5) wird, nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Sublimation des gebildeten Quecksilber(II)-chlorids, (Trifluormethyl)germassequioxan (**12**) als amorphes, weißes Pulver erhalten. Aufgrund der physikalischen und spektroskopischen Daten ist für diese Verbindung eine hochpolymere Struktur anzunehmen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methanol gelangt man zu einem einheitlichen, polykristallinen Feststoff, dessen Löslichkeit mit zunehmendem Kristallisationsgrad merklich abnimmt.

Die Reaktion von **8c** mit Triethanolamin in Benzol ergibt nach (5) 1-(Trifluormethyl)germatran (**13**). Es ist das erste Glied der neuen Verbindungsklasse der (Perfluororgano)germatrane und zugleich als deren Grundkörper anzusehen.



Kristallstrukturanalyse von **6a**

Die Strukturanalyse von **6a** ergab überraschenderweise eine eindimensional polymere Struktur des Ge–O–Ge-Gerüsts, wobei ein Germanium-Atom, ein Sauerstoff-Atom sowie eine rotationsfehlgeordnete Trifluormethylgruppe die asymmetrische Einheit der Elementarzelle bestimmen. Die

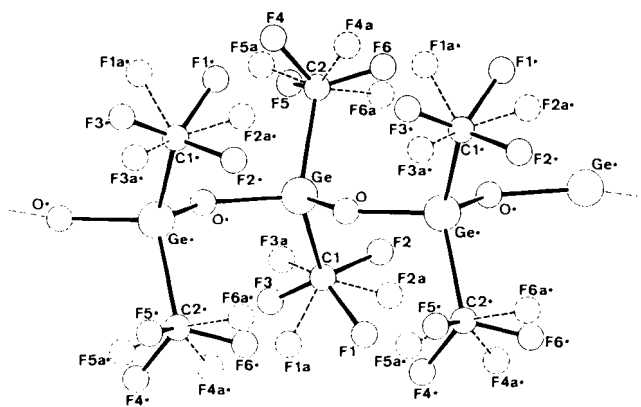


Abb. 1. Kristallstruktur von 6a

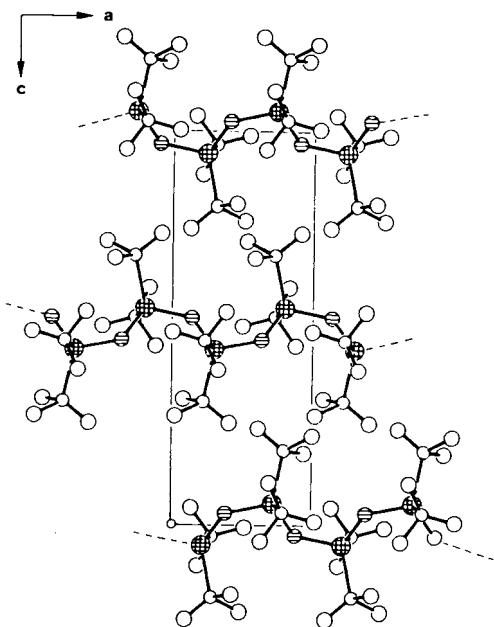


Abb. 2. Packung der Moleküle im Kristall von 6a

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 6a³¹⁾

Formel: (C₂F₆GeO)_n; Molmasse: 226.6 (n = 1);
 Kristallgröße: 0.11 × 0.36 × 0.87 mm;
 a = 5.050(2), b = 8.958(3), c = 13.901(3) Å;
 V = 628.9 Å³; d_{ber} = 2.39 gcm⁻³;
 μ = 48.6 cm⁻¹; λ = 0.71069 Å;
 Absorptionskorrektur: analytisch;
 Raumgruppe: P2₁2₁2₁; Z = 4;
 Nonius CAD-4 Diffraktometer; Meßmethode: ω/2θ;
 (sin θ/λ)_{max} = 0.70;
 gemessene Reflexe 3619, davon beobachtet 714 [I > 2σ(I)];
 Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode;
 F-Atome statistisch fehlgeordnet (50:50);
 verfeinerte Parameter: 145; R = 0.052, R_w = 0.050
 [w = 1/σ²(F_o)];
 max. Restelektronendichte: 1.09 eÅ⁻³.

³¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53336, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

so gebildete Kette ist in Abb. 1 wiedergegeben. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sowie Atomparameter und ausgewählte Bindungsabstände sind in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt. Wie in vergleichbaren Verbindungen^{7,8)} liegt das Germanium-Atom in verzerrt tetraedrischer Konfiguration vor, wobei der C–Ge–C–Winkel gegenüber dem idealen Wert aufgeweitet ist, während der O–Ge–O-Winkel verringert ist. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Germanium-Atomen der Kette beträgt 3.196 Å, der Winkel Ge–O–Ge beträgt, wie in cyclischen Germoxanen⁸⁾, 133.3°. Innerhalb der gegebenen Genauigkeit entsprechen die Ge–C-Abstände den Erfahrungswerten⁹⁾. Wie auch Abb. 2, in der die Packung der Moleküle, die durch Trifluormethylgruppen bestimmt ist, zeigt, liegen keine außergewöhnlichen intermolekularen Abstände vor.

