

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON DI-t-BUTYLGERMANIUMDI-HYDROXID UND DI-t-BUTYLGERMANIUMOXID

HEINRICH PUFF*, SYBILLE FRANKEN, WILLI SCHUH und WERNER SCHWAB

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1,
 D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. März 1983)

Summary

Hydrolysis of di-t-butylgermanium dichloride yields di-t-butylgermanium dihydroxide which could be isolated as a crystalline solid. X-ray structure determination shows $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ tetrahedra held together by hydrogen bonds and thus forming continuous double chains. Di-t-butylgermanium oxide has been prepared by dehydration of the dihydroxide. The structure consists of trimeric molecules $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ with planar germanium–oxygen rings.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse von Di-t-butylgermaniumdichlorid liefert Di-t-butylgermaniumdihydroxid, das als kristalliner Festkörper isoliert werden konnte. Die Röntgenstrukturbestimmung zeigt $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ -Tetraeder, die durch Wasserstoffbrücken zu Doppelketten verbunden sind. Durch Dehydratisierung des Dihydroxids wurde das Oxid dargestellt, dessen trimere Moleküle $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ planare Germanium–Sauerstoff-Ringe enthalten.

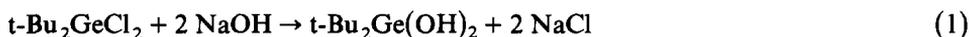
Einleitung

Während bei den Diorganylzinnchloriden die Hydrolyse unter Wasserabspaltung höhermolekulare Dichloro- [1,2], Chloro-hydroxo- [3] und Dihydroxo- [2] tetraorganylstannoxane mit fünffach koordiniertem Zinn liefert, war zu erwarten, dass die analoge Reaktion bei Germanium unter Beibehaltung der Koordinationszahl vier abläuft, vor allem dann, wenn durch sperrige Organylgruppen eine Di- oder Polymerisation behindert wird.

Wir haben daher die Hydrolyse von Di-t-butylgermaniumdichlorid untersucht und die Strukturen der dabei gebildeten Produkte Di-t-butylgermaniumdihydroxid und Di-t-butylgermaniumoxid bestimmt.

Darstellung und Eigenschaften

Di-*t*-butylgermaniumdihydroxid lässt sich in einer Zweiphasenreaktion durch Hydrolyse des in Xylol gelösten Dichlorids mit Natronlauge darstellen (Gl. 1).



Das Dihydroxid bildet farblose nadelförmige Kristalle, die an der Luft stabil sind. Sie lösen sich gut in schwach polaren Lösungsmitteln und können unzersetzt aus Chloroform umkristallisiert werden. Nach Molmassenbestimmungen liegt die Verbindung in Lösung monomer vor. Der hohe Schmelzpunkt (144°C) und das Schwingungsspektrum wiesen aber auf eine höhere Assoziation im Festkörper hin.

Die Darstellung des Di-*t*-butylgermaniumoxids aus dem Dihydroxid durch Dehydratisierung erwies sich als schwierig: Sie gelang weder durch Sublimation im Vakuum noch durch azeotrope Entfernung des Wassers. Erst durch längeres Erhitzen am Rückfluss in Xylol in Gegenwart von getrocknetem Molekularsieb (3–5 Å) konnte eine Kondensation erzwungen werden (Gl. 2).



Die aus Chloroform erhaltenen farblosen Kristalle des Oxids haben die Form von trigonalen Antiprismen. Sie lösen sich ebenfalls gut in schwach polaren Lösungsmitteln. Molmassenbestimmungen und spektroskopische Untersuchungen deuteten auf ein trimeres Molekül hin. Beim Erhitzen des Oxids in einem Wasser/Aceton-Gemisch wurde keine Rückreaktion zum Dihydroxid beobachtet.

