

## DARSTELLUNG UND STRUKTUREN DIORGANYLSUBSTITUIERTER SILICIUM–GERMANIUM–SAUERSTOFF-ACHTRINGE

HEINRICH PUFF\*, MICHAEL PETER BÖCKMANN, TEVFIK RIZA KÖK und WILLI SCHUH  
*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 6. Februar 1984)

### Summary

Diphenylgermanium diphenylsilicon oxide and dimethylgermanium diphenylsilicon oxide  $[(R_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$  ( $R = Ph, Me$ ) have been synthesized by treatment of diorganogermanium dihalides with diphenyldihydroxysilane. The X-ray analysis showed nonplanar eight-membered silicon–germanium–oxygen rings which are more puckered than those of cyclotetrasiloxanes. In the compound with  $R = phenyl$  the silicon and germanium atoms are disordered.

### Zusammenfassung

Diphenylgermanium-diphenylsilicium-oxid und Dimethylgermanium-diphenylsilicium-oxid  $[(R_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$  ( $R = Ph, Me$ ) wurden durch Umsetzung von Diorganylgermanium-dihalogeniden mit Diphenylsilandiol dargestellt. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass nichtebene achtgliedrige Silicium–Germanium–Sauerstoff-Ringe vorliegen, die stärker gewellt sind als die der Cyclotetrasiloxane. In der Verbindung mit  $R = Phenyl$  sind die Silicium- und Germaniumatome fehlgeordnet.

### Einleitung

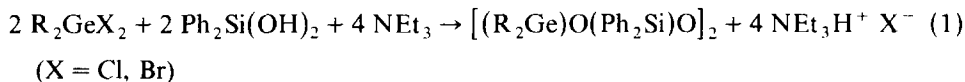
In den wenigen Strukturbestimmungen, die bisher von cyclischen Diorganylzinn- und -germanium-oxiden veröffentlicht sind, wird nur von sechsgliedrigen Element–Sauerstoff-Ringsystemen berichtet [1–3]. Dagegen wurden bei analogen Siliciumverbindungen auch grössere Ringe gefunden [4–10]. Anscheinend hängt bei diesen Sauerstoffverbindungen die Ringgrösse von der Art des Elementes der 4. Hauptgruppe ab, wahrscheinlich wegen der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im Ring.

Um diese Zusammenhänge näher zu untersuchen, haben wir die beiden gemischten Verbindungen Diphenylgermanium-diphenylsilicium-oxid und Dimethyl-

germanium-diphenylsilicium-oxid dargestellt und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt.

### Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen wurden durch Umsetzung des entsprechenden Diorganylgermanium-dihalogenids mit Diphenylsilandiol in äquimolarem Verhältnis dargestellt (Gl. 1). Der entstehende Halogenwasserstoff wurde durch Zusatz von Triethylamin zu der Lösung in wasserfreiem Aceton abgefangen.



Die Produkte sind farblose, gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit sehr beständige Festkörper mit scharfem Schmelzpunkt bei 185°C (R = Ph) bzw. 195°C (R = Me). Sie sind in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren schlecht löslich.

Die in den Massenspektren auftretenden Peaks grösster Masse entsprachen Molekülen mit achtgliedrigem Ring und damit der Formel  $[(R_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$ .

### Strukturbestimmung

Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol erhalten. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 ausgewählten Reflexen auf dem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 bestimmt, die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle aus

TABELLE 1

## KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	$[(Ph_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$	$[(Me_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$
Kristallabmessungen (mm)	0.3 × 0.25 × 0.25	Fragment (etwa 0.3)
Messtemperatur (K)	293	293
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P\bar{1}$ (2)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	1476.4(5)	913.6(9)
<i>b</i> (pm)	1444.2(8)	937.9(4)
<i>c</i> (pm)	2191.1(10)	1008.3(3)
α (°)	90	70.30(3)
β (°)	111.39(4)	79.15(4)
γ (°)	90	67.84(7)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	4.3501	0.7515
Formeleinheiten		
je Zelle	4	1
Dichte <i>d</i> <sub>ro</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.35	1.40
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	882.2	633.9
Absorption μ (cm <sup>-1</sup> )	14.1	20.3
Bereich: θ <	20°	22°
Reflexe		
gemessen	4332	1858
davon verwendet	3288	1600
mit σ( <i>I</i> )/ <i>I</i> <	0.7	3.0
verfeinerte Parameter	126	94
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.142	0.052

raumchemischen Überlegungen [11]. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 angegeben.

