

## Hexa-*t*-butyldigerman und Hexa-*t*-butylcyclotrigerman: Moleküle mit den derzeit längsten Ge–Ge- und Ge–C-Bindungen \*

**Manfred Weidenbruch\***, Fred-Thomas Grimm, Marlies Herrndorf,  
Annemarie Schäfer

*Fachbereich Chemie der Universität, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)*

**Karl Peters und Hans Georg von Schnering\***

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Juli 1987)

### Abstract

Reductive halogen elimination from di-*t*-butyldichlorogermane gives hexa-*t*-butylcyclotrigermane (**2**) in low yield. The X-ray structure analysis of **2** reveals an equilateral triangle of  $D_3$  symmetry with very long Ge–Ge (256.3(1) pm) and Ge–C (205.6(3) pm) bonds. Hexa-*t*-butyldigermane (**6**) is formed analogously by treatment of tri-*t*-butylchlorogermane with lithium naphthalenide. The molecular structure of **6** has the longest Ge–Ge ( $\bar{d}$  271.0 pm) and Ge–C ( $\bar{d}$  207.6 pm) bonds found in any molecule up to now. Despite the extreme bond lengths, **6** is thermally and solvolytically very stable.

### Zusammenfassung

Reduktive Halogeneliminierung aus Di-*t*-butyldichlorogerman ergibt in geringer Ausbeute Hexa-*t*-butylcyclotrigerman (**2**). Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt ein gleichseitiges Dreieck mit  $D_3$ -Symmetrie, das sehr lange Ge–Ge- (256.3(1) pm) und Ge–C- (205.6(3) pm) Bindungsabstände aufweist. Analog liefert die Einwirkung von Naphthalin/Lithium auf Tri-*t*-butylchlorogerman Hexa-*t*-butyldigerman (**6**), dessen Molekülstruktur die längsten bisher nachgewiesenen Ge–Ge- ( $\bar{d}$  271.0 pm) und Ge–C- ( $\bar{d}$  207.6 pm) Abstände aufzeigt. Trotz der extremen Bindungsverlängerungen erweist sich **6** sowohl thermisch als auch solvolytisch als sehr stabil.

---

\* Professor Dr. Colin Eaborn zum 65. Geburtstag gewidmet.

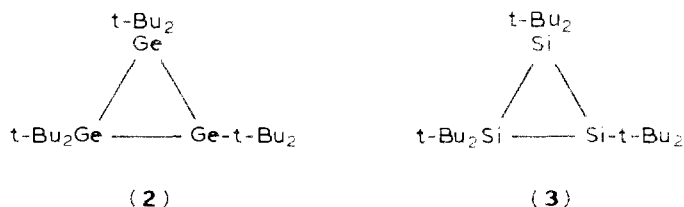
## Einführung

Während die schrittweise Umsetzung von *t*-Butyllithium mit Siliciumhalogeniden relativ problemlos bis zum Tri-*t*-butylsilan abläuft [1], führen die gleichen Reaktionen zwischen Germaniumtetrachlorid und *t*-Butyllithium zu komplizierten Reaktionsgemischen, aus denen die höher alkylierten *t*-Butylchlorgermane,  $t\text{-Bu}_n\text{GeCl}_{4-n}$ ,  $n = 2, 3$ , nur in geringen Ausbeuten isolierbar sind [2,3]. Hauptprodukte dieser Umsetzungen sind Digermane wie 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyldigerman und Oligogermane bzw. Umlagerungsprodukte unbekannter Zusammensetzung [2].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Silanen mit raumerfüllenden Liganden interessierten uns auch Germaniumverbindungen mit einem analogen Substitutionsmuster. Wir berichten hier über einen ergebigeren Zugang zum Tri-*t*-butylchlorgerman und über Synthese und Strukturen der sterisch optimal abgeschirmten Verbindungen Hexa-*t*-butyldigerman und Hexa-*t*-butylcyclotrigerman.

## Ergebnisse und Diskussion

Di-*t*-butyldichlorgerman (**1**) [2,3] resultiert sowohl bei der stufenweisen Transalkylierung zwischen Germaniumtetrachlorid und *t*-Butyllithium als auch bei der unmittelbaren Umsetzung der Edukte im molaren Verhältnis von 1/2 in sehr geringer Ausbeute. Etwas günstiger verläuft die oxidative Addition von *t*-Butylchlorid an "Dichlorgermylen" (durch HCl-Abspaltung aus Trichlorgerman) [4] und die nachfolgende Umsetzung des *t*-Butyltrichlorgermans mit *t*-Butyllithium, die jedoch auch in diesem Falle von einer Fülle unerwünschter Konkurrenzreaktionen begleitet ist. Reduktive Halogeneliminierung aus **1** mit Naphthalin/Lithium ergibt Hexa-*t*-butylcyclotrigerman (**2**). Die sehr geringe Ausbeute an **2** ist nicht ungewöhnlich, da die entsprechende Enthalo-genierung von Di-*t*-butyldichlorsilan sogar ausschliesslich offenkettige Verbindungen liefert [5,6]. Dagegen wird bei der analogen Reaktion von Di-*t*-butyldiiodsilan glatt Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**3**) gebildet [7].



