

Zur Chalkogenolyse von Monoorganyl-germanium-trichloriden

I. Halogenhaltige Verbindungen

Heinrich Puff*, Karin Braun, Sybille Franken, Tefvik Riza Kök und Willi Schuh

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1,
 D-5300 Bonn (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 21. April 1987)

Abstract

New organylgermanium sesquichlorochalcogenides $(RGe)_{2n}Y_{3n-1}Cl_2$ ($n = 3$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = O$; $n = 2$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = S$; $n = 2$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = Se$; $n = 1$, $R = Mes$, $Y = S$; $n = 1$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = Se$) have been prepared by reaction of *t*-butyl or mesityl germanium trichloride with sodium hydroxide or sodium chalcogenides. In contrast to the sesquichalcogenides in these compounds one chalcogen atom is formally replaced by two chlorine atoms. X-ray analysis confirms that these sesquichlorochalcogenides cannot be converted into the corresponding sesquichalcogenides by replacement of the chlorine atoms owing to steric factors.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $t\text{-BuGeCl}_3$ bzw. $MesGeCl_3$ mit Natronlauge oder Natriumchalkogeniden wurden neuartige Organylgermanium-sesquichlorochalkogenide $(RGe)_{2n}Y_{3n-1}Cl_2$ ($n = 3$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = O$; $n = 2$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = S$; $n = 2$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = Se$; $n = 1$, $R = Mes$, $Y = S$; $n = 1$, $R = t\text{-Bu}$, $Y = Se$) dargestellt, bei denen gegenüber den Sesquichalkogeniden ein Chalkogenatom formal durch zwei Chloratome ersetzt ist. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde nachgewiesen, dass aus sterischen Gründen diese Verbindungen nicht durch Ersatz der beiden Chloratome in die entsprechenden Sesquichalkogenide umgewandelt werden können.

Einleitung

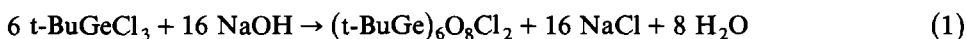
Bei der Reaktion von Monoorganylgermanium-trichloriden mit Natronlauge oder Natriumchalkogeniden entstehen als Endprodukte die Sesquichalkogenide $(RGe)_{2n}Y_{3n}$ mit meist käfigartigen Strukturen. So erhielten wir mit $R = t\text{-Butyl}$ bei der Hydrolyse das Sesquioxid $(t\text{-BuGe})_6O_9$, dessen Molekül aus Sechs- und Achtringen

besteht [1], während die Verbindungen $(\text{MeGe})_4\text{S}_6$ [2], $(\text{PhGe})_4\text{S}_6$ [3] sowie $(\text{PhGe})_4\text{Se}_6$ [4] ein adamantanartiges Grundgerüst besitzen. Eingehendere Untersuchungen derartiger Reaktionen zeigten, dass daneben Verbindungen gebildet werden, die noch Chloratome im Molekül enthalten. Es lag nahe, sie als Vorstufen der Sesquichalkogenide anzusehen; dagegen sprach jedoch, dass sie sich nicht in die halogenfreien Verbindungen $(\text{RGe})_{2n}\text{Y}_{3n}$ überführen liessen.

Um diesen Widerspruch aufzuklären und nähere Einblicke in den Ablauf der Chalkogenolyse-Reaktionen zu gewinnen, haben wir die Strukturen mehrerer hierbei gefundener Verbindungen durch Röntgenbeugung bestimmt und berichten in dieser Arbeit über einige Hexa-, Tetra- und Bis-(organylgermanium-sesqui-chloro-chalkogenide) $(\text{RGe})_{2n}\text{Y}_{3n-1}\text{Cl}_2$ mit $n = 3, 2$ oder 1 , in denen, verglichen mit den Sesquichalkogeniden, formal jeweils ein Chalkogenatom durch zwei Halogenatome ersetzt ist.

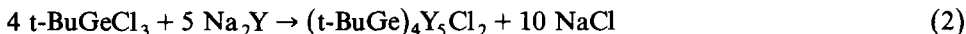
Darstellung und Eigenschaften

Die Hydrolyse von *t*-Butylgermanium-trichlorid mit Natronlauge ergibt in fast allen Fällen das Oxid $(\text{t-BuGe})_6\text{O}_9$; führt man die Umsetzung dagegen mit einem Unterschuss an Natronlauge und bei niedrigen Temperaturen durch, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{t-BuGe})_6\text{O}_8\text{Cl}_2$ (Gl. 1).



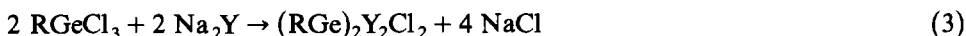
Diese kristallisiert in Form farbloser Plättchen und soll als Hexa-(*t*-butylgermanium-sesqui-chloro-oxid) bezeichnet werden.

Bei der Reaktion von *t*-Butylgermanium-trichlorid mit wasserfreiem Natriumsulfid bzw. -selenid entstehen als Hauptprodukte jeweils die chlorhaltigen Verbindungen Tetra-(*t*-butylgermanium-sesqui-chloro-sulfid bzw. -selenid) $(\text{t-BuGe})_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ und $(\text{t-BuGe})_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$ (Gl. 2). Ihre Kristalle bilden farblose dünne Nadeln.



