

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN ZWEIER MODIFIKATIONEN DES HEXAPHENYLDIGERMYLSULFIDS $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$

BERNT KREBS * und HANS-JÜRGEN KORTE

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. März 1979)

Summary

Two different crystal modifications of hexaphenyldigermanium sulfide $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ (I and II) were obtained by crystallization from hot benzene/methanol or from ethanol at 20°C. Single crystal X-ray structural analyses for both I (low temperature data at -130°C) and II (at 20°C) (I, $R = 0.046$; II, $R = 0.048$) were performed. I is monoclinic, $P2_1/c$, with $a = 11.020(3)$, $b = 15.473(3)$, $c = 18.606(3)$ Å, $\beta = 106.92(2)^\circ$, $Z = 4$; II is orthorhombic, $P2_12_12_1$, with $a = 9.617(2)$, $b = 17.345(3)$, $c = 18.408(3)$ Å, $Z = 4$.

The molecules have different conformeric structures with respect to a rotation of the $(C_6H_5)_3Ge$ groups around the Ge—S bonds with very similar bond lengths and angles. Bond data for I (II) are: Ge—S 2.212(1) and 2.261(1) Å (2.227(2) and 2.240(2) Å); Ge—C 1.933(4)···1.971(4), mean 1.945(5) Å, (1.931(7)···1.954(7), mean 1.943(4) Å); Ge—S—Ge 111.2(1)° (110.7(1)°). The Ge—S bond lengths are comparable to those in thiogermanates and do not indicate significant π -bond contributions.

Zusammenfassung

Zwei verschiedene Kristallmodifikationen des Hexaphenyldigermysulfids $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ wurden durch Kristallisation aus heißen Benzol/Methanol-Gemischen bzw. aus Ethanol bei 20°C dargestellt. Die erste I ist monoklin, $P2_1/c$, mit (bei -130°C) $a = 11.020(3)$, $b = 15.473(3)$, $c = 18.606(3)$ Å, $\beta = 106.92(2)^\circ$, $Z = 4$, die zweite II dagegen orthorhombisch, $P2_12_12_1$, mit (bei 20°C) $a = 9.617(2)$, $b = 17.345(3)$, $c = 18.408(3)$ Å, $Z = 4$.

Einkristallröntgenstrukturanalysen von I ($R = 0.046$) und II ($R = 0.048$) zeigen verschiedene Konformationen für beide Moleküle, die sich durch Rotation der $(C_6H_5)_3Ge$ -Gruppen um die Ge—S-Bindungen unterscheiden. Bindungslängen und Valenzwinkel für I und II sind sehr ähnlich (Werte für II in Klammern): Ge—S 2.212(1) und 2.261(1) Å (2.227(2) und 2.240(2) Å); Ge—C 1.933(4)···1.971(4),

Mittelwert 1.945(5) Å, (1.931(7)–1.954(7), M. 1.943(4) Å); Ge–S–Ge 111.2(1)° (110.7(1)°). Die Ge–S-Bindungsdaten sind mit denen in Thiogermanaten vergleichbar und deuten nicht auf signifikante π -Bindungsanteile hin.

Einleitung

Die Bindung zwischen den Elementen der 4. Hauptgruppe und Chalkogenatomen in metallorganischen Sulfiden und Seleniden war bereits Gegenstand einer Reihe spektroskopischer Arbeiten verschiedener Arbeitskreise (z.B. [1–5]). Bisher sind jedoch nur wenige Strukturdaten über derartige Verbindungen bekannt geworden. Röntgenstrukturanalysen von Molekülen der allgemeinen Formel R_6X_2Y (R = Alkyl, Aryl; X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se) wurden erst kürzlich am Bis(triphenylstannyl)sulfid [6] und in einer neueren Arbeit am entsprechenden Selenid durchgeführt [7]. Über das fehlgeordnete, unsymmetrische $(C_6H_5)_3SnSPb(C_6H_5)_3$ sind einige vorläufige Strukturdaten bekannt [3]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Kristall- und Molekülstrukturen zweier Modifikationen des Bis(triphenylgermanium)sulfids berichtet; die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den homologen Zinnverbindungen diskutiert.

Experimentelles, Strukturbestimmung

$(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Henry und Davidson [8] dargestellt:

Eine pyridinhaltige, benzolische Lösung von $(C_6H_5)_3GeBr$ wird bis zur Sättigung mit H_2S versetzt. Nach Abfiltrieren des Pyridinhydrobromid-Niederschlages wird die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig heissem Benzol gelöst. Nach Zugabe von Methanol erhält man beim Abkühlen farblose, transparente, kompakte Kristalle der monoklinen Modifikation von Ph_6Ge_2S . (Fp: 137°).

