

## Kurzmitteilungen / Short Communications

# Synthese und Struktur des ersten achtgliedrigen Germanium-haltigen Schwefel-Stickstoff-Rings

Herbert W. Roesky\*, Kay Hübner und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 31. März 1989

**Key Words:** Germanium / Sulfur-nitrogen heterocycle

### Synthesis and Structure of the First Eight-Membered Sulfur-Nitrogen Ring Containing Germanium

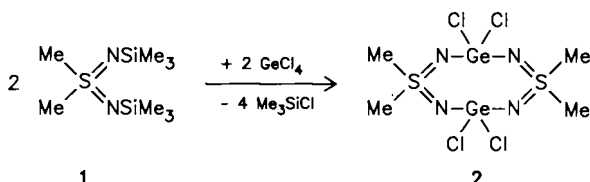
The reaction of  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$  (**1**) with  $\text{GeCl}_4$  in  $\text{CHCl}_3$  yields the eight-membered ring  $\text{GeCl}_2\text{N}=\text{S}(\text{Me}_2)=\text{N}-\text{GeCl}_2\text{N}=\text{S}(\text{Me}_2)=\text{N}$  (**2**). **2** was characterized by an X-ray structure analysis; it reveals a nonplanar heterocycle.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit dem Konzept, ungesättigte anorganische Ringsysteme herzustellen, die als Ringbausteine Metalle oder Halbmetalle enthalten. Die Zahl der gut charakterisierten achtgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringe ist nicht groß. Die ersten Arsen- und Silicium-haltigen Ringe mit den Gerüsten  $\text{M}(\text{NSN})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{As}^{\text{I}}, \text{Si}^{\text{II}}$ ),  $\text{Si}(\text{NSN})_3\text{Si}^{\text{III}}$  und  $\text{Si}[\text{NS}(\text{R})_2\text{N}]_2\text{Si}^{\text{IV}}$  wurden bereits Anfang der 70er Jahre hergestellt. Entsprechende Derivate mit Antimon<sup>3</sup>, Quecksilber<sup>5</sup> und den frühen Übergangsmetallen Zirconium<sup>7</sup> und Hafnium<sup>7</sup> sind nur vom Typ  $\text{M}(\text{NSN})_2\text{M}$  bekannt. Lediglich mit Titan konnte ein  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ -Ring<sup>8</sup> isoliert werden.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Reaktion von *N,N'*-Bis(diphenylphosphano)-*S,S*-dimethylsulfodiimin mit  $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu den cyclischen Metallkomplexen  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NPPh}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$  führt<sup>9</sup>. Wir waren daran interessiert zu untersuchen, ob Verbindungen des Typs  $\text{M}[\text{NS}(\text{Me}_2)\text{N}]_2\text{M}$  außer mit Silicium auch mit Metallen zugänglich sind.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ <sup>10</sup> (**1**), dargestellt aus  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , mit  $\text{GeCl}_4$  führt zum achtgliedrigen Germanium-haltigen Ring **2**.



**2** ist ein farbloser hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich nach längerem Erhitzen aus der Chloroform-Lösung abscheidet.

Die Zusammensetzung von **2** wird durch das FI-Massenspektrum eindeutig bestätigt. Man findet nur das Molekülion bei  $m/z = 468$  und keine Fragment-Ionen. Dagegen wird im EI-Spektrum kein Molekül-Ion beobachtet. Als größtes Fragment tritt bei  $m/z = 453$  ( $\text{M} - \text{Me}$ ) auf.

### Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2**

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhält man aus Dichlormethan und Acetonitril (1:1). Die Elementarzelle enthält diskrete Moleküleinheiten (Abb. 1), die aus gewellten achtgliedrigen Ringen bestehen. Die S–N-Bindungslängen (Mittel 153.9 pm) sind vergleichbar mit bekannten S–N-Doppelbindungen [S–N 153.2(5), 154.5(5)<sup>8</sup>; S–N 153.9(12), 155.4(10)<sup>11</sup>]. Die Bindungslängen Germanium–Stickstoff differieren etwas (Mittel 179.0 pm), stimmen aber mit Literaturwerten gut überein (181 pm)<sup>12</sup>. Sie sind kürzer als man für eine Einfachbindung erwarten sollte (Summe der