TABELLE 1
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	$t\text{-Bu}_2\text{Ge(OH)}_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$
Kristallabmessungen (mm)	$0.38 \times 0.20 \times 0.15$	$0.25 \times 0.25 \times 0.37$
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Messtemperatur (K)	293	188
Elementarzelle		
a (pm)	1894.3(5)	1016.1(1)
b (pm)	1301.0(3)	
c (pm)	1064.2(3)	4951.6(4)
β (°)	119.44(3)	
V (nm ³)	2.284	4.427
Formeleinheiten Z	8	6
Molmasse	220.84	608.46
$d_{r\bar{h}}$ (g cm ⁻³)	1.29	1.37
F_{000}	928	1908
Absorption μ (cm ⁻¹)	25.6	29.6
Bereiche	$0 < \theta < 30$	$0 < \theta < 30$
gemessene Reflexe	1711	1686
davon verwendet	1377	1276
mit $\sigma(I)/I <$	0.7	0.7
verfeinerte Parameter	101	60
R -Wert (R_{gew})	0.059 (0.061)	0.030 (0.035)

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN ($U_{ij} \times 10^4$; für Ge: $U_{ij} \times 10^5$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ge(1)	0.57461(4)	0.34661(5)	0.57511(7)	503(5)	757(6)	349(5)	91(3)	204(4)	36(3)
O(1)	0.5407(3)	0.4036(5)	0.4027(5)	80(4)	132(5)	42(3)	37(3)	33(3)	25(3)
O(2)	0.5044(3)	0.3932(4)	0.6272(4)	69(3)	116(4)	50(3)	22(3)	36(3)	4(3)
C(10)	0.6820(4)	0.4054(7)	0.7041(8)	57(4)	105(6)	52(4)	1(4)	18(4)	7(4)
C(11)	0.6723(5)	0.5236(7)	0.7053(11)	76(6)	95(7)	119(8)	-20(5)	25(6)	-17(6)
C(12)	0.7125(6)	0.3662(9)	0.8628(11)	97(8)	181(11)	46(6)	-24(7)	-12(6)	22(6)
C(13)	0.7409(5)	0.3763(10)	0.6509(13)	50(5)	201(11)	113(9)	-8(6)	33(6)	-20(8)
C(20)	0.5560(5)	0.1973(7)	0.5467(9)	69(5)	83(5)	72(5)	9(4)	27(4)	-8(4)
C(21)	0.5885(8)	0.1425(7)	0.6986(13)	137(10)	106(7)	100(9)	15(6)	55(8)	40(6)
C(22)	0.5975(9)	0.1517(8)	0.4662(14)	159(12)	126(9)	114(10)	32(7)	80(10)	-20(7)
C(23)	0.4653(6)	0.1789(9)	0.4634(14)	74(7)	120(8)	152(11)	-21(6)	24(7)	-43(7)

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN ($U_{ij} \times 10^5$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ge	0.18564(2)	0.0	0.25	157(1)	178(2)	278(2)	89(1)	4(0)	9(1)
O	-0.1628(2)	0.0	0.25	195(6)	161(9)	377(11)	80(4)	2(3)	4(6)
C(1)	0.2937(2)	0.0021(2)	0.21597(4)	245(9)	262(9)	356(9)	142(7)	68(7)	23(7)
C(2)	0.3607(3)	-0.1029(3)	0.21828(6)	395(12)	368(12)	549(14)	264(10)	118(11)	20(11)
C(3)	0.1830(3)	-0.0537(3)	0.19238(5)	385(12)	467(13)	349(11)	211(10)	28(8)	-37(9)
C(4)	0.4212(3)	0.1654(3)	0.21092(5)	305(11)	326(11)	514(13)	130(9)	133(9)	114(9)

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER WASSERSTOFFATOME IN $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
H(21)	0.4401(3)	-0.0664(3)	0.23489(6)	0.078(12)
H(22)	0.4189(3)	-0.0985(3)	0.19976(6)	0.041(7)
H(23)	0.2704(3)	-0.2180(3)	0.22181(6)	0.064(11)
H(31)	0.1334(3)	0.0181(3)	0.19017(5)	0.034(6)
H(32)	0.0942(3)	-0.1692(3)	0.19613(5)	0.058(9)
H(33)	0.2427(3)	-0.0497(3)	0.17408(5)	0.067(10)
H(41)	0.3735(3)	0.2391(3)	0.20930(5)	0.059(9)
H(42)	0.4793(3)	0.1698(3)	0.19238(5)	0.056(11)
H(43)	0.5008(3)	0.2023(3)	0.22751(5)	0.055(9)

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius) mit Mo- K_α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Absorption wurde bei beiden Strukturen nicht korrigiert.