Das Sulfid kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den bei $-130^\circ C$ verfeinerten Gitterkonstanten $a = 11.020(3)$ Å, $b = 15.473(3)$ Å, $c = 18.606(3)$ Å, $\beta = 106.92(2)^\circ$, $V = 3035.1$ Å³, $D_{rönt} = 1.399$ g cm⁻³, $Z = 4$. (Daten für $20^\circ C$: $a = 11.084(2)$, $b = 15.708(2)$, $c = 18.810(2)$ Å, $\beta = 107.29(3)^\circ$, $V = 3126.7$ Å³, $D_{rönt} = 1.358$ g cm⁻³, $D_{exp.}$ (Schwebemethode) = 1.35(1) g cm⁻³).

Eine orthorhombische Modifikation von $(C_6H_5)_6Ge_2S$ (Fp. 137°C) erhält man durch Umkristallisation des Reaktionsproduktes von $(C_6H_5)_3GeBr$ und H_2S aus Ethanol bei $20^\circ C$ in Form prismatischer, kompakter Kristalle. Als Raumgruppe wurde $P2_12_12_1$ bestimmt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten bei $20^\circ C$ ergab folgende Werte $a = 9.617(2)$ Å, $b = 17.345(3)$ Å, $c = 18.408(3)$ Å, $V = 3070.4$ Å³, $Z = 4$, $D_{rönt} = 1.383$ g cm⁻³, $D_{exp.}$ (Schwebemethode) = 1.38(1) g cm⁻³. Diese Modifikation ist isotyp mit der $(C_6H_5)_3SnSSn(C_6H_5)_3$ -Struktur, die während unserer Untersuchungen vor kurzem beschrieben wurde [6].

Zur Strukturbestimmung wurden auf einem Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer für die monokline Modifikation bei $-130 \pm 3^\circ C$ (N_2 -Strom) 6638 [orthorhombische Modifikation: 3637] unabhängige Reflexintensitäten im Bereich

$(\sin \theta)/\lambda < 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ an einem Kristall mit den Dimensionen $0.30 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$ [$0.22 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$] gemessen ($\omega - 2\theta$ Methode, paralleler Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Die Struktur wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese [nach direkten Methoden mit dem MULTAN-Programmsystem] gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Insgesamt wurden 1772 [1011] Reflexe mit $I < 1.96 \sigma(I)$ als nicht beobachtet klassifiziert und mit dem Gewicht $w = 0$ versehen. Bei der Verfeinerung wurden die fixierten Koordinaten der mit einem C-H-Abstand von 0.95 \AA berechneten Wasserstoffatome mit berücksichtigt. Die Atomformfaktoren für Ge, S, C und H [9] wurden den International Tables [10] entnommen. Zum Gewichtsschema und den verwendeten Programmen vgl. [7].

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN DES MONOKLINEN $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^a

	x	y	z
Ge(1)	-0.01538(4)	0.26175(2)	0.13208(2)
Ge(2)	0.33432(4)	0.26865(3)	0.20008(2)
S	0.15782(9)	0.26082(7)	0.23360(5)
C(1)	-0.1191(4)	0.3541(2)	0.1534(2)
C(2)	-0.2510(4)	0.3503(2)	0.1256(2)
C(3)	-0.3260(4)	0.4176(3)	0.1383(2)
C(4)	-0.2685(4)	0.4888(3)	0.1797(2)
C(5)	-0.1389(4)	0.4934(3)	0.2084(2)
C(6)	-0.0634(4)	0.4267(3)	0.1947(2)
C(7)	0.0144(4)	0.2826(2)	0.0356(3)
C(8)	0.0678(4)	0.2217(2)	-0.0010(2)
C(9)	0.0834(4)	0.2396(3)	-0.0709(2)
C(10)	0.0468(4)	0.3190(3)	-0.1044(2)
C(11)	-0.0077(4)	0.3797(3)	-0.0699(2)
C(12)	-0.0242(4)	0.3626(2)	0.0005(2)
C(13)	-0.1001(4)	0.1524(2)	0.1355(2)
C(14)	-0.1132(5)	0.0859(3)	0.0843(2)
C(15)	-0.1695(5)	0.0075(3)	0.0930(3)
C(16)	-0.2151(5)	-0.0044(3)	0.1532(3)
C(17)	-0.2057(5)	0.0619(3)	0.2044(2)
C(18)	-0.1497(4)	0.1391(3)	0.1958(2)
C(19)	0.4683(4)	0.2707(2)	0.2971(2)
C(20)	0.5940(4)	0.2801(3)	0.2978(2)
C(21)	0.6925(4)	0.2772(3)	0.3640(3)
C(22)	0.6664(5)	0.2663(3)	0.4321(2)
C(23)	0.5433(4)	0.2570(3)	0.4321(2)
C(24)	0.4434(4)	0.2586(3)	0.3654(2)
C(25)	0.3450(4)	0.3733(3)	0.1448(3)
C(26)	0.3163(4)	0.3723(3)	0.0658(2)
C(27)	0.3223(5)	0.4497(4)	0.0280(3)
C(28)	0.3579(5)	0.5253(3)	0.0661(3)
C(29)	0.3866(5)	0.5265(3)	0.1441(3)
C(30)	0.3818(4)	0.4507(3)	0.1833(2)
C(31)	0.3551(4)	0.1647(3)	0.1473(2)
C(32)	0.2848(5)	0.0907(3)	0.1489(2)
C(33)	0.3107(6)	0.0140(3)	0.1188(3)
C(34)	0.4079(7)	0.0100(4)	0.0864(3)
C(35)	0.4761(6)	0.0819(5)	0.0832(3)
C(36)	0.4520(5)	0.1600(3)	0.1134(3)