($\text{Y} = \text{S, Se}$)

In geringen Mengen entsteht bei der Umsetzung mit Natriumselenid noch das Bis-(*t*-butylgermanium-sesqui-chloroselenid) $(\text{t-BuGe})_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$ (Gl. 3) in Form kompakter Prismen mit wenig ausgeprägten Flächen.



($\text{R} = \text{Mes, Y} = \text{S}; \text{R} = \text{t-Bu, Y} = \text{Se}$)

Eine analoge Schwefelverbindung $(\text{MesGe})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ erhielten wir bei der Reaktion von Mesitylgermanium-trichlorid mit Natriumsulfid in Toluol (Gl. 3). Die farblosen Kristalle bilden lange Plättchen.

Alle dargestellten Verbindungen sind an der Luft stabil, die Selenverbindungen zersetzen sich in Lösung langsam unter Abscheidung von elementarem Selen. Die Substanzen sind in unpolaren Lösungsmitteln gut, in polaren weniger löslich.

Strukturbestimmung

Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer aus 25 ausgewählten Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementar-

zelle aufgrund raumchemischer Überlegungen abgeschätzt [5]. Für das Sesqui-chlorooxid kam nach den Auslöschungsbedingungen ($h0l$ nur mit $l = 2n$ und $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) nur die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ in Frage. Wegen der Kristallform (dünne Plättchen) wurde für die Reflexintensitäten eine Absorptionskorrektur (SHELX-76 [6]) durchgeführt unter Berücksichtigung der Begrenzungsflächen des Kristalls und deren Abstand zum Kristallmittelpunkt.

Die Schwefel- und die Selenverbindung $(t\text{-BuGe})_4\text{Y}_5\text{Cl}_2$ kristallisieren orthorhombisch mit fast gleichen Gitterkonstanten; nach den Auslöschungsbedingungen ($hk0$ nur mit $h + k = 2n$, $0kl$ nur mit $k = 2n$ und $h0l$ nur mit $l = 2n$ vorhanden) kam nur die Raumgruppe $Pbcn$ in Frage.

Für die Mesitylverbindung $(\text{MesGe})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ ergab sich nach den Auslöschungsbedingungen ($h0l$ nur mit $l = 2n$ und $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$. Bis-(*t*-butylgermanium-sesqui-chloroselenid) $(t\text{-BuGe})_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert monoklin. Nach der Auslöschungsbedingung ($0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) waren die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$ möglich. Die weiteren Strukturrechnungen zeigten, dass die zentrosymmetrische Gruppe gewählt werden konnte.

Tabelle 1

Kristallographische Daten (R = *t*-Butyl, R' = Mesityl)

	(RGe) ₆ ⁻ O ₈ Cl ₂	(RGe) ₄ ⁻ S ₅ Cl ₂	(RGe) ₄ ⁻ Se ₅ Cl ₂	(R'Ge) ₂ ⁻ S ₂ Cl ₂	(RGe) ₂ ⁻ Se ₂ Cl ₂
Kristallabmessungen (mm)	0.41 × 0.34 × 0.11	0.13 × 0.13 × 0.38	0.2 × 0.2 × 0.43	0.1 × 0.3 × 0.4	0.45 × 0.15 × 0.3
Messtemperatur (K)	293	293	193	293	188
Kristallsystem	monoklin	orthorhomb.	orthorhomb.	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$Pbcn$ (60)	$Pbcn$ (60)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/m$ (11)
Elementarzelle					
<i>a</i> (pm)	1024.3(4)	1395.2(3)	1428.8(3)	808.2(4)	785.2(4)
<i>b</i> (pm)	1001.6(5)	1611.3(3)	1594.8(3)	1668.5(5)	981.8(5)
<i>c</i> (pm)	2157.7(5)	1329.9(2)	1326.7(7)	778.9(2)	1092.2(4)
β (°)	113.93(3)			98.84(3)	109.13(4)
<i>V</i> (nm ³)	2.023	2.990	3.023	1.038	0.795
Formeleinheiten					
je Zelle	2	4	4	2	2
Dichte _{re} (g cm ⁻³)	1.60	1.67	2.16	1.66	2.04
Molmasse (g mol ⁻¹)	977.25	750.14	984.61	518.63	488.28
Absorption μ (cm ⁻¹)	44.34	43.72	98.77	32.35	84.26
Bereich θ	< 25°	< 23°	< 26°	< 26°	< 25°
Reflexe					
gemessen	3990	2103	2819	4261	1605
davon verwendet	2880	1423	2017	1363	1137
mit $\sigma(I)/I <$	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
Direkte Methoden					
<i>E</i> -Werte	200	252	500	350	228
mit <i>E</i> >	1.91	1.51	1.31	1.40	1.51
verfeinerte					
Parameter	121	83	83	64	54
R-Wert	0.076	0.068	0.043	0.055 ^a	0.079

^a Gewichtet mit $1/\sigma^2(F) + 0.002nF^2$.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-BuGe)₆O₈Cl₂