Für das Dihydroxid kamen nach den Auslöschungsbedingungen (*hkl* nur für $h + k = 2n$, *h0l* nur für $l = 2n$ vorhanden) die Raumgruppen *Cc* (Nr. 9) oder *C2/c* (Nr. 15) in Frage, für das Oxid (*hkl* nur für $-h + k + l = 3n$, *h0l* nur für $l = 2n$ vorhanden) die Raumgruppen *R3c* (Nr. 161) und $\bar{R}3c$ (Nr. 167). Bei den Verfeinerungsrechnungen zeigte sich anhand der resultierenden niedrigen *R*-Werte und Standardabweichungen, dass jeweils die zentrosymmetrischen Raumgruppen *C2/c* und $\bar{R}3c$ gewählt werden konnten.

Die Lagen der Germaniumatome des Dihydroxids wurden aus einer Patterson-Synthese ermittelt, die der Kohlenstoffatome aus anschließenden Fourier-Synthesen. Für das Oxid wurde nach den Gitterkonstanten und der Raumgruppe eine isotype Struktur wie für die entsprechenden Oxide des Zinns $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ [4] und des Siliciums $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ [5] erwartet: Die Startkoordinaten wurden daher von der Zinnverbindung übernommen.

Beide Strukturen wurden mit voller Matrix und Gewichtung der Struktur Faktoren mit $[\sigma^2(F) + 0.002 F^2]^{-1}$ verfeinert. Bei $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ konnten der Differenzfourier-Synthese die Positionen der Wasserstoffatome entnommen werden. In den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden diese Atome mit idealer Geometrie (C-H-Abstand 108 pm) berücksichtigt.

Die Strukturberechnungen erfolgten mit dem Programm SHELX [6]. Die Molekülzeichnungen wurden mit den Programmen ORTEP [7] und SCHAKAL [8] angefertigt. Die übrigen Berechnungen erfolgten mit dem Programm KPLOTT [9]. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM-370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt.

Diskussion

*t-Bu*₂Ge(OH)₂

Die Germaniumatome sind nahezu tetraedrisch von Kohlenstoff- und Sauerstoff-

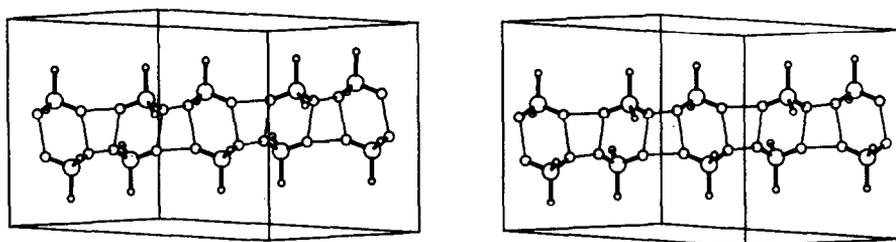


Fig. 1. Doppelkette des $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ (Stereobild); eine zweite Doppelkette verläuft parallel dazu durch die Kanten der Elementarzelle.

atomen umgeben. Die Tetraeder sind zu einer geraden Kette aneinander gereiht, wobei die zwei Sauerstoffatome eines Tetraeders zu je einem Sauerstoffatom der beiden benachbarten Tetraeder zeigen. Eine zweite Kette liegt parallel zur ersten; Die Sauerstoffatome beider Ketten stehen sich gegenüber, so dass insgesamt eine Doppelkette resultiert (Fig. 1).