^a In Klammern in dieser und den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebene Dezimalstelle.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN DES ORTHORHOMBISCHEN $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$

	x	y	z
Ge(1)	0.10469(8)	0.11912(4)	0.29918(4)
Ge(2)	0.31636(8)	0.22045(4)	0.16302(4)
S	0.14595(20)	0.23209(11)	0.24422(12)
C(1)	0.2765(7)	0.0701(4)	0.3276(4)
C(2)	0.2970(8)	-0.0096(4)	0.3242(4)
C(3)	0.4208(11)	-0.0424(5)	0.3461(5)
C(4)	0.5273(9)	0.0017(6)	0.3714(5)
C(5)	0.5100(10)	0.0800(6)	0.3759(5)
C(6)	0.3837(9)	0.1123(5)	0.3552(4)
C(7)	0.0020(7)	0.1526(4)	0.3850(4)
C(8)	-0.0784(9)	0.1010(5)	0.4231(4)
C(9)	-0.1512(9)	0.1221(6)	0.4842(4)
C(10)	-0.1445(10)	0.1953(7)	0.5089(5)
C(11)	-0.0648(13)	0.2477(5)	0.4730(5)
C(12)	0.0085(9)	0.2255(5)	0.4112(4)
C(13)	-0.0103(8)	0.0497(4)	0.2421(4)
C(14)	-0.1519(8)	0.0453(5)	0.2530(4)
C(15)	-0.2312(9)	-0.0084(7)	0.2166(5)
C(16)	-0.1701(10)	-0.0584(5)	0.1684(5)
C(17)	-0.0320(11)	-0.0527(5)	0.1534(5)
C(18)	0.0481(8)	0.0006(5)	0.1919(5)
C(19)	0.3250(7)	0.1195(4)	0.1189(4)
C(20)	0.4114(8)	0.0618(4)	0.1462(4)
C(21)	0.4165(9)	-0.0105(4)	0.1145(5)
C(22)	0.3335(10)	-0.0276(5)	0.0558(5)
C(23)	0.2499(10)	0.0284(6)	0.0275(5)
C(24)	0.2440(8)	0.1023(5)	0.0575(4)
C(25)	0.4953(7)	0.2452(4)	0.2066(4)
C(26)	0.6166(8)	0.2283(4)	0.1698(4)
C(27)	0.7455(9)	0.2469(5)	0.1967(6)
C(28)	0.7550(9)	0.2828(6)	0.2615(6)
C(29)	0.6397(11)	0.2990(5)	0.3007(5)
C(30)	0.5077(9)	0.2824(5)	0.2736(4)
C(31)	0.2711(8)	0.2966(4)	0.0884(4)
C(32)	0.1462(9)	0.3352(5)	0.0862(5)
C(33)	0.1203(11)	0.3885(5)	0.0298(6)
C(34)	0.2174(13)	0.4014(6)	-0.0208(6)
C(35)	0.3399(12)	0.3645(6)	-0.0195(5)
C(36)	0.3668(9)	0.3122(5)	0.0348(4)

Durch Berücksichtigung der anomalen Dispersion für Ge und S [10] wurde für die orthorhombische Modifikation die absolute Konfiguration der Moleküle im untersuchten Kristall bestimmt (Verbesserung des R -Faktors von 0.053 auf 0.048 für alle Daten bei Konfigurationsumkehr).

Die abschliessende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Ge, S und C sowie festen isotropen B -Werten ($B = 4.0$ bzw. 6.0 \AA^2) für die H-Atome ergab folgende R -Faktoren für die beobachteten Reflexe: $R_1 = \Sigma(\|F_o\| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.046$ (II, 0.048); $R_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.046$ (II, 0.038). In Tabelle 1 und 2 sind die endgültigen Koordinaten der Atome in den beiden Strukturen zusammengefasst.