Tab. 2. Atomkoordinaten und gemittelte thermische Parameter von 6a

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ge	0.7145(2)	0.8210(1)	0.9465(1)	0.054(1)
O	0.879(1)	0.7107(7)	1.0294(4)	0.062(4)
C1	0.798(6)	0.759(3)	0.814(2)	0.15(2)
C2	0.798(4)	1.037(1)	0.969(1)	0.10(1)
F1	0.830(9)	0.619(4)	0.811(3)	0.21(4)
F2	0.982(6)	0.839(3)	0.778(2)	0.13(2)
F3	0.646(9)	0.775(6)	0.771(3)	0.22(5)
F4	0.673(9)	1.086(2)	1.049(2)	0.13(2)
F5	0.690(9)	1.116(3)	0.899(3)	0.21(5)
F6	1.039(5)	1.073(3)	0.974(8)	0.27(8)
F1a	0.623(6)	0.639(6)	0.789(3)	0.18(3)
F2a	1.022(5)	0.718(7)	0.793(2)	0.19(5)
F3a	0.651(9)	0.846(5)	0.752(2)	0.17(4)
F4a	0.929(9)	1.051(3)	1.043(3)	0.15(2)
F5a	0.607(5)	1.117(3)	0.957(7)	0.27(7)
F6a	0.969(9)	1.077(4)	0.909(3)	0.15(3)

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für 6a

Ge	–	O	1.731(6)		
Ge	–	C1	1.96(2)		
Ge	–	C2	2.01(1)		
Ge	–	O*	1.751(5)		
O*	–	Ge	–	C2	109.3(6)
O*	–	Ge	–	C1	110.0(9)
O*	–	Ge	–	O	104.1(3)
C2	–	Ge	–	C1	112(1)
C2	–	Ge	–	O	110.3(6)
C1	–	Ge	–	O	110.9(8)
Ge*	–	O	–	Ge	133.3(3)

Spektroskopische Untersuchungen

Die synthetisierten Verbindungen sind von unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur. Eine vergleichende Diskussion ihrer Spektren ist daher nur innerhalb der Verbindungsreihen [(CF₃)₂Ge]_n, (CF₃)_nGe(SiEtH₃)_{4–n} und (CF₃)_nGe(ECF₃)_{4–n} sinnvoll.

Bis(trifluormethyl)germachalkogenane (6a–d): Wie in allen übrigen CF₃Ge-Verbindungen werden die IR-Spektren von 6a–d von den sehr starken Banden für ν_s(C–F) und ν_{as}(C–F) bestimmt, die im Bereich von 1100 bis 1200 cm⁻¹ auftreten. Beim polymeren 6a sind beide Banden stärker

getrennt als bei **6b–d**. Noch deutlicher tritt dieser Unterschied beim polymeren **12** im Vergleich mit den adamantanoiden Verbindungen $(CF_3Ge)_nE_6$ ($E = S, Se$)³⁾ in Erscheinung. Neben der CF_3 -Deformationsschwingung, die als scharfe, relativ lagekonstante Bande im Bereich zwischen 730 und 735 cm^{-1} auftritt, sind die symmetrischen und antisymmetrischen Ge–E–Ge-Valenzschwingungen, für die folgende Zuordnungen getroffen werden, als charakteristische Banden anzusehen.

	E = O (6a)	S (6b)	Se (6c)
$\nu_{as}(Ge-E-Ge)$	924	445	352
$\nu_a(Ge-E-Ge)$	844	412	321

Der Unterschied zwischen oligomerer und polymerer Struktur wird anhand der Massenspektren von **6a–d** besonders deutlich. Bedingt durch die polymere Struktur von **6a** sind keine Molekül-Ionen zu beobachten, sondern nur bis zu vier Ge-Atome enthaltende Fragmente, während für **6b–d** Molekül-Ionen bzw. um 69 Masseneinheiten (CF_3 -Abspaltung) verminderte Fragmente die oligocyclischen Strukturen nahelegen. Des weiteren ist, wie bei den Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenanen beobachtet wurde²⁾, eine geregelte CF_2 -Abbaufolge, hier augenscheinlich unter Erhalt der cyclischen Struktur, festzustellen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren von **6a–d** sind durch ein Singulett (von ^{13}C -Satelliten umgeben), die ^{13}C -NMR-Spektren durch Quadrupletts von Quadrupletts, bedingt durch die Kopplung $^3J(^{13}C,F)$, gekennzeichnet.

Dimeres **7c** und trimeres **6c** weisen im ^{19}F -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektrum unterschiedliche Verschiebungen auf, wobei im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine bemerkenswert große Differenz beider Signale von 181 ppm festgestellt wird, deren Ursache allein in der Variation der Ringgröße und somit des Bindungswinkels am Selenatom zu suchen ist.

(*Silylseleno*)(*trifluormethyl*)germane (**11a–c**): Die Verbindungen **11a–c** enthalten je fünf verschiedene Spin-1/2-Kerne, so daß eingehende NMR-spektroskopische Messungen an ihnen durchgeführt wurden (Tab. 4 und 5).