Eine solche Anordnung lässt vermuten, dass die Moleküle über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Dafür gibt es noch weitere Hinweise:

(1) Die Abstände zu den benachbarten Sauerstoffatomen innerhalb einer Kette und zur gegenüberliegenden zweiten Kette sind mit 270, 273 und 283 pm relativ kurz und vergleichbar denen in anderen Verbindungen mit $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken (s.u.).

(2) Im IR-Spektrum ist die (vergleichsweise starke) $\text{O}-\text{H}$ -Bande verbreitert und zu kleineren Wellenzahlen verschoben: Halbwertsbreite 350, Schwerpunkt 3280, Schulter 3420 cm^{-1} . Nach einem von Nakamoto, Margoshes und Rundle [10] gegebenen Zusammenhang zwischen $\text{O}-\text{H}$ -Frequenz und $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand bei Wasserstoffbrücken wäre für die oben angegebenen Abstandswerte eine Bande zwischen 3000 und 3400 cm^{-1} zu erwarten. Vergleichbare Substanzen sind:

	Borsäure	Eis	Essigsäure (dimer)	Oxalsäure- Dihydrat
$d(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O})$	272	275	276	288 pm
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3200	3156	3125	3400 cm^{-1}

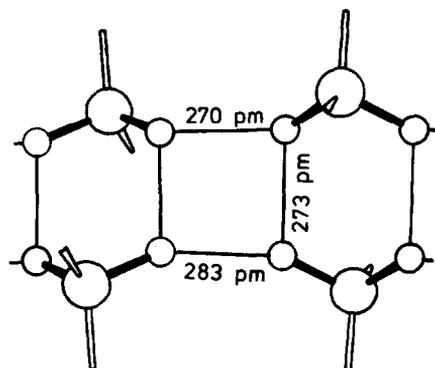


Fig. 2. Abstände zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ -Tetraeder.

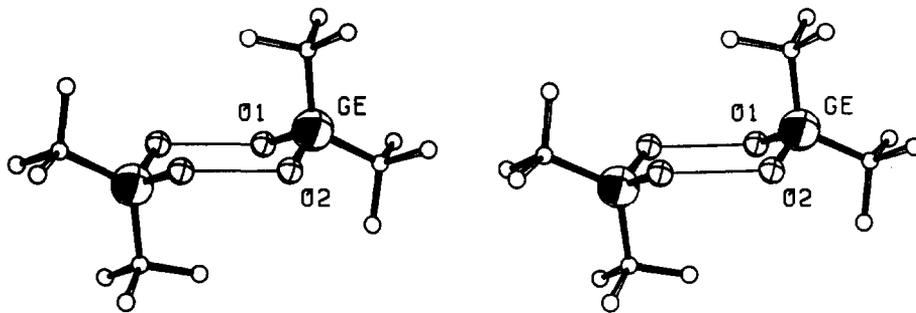


Fig. 3. Dimere Baugruppe des $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ (Stereobild).

(3) Da die Germanium–Sauerstoffbindung durch die Wasserstoffbrücken gelockert werden, ist die Ge–O–Schwingung (650 cm^{-1}) gegenüber dem Oxid ($t\text{-Bu}_2\text{GeO}_3$, 830 cm^{-1}) nach tieferen Frequenzen verschoben.

Die Annahme von Wasserstoffbrücken erklärt auch den relativ hohen Schmelzpunkt der Verbindung (144°C).

Als Baugruppe der Doppelketten kann man auch ein aus zwei gegenüberliegenden Tetraedern aufgebautes Dimeres auffassen. Hier sind die vier Sauerstoffatome in einer Ebene etwa quadratisch angeordnet. Die Germaniumatome weichen nach oben und unten ab, vergleichbar einer Sesselform. Die *t*-Butylgruppen nehmen “axiale” und “äquatoriale” Positionen ein. Der Bindungswinkel C–Ge–C ist auffällig gross (122.5°); im nächsten Abschnitt wird darauf näher eingegangen.