Die Verbindung **2** ist das erste aliphatisch substituierte Cyclotrigerman und nach Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrigerman [8] der zweite Vertreter mit diesem Ringgerüst. Kürzlich wurde zusätzlich über die Synthese des Hexamesitylcyclotrigermans berichtet [9], das sich allerdings nur unwesentlich von der 2,6-Dimethylphenylverbindung unterscheidet.

Kristall- und Molekülstruktur von **2** (Tab. 1, 2, Fig. 1) und **3** [7] zeigen ein hohes Mass an Übereinstimmung. Sowohl Trisilan **3** als auch Trigerman **2** besitzen die volle Symmetrie  $D_3$ , und in der Kristallstruktur bilden jeweils die beiden Enantiomeren eine annähernd kubisch dichte Kugelpackung zweifacher Periode mit sich abwechselnden Schichten der Enantiomeren.

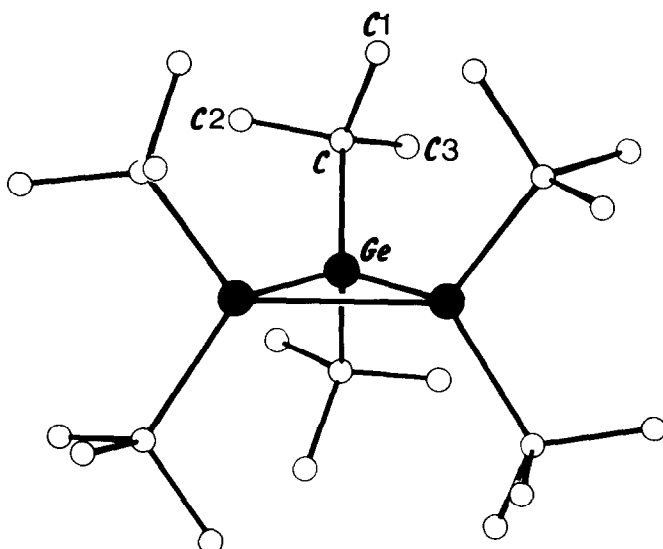


Fig. 1. Verbindung **2** mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

Auch im Trigerman **2** sind die Bindungsabstände  $d(\text{Ge-Ge})$  256.3 pm und  $d(\text{Ge-C})$  205.6 pm gegenüber Einfachbindungsängen erheblich vergrößert ( $d_1$  244 bzw. 199 pm). Die Streckung der Bindungen ist andererseits aber nicht mehr so drastisch wie im Trisilan **3**. Während nämlich in **3** ( $d(\text{Si-Si})$  und  $d(\text{Si-C})$ ) die

Tabelle 1

Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{equiv}}$  ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\text{pm}^2$ ) von **2**<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U
Ge	1015(1)	3985(1)	2500	38(1)*
C	9454(3)	4903(3)	2157(3)	49(6)*
C(1)	9627(4)	3673(4)	2453(4)	68(9)*
C(2)	9725(4)	6200(3)	455(4)	65(7)*
C(3)	7743(4)	5601(4)	3284(4)	69(8)*

<sup>a</sup> Hexagonale Aufstellung.

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **2** (mit Standardabweichungen)

Ge-Ge'	256.3(1)	Ge-C	205.6(7)
Ge-C'	205.6(7)	C-C(1)	152.2(5)
C-C(2)	153.0(5)	C-C(3)	153.7(4)
Ge'-Ge-Ge''	60	Ge'-Ge-C	121.2(1)
Ge'-Ge-C'	121.7(1)	C-Ge-C'	106.0(2)
Ge-C-C(1)	112.8(3)	Ge-C-C(2)	108.8(2)
Ge-C-C(3)	111.4(2)	C(1)-C-C(2)	109.0(2)
Ge(1)-C-C(3)	105.6(2)	C(2)-C-C(3)	109.3(3)



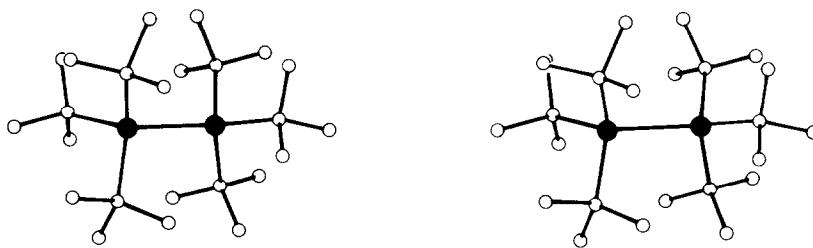


Fig. 3. Stereopaar von Molekül I der Verbindung **6**.