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.04786(13)	0.14642(13)	0.15572(6)			
Ge(2)	0.16578(12)	-0.08349(11)	0.09099(6)			
Ge(3)	0.10812(12)	0.20779(11)	0.02633(6)			
Cl(1)	0.2123(4)	0.1926(5)	0.2538(2)			
O(1)	0.0753(9)	-0.0199(8)	0.13823(4)			
O(2)	0.1733(8)	0.0429(7)	0.03619(4)			
O(3)	0.0789(10)	0.2510(8)	0.09796(5)			
O(4)	-0.0577(9)	0.2133(7)	-0.04065(4)			
C(10)	-0.1410(13)	0.1720(12)	0.1545(6)	0.053(3)		
C(11)	-0.1544(17)	0.3141(16)	0.1788(8)	0.081(4)		
C(12)	-0.2476(16)	0.1502(16)	0.0834(8)	0.079(4)		
C(13)	-0.1578(18)	0.0676(18)	0.2049(8)	0.088(5)		
C(20)	0.3564(12)	-0.1502(12)	0.1455(6)	0.050(3)		
C(21)	0.4300(18)	-0.1924(18)	0.1002(8)	0.089(5)		
C(22)	0.3384(19)	-0.2749(19)	0.1849(9)	0.097(5)		
C(23)	0.4409(19)	-0.0432(19)	0.1976(9)	0.096(5)		
C(30)	0.2432(13)	0.3307(13)	0.0133(6)	0.058(3)		
C(31)	0.1741(18)	0.4672(18)	-0.0057(9)	0.092(5)		
C(32)	0.3799(22)	0.3323(22)	0.0791(10)	0.118(7)		
C(33)	0.2814(22)	0.2739(22)	-0.0432(10)	0.117(7)		
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ge(1)	0.051(1)	0.052(1)	0.050(1)	-0.009(1)	0.028(1)	0.000(1)
Ge(2)	0.041(1)	0.036(1)	0.046(1)	-0.001(1)	0.018(1)	0.005(1)
Ge(3)	0.044(1)	0.034(1)	0.052(1)	-0.003(1)	0.026(1)	-0.000(0)
Cl(1)	0.073(2)	0.132(4)	0.069(2)	-0.033(3)	0.013(2)	-0.003(3)
O(1)	0.067(5)	0.052(5)	0.067(5)	-0.006(4)	0.045(5)	0.007(4)
O(2)	0.065(5)	0.037(4)	0.050(4)	0.005(3)	0.034(4)	0.013(4)
O(3)	0.109(7)	0.035(4)	0.081(6)	-0.013(4)	0.067(6)	0.003(4)
O(4)	0.058(5)	0.026(4)	0.082(6)	-0.008(4)	0.018(4)	0.003(4)

^a $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2klU_{23}b^*c^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2hkU_{12}a^*b^*)]$; U_{ij} in 10^4 pm².

Bei allen Strukturen wurden die Lagen der Germanium-, der Chlor- und der Chalkogenatome (ausser Sauerstoff) mit Direkten Methoden (MULTAN80 [7]) bestimmt. Die Sauerstoff- und die Kohlenstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. In den abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden für die Germanium-, Chlor- und Chalkogenatome anisotrope, für die Kohlenstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomparameter in den Tab. 2 bis 6 aufgeführt.

Diskussion

(t-BuGe)₆O₈Cl₂

Das Germanium-Sauerstoff-Grundgerüst des Moleküls (Fig. 1) besteht aus einem Achtring und zwei Sechsringen, die an den einander gegenüberliegenden Seiten des ersteren ankondensiert sind und jeweils zwei Germanium-Sauerstoff-Bindungen mit

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-BuGe)₄S₅Cl₂

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.00208(11)	0.16184(9)	0.61911(10)			
Ge(2)	0.20297(10)	0.08449(9)	0.74722(12)			
S(1)	0.14640(27)	0.10649(31)	0.59417(27)			
S(2)	0.09400(28)	0.05305(25)	0.86211(28)			
S(3)	0.00000	0.24795(32)	0.75000			
Cl(1)	0.28130(31)	0.19634(28)	0.78921(31)			
C(10)	-0.0290(9)	0.2304(8)	0.4978(11)	0.042(4)		
C(11)	-0.1344(12)	0.2509(11)	0.4964(13)	0.063(4)		
C(12)	0.0372(12)	0.3062(11)	0.4992(13)	0.066(5)		
C(13)	-0.0022(13)	0.1708(10)	0.4048(12)	0.060(4)		
C(20)	0.2940(11)	-0.0077(10)	0.7417(13)	0.061(4)		
C(21)	0.3757(14)	0.0168(12)	0.6674(15)	0.078(5)		
C(22)	0.3386(15)	-0.0221(12)	0.8487(15)	0.088(6)		
C(23)	0.2430(17)	-0.0850(14)	0.7038(16)	0.098(7)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.038(1)	0.052(1)	0.023(1)	-0.001(1)	-0.003(1)	0.003(1)
Ge(2)	0.034(1)	0.050(1)	0.036(1)	0.002(1)	-0.003(1)	0.002(1)
S(1)	0.037(2)	0.106(4)	0.031(2)	0.000(2)	0.001(2)	0.016(2)
S(2)	0.050(2)	0.053(2)	0.044(2)	0.012(2)	0.005(2)	0.007(2)
S(3)	0.060(3)	0.044(3)	0.024(2)	0.000	-0.002(3)	0.000
Cl(1)	0.066(3)	0.070(3)	0.059(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.017(2)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 4