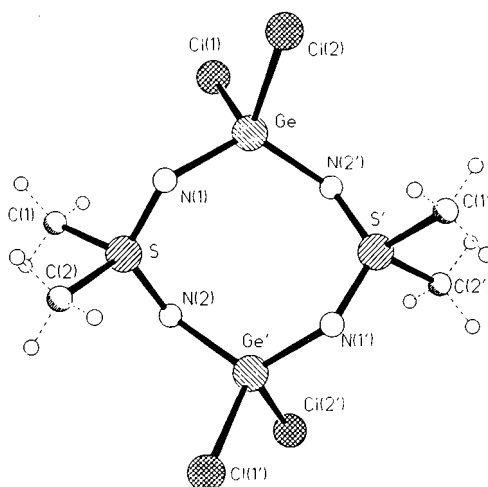


Abb. 1. Molekülbild von **2** mit kristallographischer Numerierung

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Parameter der Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ]<sup>a)</sup>

	x	y	z	U(eq)
Ge	2780 (1)	1543 (1)	6102 (1)	24 (1)
Cl(1)	3726 (1)	376 (2)	5303 (1)	45 (1)
Cl(2)	2418 (1)	3842 (1)	5575 (1)	53 (1)
N(1)	1272 (3)	725 (4)	5981 (2)	28 (1)
S	1043 (1)	-923 (1)	6297 (1)	27 (1)
C(1)	1083 (4)	-2382 (5)	5553 (3)	41 (2)
C(2)	-541 (4)	-847 (6)	6295 (3)	43 (2)
N(2)	1868 (3)	-1614 (4)	7096 (2)	33 (1)
Ge'	2093 (1)	-605 (1)	8067 (1)	31 (1)
Cl(1')	451 (1)	-766 (2)	8504 (1)	59 (1)
Cl(2')	3436 (2)	-2004 (2)	8913 (1)	65 (1)
N(1')	2475 (3)	1449 (4)	8151 (2)	33 (1)
S'	3592 (1)	2106 (1)	7878 (1)	30 (1)
C(1')	3415 (5)	4172 (6)	7930 (3)	45 (2)
C(2')	5017 (5)	1771 (7)	8623 (3)	53 (2)
N(2')	3901 (3)	1582 (5)	7073 (2)	33 (1)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope  $U$ , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Kovalenzradien 192 pm). Die Koordination an den Germanium- und Schwefel-Atomen ist verzerrt tetraedrisch. Dabei fällt auf, daß die N–Ge–N-Winkel (Mittel 121.4°) vergleichbar mit den N–S–N-Winkeln (Mittel 122.2°) sind. Ein erheblich kleinerer Winkel am Metall (Halbmetall) gegenüber dem Nichtmetall, wie er in der Regel bei Übergangsmetallen in achtegliedrigen Ringen auftritt, wird hier nicht beobachtet<sup>13</sup>). Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse (Atomkoordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkel) sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt<sup>14</sup>).

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2** mit Standardabweichungen