Das wichtigste Kriterium zur NMR-spektroskopischen Identifizierung von **11a–c** ist die Multiplizität der ^{19}F -NMR-Signale, die auf "long-range" $^5J(F,H)$ -Kopplungen zurückzuführen sind. Hierdurch wird die Zahl der am Ger-

Tab. 4. Chemische Verschiebungen [ppm] und Signalmultiplizitäten von **11a–c**

	$\delta(^{19}F)$	$\delta(^{13}C)$	$\delta(^1H)$	$\delta(^{29}Si)$	$\delta(^{77}Se)$
11a	–51.6 (s)	+126.9 (qsept)	4.34 (s, br)	–60.5 (q)	–530.3 (q)
11b	–55.0 (sept)	+125.1 (qq)	4.32 (sept) ^{b)}	–58.7 (qsept)	–449.3 (q)
11c	–58.8 (dec)	^{a)}	4.22 (q)	–57.6 (q)	–332.0 (q)

^{a)} Nicht bestimmt. – ^{b)} $\delta(^1H) = 3.87$ (sept) (C_6D_6).

Tab. 5. Kopplungskonstanten [Hz] der NMR-Signale von **11a–c**

	$^5J(F,H)$	$^1J(^{13}C-F)$	$^3J(^{13}C,F)$	$^1J(^{29}Si-H)$	$^2J(^{77}Se,H)$
11a	^{b)}	336.0	4.8	238.7	18.3
11b	1.0	339.7	4.7	235.1 ^{c)}	17.8
11c	1.1	^{a)}	^{a)}	232.7	17.1

^{a)} Nicht bestimmt. – ^{b)} Nicht zu beobachten. – ^{c)} Weitere beobachtete Kopplungen: $^4J(^{29}Si,F) = 0.9$ Hz, $^1J(^{29}Si-^{77}Se) = 105$ Hz.

manium gebundenen H_3SiSe -Gruppen eindeutig festgelegt, wobei für eine H_3SiSe -Gruppe ein Quadruplett, für zwei Gruppen ein Septett und für drei Gruppen ein Dezett zu erwarten sind.

Für **11b** und **11c** wurden diese Multiplizitäten beobachtet, während bei **11a** die Kopplungsgröße unterhalb der Auflösungs-grenze liegt. So wird bereits im 1H -NMR-Spektrum von **11a** nur noch ein verbreitertes, nicht aufgelöstes Signal beobachtet.

Zur wesentlichen Verkürzung der Meßzeiten, insbesondere bei Kernen niedriger Empfindlichkeit, wurden einige Messungen unter Anwendung der INEPT-Pulssequenz durchgeführt. Als Polarisationsquelle (bei ^{13}C -Messungen) dienen hierbei die Fluor-Atome. Abb. 3 zeigt das $^{13}C\{^{19}F\}$ -INEPT-Spektrum einer verdünnten Probe von **11a** (qsept) nach 84 scans. Zu beachten ist die Änderung der relativen Signalintensitäten gegenüber der Binominalverteilung.

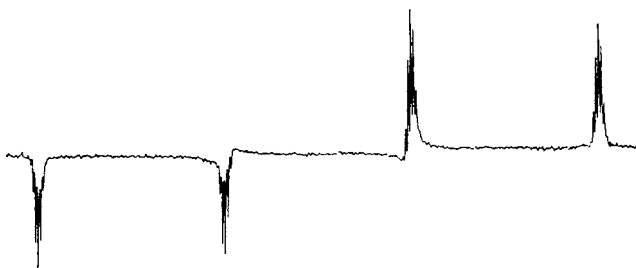


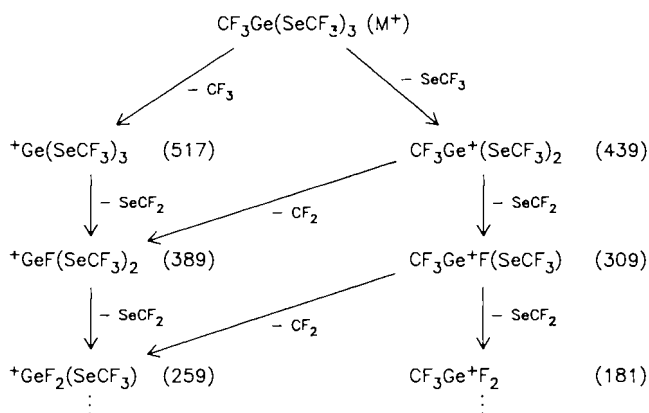
Abb. 3. INEPT- $^{13}C\{^{19}F\}$ -Spektrum von $(CF_3)_3GeSeSiH_3$ (**11a**)

Die IR-Spektren von **11a** und **11b** sind neben den charakteristischen $(CF_3)_nGe$ -Gruppenschwingungen insbesondere durch Valenz- und Deformationsschwingungen der H_3Si -Gruppe gekennzeichnet, die als starke Banden in den Bereichen 2190–2210 und 900–940 cm^{-1} auftreten. Auf die Aufnahme von Massenspektren wurde verzichtet, da aus anfänglichen Erfahrungen eine nachhaltige Verschmutzung der Ionenquelle obligatorisch erscheint.

