

Zur Chalkogenolyse von Monoorganyl-germanium-trichloriden

II *. Sesquioxide

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 8. Februar 1988)

Abstract

Three new organylgermanium sesquioxides $(RGe)_6O_9$ ($R =$ mesityl, *i*-propyl, cyclohexyl) have been prepared by hydrolysis of the corresponding organyl-germanium trichlorides. An X-ray study reveals that they form cage-like molecules consisting of six- and eight-membered rings like the analogous *t*-butyl compound.

Zusammenfassung

Durch Hydrolyse der entsprechenden Monoorganyl-germanium-trichloride wurden drei neue Organylgermanium-sesquioxide $(RGe)_6O_9$ ($R =$ Mesityl, *i*-Propyl, Cyclohexyl) erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass sie wie die analoge *t*-Butyl-Verbindung käfigartige, aus Sechs- und Achtringen aufgebaute Moleküle bilden.

Einleitung

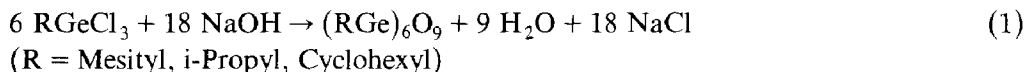
Bei der Chalkogenolyse von *t*-Butyl- und Mesityl-germanium-trichloriden konnten wir eine Reihe von Sesquichlorochalkogeniden [1] darstellen, bei denen noch nicht alle Halogenatome durch Chalkogen ersetzt waren. Die Röntgenstrukturanalysen hatten gezeigt, dass diese Verbindungen aus sterischen Gründen nicht durch intramolekulare Kondensation zu den halogenfreien Sesquichalkogeniden weiterreagieren können. Die Chalkogenolyse führt jedoch – z.T. unter anderen Reaktionsbedingungen – auch zu Sesqui-oxiden, -sulfiden, -seleniden und -telluriden, von denen die ersteren, also Verbindungen der Zusammensetzung $(RGe)_6O_9$ mit

* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

R = Mesityl (Mes), i-Propyl (i-Pr) und Cyclohexyl (c-Hex), hier behandelt werden sollen. Über das entsprechende t-Butyl-germanium-sesquioxid hatten wir bereits früher [2] berichtet.

Darstellung und Eigenschaften

Die Sesquioxide entstehen durch Umsetzung der entsprechenden Organyl-germanium-trichloride mit wässriger Natronlauge in Toluol (Gl. 1).



All drei Verbindungen sind farblos und lösen sich in wenig polaren organischen Lösungsmitteln, während sie sowohl in stark polaren als auch in unpolaren kaum löslich sind. Die Kristalle der i-Propyl- (Nadeln) und der Cyclohexyl-Verbindung (kompakte rautenförmige Platten) sind an der Luft stabil, die des Mesityl-germanium-sesquioxids (flache Plättchen) enthalten Lösungsmittelmoleküle (Dioxan), die sie bei Raumtemperatur innerhalb etwa einer Woche, beim Erwärmen auf 100 °C sehr schnell unter Trübwerden abgeben. Der Einbau von Dioxan ist offenbar für die Stabilisierung des Kristallgitters bei der Mesitylverbindung unbedingt erforderlich, da aus anderen Lösungsmitteln keine Kristalle erhalten werden konnten.

Strukturbestimmung

Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer aus 25 ausgewählten Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle aufgrund raumchemischer Überlegungen abgeschätzt [3].

Die Oxide $(\text{MesGe})_6\text{O}_9$ und $(\text{i-PrGe})_6\text{O}_9$ kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Für $(\text{c-HexGe})_6\text{O}_9$ kamen aufgrund der Auslöschungsbedingungen ($0kl$ nur mit $k+l=2n$, $hk0$ nur mit $h=2n$ vorhanden) die beiden orthorhombischen Raumgruppen $Pna2_1$ und $Pnma$ in Frage; aus den unten näher ausgeführten Gründen wurde die letztere verwendet. Die Lagen der Germaniumatome liessen sich im Falle der Mesitylverbindung mit Direkten Methoden (MULTAN80 [4], Raumgruppe $P\bar{1}$, 488 Reflexe, $E > 1.861$, 8000 Triplettphasenbeziehungen) ermitteln, bei der i-Propyl- und der Cyclohexyl-Verbindung durch automatisch interpretierte Patterson-Synthesen (Programm SHELXS-86 [5]).

Bei allen drei Verbindungen wurden die Sauerstoff- und die Kohlenstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. In den abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden für die Germanium- und Sauerstoffatome anisotrope, für die Kohlenstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Das Kristallgitter der Mesitylverbindung enthält nach der Elementaranalyse zwei Moleküle Dioxan je Formeleinheit Sesquioxid. Während der eine Ring lokalisiert werden konnte, wenn auch mit verzerrter Geometrie, wurde vom anderen nur eine Hälfte gefunden. Daher wurden die Koordinaten der Atome (C bzw. O, die nicht unterscheidbar sind) bei beiden Dioxanringen aufgrund der bekannten Molekülform berechnet und bei der weiteren Verfeinerung festgehalten; er zeigte sich, dass die freigegebenen Temperaturfaktoren noch annehmbare Werte behielten, während