$(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$

Die Germanium- und Sauerstoffatome bilden einen ebenen Sechsring; die *t*-Butylgruppen stehen isoklin. Die Substanz ist isotyp zu den analogen Verbindungen des Zinns ($t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ [4] und des Siliciums ($t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ [5].

In der Reihe der sechsgliedrigen zyklischen Verbindungen ($t\text{-Bu}_2\text{MO})_3$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) wird der M–O- bzw. M \cdots M-Abstand bei etwa gleichbleibenden Winkeln O–M–O ($\sim 106^\circ$) und M–O–M ($\sim 134^\circ$) mit abnehmender Grösse des Metallatoms geringer: Dies verursacht eine Verengung des Ringes. Den *t*-Butylgruppen steht daher zunehmend weniger Platz ober- und unterhalb der Ringebene zur Verfügung. Sie weichen radial aus unter Verkleinerung des Winkels C–M–C (s. Tab. 7).

Bei der nichtzyklischen Verbindung $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ werden die *t*-Butylgruppen

TABELLE 5

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ($^\circ$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$

Ge–O(1)	178.1(4)	O–Ge–O	103.5(2)
Ge–O(2)	177.9(4)		
Ge–C(10)	196.6(7)	C–Ge–C	122.5(3)
Ge–C(20)	197.1(9)		
C–C (gemittelt)	155(1)		

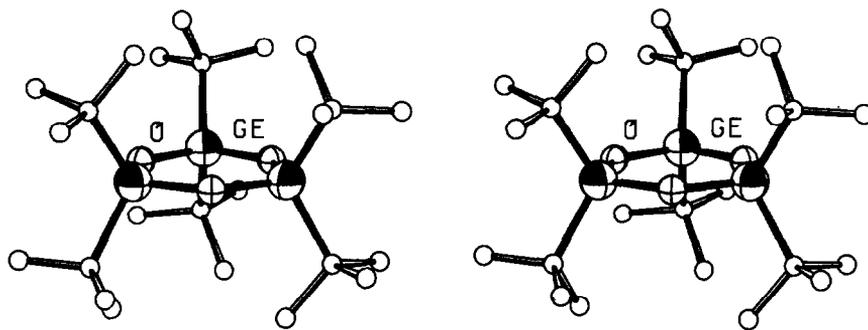
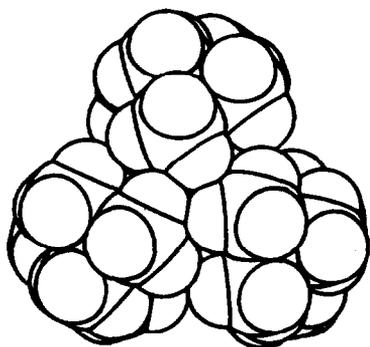
Fig. 4. Molekül des $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ (Stereobild).Fig. 5. Raumerfüllungsmodell des $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$.

TABELLE 6

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ($^\circ$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$

Ge-O	178.1(1)	O-Ge-O	107.0(1)
Ge-C	200.5(2)	Ge-O-Ge	133.0(1)
		C-Ge-C	114.4(1)
C-C (gemittelt) 153(1)			

TABELLE 7

VERGLEICH DER OXIDE $(t\text{-Bu}_2\text{MO})_3$ (M = Sn, Ge, Si)

		$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ [4]	$(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$	$(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ [5]
M-O	(pm)	196.4	178.1	165.4
M...M	(pm)	360.4	326.7	305.5
C-M-C	($^\circ$)	119.9	114.4	111.1

nicht zusammengedrängt und können daher unter wesentlicher Aufweitung des Winkels C–M–C axial ausweichen.