$[(Ph_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$ . Aus den Auslöschungsbedingungen ( $0k0$  nur für  $k = 2n$ ,  $h0l$  nur für  $l = 2n$  vorhanden) ergab sich für die monokline Elementarzelle eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Lage der Ringatome wurde mit direkten Methoden (Programmsystem MULTAN [12], 440  $E$ -Werte mit  $E > 1.61$ , 8000 Triplett-Phasenbeziehungen) bestimmt; allerdings konnten Silicium- und Germaniumatome nicht unterschieden werden. Da auch die Verfeinerungsrechnungen in der angegebenen Raumgruppe (und auch in Untergruppen) keine Unterscheidung zuließen, muss eine Fehlordnung im Kristall angenommen werden: Unter Beibehaltung der Molekülstruktur können die Germanium-Lagen von Siliciumatomen und umgekehrt besetzt werden.

Die Positionen der Kohlenstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten; die Phenylreste wurden als starre Gruppen verfeinert.

Wegen der Fehlordnung wurden für alle Atome isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Für die Germanium- und die Siliciumatome wurden diese auf einem Durchschnittswert (0.05) festgehalten und die Besetzungsfaktoren verfeinert; für letztere wurden dann annähernd gleiche Werte gefunden.

Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN ( $U$ ) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN  $[(Ph_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$
E(1) <sup>a</sup>	0.3027(2)	0.0916(2)	0.6227(1)	0.05
E(2) <sup>a</sup>	0.3888(2)	0.2186(2)	0.5360(1)	0.05
E(3) <sup>a</sup>	0.2275(2)	0.3688(2)	0.5369(1)	0.05
E(4) <sup>a</sup>	0.1011(2)	0.1960(2)	0.5531(1)	0.05
O(1)	0.3802(10)	0.1635(10)	0.6021(7)	0.073(4)
O(2)	0.3016(10)	0.3036(10)	0.5123(6)	0.071(4)
O(3)	0.1596(9)	0.3003(9)	0.5650(6)	0.065(4)
O(4)	0.1877(8)	0.1124(8)	0.5667(6)	0.057(4)
C(10)	0.3286(10)	-0.0348(7)	0.6131(7)	0.057(4)
C(11)	0.3816(10)	-0.0874(7)	0.6678(7)	0.076(7)
C(12)	0.3987(10)	-0.1811(7)	0.6608(7)	0.092(8)
C(13)	0.3627(10)	-0.2221(7)	0.5989(7)	0.099(8)
C(14)	0.3096(10)	-0.1695(7)	0.5442(7)	0.104(9)
C(15)	0.2925(10)	-0.0759(7)	0.5512(7)	0.069(6)
C(20)	0.3126(10)	0.1269(10)	0.7081(6)	0.065(6)
C(21)	0.2792(10)	0.0669(10)	0.7452(6)	0.078(7)
C(22)	0.2829(10)	0.0936(10)	0.8072(6)	0.099(8)
C(23)	0.3199(10)	0.1802(10)	0.8322(6)	0.106(9)
C(24)	0.3533(10)	0.2402(10)	0.7951(6)	0.095(8)
C(25)	0.3496(10)	0.2136(10)	0.7331(6)	0.073(6)
C(30)	0.5129(9)	0.2717(11)	0.5655(8)	0.069(6)
C(31)	0.5787(9)	0.2539(11)	0.6287(8)	0.102(9)
C(32)	0.6708(9)	0.2943(11)	0.6504(8)	0.132(10)
C(33)	0.6972(9)	0.3526(11)	0.6088(8)	0.118(10)
C(34)	0.6314(9)	0.3704(11)	0.5457(8)	0.115(10)
C(35)	0.5392(9)	0.3300(11)	0.5240(8)	0.095(8)
C(40)	0.3578(11)	0.1389(10)	0.4640(7)	0.068(6)
C(41)	0.4311(11)	0.0907(10)	0.4515(7)	0.089(7)

(fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U
C(42)	0.4070(11)	0.0266(10)	0.4005(7)	0.111(9)
C(43)	0.3097(11)	0.0107(10)	0.3619(7)	0.119(10)
C(44)	0.2364(11)	0.0589(10)	0.3743(7)	0.115(10)
C(45)	0.2605(11)	0.1230(10)	0.4254(7)	0.089(8)
C(50)	0.1497(10)	0.4348(11)	0.4632(6)	0.055(5)
C(51)	0.1262(10)	0.3986(11)	0.4002(6)	0.091(8)
C(52)	0.0648(10)	0.4478(11)	0.3461(6)	0.116(10)
C(53)	0.0270(10)	0.5330(11)	0.3550(6)	0.094(8)
C(54)	0.0505(10)	0.5692(11)	0.4179(6)	0.139(11)
C(55)	0.1118(10)	0.5201(11)	0.4720(6)	0.119(10)
C(60)	0.3016(11)	0.4451(10)	0.6085(7)	0.063(6)
C(61)	0.2568(11)	0.4799(10)	0.6498(7)	0.106(9)
C(62)	0.3071(11)	0.5407(10)	0.7002(7)	0.136(11)
C(63)	0.4022(11)	0.5668(10)	0.7093(7)	0.113(9)
C(64)	0.4469(11)	0.5320(10)	0.6680(7)	0.103(9)
C(65)	0.3966(11)	0.4712(10)	0.6175(7)	0.095(8)
C(70)	0.0145(9)	0.1798(10)	0.4646(5)	0.053(5)
C(71)	-0.0508(9)	0.2495(10)	0.4324(5)	0.086(7)
C(72)	-0.1151(9)	0.2360(10)	0.3682(5)	0.103(9)
C(73)	-0.1142(9)	0.1528(10)	0.3362(5)	0.105(9)
C(74)	-0.0489(9)	0.0830(10)	0.3684(5)	0.104(9)
C(75)	0.0155(9)	0.0965(10)	0.4326(5)	0.071(6)
C(80)	0.0373(10)	0.1928(10)	0.6130(6)	0.060(6)
C(81)	0.0812(10)	0.2288(10)	0.6760(6)	0.070(6)
C(82)	0.0305(10)	0.2302(10)	0.7187(6)	0.098(8)
C(83)	-0.0642(10)	0.1956(10)	0.6983(6)	0.111(9)
C(84)	-0.1081(10)	0.1596(10)	0.6353(6)	0.110(9)
C(85)	-0.0574(10)	0.1582(10)	0.5926(6)	0.082(7)

<sup>a</sup> Durch Verfeinerung wurde der Besetzungsfaktor  $K_{\text{E(1),Ge}} = 0.510(3)$  gefunden; die anderen Faktoren sind damit gekoppelt.

$[(\text{Me}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$ . Die Lagen der Schweratome, die durch eine Patterson-Synthese bestimmt wurden, zeigten eine zentrosymmetrische Anordnung; es wurde daher für die triklin kristallisierende Verbindung die Raumgruppe  $P\bar{1}$  gewählt. Die Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome konnten dann durch Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerungsrechnungen wurden für die Ringatome mit anisotropen, für Kohlenstoff mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden dabei mit idealer Geometrie (C–H-Abstand 108 pm) und einem gemeinsamen Temperaturfaktor berücksichtigt.

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 zusammengestellt.

## Diskussion

$[(\text{Ph}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$ . Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte den Hinweis der massenspektroskopischen Untersuchungen; es liegen Achtringe vor, in denen sich jeweils Silicium- bzw. Germaniumatome mit Sauerstoffatomen abwechseln. Während den letzteren ebenso wie den Kohlenstoffatomen der Organylreste feste Lagen im Gitter zuzuordnen sind, können sich, wie oben erwähnt, die Silicium- und die Germaniumatome gegenseitig vertreten. Von der Darstellungsmethode her muss allerdings angenommen werden, dass gleichartige Atome dieser beiden Elemente