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-BuGe)₄Se₅Cl₂

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.00240(7)	0.16842(6)	0.61378(6)			
Ge(2)	0.20609(7)	0.08566(6)	0.74664(8)			
Se(1)	0.15267(7)	0.11266(7)	0.58342(7)			
Se(2)	-0.09293(7)	0.04897(6)	0.63405(8)			
Se(3)	0.00000	0.26221(8)	0.75000			
Cl(1)	0.28158(18)	0.19697(16)	0.79486(19)			
C(10)	-0.0293(6)	0.2317(6)	0.4907(7)	0.029(2)		
C(11)	-0.1346(8)	0.2541(7)	0.4929(8)	0.040(3)		
C(12)	0.0306(8)	0.3125(7)	0.4882(9)	0.045(3)		
C(13)	-0.0086(8)	0.1767(7)	0.3988(9)	0.048(3)		
C(20)	0.2988(7)	-0.0063(6)	0.7384(8)	0.038(2)		
C(21)	0.3772(8)	0.0182(7)	0.6690(9)	0.048(3)		
C(22)	0.3373(8)	-0.0229(8)	0.8480(9)	0.051(3)		
C(23)	0.2487(10)	-0.0846(8)	0.6982(10)	0.060(3)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.0231(5)	0.0238(5)	0.0180(4)	0.0000(4)	-0.0013(4)	0.0014(4)
Ge(2)	0.0211(5)	0.0228(5)	0.0286(5)	0.0021(4)	-0.0019(4)	0.0021(4)
Se(1)	0.0242(5)	0.0529(7)	0.0242(4)	-0.0021(5)	0.0013(4)	0.0093(5)
Se(2)	0.0311(5)	0.0256(5)	0.0367(5)	-0.0093(4)	0.0047(4)	-0.0032(4)
Se(3)	0.0378(7)	0.0200(6)	0.0208(6)	0.0	-0.0005(6)	0.0
Cl(1)	0.043(2)	0.034(1)	0.040(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	-0.010(1)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (MesGe)₂S₂Cl₂

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.47832(9)	0.06135(4)	0.13453(10)			
S(1)	0.6313(3)	0.0591(1)	-0.0799(3)			
Cl(1)	0.6535(3)	0.0531(1)	0.3766(3)			
C(10)	0.3383(8)	0.1538(4)	0.1576(8)	0.035(2)		
C(11)	0.1782(9)	0.1448(4)	0.1998(9)	0.040(2)		
C(12)	0.0852(10)	0.2144(5)	0.2162(10)	0.049(2)		
C(13)	0.1456(9)	0.2904(5)	0.1908(10)	0.047(2)		
C(14)	0.3090(9)	0.2963(4)	0.1502(9)	0.043(2)		
C(15)	0.4035(9)	0.2301(4)	0.1326(9)	0.039(2)		
C(16)	0.1042(10)	0.0657(5)	0.2374(11)	0.045(2)		
C(17)	0.0442(12)	0.3633(6)	0.2125(13)	0.068(2)		
C(18)	0.5824(10)	0.2439(5)	0.0966(11)	0.050(2)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.035(1)	0.028(1)	0.047(1)	-0.002(1)	0.013(1)	0.001(1)
S(1)	0.055(1)	0.033(1)	0.063(1)	-0.006(1)	0.031(1)	0.001(1)
Cl(1)	0.052(1)	0.057(1)	0.056(1)	0.000(1)	-0.002(1)	0.011(1)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

diesem gemeinsam haben. Die Sechsringe sind zu beiden Seiten des Achtringes fast im rechten Winkel abgeknickt und nehmen zueinander eine "trans"-Stellung ein, ähnlich wie Kopf- und Fussende bei einem Sessel; in der Mitte des Achtringes befindet sich das kristallographische Symmetriezentrum.

Tabelle 6

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-BuGe)₂Se₂Cl₂

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.21321(30)	0.25000	0.07385(22)			
Ge(2)	0.46594(34)	0.25000	0.35353(23)			
Se(1)	0.33304(26)	0.06787(17)	0.21565(17)			
Cl(1)	-0.0771(8)	0.25000	0.0201(7)			
Cl(2)	0.3722(10)	0.25000	0.5207(7)			
C(10)	0.2647(27)	0.2500	-0.0892(19)	0.027(4)		
C(11)	0.4755(33)	0.2500	-0.0542(24)	0.045(6)		
C(12)	0.1827(26)	0.3782(22)	-0.1655(18)	0.055(5)		
C(20)	0.7305(30)	0.2500	0.4230(21)	0.035(5)		
C(21)	0.7949(28)	0.1238(25)	0.5037(21)	0.067(6)		
C(22)	0.8014(37)	0.2500	0.3085(26)	0.052(7)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.026(1)	0.039(1)	0.032(1)	0.0	0.014(1)	0.0
Ge(2)	0.043(1)	0.029(1)	0.030(1)	0.0	0.016(1)	0.0
Se(1)	0.057(1)	0.030(1)	0.039(1)	0.001(1)	0.015(1)	-0.009(1)
Cl(1)	0.025(3)	0.105(6)	0.067(4)	0.0	0.019(3)	0.0
Cl(2)	0.083(5)	0.061(4)	0.047(4)	0.0	0.042(4)	0.0