(*Trifluormethyl*)(*trifluormethylchalkogeno*)germane (**3a–c**, **5a–c**): In den IR-Spektren von **3a–c** und **5a–c** finden sich neben den $(CF_3)_nGe$ - die ECF_3 -Gruppenschwingungen. Die CF_3 -Valenzschwingungen finden sich zwischen 1060 und 1170 cm^{-1} , wo sie mit denen der $(CF_3)_nGe$ -Gruppen zum Teil überlagert sind. Die CF_3 -Deformationsschwingungen der CF_3E -Gruppen sind sehr lagekonstant bei 758 ($E = S$) und 742–744 cm^{-1} ($E = Se$) und im allgemeinen intensiver als die der $(CF_3)_nGe$ -Gruppen.

Zudem werden für **3a–c** bei 470 und 445–450 cm^{-1} schwache bis mittelstarke Banden beobachtet, die den Ge–S–CF₃-Valenzschwingungen zugeordnet werden.

Die Massenspektren von **3a–c** und **5a–c** sind durch konkurrierende CF₃-, CF₂- und ECF₃-Eliminierungen gekennzeichnet. Ein anschauliches Beispiel liefert das Zerfallschema von **5c**.



3a–c und **5a–c** wurden ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen, **5a–c** zudem durch ⁷⁷Se-NMR-Spektren charakterisiert. Aufgrund der hier beobachteten Long-range-Kopplung ⁵J(F,F) kommt jedoch der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie die größte Bedeutung zu, da sich auch hierbei aus der Multiplizität der Signale eindeutig der ECF₃-Substitutionsgrad ablesen läßt. Zudem ist die Kopplung ⁵J(F,F) um den Faktor 3–4 größer als ⁵J(F,H) (ca. 1 Hz) in den (Silyl-seleno)germanen **11a–c** und somit wesentlich leichter aufzulösen, siehe Tab. 6 und 7.

Tab. 6. ¹⁹F-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-chemische Verschiebungen [ppm] von **3a–c** und **5a–c**

	$\delta(^{19}\text{F})$		$\delta(^{13}\text{C})$		$\delta(^{77}\text{Se})$
	CF ₃	ECF ₃	CF ₃	ECF ₃	
3a	-50.0	-23.6	126.3	128.7	—
3b	-52.8	-25.2	126.6	128.4	—
3c	-54.4	-25.5	126.9	129.0	—
5a	-49.8	-17.4	126.1	120.2	+231
5b	-52.1	-19.2	126.0	120.6	+296
5c	-54.7	-20.8	123.8	120.9	+371

Tab. 7. Kopplungskonstanten [Hz] in den ¹³C-NMR-Spektren von **3a–c** und **5a–c**

	3a ^{a)}	3b ^{a)}	3c ^{a)}	5a ^{a,b)}	5b ^{a,c)}	5c ^{a,c)}
¹ J(¹³ C–F) (CF ₃)	335.1	337.4	341.2	335.2	339.6	344.5
³ J(¹³ C,F)	5.2	5.3	—	5.2	5.5	—
¹ J(¹³ C–F) (ECF ₃)	311.2	311.4	311.9	334.7	334.9	335.2

Weitere Kopplungen: ^{a)} ⁵J(F,F) = 3.0–3.5 Hz. — ^{b)} ²J(⁷⁷Se,F) = 18.3 Hz. — ^{c)} Keine ⁷⁷Se,F-Kopplung (breite Signale).

Die NMR-Daten der als Zwischenprodukte auftretenden, teils substituierten Verbindungen (CF₃)_nGe_lm(ECF₃)_l ($n + m + l = 4$) liegen ausnahmslos zwischen denen der Edukte **1a–c** und denen der Produkte **3a–c** und **5a–c**. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch auf eine Auflistung verzichtet.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Je nach Aggregatzustand und Dampfdruck der Substanz werden diese entweder als Gas, Film oder Preßling vermessen. Im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} wurden hierzu KBr-, unterhalb von 400 cm^{-1} CsI-Preßlinge oder Scheiben verwendet. Geräte: Bruker JFS 85 FT (4000–400 cm^{-1}), Perkin-Elmer 325 (400–200 cm^{-1}). — NMR-Spektren: Bruker WM 250 PFT. Locksubstanz CDCl₃; Standards: ¹H, ²⁹Si: Si(CH₃)₄, ¹⁹F: C₆F₆ ($\delta = -163.0$), ¹³C: CDCl₃ ($\delta = -77.0$), ⁷⁷Se: Se(CH₃)₂ ($\delta = 0$, extern). — Massenspektren: Varian MAT CH 4 bzw. MAT CH 7. Ionisierungsenergie 70 eV, Emission 100 μA . Es werden jeweils nur einige charakteristische Peaks sowie innerhalb einer Isotopengruppe nur die Peaks höchster Masse angegeben. — Abweichungen von diesen allgemeinen Meßbedingungen werden im Text aufgeführt.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen werden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen bzw. in einem mit Argon begasten Handschuhkasten gehandhabt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch i. Vak. ausgeheizt.