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE ( $U$ ) UND ANISOTROPE ( $U_{ij}$ ) TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN  $[(\text{Me}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$
Ge(1)	0.0790(1)	0.0638(1)	0.1531(1)	
Si(1)	0.2160(2)	0.0303(2)	-0.1475(2)	
O(1)	0.2107(6)	-0.0121(6)	0.0221(5)	
O(2)	-0.0570(6)	-0.0438(6)	0.2010(5)	
C(10)	0.1913(12)	-0.0010(12)	0.3156(10)	0.077(3)
C(20)	-0.0332(12)	0.2883(11)	0.0734(10)	0.075(3)
C(30)	0.3880(9)	-0.1302(8)	-0.1982(7)	0.042(2)
C(31)	0.4258(10)	-0.1294(10)	-0.3374(9)	0.057(2)
C(32)	0.5585(11)	-0.2478(11)	-0.3769(10)	0.069(2)
C(33)	0.6515(12)	-0.3619(12)	-0.2798(11)	0.078(3)
C(34)	0.6181(13)	-0.3697(13)	-0.1411(12)	0.090(3)
C(35)	0.4845(11)	-0.2515(11)	-0.0998(10)	0.069(3)
C(40)	0.2403(9)	0.2319(9)	-0.2374(7)	0.044(2)
C(41)	0.1261(11)	0.3589(10)	-0.3157(9)	0.061(2)
C(42)	0.1470(12)	0.5099(12)	-0.3817(10)	0.075(3)
C(43)	0.2864(12)	0.5241(12)	-0.3661(10)	0.076(3)
C(44)	0.4018(13)	0.4021(12)	-0.2912(10)	0.079(3)
C(45)	0.3814(11)	0.2502(11)	-0.2239(10)	0.063(2)
H(11)	0.2760(12)	0.0606(12)	0.2933(10)	0.129(10)
H(12)	0.2529(12)	-0.1293(12)	0.3436(10)	0.129(10)
H(13)	0.1092(12)	0.0290(12)	0.4023(10)	0.129(10)
H(21)	-0.1144(12)	0.3356(11)	0.1534(10)	0.129(10)
H(22)	-0.0986(12)	0.3037(11)	-0.0121(10)	0.129(10)
H(23)	0.0502(12)	0.3522(11)	0.0336(10)	0.129(10)
H(31)	0.3523(10)	-0.0340(10)	-0.4173(9)	0.129(10)
H(32)	0.5867(11)	-0.2446(11)	-0.4866(10)	0.129(10)
H(33)	0.7534(12)	-0.4541(12)	-0.3096(11)	0.129(10)
H(34)	0.6917(13)	-0.4651(13)	-0.0612(12)	0.129(10)
H(35)	0.4563(11)	-0.2547(11)	0.0098(10)	0.129(10)
H(41)	0.0175(11)	0.3442(10)	-0.3262(9)	0.129(10)
H(42)	0.0558(12)	0.6096(12)	-0.4428(10)	0.129(10)
H(43)	0.3037(12)	0.6385(12)	-0.4167(10)	0.129(10)
H(44)	0.5104(13)	0.4167(12)	-0.2808(10)	0.129(10)
H(45)	0.4726(11)	0.1504(11)	-0.1628(10)	0.129(10)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	0.044(1)	0.044(1)	0.042(1)	-0.016(0)	0.002(0)	-0.022(0)
Si(1)	0.038(1)	0.045(1)	0.043(1)	-0.012(1)	0.006(2)	-0.021(1)
O(1)	0.049(3)	0.051(3)	0.046(3)	-0.014(2)	0.006(2)	-0.018(3)
O(2)	0.038(3)	0.053(3)	0.065(4)	-0.005(3)	0.003(3)	-0.028(3)

stets diagonal einander gegenüberliegen; im Massenspektrum traten auch keine Molekülbruchstücke mit einem Sauerstoff- und etwa zwei Silicium- (oder Germanium-)atomen auf.

Wegen der Fehlordnung sind die Abstände im Ring (Fig. 1) fast gleich (167–172 pm), während für Si–O etwa 161 pm und für Ge–O etwa 177 pm zu erwarten wären. Für die Länge der Element–Kohlenstoffbindung wurden Werte gefunden, die ebenfalls nicht zuzuordnen waren.

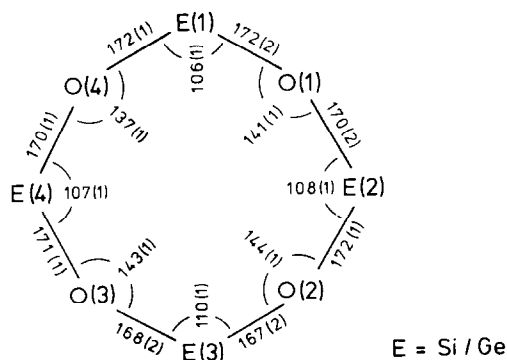


Fig. 1. Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) im Ring bei Diphenylgermanium-diphenylsilicium-oxid.