Das Digerman **6** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen, deren Ortsparameter und thermische Parameter in Tab. 3 und deren Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 zusammengestellt sind. Die Konfiguration von Molekül I kann den Fig. 2 und 3 entnommen werden. Da beide Moleküle geometrisch ähnlich sind, wurde auf zusätzliche Fig. für Molekül II verzichtet.

Tabelle 3

Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{(\text{equiv})}$  ( $\text{pm}^2$ ) ( $\times 10^{-1}$ ) beider Moleküle von **6**

Atom	x	y	z	U
<i>Molekül I</i>				
Ge(1)	604(1)	825(1)	226	39(1)*
C(1)	1257(3)	792(5)	834(2)	66(2)*
C(2)	91(8)	2452(6)	141(3)	63(3)*
C(3)	1469(3)	567(4)	-272(1)	45(1)*
C(11)	763(4)	1410(6)	1194(2)	97(3)*
C(12)	1498(3)	-447(5)	982(2)	77(2)*
C(13)	2103(3)	1503(5)	771(2)	71(2)*
C(21)	-652(3)	2717(4)	428(2)	71(2)*
C(22)	-107(4)	2704(4)	-330(2)	74(2)*
C(23)	740(7)	3467(9)	256(6)	113(5)*
C(31)	987(6)	229(12)	-736(4)	95(4)*
C(32)	1979(7)	1621(8)	-390(4)	83(5)*
C(33)	2012(5)	-457(9)	-191(4)	69(3)*
<i>Molekül II</i>				
Ge(2)	605(1)	5830(1)	2749(1)	43(1)*
C(4)	1443(3)	5530(4)	3291(2)	69(2)*
C(5)	1295(3)	5862(4)	2165(2)	60(2)*
C(6)	157(6)	7541(5)	2837(3)	58(3)*
C(41)	1071(6)	5264(8)	3715(3)	57(3)*
C(42)	2060(6)	4534(8)	3133(4)	70(3)*
C(43)	2030(7)	6637(7)	3345(4)	78(4)*
C(51)	771(3)	6382(7)	1764(2)	95(3)*
C(52)	1496(4)	4629(6)	1995(2)	88(2)*
C(53)	2088(4)	6522(7)	2179(2)	114(3)*
C(61)	-170(4)	7680(5)	3343(2)	93(3)*
C(62)	-618(3)	7753(5)	2537(2)	76(2)*
C(63)	800(6)	8434(7)	2718(5)	83(4)*

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) beider Moleküle von **6** (mit Standardabweichungen)

Molekül I		Molekül II	
Ge(1)–Ge(1')	270.5(1)	Ge(2)–Ge(2')	271.4(1)
Ge(1)–C(1)	208.5(5)	Ge(2)–C(4)	212.3(6)
Ge(1)–C(2)	204.7(8)	Ge(2)–C(5)	205.6(5)
Ge(1)–C(3)	204.8(4)	Ge(2)–C(6)	209.8(7)
C(1)–Ge(1)–C(2)	109.0(3)	C(4)–Ge(2)–C(5)	107.5(2)
C(1)–Ge(1)–C(3)	106.3(2)	C(4)–Ge(2)–C(6)	105.8(3)
C(2)–Ge(1)–C(3)	108.4(3)	C(5)–Ge(2)–C(6)	105.8(3)
C(1)–Ge(1)–Ge(1')	112.7(1)	C(4)–Ge(2)–Ge(2')	109.9(1)
C(2)–Ge(1)–Ge(1')	110.1(3)	C(5)–Ge(2)–Ge(2')	113.4(1)
C(3)–Ge(1)–Ge(1')	112.7(1)	C(6)–Ge(2)–Ge(2')	113.9(3)

Mit  $d$  270.5(1) bzw. 271.4(1) pm sind die Ge–Ge-Abstände in beiden Molekülen von **6** auch gegenüber **2** nochmals drastisch vergrößert. Es sind die grössten bisher beobachteten Abstände zwischen Germaniumatomen in Molekülen. Die Ge–C-Bindungslängen sind mit  $\bar{d}$  206.0 bzw. 209.2 ppm ebenfalls geringfügig länger als in **2**.