1a–c, **8a–c**¹⁰, **2**¹¹, **4**¹², **10**¹³, HgS, Ag₂Se und **9** werden nach bekannten, teils modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. HgO und N(CH₂CH₂OH)₃ sind käuflich. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.

(Trifluormethyl)/(trifluormethylchalkogeno)germane (**3a–c**, **5a–c**): Die Reaktionen werden ausnahmslos in Carius-Rohren mit Young-Ventil durchgeführt. **1a**, **1b** oder **1c** werden mit einem Überschub an **2** bzw. **4** umgesetzt. Zur besseren Durchmischung wird bei der Synthese von **3c** sowie **5a–c** Pentan als Lösungsmittel zugesetzt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch fraktionierende Kondensation im dynamischen Vak. (10^{-3} Torr). NMR-Daten siehe im spektroskopischen Teil.

3a: 0.69 g (1.7 mmol) **1a**, 0.38 g (0.90 mmol) **2**, 2 d, 50°C. Ausb. 0.60 g (92%, bez. auf **1a**). — IR: 2252 cm^{-1} (w), 1170 (vvs), 1130 (s), 1101 (s), 761 (m), 734 (m-w), 468 (w), 441 (w). — C₄F₁₂GeS (380.7), MS: m/z (%) = 313 (6, M⁺ – CF₃), 281 (7, M⁺ – SCF₃), 263 [10, (CF₃)FGeSCF₃⁺], 82 (100, SCF₃⁺).

3b: 3.15 g (6.8 mmol) **1b**, 3.0 g (7.4 mmol) **2**, 2 d, 50°C. **3b** wird in einer auf –65°C gekühlten Falle aufgefangen. Ausb. 2.61 g (93%, bez. auf **1b**), Sdp. 49°C/78 Torr, 64–66°C/160 Torr. — IR: 2349 cm^{-1} (m), 2249 (w, br), 1165 (s), 1136 (vs), 1086 (s), 758 (m-s), 732 (w), 470 (w), 449 (w). — MS: m/z (%) = 395 (1, M⁺ – F), 345 (6, M⁺ – CF₃), 263 [16, (CF₃)FGeSCF₃⁺], 63 (100, SCF₃⁺).

C₄F₁₂GeS₂ (412.8) Ber. C 11.6 S 15.5 Gef. C 11.2 S 15.3

3c: 1.50 g (2.9 mmol) **1c**, 1.92 g (4.8 mmol) **2**, 6 g Pentan. 4 d, 25°C. **3c** wird bei –65°C aufgefangen. Ausb. 0.93 g (73%, bez. auf **1c**), Sdp. 140°C. — IR: 2257 cm^{-1} (w), 1219 (sh), 1158 (vs), 1136 (vs), 1083 (vs), 1061 (sh), 758 (s), 740 (w), 560 (w), 468 (w), 443 (w), 423 (w).

C₄F₁₂GeS₃ (444.8) Ber. C 10.8 S 21.6 Gef. C 10.5 S 21.1

5a: 0.75 g (1.9 mmol) **1a**, 0.69 g (1.4 mmol) **4**, 3 ml Pentan. 4 d, 25°C. **9a** wird bei –65°C ausgefroren. Ausb. 0.52 g (66%, bez. auf **1a**). — IR: 2366 cm^{-1} (w), 1191 (s), 1150 (vs), 1088 (m), 1066 (m), 744 (m), 733 (w).

C₄F₁₂GeSe (427.6) Ber. C 11.2 Gef. C 11.1

5b: 1.23 g (2.7 mmol) **1b**, 2.03 g (4.1 mmol) **4**, 5 g Pentan. 4 d, 25°C. **5b** wird bei -60°C aufgefangen. Ausb. 1.12 g (84%, bez. auf **1b**), Sdp.: Zersetzung. — IR: 2243 cm⁻¹ (w), 1258 (w), 1166 (s), 1143 (vs), 1111 (vs), 1087 (vs), 1063 (vs), 744 (s), 731 (m), 528 (w).

C₄F₁₂GeSe₂ (506.6) Ber. C 9.5 Gef. C 9.1

5c: 1.46 g (2.8 mmol) **1c**, 4.74 g (8.1 mmol) **4**, 12 g Pentan. 5 d, 25°C. **5c** wird bei -60°C aufgefangen. Ausb. 0.91 g (56%, bez. auf **1c**), Sdp.: Zersetzung. — IR: 2366 cm⁻¹ (w), 2346 (w), 1279 (w), 1151 (vs), 1135 (s), 1083 (vs), 1059 (vs), 942 (w), 742 (s), 729 (w), 537 (w). — MS: *m/z* (%) = 586 (1, M⁺), 517 (29, M⁺ - CF₃), 111 (100, SeCF⁺). C₄F₁₂GeSe₃ (585.5) Ber. C 8.2 Gef. C 7.9