Ein Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $\text{Ph}_3\text{E}-\text{O}-\text{EPh}_3$  mit  $\text{E} = \text{Ge}/\text{Si}$  (Fehlordnung),  $\text{E} = \text{Ge}$  und  $\text{E} = \text{Si}$  [13] zeigt, dass auch hier mittlere Abstände und Winkel gefunden werden, wenn sich Silicium und Germanium gegenseitig vertreten (Tab. 4). Da Hexaphenyl-disiloxan (wie auch z. B. Hexabenzyl-disiloxan [14]) zu den Verbindungen gehört, bei denen am Sauerstoff eine lineare Koordination gefunden wurde, sind in Tab. 4 noch die für einen Vergleich besser geeigneten Sauerstoffwinkel bei Hexamethyldisiloxan [15] und Methyl-pentaphenyl-disiloxan [16] angegeben.

$[(\text{Me}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$ . Auch bei diesem cyclischen Oxid wurden achtegliedrige Ringe gefunden. Da keinerlei Fehlordnung beobachtet wurde, konnten die Silicium- und Germaniumatome eindeutig lokalisiert werden; wie bereits vermutet, liegen gleichartige Atome im Ring einander diagonal gegenüber (Fig. 2).

In der Mitte des Achtringes befindet sich das kristallographische Symmetriezentrum. Durch die beiden Siliciumatome verläuft eine zweizählige Achse, durch die Germaniumatome eine Spiegelebene. Die Silicium- und die vier Sauerstoffatome sind nahezu planar angeordnet; berechnet man durch Minimierung eine "Ausgleichsebene", so beträgt ihr grösster Abstand zu einem der genannten Atome 1.5 pm. Die Germaniumatome dagegen liegen 88.6 pm oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene.

Die Phenylgruppen stehen isoklin zu der Ausgleichsebene, die Methylgruppen an den Germaniumatomen nehmen axiale und äquatoriale Stellungen ein. Die axialen

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN SILICIUM- UND GERMANIUM-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN MIT UND OHNE FEHLORDNUNG

Verbindung	E	Abstände (pm)		Winkel ( $^{\circ}$ ) E-O-E
		E-O	E-C	
$[(\text{Ph}_2\text{E})\text{O}(\text{Ph}_2\text{E})\text{O}]_2$	Ge/Si	170	188	141 <sup>a</sup>
$\text{Ph}_3\text{E}-\text{O}-\text{EPh}_3$	Ge/Si	171	189	142.5
	Ge	177	194	135.2
	Si	162	186	(180.0)
	Si			148.8
$\text{Me}_3\text{E}-\text{O}-\text{EMe}_3$	Si			158.8
$\text{MePh}_2\text{E}-\text{O}-\text{EPh}_3$	Si			

<sup>a</sup> Mittelwert.

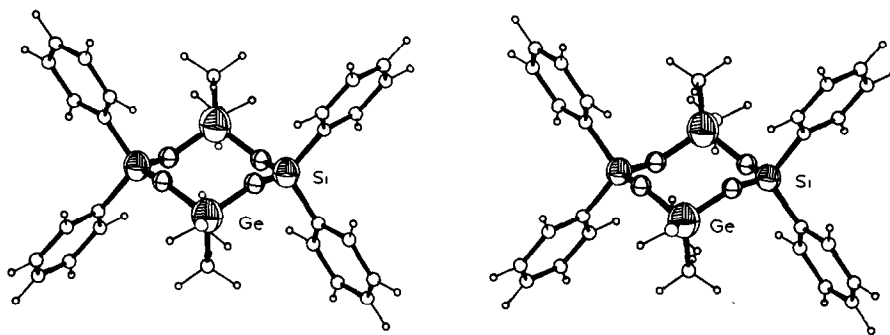


Fig. 2. Molekülstruktur von Dimethylgermanium-diphenylsilicium-oxid (Stereobild).