Tabellen der Strukturaktoren, der anisotropen Temperaturfaktoren und der H-Koordinaten können bei den Autoren angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Beide Modifikationen enthalten isolierte Hexaphenyldigermathian-Moleküle, die keine Eigensymmetrie besitzen (Punktgruppe C_i) und in denen zwei Triphenylgermyl-Einheiten über eine stark gewinkelte Schwefelbrücke verbunden sind. In Tab. 3 sind die Bindungslängen und die wichtigsten Valenzwinkel zusammengestellt; Fig. 1 und Fig. 2 zeigen die Moleküle mit Schwingungsellipsoiden und Atombezeichnungen. Für die monokline Modifikation von $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ ist in Fig. 3 eine Projektion der Elementarzelle dargestellt, aus der die Packung der Moleküle hervorgeht.

Die Bindungslängen und Valenzwinkel unterscheiden sich beim Vergleich beider Moleküle praktisch nicht. Die Abweichung der Umgebung der Germaniumatome von einer idealisierten tetraedrischen sp^3 -Geometrie ist nur gering.

Die Ge—S-Bindungslängen liegen in der Nähe der Summe der Pauling'schen Kovalenzradien (korrigiert 2.23 Å [11]); mit signifikanten π -Bindungsanteilen ist nicht zu rechnen. Die Mittelwerte von 2.237 Å bzw. 2.234 Å entsprechen in guter Näherung den Ge—S-Abständen, z.B. in verschiedenen Thiogermanaten (Mittelwerte 2.21 bis 2.26 Å [12–15, dort weitere Literatur]), im adamantanartigen $(CH_3)_4Ge_4S_6$ (2.218 Å) [16] und $Ge_4S_6Br_4$ (2.214 Å) [17], sowie im $(C_6H_5)_3GeSC_6H_4(p-C_4H_9)$ (2.229 Å) [18]. Auffällig ist jedoch in beiden Hexaphenyldigermathian-Molekülen die leichte Unsymmetrie der Ge—S—Ge Brücken mit signifikanten Unterschieden der beiden benachbarten Ge—S-Abstände. Die Gründe für diesen schwachen Effekt sind bisher noch unklar.

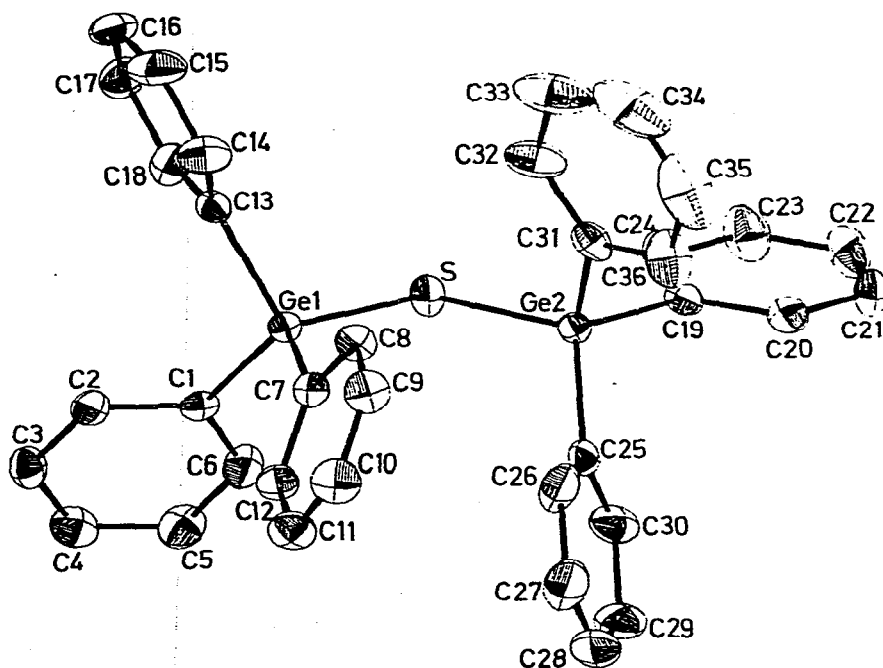


Fig. 1. Molekülstruktur des $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ in der monoklinen Modifikation mit Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden (bei $-130^\circ C$; 50% Wahrscheinlichkeit).