Bis(trifluormethyl)germoxan (6a): Zu einer Suspension von 3.0 g (13.8 mmol) HgO in 50 ml Benzol wird schnell eine Lösung von 4.5 g (9.7 mmol) **1b** in 25 ml Benzol getropft. Der Tropftrichter wird durch einen Liebigkühler ersetzt und die Mischung 3 d unter Rückfluß erhitzt, wobei **6a** an die Innenwandung des Kühlers sublimiert. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt resublimiert. In kristalliner Form wird **6a** durch Umkristallisation aus Benzol, dem einige Tropfen Methanol zugesetzt werden, erhalten. Ausb. 1.42 g (65%, bez. auf **1b**), Schmp. 144°C. — ¹⁹F-NMR: (CH₃OD): δ = -57.6 (s). — ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = +129.2 (q, ¹J = 333.4 Hz, von q, ³J = 5.5 Hz). — IR: 1188 cm⁻¹ (vs), 1147 (vs), 1129 (vs), 924 (s), 844 (s), 737 (w-m), 732 (w-m), 565 (w), 527 (w), 474 (w-m). — MS: *m/z* (%) = 723 [1, Ge₂O₃(CF₃)₅F₂⁺], 247 [39, GeO(CF₃)₂F⁺], 197 (30, CF₃GeOF₂⁺), 69 (100, CF₃⁺).

(C₂F₆GeO)_n (226.6, n = 1) Ber. C 10.6 Gef. C 10.4

Bis(trifluormethyl)germazan (6d): 3.0 g (10.7 mmol) **8b** und 1.49 g (9.2 mmol) **9** werden in einem abgeschmolzenen Carius-Rohr 14 d auf 120°C erhitzt. Danach wird der Inhalt über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen mit aufgesetzter Zincke-Apparatur unter Argon destilliert. Hierbei sublimiert **6d** zunächst an den Kühlfinger der Zincke-Apparatur, von dem es sich durch Erwärmen mit einem Heißluftfön in eine Vorlage überführen läßt. **6d** kann zur weiteren Reinigung i. Vak. resublimiert werden. Ausb. 0.68 g (33%, bez. auf **9**), Schmp. 92°C. — ¹⁹F-NMR: δ = -60.2 (s). — ¹³C-NMR: δ = +127.1 (q, ¹J = 333.8 Hz, von q, ³J = 5.5 Hz). — IR: 3355 cm⁻¹ (m), 3178 (m), 3001 (m-w), 1473 (m), 1430 (s), 1180 (vs), 1129 (vs), 1067 (s), 1040 (s), 924 (m), 790 (vs), 539 (m), 417 (w). — MS: *m/z* (%) = 608 (1, M⁺ - CF₃), 558 [16, (CF₃)₄FGe₃(NH)₃⁺], 343 [47, (CF₃)₂F₃Ge₃(NH)₂⁺], 93 (100, GeF⁺).

C₆H₃F₁₈Ge₃N₃ (676.8) Ber. C 10.6 N 6.2 Gef. C 10.5 N 6.4

Bis(trifluormethyl)germathian (6b): 0.52 g (2.2 mmol) HgS (schwarz), 15 ml CS₂ und 1.00 g (2.2 mmol) **1b** werden in einem Carius-Rohr mit Young-Hahn 3 d auf 110°C erhitzt. Das entstandene HgI₂ (rot) wird durch eine Umkehrfritte abgetrennt, das Lösungsmittel unter Argon abdestilliert und **6b** durch fraktionierende Kondensation im dynamischen Vak. (10⁻³ Torr) getrennt, wobei es einer auf -50°C gekühlten Falle in farblosen, nadelförmigen Kristallen ausfriert. Ausb. 0.31 g (59%, bez. auf **1b**), Schmp. -1°C. — ¹⁹F-NMR: δ = -55.9 (s). — ¹³C-NMR: δ = +126.4 (q, ¹J = 338.2 Hz). — IR: 2250 cm⁻¹ (w), 1258 (w), 1155 (vs), 1138 (vs), 1051 (w), 733 (m), 445 (s), 412 (s). — MS: *m/z* (%) = 728 (1, M⁺), 659 (10, M⁺ - CF₃), 367 [33, (CF₃)₂Ge₂S₂F⁺], 69 (100, CF₃⁺).

C₆F₁₈Ge₂S₂ (728.0) Ber. C 9.9 S 13.2 Gef. C 9.7 S 13.2

Bis(trifluormethyl)germaselenan (6c)

Methode A: 3.66 g (12.4 mmol) Ag₂Se, 10 g CS₂ und 1.90 g (4.1 mmol) **1b** werden in einem Carius-Rohr mit Young-Hahn 14 d auf 110–120°C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei **6b** beschrieben (die Kondensation ist sehr zeitraubend). Ausb. 0.67 g (57%, bez. auf **1b**).