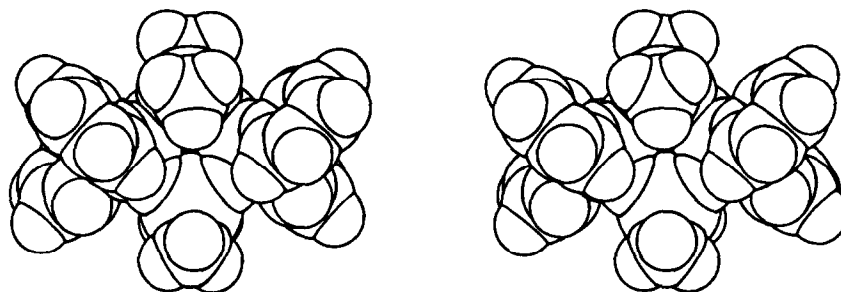


Fig. 3. Raumerfüllungsmodell von Dimethylgermanium-diphenylsilicium-oxid (Stereobild).

TABELLE 5

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ( $^{\circ}$ ) IN  $[(\text{Me}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$ , STANDARD-ABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

*Abstände*

Ge(1)–O(1)	175.8(5)	Ge(1)–C(10)	189.7(11)
Ge(1)–O(2)	178.5(6)	Ge(1)–C(20)	191.7(8)
Si(1)–O(1)	161.5(5)	Si(1)–C(30)	185.2(7)
Si(1)–O(2')	159.0(7)	Si(1)–C(40)	188.0(8)
C–C <sup>a</sup>	138(3)		

*Winkel*

Ge(1)–O(1)–Si(1)	135.8(3)	O(1)–Si(1)–O(2')	113.0(3)
Ge(1)–O(2)–Si(1')	138.0(3)	O(1)–Si(1)–C(30)	106.5(3)
O(1)–Ge(1)–O(2)	104.5(3)	O(1)–Si(1)–C(40)	111.0(4)
O(1)–Ge(1)–C(10)	108.5(3)	O(2')–Si(1)–C(30)	111.2(4)
O(1)–Ge(1)–C(20)	109.3(3)	O(2')–Si(1)–C(40)	105.1(3)
O(2)–Ge(1)–C(10)	105.8(4)	C(30)–Si(1)–C(40)	110.1(3)
O(2)–Ge(1)–C(20)	109.2(4)		
C(10)–Ge(1)–C(20)	118.6(5)		
C–C–C <sup>a</sup>	120(2)		

<sup>a</sup> Phenylgruppen, Mittelwert.

Substituenten reichen bis über die Ringmitte und drängen dadurch die Phenylgruppen auseinander (Fig. 3).

Die Germanium-Sauerstoff- und die Silicium-Sauerstoff-Abstände liegen mit 176 und 178 pm bzw. 159 und 162 pm in dem für solche Bindungen charakteristischen Bereich (Tab. 5). Die Differenz von etwa 17 pm ist deutlich grösser als der Unterschied in den Bindungen zu den Kohlenstoffatomen (Ge-C 190 und 192 pm, Si-C 185 und 188 pm) und weist auf einen  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Anteil in der Silicium-Sauerstoff-Bindung hin.

Die Betrachtung der Bindungswinkel (O-Si-O 113.0, C-Si-C 110.1; O-Ge-O 104.5, C-Ge-C 118.6°) zeigt, dass die tetraedrische Koordination am Silicium kaum, am Germanium dagegen stark verzerrt ist.

Die Winkel an den Sauerstoffatomen (135.8 bzw. 138.0°) sind kleiner als in der Verbindung Diphenylgermanium-diphenylsilicium-oxid (Mittelwert 141°) und kommen fast an die bei Germanium-Sauerstoff-Sechsringen erhaltenen Werte heran, z.B. (t-Bu<sub>2</sub>GeO)<sub>3</sub> 133.0° [3].

### Konformation

Die Bestimmung der Konformation bei Achtringsystemen kann wegen der im Vergleich etwa zu Sechsringen viel grösseren Mannigfaltigkeit an Formen meist nur durch Berechnung der Ringtorsionswinkel und entsprechende Klassifizierung erfolgen.