Interessant ist auch hier der Vergleich von Ge–Ge-Abständen in **6** und Si–Si-Abständen im kürzlich dargestellten Hexa-*t*-butyldisilan [12], die mit 269.7 pm nur noch geringfügig kleiner sind. Im Wechselspiel zwischen intramolekularer Van-der-Waals-Abstossung benachbarter Liganden und Bindungsdehnungen im zentralen Teil von “Dimetallanen”  $t\text{-Bu}_6\text{M}_2$  sollte die grösste Verlängerung von  $d(\text{M}–\text{M})$  bei  $\text{M} = \text{C}$ , die kleinste bei  $\text{M} = \text{Sn}$  oder  $\text{Pb}$  auftreten. Tatsächlich ist Hexa-*t*-butylethan unbekannt und dürfte wohl auch kaum darstellbar sein (Tetra-*t*-butylethan neigt als  $\text{C}_t\text{–C}_t$ -Ethan eher zu Winkelaufweitungen als zur Verlängerung der zentralen C–C-Bindung [13]), wohingegen Hexa-*t*-butyldistannan schon vor 17 Jahren isoliert werden konnte [14]. Von den synthetisierten Verbindungen zeigt Hexa-*t*-butyldisilan mit einer Vergrößerung von  $d(\text{Si}–\text{Si})$  um ca. 35 pm gegenüber einer üblichen Einfachbindung und einer Paulingschen Bindungsordnung  $\text{PBO} = 0.25$  den grössten Verlust an Bindungsstärke, während die entsprechenden Änderungen bei **6** mit ca. 26 pm und  $\text{PBO} = 0.37$  bereits merklich kleiner sind.

Ähnlich wie in den cyclischen Verbindungen **2** und **3** wird offensichtlich auch in den “Dimetallanen”  $t\text{-Bu}_6\text{M}_2$  die enorme intramolekulare Abstossung zwischen den sechs *t*-Butylgruppen im Disilan durch die Substitution von Si durch Ge, Sn und Pb

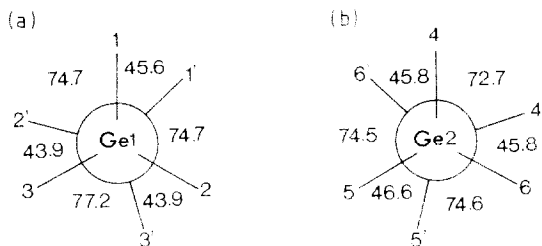


Fig. 4. Newman-Projektionen beider Konformerer von **6** im Kristall.

schnell reduziert. Aus den Abstandsänderungen kann man mit der gebotenen Vorsicht extrapolieren, dass bei etwa  $d(M-M)$  280 pm eine spannungsfreie intramolekulare Packung der sechs Substituenten um die zentrale  $M_2$ -Gruppe erreicht wird.

Die beiden Konformeren von **6** (Fig. 4a, b) sind bis zu  $17^\circ$  aus der ideal gestaffelten Konformation gedreht und können als weiterer Beleg für die von Mislow et al. [15] vorausgesagte Präferenz für die  $C_2$ -Grundzustandgeometrie in Molekülen  $t\text{-Bu}_3MX$  gelten.

## Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte.  $^1\text{H-NMR}$  (in  $C_6D_6$ ): Bruker WP 80, Massenspektren (70 eV): Varian-MAT 212. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, D-5250 Engelskirchen, durch.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt:  $t$ -Butyltrichlorgerman [4] und Di- $t$ -butyldichlorgerman [2].

### *Hexa- $t$ -butylcyclotrigerman (2)*

Zu 27 mmol Naphthalin/Lithium in 50 ml Dimethoxyethan (DME) wurde bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.8 g (11 mmol) Di- $t$ -butyldichlorgerman in DME getropft und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. DME wurde gegen Petrolether  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  ausgetauscht, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und der nach dem Absublimieren des Naphthalins verbliebene Rückstand zweimal aus Pentan kristallisiert. Erhalten wurden 0.08 g (4% Ausbeute) farblose Kristalle von **2**, Fp.  $163^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.49 (s). MS:  $m/z = 560$  ( $M^+$ , 17%); 503 (30); 391 (32); 335 (33); 279 (33).