Das Raumerfüllungsmodell (Fig. 5) zeigt, dass sich die *t*-Butylgruppen in (*t*-Bu₂GeO)₃ über der Ringmitte gerade berühren: Eine Verwellung des Ringes hätte eine Durchdringung der Reste zur Folge und ist daher nicht möglich. Dagegen besitzt (Ph₂GeO)₃ [11] ein nicht ebenes Ringgerüst mit deutlich kleineren Bindungswinkeln an den Sauerstoffatomen (128.5°).

Experimentelles

t-BuGeCl₃

Eine aus 16 g Magnesiumspänen, 73 ml *t*-Butylchlorid und 600 ml Diethylether bereitete Grignard-Lösung wird langsam zu einer Lösung von 25 ml GeCl₄ in 300 ml Ether zutropft. Anschliessend wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl hydrolysiert. Die zwei entstehenden Phasen werden getrennt und die Ether-Phase danach eingengt. Das entstehende wachsartige *t*-BuGeCl₃ wird aus Petrolether umkristallisiert (Ausbeute 60%, Fp. 106°C). ¹H-NMR: δ 1.37 ppm, ¹³C-NMR: δ 24.8 ppm (primäre C-Atome), δ 43.2 ppm (quartäre C-Atome)

t-Bu₂GeCl₂

Zu einer Lösung von 75 g *t*-BuGeCl₃ in 700 ml Petrolether werden langsam unter Kühlung (–70°C) 240 ml *t*-Butyllithium-Lösung (15%ig in Pentan) zutropft. Anschliessend wird noch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes LiCl wird abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert (Ausbeute 20%; Sdp. 50–60°C/0.1 Torr). ¹H-NMR: δ 1.31 ppm, ¹³C-NMR: δ 27.2 ppm (primäre C-Atome), δ 37.2 ppm (quartäre C-Atome).

t-Bu₂Ge(OH)₂

Zu einer Lösung von 5.2 g *t*-Bu₂GeCl₂ in 100 ml Xylol wird langsam Natronlauge (1.6 g NaOH in 70 ml Wasser) zutropft. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt. Nach Einengen der organischen Phase fällt *t*-Bu₂Ge(OH)₂ in farblosen Nadeln aus (Ausbeute 40%, Fp. 144°C).

t-Bu₂Ge(OH)₂ Gef.: C, 43.50; H, 9.22; O *, 14.60 (M = 223). C₈H₂₀GeO₂ ber.: C, 43.52; H, 9.07; O, 14.50% (M = 220.84). ¹H-NMR: δ 1.20 ppm (*t*-C₄H₉), δ 1.49 ppm (OH) ¹³C-NMR: δ 27.4 ppm (primäre C-Atome), δ 29.2 ppm (quartäre C-Atome).

(*t*-Bu₂GeO)₃

t-Bu₂Ge(OH)₂ wird in Xylol gelöst und 5 h mit getrocknetem Molekularsieb (3–5 Å, Perlform 2 mm) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und das Lösungsmittel eingengt. Das Oxid fällt in Form gut ausgeprägter Kristalle an (Ausbeute 80%, Fp. 230°C Zers.). (*t*-Bu₂GeO)₃ Gef.: C, 47.11; H, 8.94; O *, 7.80 (M = 530). C₂₄H₅₄Ge₃O₃ ber.: C, 47.38; H, 8.88; O, 7.90% (M = 608.46). ¹H-NMR:

* Die Sauerstoffwerte wurden direkt bestimmt.

δ 1.23 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 29.1 ppm (primäre C-Atome), δ 31.9 ppm (quartäre C-Atome).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P.G. Harrison, M.J. Begley und K.C. Molloy, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 213.
- 2 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 3 H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs und A. Jansen, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 23.
- 4 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591.
- 5 W. Clegg, *Acta Cryst.*, B38 (1982) 1648.
- 6 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 7 C.K. Johnson, *ORTEP*, Oak Ridge 1965, bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 8 E. Keller, *SCHAKAL*, Freiburg.
- 9 R. Hundt, *KPLOT*, Bonn.
- 10 K. Nakamoto, M. Margoshes und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6480.
- 11 L. Ross und M. Dräger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 615.