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

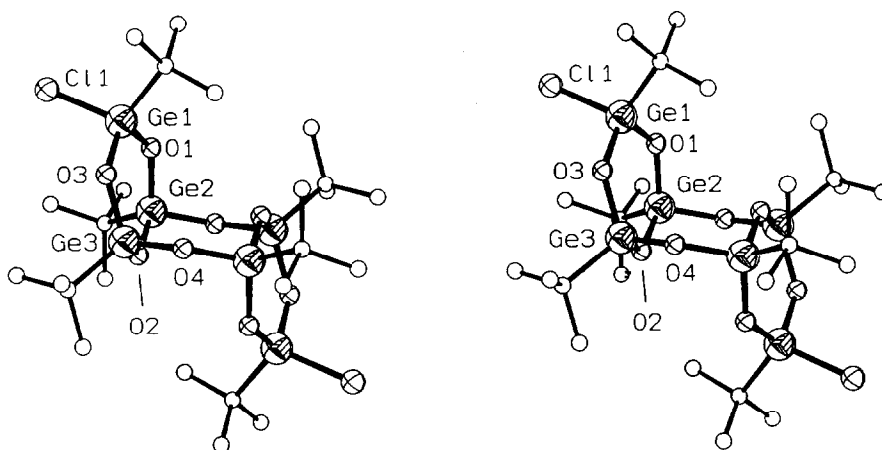


Fig. 1. Molekülstruktur von $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_8\text{Cl}_2$ (Stereobild).

Bei dem Achtring liegen die vier Germaniumatome und die beiden Sauerstoffatome, die nicht zu den Sechsringen gehören, nahezu in einer Ebene, die beiden übrigen Sauerstoffatome weichen deutlich davon ab; der Ring besitzt die Sesselkonformation der Achtringssysteme. Die beiden Sechsringe liegen in Twistform vor mit Torsionswinkeln kleiner als 24° .

Die vier *t*-Butylgruppen des Achtringes sind äquatorial angeordnet, die beiden übrigen (an den Sechsringen) zeigen in Richtung der Achtringmitte, die Chloratome nach aussen weg.

Die Bindungsabstände Germanium–Sauerstoff (Tab. 7) sind etwa so gross wie die in dem aus Sechs- und Achtringen bestehenden Sesquioxid $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$; auch die Winkel an den Sauerstoffatomen sind vergleichbar, allerdings nur mit denen in den Sechsringen.

Bei der Bildung des Sesquioxids wäre eine Vorstufe aus zwei Sechsringen und einem Achtring denkbar, ähnlich dem hier beschriebenen Hexa-sesqui-chlorooxid, von der aus durch einen einfachen Ringschluss unter Austritt der beiden Chloratome und Eintritt eines Sauerstoffatoms die Käfigstruktur gebildet werden könnte. Die „*trans*“-Stellung der Sechsringe sowie die nach „*aussen*“ zeigenden Chloratome verhindern allerdings bei dem von uns gefundenen Sesqui-chlorooxid eine derartige Weiterreaktion.

$(t\text{-BuGe})_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ und $(t\text{-BuGe})_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$

Die Strukturbestimmung ergab, dass Tetra(*t*-butylgermanium-sesqui-chlorosulfid- und -selenid) isotyp sind. Die Molekülgerüste (Fig. 2a) bestehen jeweils aus zwei Germanium–Chalkogen-Sechsringen, die über eine gemeinsame Ge–Y–Ge-Bücke zu einem Bicyclus kondensiert sind. Eine zweizählige kristallographische Achse durch das Chalkogenatom der Brücke überführt die beiden Ringe ineinander. Beide Sechsringe besitzen verzerrte Twistform. Die *t*-Butylgruppen stehen nahezu äquatorial, die Chloratome an den beiden äusseren Germaniumatomen axial, wobei sie in beiden Molekülhälften zur selben Richtung zeigen wie das Chalkogenatom der Ge–Y–Ge-Bücke.

Tabelle 7

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_8\text{Cl}_2$

Ge(1)–Cl(1)	215.4(4)	Cl(1)–Ge(1)–O(1)	106.6(3)
Ge(1)–C(10)	194(1)	Cl(1)–Ge(1)–O(3)	106.0(3)
Ge(1)–O(1)	176(1)	Cl(1)–Ge(1)–C(10)	111.3(4)
Ge(1)–O(3)	175(1)	O(1)–Ge(1)–O(3)	108.8(4)
		O(1)–Ge(1)–C(10)	111.6(5)
		O(3)–Ge(1)–C(10)	112.3(5)
Ge(2)–O(1)	175(1)	O(1)–Ge(2)–O(2)	108.0(4)
Ge(2)–O(2)	176(1)	O(1)–Ge(2)–O(4')	106.2(4)
Ge(2)–O(4')	177(1)	O(1)–Ge(2)–C(20)	114.3(5)
Ge(2)–C(20)	194(1)	O(2)–Ge(2)–O(4')	107.6(4)
		O(2)–Ge(2)–C(20)	110.4(5)
		O(4')–Ge(2)–C(20)	110.2(4)
Ge(3)–O(2)	176(1)	O(2)–Ge(3)–O(3)	108.7(4)
Ge(3)–O(3)	174(1)	O(2)–Ge(3)–O(4)	109.1(3)
Ge(3)–O(4)	173(1)	O(2)–Ge(3)–C(30)	110.6(5)
Ge(3)–C(30)	196(2)	O(3)–Ge(3)–C(30)	110.9(5)
		O(3)–Ge(3)–O(4)	105.6(5)
		O(4)–Ge(3)–C(30)	111.9(4)
		Ge(1)–O(1)–Ge(2)	129.7(6)
		Ge(2)–O(2)–Ge(3)	129.6(6)
		Ge(1)–O(3)–Ge(3)	128.9(5)
		Ge(2)–O(4)–Ge(3)	130.5(4)
C–C ^a	154(2)	C–C–C ^a	110(2)

^a Mittelwert.