Bei der Verbindung Diphenylgermanium-diphenylsiliciumoxid können derartige Aussagen aufgrund der Fehlordnung nur mit Einschränkung gemacht werden: Nach der Aufeinanderfolge der Ringtorsionswinkel-Vorzeichen (- - + + - - + +) liegt die Bootform vor [17], allerdings stark verzerrt. Für Dimethylgermanium-diphenylsilicium-oxid sind in Fig. 4 die Torsionswinkel angegeben. Aus der Abfolge der Vorzeichen ist nach Bucourt [17] zu entnehmen, dass hier eine sesselähnliche Konformation vorliegt, die zur gleichen Familie gehört wie die eigentliche Sessel-, eine weitere sesselähnliche und eine Boot-Sesselform. Hendrickson [18] gibt für diese vier Formen die Kurzbezeichnungen *TC* (Symmetrie  $C_{2h}$ ), *C* ( $C_{2h}$ ), *TBC* ( $C_2$ ) und *BC* ( $C_s$ ) an. In Tab. 6 sind für einige vergleichbare Achtringsysteme die von uns aus den Ringtorsionswinkeln berechneten Konformationen zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass auch Vertreter der beiden anderen Familien, nämlich der Kronen- (Crown, *CC* und *TCC*) sowie der Boot- (*B* und *BB*)-Konformationen gefunden wurden, meist nicht in der Idealforn, sondern wegen der erheblichen Unterschiede der Bindungswinkel stark deformiert.

Die Verbindungen in Tab. 6 sind nach fallender Winkelsumme, d.h. nach

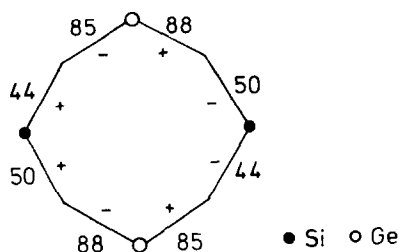


Fig. 4. Ringtorsionswinkel bei Dimethylgermanium-diphenylsilicium-oxid.



TABELLE 6

WINKEL (°) UND KONFORMATION IN EINIGEN SILICIUM- UND GERMANIUM-SAUERSTOFF-ACHTRINGSYSTEMEN

Verbindung	Winkel		Winkelsumme	Konformation		Literatur
	O-E-O <sup>a</sup>	E-O-E		[17] <sup>b</sup>	[18]	
[(Ph <sub>2</sub> Si)O(Ph <sub>2</sub> Si)P] <sub>2</sub>	109.8	152.3–167.3	1078	fast eben	9	10
	109.1	152.7–167.9				
[(PhMeSi)O(PhMeSi)O] <sub>2</sub>	109.6	149.5–150.9	1039	<i>S</i>	<i>C</i>	8
[(Ph <sub>2</sub> Si)O(Me <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub>	110.9	143.5–155.5	1036	<i>T</i>	<i>TBC</i>	5
[(Me <sub>2</sub> Si)O(Me <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub>	113.2	141.5–142.6	1021	<i>S'</i>	<i>TC</i>	4
[(PhMeSi)O(Me <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub> ( <i>trans</i> )	109.4	143.9–146.6	1019	<i>S'</i>	<i>TC</i>	7
[(PhMeSi)O(Me <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub> ( <i>cis</i> )	109.4	141.8–146.6	1014	<i>B</i>	<i>BB</i>	6
[(Ph <sub>2</sub> Ge)O(Ph <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub>	108 <sup>c</sup>	137–144	996	<i>B</i>	<i>BB</i>	–
[(Me <sub>2</sub> Ge)O(Ph <sub>2</sub> Si)O] <sub>2</sub>	104.5 (Ge)	135.8–138.0	983	<i>S'</i>	<i>TC</i>	–
	113.0 (Si)					
( <i>t</i> -BuGe) <sub>6</sub> O <sub>9</sub> <sup>d</sup>	108.4	127.9–134.7	961	<i>K'</i>	<i>CC</i>	19
Cyclooctan			928			18

<sup>a</sup> Mittelwerte, max. Abweichung 1°. <sup>b</sup> *S* Sessel-, *T* Twist-, *S'* sesselähn., *B* Boot-, *K'* kronenähn. Form.<sup>c</sup> Mittelwert, max. Abweichung 2°. <sup>d</sup> Achtring in einer Sechsring-Achtring-Käfigverbindung.

zunehmender Verwellung geordnet. Da sich die Winkel an den Silicium- bzw. Germaniumatomen nur wenig ändern, müssen die Differenzen der Winkelsummen durch Unterschiede in den Winkeln am Sauerstoff hervorgerufen werden. Letztere werden offenbar von den Organylresten, vor allem aber von den Ringnachbarn beeinflusst: Sie werden kleiner, wenn Germanium in die Verbindung eintritt. Auch bei Mono-organyl-siliciumsesequioxiden mit Käfigstruktur sind die Winkel am Sauerstoff deutlich grösser als bei den analogen Germaniumverbindungen, worauf wir bereits früher [19] hingewiesen haben.