TABELLE 3

 BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND VALENZWINKEL (°) IN DEN BEIDEN MODIFIKATIONEN DES
 $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$

	monoklin	orthorhombisch
Ge(1)—S	2.261(1)	2.240(2)
Ge(2)—S	2.212(1)	2.227(2)
Mittelwert:	2.237	2.234
Ge(1)—C(1)	1.941(4)	1.931(7)
Ge(1)—C(7)	1.943(3)	1.951(7)
Ge(1)—C(13)	1.942(4)	1.944(7)
Ge(2)—C(19)	1.971(4)	1.932(7)
Ge(2)—C(25)	1.940(4)	1.947(7)
Ge(2)—C(31)	1.933(4)	1.954(7)
Mittelwert:	1.945(5)	1.943(4)
Ge(1)—S—Ge(2)	111.2(1)	110.7(1)
S—Ge(1)—C(1)	103.8(1)	110.9(2)
S—Ge(1)—C(7)	116.4(1)	101.3(2)
S—Ge(1)—C(13)	105.3(1)	113.5(2)
C(1)—Ge(1)—C(7)	109.5(2)	110.2(3)
C(1)—Ge(1)—C(13)	108.5(2)	111.1(3)
C(7)—Ge(1)—C(13)	112.8(2)	109.5(3)
S—Ge(2)—C(19)	103.2(1)	113.3(2)
S—Ge(2)—C(25)	112.9(1)	110.7(2)
S—Ge(2)—C(31)	110.0(1)	104.3(2)
C(19)—Ge(2)—C(25)	109.1(2)	109.6(3)
C(19)—Ge(2)—C(31)	108.1(2)	109.1(3)
C(25)—Ge(2)—C(31)	113.1(2)	109.7(3)
C(1)—C(2)	1.395(6)	1.397(11)
C(1)—C(6)	1.397(5)	1.363(11)
C(2)—C(3)	1.391(6)	1.379(13)
C(3)—C(4)	1.388(6)	1.360(13)
C(4)—C(5)	1.373(7)	1.372(14)
C(5)—C(6)	1.395(6)	1.391(12)
C(7)—C(8)	1.391(5)	1.375(11)
C(7)—C(12)	1.406(5)	1.356(12)
C(8)—C(9)	1.388(5)	1.373(11)
C(9)—C(10)	1.384(6)	1.351(15)
C(10)—C(11)	1.370(6)	1.361(15)
C(11)—C(12)	1.399(5)	1.393(13)
C(13)—C(14)	1.381(5)	1.379(11)
C(13)—C(18)	1.399(6)	1.376(11)
C(14)—C(15)	1.394(6)	1.377(13)
C(15)—C(16)	1.365(7)	1.373(14)
C(16)—C(17)	1.383(6)	1.360(14)
C(17)—C(18)	1.375(6)	1.395(12)
C(19)—C(20)	1.388(6)	1.395(10)
C(19)—C(24)	1.388(5)	1.404(10)
C(20)—C(21)	1.385(6)	1.384(10)
C(21)—C(22)	1.388(6)	1.375(12)
C(22)—C(23)	1.364(7)	1.364(13)
C(23)—C(24)	1.399(6)	1.397(13)

TABELLE 3 (continued)

	monoklin	orthorhombisch
C(25)—C(26)	1.410(6)	1.379(10)
C(25)—C(30)	1.394(6)	1.397(11)
C(26)—C(27)	1.400(7)	1.373(12)
C(27)—C(28)	1.366(8)	1.349(16)
C(28)—C(29)	1.392(8)	1.352(14)
C(29)—C(30)	1.389(6)	1.393(14)
C(31)—C(32)	1.387(6)	1.377(11)
C(31)—C(36)	1.391(7)	1.377(11)
C(32)—C(33)	1.378(7)	1.412(13)
C(33)—C(34)	1.374(10)	1.337(15)
C(34)—C(35)	1.353(9)	1.341(16)
C(35)—C(36)	1.392(8)	1.374(13)
Mittelwert	1.387(2)	1.375(3)

Der Ge—S—Ge-Winkel von 111.2° bzw. 110.7° liegt im Rahmen der Daten, die bisher in der Literatur für diese Einheit angegeben werden. In den $\text{Ge}_2\text{S}_7^{6-}$, $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ und $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ -Ionen verschiedener Alkalithiogermanate werden mittlere Ge—S—Ge-Winkel von 106.8 bis 113.3° beobachtet [z.B. 13–15], während sie im $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}_4\text{S}_6$ [16] und $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ [17] bei 111.8° bzw. 100.5° auftreten. Gegenüber den Ge—S—Ge-Winkeln in I und II sind die Sn—S(Se)—Sn-Winkel im homologen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [6] (107.4°) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSeSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [7] (104.1°) etwas verkleinert; dieser Unterschied lässt sich auf geringere sterische Abstossung der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ -Gruppierungen im Molekül zurückführen.