Die Bindungsabstände und -winkel (Tab. 8) sowie die Torsionswinkel sind etwa so gross wie in den trimeren Diphenylgermaniumchalkogeniden $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$ [8] und $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$ [4].

Bei Tetra-sesqui-chlorochalkogeniden, die aus Sechsringen aufgebaut sind, könnte eine Ringschlussreaktion unter Ersatz zweier Halogenatome durch ein Chalkogenatom zu einem Adamantangerüst führen. Ähnlich aber wie bei dem Sesquichloroxid ist eine solche Reaktion bei den hier beschriebenen Verbindungen aus sterischen Gründen nicht möglich, da der Ringschluss durch das Brückenchalkogenatom

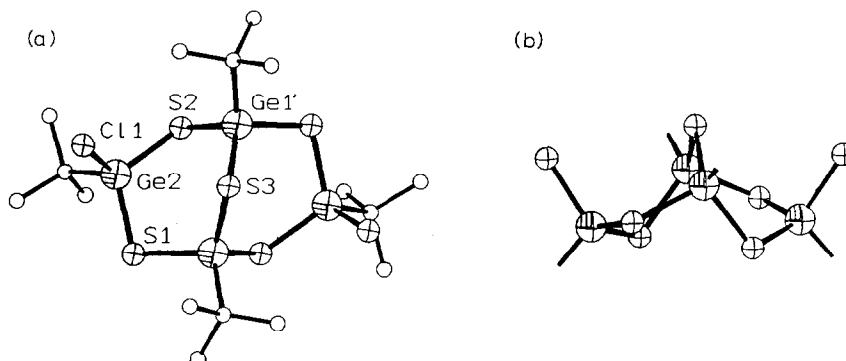


Fig. 2. (a) Molekülstruktur von $(t\text{-BuGe})_4\text{S}_5\text{Cl}_2$. (b) Konformation des Molekülgerüsts (ohne organische Reste).

Tabelle 8

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)

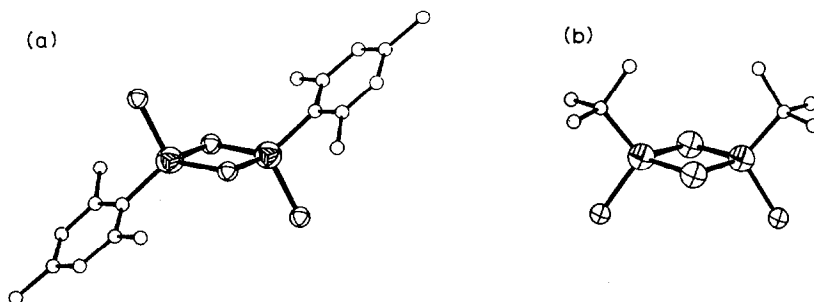
	(<i>t</i> -BuGe) ₄ S ₂ Cl ₂	(<i>t</i> -BuGe) ₄ Se ₂ Cl ₂
Ge(1)–Y(1)	222.7(4)	235.9(1)
Ge(1)–Y(2')	222.1(4)	235.8(1)
Ge(1)–Y(3)	222.6(4)	234.7(1)
Ge(1)–C(10)	200(1)	197.3(9)
Ge(2)–Y(1)	221.2(4)	233.6(1)
Ge(2)–Y(2)	221.4(4)	233.7(2)
Ge(2)–Cl(1)	218.0(5)	217.4(3)
Ge(2)–C(20)	196(2)	198(1)
C–C ^a	155(4)	153(3)
Y(1)–Ge(1)–Y(2')	104.3(2)	103.9(1)
Y(1)–Ge(1)–Y(3)	112.2(1)	112.7(1)
Y(2')–Ge(1)–Y(3)	113.3(1)	114.8(1)
Y(1)–Ge(1)–C(10)	107.2(4)	105.1(3)
Y(2')–Ge(1)–C(10)	113.3(4)	112.0(3)
Y(3)–Ge(1)–C(10)	106.5(4)	108.0(3)
Y(1)–Ge(2)–Y(2)	115.3(2)	116.6(1)
Y(1)–Ge(2)–Cl(1)	106.4(2)	106.5(1)
Y(2)–Ge(2)–Cl(1)	110.9(2)	110.4(1)
Y(1)–Ge(2)–C(20)	108.6(5)	107.7(3)
Y(2)–Ge(2)–C(20)	107.3(5)	108.3(3)
Cl(1)–Ge(2)–C(20)	108.2(5)	106.8(3)
Ge(1)–Y(1)–Ge(2)	104.5(2)	102.0(1)
Ge(1')–Y(2)–Ge(2)	108.1(2)	105.9(1)
Ge(1)–Y(3)–Ge(1)	102.9(2)	100.8(1)
C–C–C ^a	111(2)	110(1)

^a Mittelwert.

blockiert wird, das in dieselbe Richtung wie die Chloratome zeigt (Fig. 2b). Die Ausbildung einer Bindung in die andere Richtung, die durch die Lage der Chalkogenbrücke vorgebildet scheint, ist nicht möglich, da sich die Chloratome dazu auf der "falschen" Seite befinden.