### Experimentelles

#### [(Ph<sub>2</sub>Ge)O(Ph<sub>2</sub>Si)O]<sub>2</sub>

6 g (0.027 mol) Diphenylsilandiol wurden in 80 ml Aceton gelöst und mit 7.7 ml Triethylamin versetzt. Unter Rühren wurden 10.6 g (0.027 mol) Diphenylgermanium-dibromid, gelöst in 80 ml Aceton, zugegeben. Dann wurde noch eine Stunde gerührt; ausgefallenes Triethylammoniumsalz wurde abfiltriert, das Filtrat eingedunstet, der ölige Rückstand mit etwas Toluol aufgenommen. Beim Abkühlen fiel die Verbindung aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 72%, farblose Kristalle, Schmelzpunkt 185°C. Analysenwerte gef. (ber.): C, 64.78 (65.35); H, 4.40 (4.57); O, 7.04 (7.25); Ge, 16.8% (16.46%).

Die Sauerstoffwerte wurden für beide Verbindungen direkt bestimmt.

#### [(Me<sub>2</sub>Ge)O(Ph<sub>2</sub>Si)O]<sub>2</sub>

Die Verbindung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren aus 6.2 g Diphenylsilandiol, 5 g Dimethylgermanium-dichlorid und 8 ml Triethylamin dargestellt.

Ausbeute 75%, farblos, Schmelzpunkt 195°C. Analysenwerte gef. (ber.): C, 52.90 (53.05); H, 5.33 (5.09); O, 9.70 (10.10); Ge, 23.7% (22.90%).

### Strukturbestimmung

Die Reflexe wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur vermessen. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn ausgeführt. Dabei wurden die Programmsysteme MULTAN [12], SHELX [20] und KPLOTT [21] verwendet. Die Zeichnungen wurden mit Hilfe der Programme ORTEP [22] und SCHAKAL [23] erstellt.

### Dank

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

### Literatur

- 1 (a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591; (b) U. Weber, N. Pals, W. Winter und H.B. Stegmann, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1316; (c) S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630; (d) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 2 L. Ross und M. Drager, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 615.
- 3 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C41; 254 (1983) 33.
- 4 H. Steinfink, B. Post und I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.*, 8 (1955) 420
- 5 V.E. Shklover, A.E. Kalinin, A.I. Gusev, N.G. Bokii, Yu. T. Struchkov, K.A. Andrianov und I.M. Petrova, *Zh. Strukt. Khim.*, 14 (1973) 692.
- 6 C. Carlström und G. Falkenberg, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1203.
- 7 M. Söderholm und D. Carlström, *Acta Chem. Scand. B*, 31 (1977) 193.
- 8 M. Söderholm, *Acta Chem. Scand. B*, 32 (1978) 171.
- 9 M.A. Hossain, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik, *Acta Crystallogr. B*, 35 (1979) 522.
- 10 D. Braga und G. Zanotti, *Acta Crystallogr. B*, 36 (1980) 950.
- 11 W. Blitz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; *Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen*: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 12 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, York 1980.
- 13 (a) B. Morosin und L.A. Harrah, *Acta Crystallogr. B*, 37 (1981) 579; (b) C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 119, 124.
- 14 C. Glidewell und D.C. Liles, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 291.
- 15 M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth und M.M. Harding, *Acta Crystallogr. B*, 35 (1979) 2093.
- 16 M.G. Voronkov, D. Yu. Nesterov, A.I. Gusev, N.V. Alexeev und M.B. Lotarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 257 (1981) 1377.
- 17 R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry*, 8 (1954) 159.
- 18 J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4854; 89 (1967) 7036.
- 19 H. Puff, S. Franken und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 23.
- 20 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 21 R. Hundt, *KPLOTT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- 22 C.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 23 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm zur graphischen Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg i. Br. 1980.