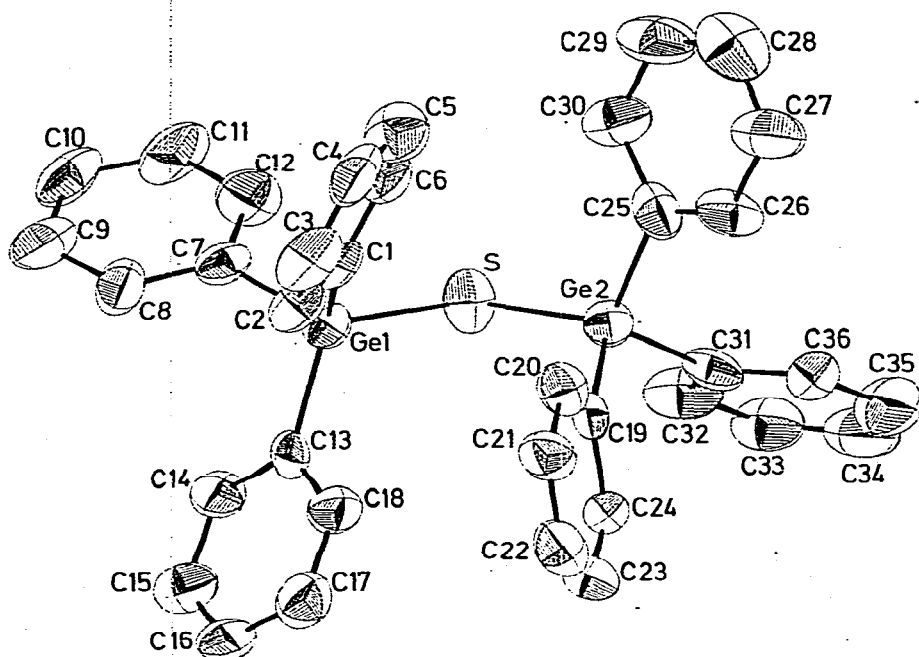
Fig. 2. Molekülstruktur des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in der orthorhombischen Modifikation bei 20°C .

TABELLE 4

VERGLEICH VON MOLEKÜLSTRUKTUR-DATEN IN DEN VERBINDUNGEN DES TYPUS $(C_6H_5)_3M_2X$ MIT $M = Si, Ge, Sn; X = O, S, Se$

$(C_6H_5)_3MXM(C_6H_5)_3$	Raum- gruppe	Z	Zell- volumen (\AA^3)	$d(M-X)$ (\AA)	$d(M-C)$ (Mittel- wert) (\AA)	$d(C-C)$ (Mittel- wert) (\AA)	χ_M-X-M ($^\circ$)	Lit.
$(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$	$P\bar{1}$	1	754	1,616(1)	1,864(5)	1,377(3)	180,0	20
$(C_6H_5)_3GeOGe(C_6H_5)_3$	$P\bar{1}$	2	1518	1,769(3)	1,942(3)	1,384(3)	135,2(2)	19
$(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ (monoklin)	$P2_1/c$	4	3035 ^a	1,765(3)	1,945(5)	1,387(3)	111,2(1)	Diese Arbeit
$(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ (orthorhombisch)	$P2_12_12_1$	4	3070	2,212(1)	1,943(4)	1,375(3)	110,7(1)	Diese Arbeit
$(C_6H_5)_3SnSSn(C_6H_5)_3$	$P2_12_12_1$	4	3199	2,226(2)	2,133(6)	1,39	107,4(1)	6
$(C_6H_5)_3SnSeSn(C_6H_5)_3$	$P2_1$	4	3209	2,403(3)	2,138(7)	1,395(4)	105,2(1)	7
				2,370(4)			103,4(1)	
				2,538(3)				
				2,523(3)				
				2,522(3)				
				2,521(3)				

^a Bei -130°C ; Wert für 20°C : 3127\AA^3 .