### *Tri- $t$ -butylchlorgerman (5)*

In eine Suspension aus 23.1 g (0.258 mol) Kupfercyanid in 145 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei  $-25^\circ\text{C}$  0.258 mol  $t$ -Butyllithium in  $n$ -Hexan getropft, die resultierende Suspension des 1/1 Cuprats auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam 18.5 g (0.086 mol) Germaniumchlorid zugefügt. Die Lösungsmittel wurden gegen ein 1/1 Gemisch aus Petrolether  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  und Benzol ausgetauscht, die Salze abfiltriert und die Lösungsmittel abdestilliert. Fraktionierende Destillation des Rückstandes ergab bei  $66^\circ\text{C}/0.2$  bar 6.0 g (25%) farblose Kristalle von **5**, Fp.  $76\text{--}80^\circ\text{C}$  (Lit. [2]  $27^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.18. MS:  $m/z = 280$  ( $M^+$ , 2%), 223 (60); 181 (30).

### *Hexa- $t$ -butyldigerman (6)*

2.8 g (10 mmol) **5** in 4 ml Benzol wurden bei  $-10^\circ\text{C}$  mit einer Suspension von 30 mmol Naphthalin/Lithium in 30 ml THF versetzt und das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert, Naphthalin absublimiert, der Rückstand in einem 1/1 Gemisch aus Petrolether  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  und Benzol aufgenommen und Lithiumchlorid abfiltriert. Bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisierten 0.40 g (16%) farblose Kristalle von **6**, Fp.  $198\text{--}204^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.40 (s). MS (Cl, Isobutan):  $m/z = 489$  ( $MH^+$ , 3%), 431 ( $M^+ - 57$ , 100). Gef.: C, 58.98; H, 11.02.  $C_{24}H_{54}Ge_2$  (487.87) ber.: C, 59.08; H, 11.15%. Reines **6** ist nicht nur thermisch sehr

Tabelle 5

Kristall- und Messdaten von **2** und **6** [16]

Kristallfarbe, -form	farblose kompakte Platten	farblose kompakte Platten
Abmessungen (mm)	0.2 × 0.2 × 0.5	0.55 × 0.6 × 0.4
Kristallsystem	rhomboedrisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}c$ (167)	$Iba2$ (45)
Gitterkonstanten	$a$ , 1761.7(5) pm $a$ , 996.6 pm $c$ , 4995.4 pm $\alpha$ 32.86(1)°	$a$ 1604.6(4) pm $b$ 1141.9(3) pm $c$ 2964.8(3) pm
$V$ (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> )	4297(3)	5432(2)
Zahl der Formeleinheiten	6	8
$d$ (ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.300	1.193
Wellenlänge (Mo- $K_{\alpha}$ )	71.069 pm	71.069 pm
Zähltechnik	$\omega$ -scan	$\omega$ -scan
$2\theta_{\max}$	55°	55°
Gesamtzahl der Reflexe	4471	2634
Unabhängige Reflexe	1039	2556
Beobachtete Reflexe	1008	2422
( $F > 3\sigma(F)$ )		
Parameter/ $F_0$ -Verhältnis	0.042	0.097
$R$ ( $R_w$ )	0.027 (0.028)	0.028 (0.030)
Diffraktometer	Syntex P3	Syntex P3
Lösungsmethode		
SHELXTL [17]	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren

stabil, sondern verhält sich auch inert gegenüber dem Angriff von Luftsauerstoff, Wasser und sogar von oxidierenden Säuren.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Fa. Bayer AG, Leverkusen, für eine Sachspende.

## Literatur

- 1 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 9.
- 2 M. Wojnowska, M. Noltemeyer, H.-J. Füllgrabe und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 229.
- 3 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 33.
- 4 V.F. Mironov und T.G. Klar, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, (1965) 291; S.P. Kolesnikov, B.I., Perl'mutter und O.M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 196 (1971) 594.
- 5 S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464.
- 6 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi und Y. Nagai, *Organometallics*, 3 (1984) 141.
- 7 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 8 S. Masamune, Y. Hanzawa und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6136.
- 9 W. Ando und T. Tsumuraya, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3251.
- 10 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 11 D. Seyferth und R.C. Hui, unveröffentlicht; zitiert in D. Seyferth, *Nova Acta Leopold.*, 59 (1985), 264, S. 335.



- 12 N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- 13 Übersichten: C. Rüchardt und D. Beckhaus, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 417; 97 (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 429; 24 (1985) 529.
- 14 S.A. Kandil and A.L. Allred, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2987.
- 15 W.D. Hounshell, L.D. Iroff, R.J. Wrocynski und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5212; R.J. Wrocynski und K. Mislow, *ibid.*, 101 (1979) 3980.
- 16 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52582, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 17 G.M. Sheldrick: SHELXTL, Universität Göttingen, 1985, unveröffentlicht.