Methode B: 1.50 g (5.3 mmol) **8b** und 0.68 g (4.8 mmol) **10** werden im abgeschmolzenen Carius-Rohr 7 d auf 80°C erhitzt. Bei der anschließenden Trennung im dynamischen Vak. (10⁻³ Torr) wird H₃SiCl in einer auf -196°C und **6c** (mit ca. 10% **7c**) in einer auf -50°C gekühlten Falle aufgefangen. Ausb. 1.28 g (93%, bez. auf **4b**), Schmp. 3–4°C. — **6c**: ¹⁹F-NMR: δ = -54.8 (s). — ¹³C-NMR: δ = +124.7 (q, ¹J = 339.9 Hz, von q, ³J = 4.7 Hz). — ⁷⁷Se-NMR: δ = -218 (s). — **7c**: ¹⁹F-NMR: δ = -56.7 (s). — ¹³C-NMR: δ = +122.1 (q, ¹J = 340.1 Hz, von q, ³J = 5.1 Hz). — ⁷⁷Se-NMR: δ = -37 (s). — IR (**6c/7c**-Gemisch): 2241 cm⁻¹ (w), 1255 (w), 1152 (vs), 1133 (vs), 1053 (w, sh), 731 (m), 528 (w), 352 (s), 321 (s). — MS (**7c**, MAT CH 5, 25°C): *m/z* (%) = 580 (6, M⁺), 511 (100, M⁺ - CF₃), 461 [66, (CF₃)₂FGe₂Se₂⁺], 411 [29, (CF₃)₂F₂Ge₂Se₂⁺]; (**6c**, MAT CH 7, 80°C): *m/z* (%) = 870 (21, M⁺), 801 (40, M⁺ - CF₃), 751 [48, (CF₃)₄FGe₃Se₂⁺], 93 (100, GeF⁺).

(C₂F₆GeSe)_n (868.7, n = 3; 579.1, n = 2)

Ber. C 8.3 Gef. C 8.2

Molmasse 843 (kryoskop. in Benzol)

(Silylseleno)(trifluormethyl)germane (11a–c): Die Umsetzungen wurden in 10-mm-NMR-Rohren mit angesetztem, durchbohrtem Young-Hahn durchgeführt. Nacheinander werden eine gewogene Menge **8a** (bzw. **8b** oder **8c**) und die erforderliche Menge **10** einkondensiert. Die Komponenten werden für kurze Zeit bis gerade oberhalb ihrer Schmelzpunkte erwärmt und kräftig durchgemischt. Danach beläßt man die Probe solange in einem anfangs auf ca. -90°C gekühlten Ethanol-Bad, bis sich dieses annähernd auf Raumtemp. erwärmt hat (2–3 d). Der Ablauf der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. **11a** und **11b** werden durch fraktionierende Kondensation gereinigt. NMR-Daten von **11a–c** siehe im spektroskopischen Teil.

11a: 1.26 g (4.0 mmol) **8a**, 0.58 g (4.1 mmol) **10**, 2 d. **11a** wird im dynamischen Vak. (10⁻³ Torr) in einer auf -45°C gekühlten Falle aufgehalten. Ausb. 1.18 g (76%, bez. auf **8a**), *p*(22°C) = 24 Torr. — IR (Gas, 6 Torr): 2347 cm⁻¹ (w), 2278 (w), 2211 (s), 2195 (s), 2159 (w, sh), 1335 (w), 1256 (w), 1192 (vs), 1164 (vs), 1159 (vs), 1124 (s), 935 (m), 904 (vs), 733 (m), 674 (w), 604 (m), 528 (w).

C₃H₃F₉GeSeSi (389.7) Ber. C 9.3 H 0.8 Gef. C 9.1 H 1.1

11b: 2.02 g (7.2 mmol) **8b**, 3.73 g (26.1 mmol) **10**, 9 d. **11b** wird bei der fraktionierenden Kondensation in einer auf -20°C gekühlten Falle als schwer kondensierbare Flüssigkeit erhalten. Ausb. 2.18 g (71%, bez. auf **8b**) *p*(22°C) < 1 Torr. — IR (KBr, Film): 2195 cm⁻¹ (s), 1262 (w), 1170–30 (vvs), 928 (s), 889 (vs), 788 (w), 731 (m), 610 (m), 530 (w).

C₂H₆F₆GeSe₂Si₂ (430.5) Ber. C 5.6 H 1.4 Gef. C 5.5 H 1.7

11c: 0.69 g (2.8 mmol) **8c**, 1.58 g (11.1 mmol) **10**. Nach dem Erwärmen bildet sich zuerst ein voluminöser, später feinpulvriger Feststoff, der im Verlauf von einigen Tagen wieder in Lösung geht. **11c** wird direkt in dieser Lösung NMR-spektroskopisch vermessen.

(Trifluormethyl)germassequioxan (12): 1.19 g (5.5 mmol) HgO, 20 ml Ethanol und 0.91 g (3.7 mmol) **8c** werden im abgeschmolzenen Carius-Rohr 2 d auf 110°C erhitzt. Nach der Trennung von unlöslichen Anteilen und Entfernen des Alkohols im Rotationsverdampfer wird aus dem zurückbleibenden, gelblich-weißen Feststoff das entstandene HgCl₂ bei 120°C/10⁻³ Torr durch Sublimation entfernt. Das zurückgebliebene Rohprodukt **12** wird mehrmals aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 0.58 g (Rohprodukt) (95%, bez. auf **8c**), nicht schmelzbar unterhalb 300°C. — ¹⁹F-NMR: δ = -58.2 (s, br) (CH₃OD). — ¹³C-NMR: δ = +128.8 (q, ¹J = 330.7 Hz). — IR: 1260 cm⁻¹ (w), 1200 (vs), 1125 (vs), 961 (s), 864 (vs), 737 (m).