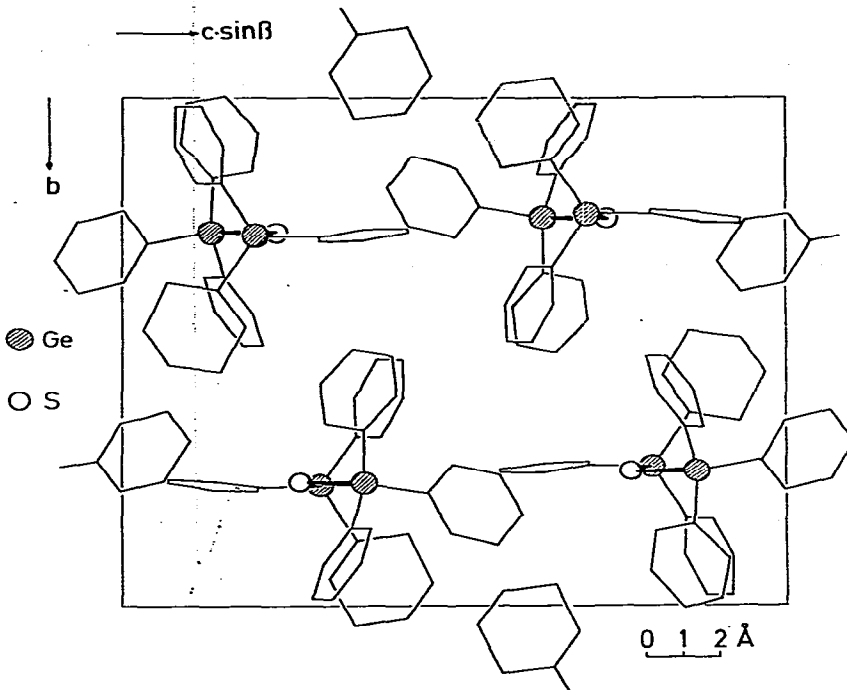


Fig. 3. Elementarzelle des monoklinen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: Projektion parallel $[100]$.

Wesentlich vergrößerte Winkel findet man in den entsprechenden Sauerstoffverbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MOM}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) [19,20]. Während im Bis(triphenylgermyl)-ether ein $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ -Winkel von 135.2° auftritt, ist die $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Einheit linear. Diese Winkelaufweitung deutet auf mehr oder weniger starke $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkungen hin (vgl. jedoch [20]), die offenbar beim $\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}$ -System nicht vorliegen. In Tab. 4 sind die wichtigsten Strukturdaten der beiden $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_2\text{S}$ -Modifikationen mit homologen Verbindungen verglichen.

- Die gemittelten $\text{Ge}-\text{C}$ -Bindungsabstände von $1.945(5) \text{ \AA}$ [$1.943(4) \text{ \AA}$] stimmen gut mit den bekannten $\text{Ge}-\text{C}$ -Bindungslängen in Organogermanium-Verbindungen überein, z.B. für $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}_4\text{S}_6$ [16] ($1.922(10) \text{ \AA}$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_2\text{O}$ [19] ($1.942(3) \text{ \AA}$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCOCH}_3$ [21] ($1.945(8) \text{ \AA}$), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ [22] ($1.956(7) \text{ \AA}$) und für das $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ [23] ($1.954(4) \text{ \AA}$).

Die mittleren $\text{C}-\text{C}$ -Abstände der innerhalb der Fehlergrenzen planaren Phenylringe (Tab. 3) betragen $1.387(2) \text{ \AA}$ [$1.375(3) \text{ \AA}$]. Auffällig ist in beiden Modifikationen die systematische scheinbare Verkürzung der Bindungen zwischen *m*- und *p*-C-Atomen der Phenylringe. Dieser Effekt, der auf die Librationsschwingungen der Ringe zurückzuführen ist [24], ist erwartungsgemäß für die Raumtemperaturdaten (II) stärker ausgeprägt als für die Tieftemperaturdaten (I): der mittlere $\text{C}-\text{C}$ -Abstand in den 3-4-Bindungen beträgt 1.375 \AA (II, 1.358 \AA) gegenüber 1.392 \AA (II, 1.384 \AA) für die restlichen Bindungen. Die experimentellen $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Winkel liegen zwischen $117.1(3)$ und $121.9(4)^\circ$ [zwischen $116.2(7)$ und $123.2(8)^\circ$], wobei die Winkel am C(1), C(7), C(13), C(19), C(25)

TABELLE 5

KONFORMATION DER MOLEKÜLGERÜSTE DES MONOKLINEN (I) UND ORTHORHOMBISCHEN (II) $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$: TORSIONSWINKEL IN GRAD (STANDARDFEHLER CA. 0.3°)

I:	Ge(2)—S—Ge(1)—C(13)	+118.7	(1)
	Ge(2)—S—Ge(1)—C(1)	-127.4	(2)
	Ge(2)—S—Ge(1)—C(7)	-7.0	(3)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(25)	+60.6	(4)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(19)	+178.2	(5)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(31)	-66.7	(6)
II:	Ge(2)—S—Ge(1)—C(1)	+45.2	(7)
	Ge(2)—S—Ge(1)—C(7)	+162.5	(8)
	Ge(2)—S—Ge(1)—C(13)	-80.7	(9)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(19)	+31.4	(10)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(31)	+149.7	(11)
	Ge(1)—S—Ge(2)—C(25)	-92.0	(12)

und C(31) mit $118.7(3)^\circ$ [$116.2(7)^\circ$], $118.8(3)^\circ$ [$116.8(7)^\circ$], $117.1(4)^\circ$ [$117.9(7)^\circ$], $117.8(4)^\circ$ [$117.9(6)^\circ$], $119.2(4)^\circ$ [$117.3(7)^\circ$] und $118.3(4)^\circ$ [$117.8(7)^\circ$] signifikant kleiner sind als die restlichen (vgl. [19,25]).