(*Mes*Ge)₂S₂Cl₂ und (*t*-BuGe)₂Se₂Cl₂

In beiden Verbindungen bilden die Germanium- und die Chalkogenatome jeweils einen Vierring. Bei der Mesityl-Verbindung (Fig. 3a) ist dieser planar mit dem

Fig. 3. Molekülstruktur von (a) (*Mes*Ge)₂S₂Cl₂. (b) (*t*-BuGe)₂Se₂Cl₂.

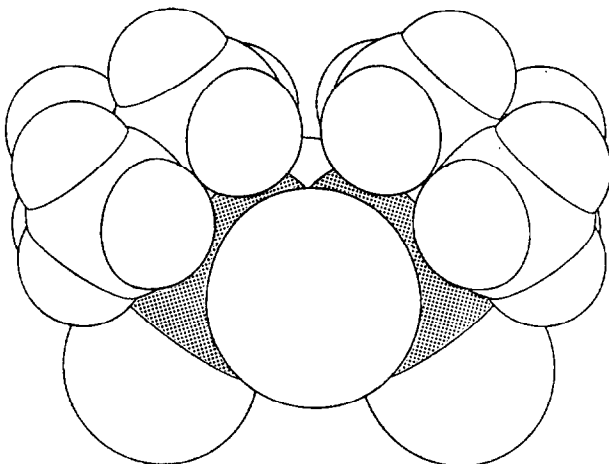


Fig. 4. Raumerfüllungsmodell von (t-Bu)₂Se₂Cl₂. Die Germaniumatome sind punktiert gezeichnet.

kristallographischen Symmetriezentrum in der Mitte. Die organischen Reste sitzen in “*trans*”-Stellung zu beiden Seiten des Vierrings, ebenso die Chloratome.

Bei der t-Butyl-Verbindung (Fig. 3b) liegen die beiden Germaniumatome auf der kristallographischen Spiegelebene. Der Vierring ist nicht eben, beide Molekülhälften bilden einen Winkel von 175°. Die t-Butylgruppen sind in “*cis*”-Stellung auf der Seite des Ringes angeordnet, in die der Ring abgeknickt ist. Das Raumerfüllungs-

Tabelle 9

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)

	(MesGe) ₂ S ₂ Cl ₂	(t-BuGe) ₂ Se ₂ Cl ₂
Ge(1)–Y(1)	222.6(2)	235.1(2)
Ge(1)–Cl(1)	218.3(2)	215.9(7)
Ge(1)–C(10)	194(1)	195(2)
Ge(1)–Y(1′)	221.0(2)	
Ge(2)–Y(1)		235.0(2)
Ge(2)–Cl(2)		218.1(9)
Ge(2)–C(20)		196(2)
C–C ^a	151(2) (CH–CH ₃) 139(2) (CH–CH)	154(3)
Y(1)–Ge(1)–Y(1′)	95.3(1)	99.0(1)
Y(1)–Ge(1)–Cl(1)	106.1(1)	109.8(2)
Y(1)–Ge(1)–C(10)	118.9(2)	116.3(3)
Cl(1)–Ge(1)–C(10)	106.3(2)	105.5(6)
Y(1′)–Ge(1)–Cl(1)	107.3(1)	
Y(1′)–Ge(1)–C(10)	121.2(2)	
Y(1)–Ge(2)–Y(1′)		99.1(1)
Y(1)–Ge(2)–Cl(2)		109.6(2)
Y(1)–Ge(2)–C(20)		116.0(4)
Cl(2)–Ge(2)–C(20)		106.3(8)
Ge(1)–Y(1)–Ge(1′)	84.7(1)	
Ge(1)–Y(1)–Ge(2)		80.9(1)
C–C–C ^a	121(2)	110(1)

^a Mittelwert.

modell (Fig. 4) zeigt, dass sich die organischen Reste trotz der "cis"-Stellung nicht behindern, sie können wegen des kleinen C–Ge–Cl-Winkels (106° , zum Vergleich C–Ge–C in $(t\text{-Bu}_2\text{GeS})_2$ 113.5° [9]) einander ausweichen. Die Bindungsabstände (Tab. 9) sind vergleichbar mit denen in den vorstehend beschriebenen Tetra-(t-butylgermanium-sesqui-chloro-chalkogeniden). Die Bindungswinkel Y–Ge–Y und Ge–Y–Ge sind in den Vierringen kleiner, bedingt durch die Ringgrösse.

Ringschlussreaktionen der Art, wie sie bei den anderen Sesqui-chloro-chalkogeniden diskutiert wurden, sind bei $(\text{MesGe})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ wegen der Transstellung der Chloratome nicht möglich, bei $(t\text{-BuGe})_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$ wegen des geringen zur Verfügung stehenden Platzes – es müsste ein nur aus Vierringen bestehender Käfig gebildet werden – unwahrscheinlich. Eine Weiterreaktion der Bis-(organylgermanium-sesqui-chloro-chalkogenide) zu halogenfreien Sesquichalkogeniden könnte jedoch erfolgen, wenn mehrere Moleküle daran teilnehmen.