Ge–Cl(1)	214.7 (2)	Ge–Cl(2)	213.5 (2)
Ge–N(1)	178.6 (4)	Ge–N(2')	178.5 (3)
N(1)–S	153.8 (4)	S–C(1)	176.5 (5)
S–C(2)	177.0 (5)	S–N(2)	153.7 (3)
N(2)–Ge'	180.1 (4)	Ge'–Cl(1')	214.5 (2)
Ge'–Cl(2')	214.2 (2)	Ge'–N(1')	178.9 (4)
N(1')–S'	153.9 (4)	S'–C(1')	176.6 (5)
S'–C(2')	178.0 (5)	S'–N(2')	154.2 (4)
Cl(1)–Ge–Cl(2)	103.5(1)	Cl(1)–Ge–N(1)	110.5(1)
Cl(2)–Ge–N(1)	103.5(1)	Cl(1)–Ge–N(2')	103.6(1)
Cl(2)–Ge–N(2')	112.1(1)	N(1)–Ge–N(2')	122.2(2)
Ge–N(1)–S	123.2(2)	N(1)–S–C(1)	110.9(2)
N(1)–S–C(2)	102.7(2)	C(1)–S–C(2)	103.2(2)
N(1)–S–N(2)	122.1(2)	C(1)–S–N(2)	103.5(2)
C(2)–S–N(2)	113.1(2)	S–N(2)–Ge'	121.6(2)
N(2)–Ge'–Cl(1')	110.1(1)	N(2)–Ge'–Cl(2')	104.4(1)
Cl(1')–Ge'–Cl(2')	104.7(1)	N(2)–Ge'–N(1')	120.6(2)
Cl(1')–Ge'–N(1')	104.0(1)	Cl(2')–Ge'–N(1')	111.9(1)
Ge'–N(1')–S'	121.6(2)	N(1')–S'–C(1')	103.6(2)
N(1')–S'–C(2')	112.4(2)	C(1')–S'–C(2')	102.4(2)
N(1')–S'–N(2')	122.4(2)	C(1')–S'–N(2')	112.4(2)
C(2')–S'–N(2')	102.1(2)	Ge–N(2')–S'	122.9(2)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Spektrometer, Apparate und allgemeine Angaben s. Lit.<sup>11)</sup>

1,1,5,5-Tetrachlor-3,3,7,7-tetramethyl-3,7,2,4,6,8,1,5-dithia(VI)-tetrazadigermocin (**2**): 2.7 g (11.7 mmol) **1**, gelöst in 30 ml CHCl<sub>3</sub>, werden bei Raumtemp. innerhalb von 1 h zu 2.5 g (11.7 mmol) GeCl<sub>4</sub> in 80 ml CHCl<sub>3</sub> getropft. Die Lösung wird 8 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. wird der Feststoff **2** durch Filtrieren gewonnen, mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.6 g (29%). Im Filtrat sind noch Reste von Edukten enthalten, so daß bei längeren Siedezzeiten die Ausb. an **2** noch gesteigert werden

könnte; Zers.-P. 224°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1260 cm<sup>-1</sup> st, 1180 st, 1090 st, 1020 st, 740 st.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (467.3) Ber. C 10.3 H 2.6 N 12.0  
Gef. C 10.6 H 3.3 N 11.6

Röntgenstrukturanalyse von **2**<sup>12)</sup>: Von einem Kristall der Größe 0.3 × 0.3 × 0.5 mm wurden an einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, 2Θ<sub>max</sub> = 45°) 4318 Reflexe vermessen. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit den Gitterkonstanten α = 1117.3(6), b = 847.5(4), c = 1677.8(8) pm, β = 104.73(2)° mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. V = 1.53651 nm<sup>3</sup>, ρ = 2.02 Mgm<sup>-3</sup>, μ = 4.81 mm<sup>-1</sup>. Von 1993 unabhängig gemessenen Reflexen wurden 1912 mit F > 3σ(F) für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. Die Kristallstruktur von **2** wurde mit der Schweratom-Methode bestimmt. Die anisotrope Verfeinerung mit Gewichten w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 0.044 · F<sup>2</sup> konvergiert bei R = 0.033 (R<sub>w</sub> = 0.044)<sup>15)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

1: 19923-46-7 / 2: 120883-41-2 / GeCl<sub>4</sub>: 10038-98-9

- O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* **83**, (1971) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 812.
- H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem.-Ztg.* **97** (1973) 661.
- H. W. Roesky, H. Wiezer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 146.
- R. Appel, J. Ruppert, *Chem. Ber.* **106** (1973) 902.
- M. Herberhold, K. Schamel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1274.
- M. Martan, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515** (1984) 225.
- H. Plenio, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1575.
- C. G. Marcellus, R. T. Oakley, W. T. Pennington, A. W. Cordes, *Organometallics* **5** (1986) 1395.
- H. W. Roesky, M. Zimmer, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 933.
- R. Appel, L. Siekmann, H. O. Hoppen, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2861.
- H. W. Roesky, M. Zimmer, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 63.
- M. Ziegler, J. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **26** (1971) 735.
- M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 850.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53737, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976; *SHELXS 86, Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford University Press, 1985.

[105/89]