Die $(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_3$ -Moleküle in den Modifikationen I und II unterscheiden sich in ihrer Konformation (Fig. 1 und 2): In der monoklinen Modifikation I liegen die Atome C(7)—Ge(1)—S—Ge(2)—C(19) fast in einer Ebene, wie die Torsionswinkel in Tab. 5 zeigen. Hierbei stehen Ge(1)—C(7) und Ge(2)—S in *syn*-periplanarer Anordnung, Ge(2)—C(19) und Ge(1)—S dagegen in *anti*-periplanarer Stellung; das Molekülgerüst besitzt etwa C_s -Symmetrie. In II weichen alle Torsionswinkel wesentlich stärker von einer symmetrischen Form ab. Die beobachtete *syn*-clinale Konformation entspricht etwa der im homologen $(C_6H_5)_3SnSeSn(C_6H_5)_3$ beobachteten [7]. Wie Tab. 5 zeigt, äussert sich sowohl in I als auch in II die sterische Beanspruchung der Ge-Umgebungen signifikant in den gegenüber dem Mittelwert 120° vergrösserten Torsionswinkel-Differenzen (3)/(1), (6)/(4), (9)/(7) und (12)/(10).

Zusätzliche Unterschiede zwischen beiden Molekülen bestehen durch unterschiedliche Drehungen der Phenylringe um die Ge—C-Bindungen. Alle intra- und intermolekularen nichtbindenden Abstände in beiden Modifikationen sind normal: die kürzesten intermolekularen Kontakte sind: H...H 2.53 Å [2.46 Å], C...H 2.81 Å [2.78 Å], C...C 3.53 Å [3.62 Å], S...H 3.02 Å [3.13 Å].

Schwingungsspektren

Beide Modifikationen zeigen für die inneren Molekülschwingungen oberhalb 200 cm^{-1} identische Schwingungsspektren. Das Ramanspektrum (Coderg T 800, Ar-Laser, 514.5 nm) zeigt im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen Linien bei 416 (rel. Int. 4) für $\nu_{as}(Ge-S-Ge)$, 380 (10) für $\nu_s(Ge-S-Ge)$, 455 (0.5) und 465 (0.5) für $\nu_{as}(Ge(C_6H_5)_3)$ und 325 cm^{-1} (3) für $\nu_s(Ge(C_6H_5)_3)$; das IR-Spektrum, in dem entsprechende Banden bei 419 (3), 382 (m), 459 (vs), 469 (s) und 330 cm^{-1} beobachtet werden, ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [2].

Dank

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 341 (1965) 24.
- 22 H. Schumann und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 484.
- 3 H. Schumann und P. Reich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 63.
- 4 E.W. Abel und D.B. Brady, *J. Chem. Soc. (London)*, (1965) 1192.
- 5 H. Kriegsmann und H. Hoffmann, *Z. Chem.*, 3 (1963) 268.
- 6 O.A. Dyachenko, A.B. Zolotoi, L.O. Atovmian, R.G. Mirskov und M.G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 237 (1977) 863.
- 7 B. Krebs und H.-J. Jacobsen, *J. Organometal. Chem.*, (im Druck).
- 8 M.C. Henry und W.E. Davidson, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1276.
- 9 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, pp. 99 ff; pp. 149 f.
- 11 V. Schomaker und D.P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37.
- 12 B. Krebs, S. Pohl und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 393 (1972) 241.
- 13 B. Krebs und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 63; J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot und M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.*, 11 (1974) 13.
- 14 S. Pohl und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 265.
- 15 J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot und M. Maurin, *J. Solid State Chem.*, 23 (1978) 155.
- 16 R.H. Benno und C.J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 543.
- 17 S. Pohl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 162.
- 18 M.E. Chadwick, R.D. Taylor, J.L. Wardell, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 43.
- 19 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 119.
- 20 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Cryst.*, B, 34 (1978) 124.
- 21 R.W. Harrison und J. Trotter, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 258.
- 22 M. Elder, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2703.
- 23 A. Karipides und D.A. Haller, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 2889.
- 24 P. Goldstein, K. Seff und K.N. Trueblood, *Acta Cryst. B*, 24 (1968) 778.
- 25 A. Domenicano, A. Vaciago und C.A. Coulson, *Acta Cryst. B*, 31 (1975) 1630.