551 (s), 523 (m). — MS: m/z (%) = 338 [10, (CF₃)₂F₂Ge₂O⁺], 219 (48, F₃Ge₂O⁺), 181 (54, FGe₂O⁺), 69 (100, CF₃⁺).

[(CF₃Ge)₂O₃]_n (331.2, n = 1) Ber. C 7.3 Gef. C 7.1

1-(Trifluormethyl)-1-germa-2,8,9-trioxa-5-azabicyclo[3,3,3]-undecan [1-(Trifluormethyl)germatran] (13): In einer aus 50-ml-Zweihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr bestehenden Apparatur werden zu einer Lösung von 0.96 g (6.5 mmol) N(CH₂CH₂OH)₃ in 15 ml Benzol 1.60 g (6.5 mmol) **8c**, gelöst in 20 ml Benzol, unter Inertgas getropft. Die Lösung wird zunächst 1/2 h auf 80°C erhitzt und danach weitere 12 h bei 25°C belassen. Das Benzol wird im Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand in 30 ml Aceton aufgenommen und die Lösung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Vom Unlöslichen [HCl·N(CH₂CH₂OH)₃] wird filtriert und das Aceton i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird bei 140 C/10⁻³ Torr sublimiert und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.81 g (44%, bez. auf **8c**), Schmp. 255°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.08 (t, ³J = 5.7 Hz, 6H, H₂CN), 3.79 (t, ³J = 5.7 Hz, 6H, H₂CO). — ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton): δ = -60.6 (s). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = +52.1 (t, ¹J = 141.1 Hz, 3 C, H₂CN), +57.2 (t, ¹J = 146.8 Hz, 3 C, H₂CO), +132.0 (q, ¹J = 339.5 Hz, CF₃). — IR: 2992 cm⁻¹ (w), 2947 (m), 2883 (m), 1489 (m), 1451 (m), 1280 (m), 1270 (m), 1245 (w), 1195 (s), 1164 (w), 1104 (s), 1068 (vs), 1051 (s), 1037 (s), 1022 (s), 933 (m), 927 (m), 906 (m), 895 (m), 872 (w), 645 (s), 637 (s), 614 (m-s), 600 (m-s), 544 (m). — MS: m/z (%) = 289 (5, M⁺), 220 (78, M⁺ - CF₃), 190 [100, GeO₂(CH₂)₅N⁺], 160 [91, GeO(CH₂)₄N⁺], 56 [67, N(CH₂)₃⁺], 42 [61, N(CH₂)₂⁺].

C₇H₁₂F₃GeNO₃ (287.8) Ber. C 29.2 H 4.2 N 4.9
Gef. C 28.9 H 4.3 N 4.6

CAS-Registry-Nummern

1a: 66348-18-3 / **1b**: 754-36-9 / **1c**: 1512-08-9 / **2**: 21259-75-6 / **3a**: 117227-06-2 / **3b**: 117227-07-3 / **3c**: 117227-08-4 / **4**: 870-61-1 / **5a**: 117227-09-5 / **5b**: 117227-10-8 / **5c**: 117227-11-9 / **6a**: 117203-85-7 / **6b**: 117227-12-0 / **6c**: 117227-13-1 / **6d**: 117227-14-2 / **7c**: 117227-15-3 / **8a**: 66348-17-2 / **8b**: 56593-14-7 / **8c**: 1495-36-9 / **9**: 999-97-3 / **10**: 14939-45-8 / **11a**: 117227-16-4 / **11b**: 117227-17-5 / **11c**: 117227-18-6 / **13**: 117227-19-7 / (CF₃)₃GeSeGe(CF₃)₃: 112438-42-3 / N(CH₂CH₂OH)₃: 102-71-6

¹⁾ Als Mitteilung II und I sind Lit.^{2,3)} anzusehen.

²⁾ A. Haas, H.-J. Kutsch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 803.

³⁾ A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1045.

⁴⁾ R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 538.

⁵⁾ K. Moedritzer, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 254.

⁶⁾ W. Metlesics, H. Zeise, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3324.

⁷⁾ C. Glidewell, D. C. Lilcs, *Acta Cryst., Sect. B*, **34** (1978) 119.

⁸⁾ H. Puff, S. Frankcn, W. Schuh, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) 33.

⁹⁾ D. J. Brauer, J. Wilke, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 261.

¹⁰⁾ R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1722.

¹¹⁾ E. H. Man, D. D. Coffman, E. L. Muettcrties, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3575.

¹²⁾ J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2939.

¹³⁾ J. E. Drake, B. M. Glavincevski, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 127.

[238/88]