Experimentelles

Darstellung

$(t\text{-BuGe})_6\text{O}_8\text{Cl}_2$. Zu einer Lösung von 7.2 g $t\text{-BuGeCl}_3$ in 70 ml Hexan wird eine Lösung von 1.2 g NaOH in 20 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden beide Phasen getrennt. Beim Einengen und Abkühlen der organischen Phase fällt das Sesqui-chlorooxid aus, es wird aus Chloroform umkristallisiert (Ausbeute ca. 20%, Fp. 241°C).

$(t\text{-BuGe})_4\text{S}_5\text{Cl}_2$. Zu einer Aufschlammung von 3.5 g wasserfreiem Natriumsulfid in getrocknetem Toluol wird langsam unter Rühren eine Lösung von 5 g $t\text{-BuGeCl}_3$ in 50 ml Toluol getropft. Anschliessend wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, das Filtrat wird eingengt. Das ausgefallene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Chloroform/Dimethylformamid gereinigt (Ausbeute ca. 70%, Fp. 248°C).

$(t\text{-BuGe})_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$. Die Darstellung erfolgt analog zu der der Schwefelverbindung (Ausbeute ca. 65%, Fp. 330°C , Zersetzung).

$(\text{MesGe})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Eine Lösung von 3.5 g MesGeCl_3 in 50 ml Toluol wird unter Rühren zu einer Aufschlammung von 0.9 g Na_2S in 100 ml Toluol getropft. Anschliessend wird 5 h am Rückfluss erhitzt. Es wird heiss abfiltriert, das Filtrat wird eingengt. Die ausfallende Substanz wird aus Chloroform umkristallisiert (Ausbeute ca. 45%, Fp. 285°C).

$(t\text{-BuGe})_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$. Bei der Darstellung von $(t\text{-BuGe})_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$ lässt sich aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Kristallisation eine geringe Menge der Vierringverbindung abtrennen (Fp. 137°C).

Analysen

$(t\text{-BuGe})_6\text{O}_8\text{Cl}_2$: gef.: C, 29.88; H, 5.53; O, 13.2; Cl, 7.45. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Ge}_6\text{O}_8\text{Cl}_2$ ber.: C, 29.50; H, 5.57; O, 13.10; Cl, 7.26%.

$(t\text{-BuGe})_4\text{S}_5\text{Cl}_2$: gef.: C, 25.53; H, 4.91; S, 21.60; Cl, 9.75. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ ber.: C, 25.62; H, 4.84; S, 21.37; Cl, 9.45%.

$(t\text{-BuGe})_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$: gef.: C, 19.43; H, 3.68; Se, 39.20; Cl, 6.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{Se}_5\text{Cl}_2$ ber.: C, 19.52; H, 3.69; Se, 40.10; Cl, 7.20%.

$(\text{MesGe})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$: gef.: C, 41.44; H, 4.32; S, 12.2; Cl, 13.9. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Ge}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 41.69; H, 4.28; S, 12.37; Cl, 13.67%.

Tabelle 10

Chemische Verschiebungen δ (ppm)

	^1H		$^{13}\text{C}_{\text{quart.}}$		$^{13}\text{C}_{\text{prim.}}$	
	I	II	I	II	I	II ^a
(<i>t</i> -BuGe) ₆ O ₈ Cl ₂	1.26	1.22	34.6	30.3	26.4	25.9
(<i>t</i> -BuGe) ₄ S ₅ Cl ₂	1.31	1.28	39.8	37.6	25.7	25.6
(<i>t</i> -BuGe) ₄ Se ₅ Cl ₂	1.29	1.24	40.5	40.6	24.4	24.7
(<i>t</i> -BuGe) ₂ Se ₂ Cl ₂	1.30		36.6		26.7	

^a I: Gruppierung *t*-BuGeY₂Cl, II: Gruppierung *t*-BuGeY₃. Die Zuordnung erfolgte aufgrund der Beobachtung, dass die Signale der Gruppierung I wegen der Nachbarschaft der Chloratome verbreitert waren.

(*t*-BuGe)₂Se₂Cl₂: gef.: C, 19.67; H, 3.74; Se, 32.50; Cl, 14.40. C₈H₁₈Ge₂Se₂Cl₂ ber.: C, 19.68; H, 3.72; Se, 32.34; Cl, 14.52%.

Kernresonanzspektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (Tab. 10) wurden in CDCl₃ gegen Tetramethylsilan als internen Standard mit dem Spektrometer WH90 (Fa. Bruker) gemessen.

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM-3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt; dabei wurden die Programmsysteme MULTAN [7], SHELX [6], ORTEP [10] und KPLOT [11] verwendet.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Puff, S. Franken und W. Schuh, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 23.
- 2 R.H. Benno und C.J. Fritchie Jr., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 543.
- 3 A. Müller, P. Christophliemk und H.P. Ritter, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 515.
- 4 H.-J. Jacobsen, Dissertation, Bielefeld 1977.
- 5 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 6 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 7 P. Main, S.J. Fiske, S.F. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York 1980.
- 8 H. Büsch, Staatsexamensarbeit, Bonn 1983.
- 9 M. Wojnowska, M. Noltemeyer, H.-J. Füllgrabe und A. Meller, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 229; H.-G. Rohbeck, Staatsexamensarbeit, Bonn 1981.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 11 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.