Tabelle 1

Kristallographische Daten

	(MesGe) ₆ O ₉ ·2C ₄ H ₈ O ₂	(i-PrGe) ₆ O ₉	(c-Hex) ₆ O ₉
Kristall-			
abmessungen (mm)	0.3×0.4×0.6	0.2×0.3×0.45	0.7×0.6×0.3
Messtemperatur (K)	293	193	293
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhomb.
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	$Pnma$ (62)
Elementarzelle			
<i>a</i> (pm)	1401.5(3)	1167.5(6)	2113.4(3)
<i>b</i> (pm)	1620.7(3)	1311.4(2)	1819.8(2)
<i>c</i> (pm)	1632.1(5)	1360.6(2)	1155.7(2)
α (°)	74.09(2)	55.85(2)	
β (°)	68.94(2)	65.49(1)	
γ (°)	80.26(2)	64.50(2)	
<i>V</i> (nm ³)	3.317	1.514	4.445
Formeleinheiten			
je Zelle	2	2	4
Dichte _{rob.} (g cm ⁻³)	1.39	1.85	1.61
Molmasse (g mol ⁻¹)	1470.86	838.06	1078.46
Absorption μ (cm ⁻¹)	25.45	57.57	39.38
Bereich θ	< 20°	< 26°	< 25°
Reflexe			
gemessen	6181	12132	8287
davon verwendet	3909	3932	2366
mit σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> <	0.67	0.67	0.67
verfeinerte			
Parameter	364	208	161
<i>R</i> -Wert _{ungew.}	0.074	0.070	0.091
<i>R</i> -Wert _{gew.} ^a	0.086		0.105
Gewichtung <i>g</i>	0.011833		0.02034

^a Gewichtet mit $1/\sigma^2(F) + g \cdot F^2$.

R-Faktor und Standardabweichungen verbessert wurden. Wir nehmen an, dass die Schwierigkeiten bei der Lokalisierung durch eine gewisse Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle und ihren leichten Austritt aus dem Gitter verursacht werden.

Bei der Verbindung (c-HexGe)₆O₉ enthält die asymmetrische Einheit ein halbes Molekül; die zweite Hälfte wird in der verwendeten Raumgruppe *Pmna* durch eine Spiegelebene erzeugt, die zwei Germanium- und drei Sauerstoffatome enthält und durch einen der Cyclohexylringe geht, der dadurch in sich gespiegelt wird. Vier weitere Organylreste sowie die anderen Atome des Käfiggerüsts (Ge und O) sind spiegelbildlich einander zugeordnet, der sechste Cyclohexylring liegt, wie sich aus den Verfeinerungsrechnungen ergab, offenbar fehlgeordnet vor: die besten Werte für *R*-Faktor und Standardabweichungen wurden erhalten, wenn dieser Organylrest bei der Hälfte der Moleküle auf der einen, bei der anderen auf der gegenüberliegenden Seite der Spiegelebene lokalisiert wurde, wobei das dem Germanium benachbarte Kohlenstoffatom C(40) in der Spiegelebene liegt. Die Verfeinerungsrechnungen in der azentrischen Raumgruppe *Pna*2₁ lieferten schlechtere Standardabweichungen und unannehmbare Atomabstände. Die kristal-

(Fortsetzung s. S. 301)

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (MesGe)₆O₉·2C₄H₈O₂. Die (nicht unterscheidbaren) Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome der Dioxanmoleküle sind durch den Zusatz "D" gekennzeichnet

Atom	x	y	z	U
Ge(1)	0.06355(12)	0.31752(10)	0.31365(11)	
Ge(2)	0.19035(12)	0.30753(10)	0.10851(11)	
Ge(3)	0.18574(12)	0.14182(10)	0.26917(11)	
Ge(4)	-0.13266(12)	0.27147(10)	0.28797(10)	
Ge(5)	-0.00691(12)	0.25260(10)	0.08811(10)	
Ge(6)	-0.01456(12)	0.08989(10)	0.25196(11)	
O(1)	0.1205(7)	0.3573(6)	0.1973(6)	
O(2)	0.2318(7)	0.2038(6)	0.1586(6)	
O(3)	0.1130(7)	0.2100(6)	0.3390(6)	
O(4)	-0.0872(7)	0.3056(6)	0.1692(6)	
O(5)	0.0116(7)	0.1436(6)	0.1380(6)	
O(6)	-0.0967(7)	0.1611(6)	0.3148(6)	
O(7)	-0.0693(7)	0.3221(6)	0.3337(6)	
O(8)	0.1106(7)	0.2964(6)	0.0499(6)	
O(9)	0.1001(8)	0.0713(6)	0.2740(7)	
C(10)	0.0851(11)	0.3766(9)	0.3901(10)	0.045(4)
C(11)	0.0450(12)	0.3447(10)	0.4831(11)	0.056(5)
C(12)	0.0645(14)	0.3816(12)	0.5455(12)	0.074(6)
C(13)	0.1208(15)	0.4458(12)	0.5128(13)	0.077(6)
C(14)	0.1607(13)	0.4849(11)	0.4230(12)	0.072(5)
C(15)	0.1406(13)	0.4473(10)	0.3599(1)	0.061(5)
C(16)	-0.0226(15)	0.2663(12)	0.5215(13)	0.083(6)
C(17)	0.1545(17)	0.4849(14)	0.5778(15)	0.099(7)
C(18)	0.1833(16)	0.4943(13)	0.2584(14)	0.092(7)
C(20)	0.2970(12)	0.3822(10)	0.0251(10)	0.051(4)
C(21)	0.2630(13)	0.4661(11)	-0.0057(12)	0.064(5)
C(22)	0.3350(16)	0.5265(12)	-0.0633(13)	0.081(6)
C(23)	0.4340(18)	0.4941(15)	-0.0867(15)	0.100(7)
C(24)	0.4731(16)	0.4143(13)	-0.0629(14)	0.086(6)
C(25)	0.3990(14)	0.3498(11)	0.0001(12)	0.066(5)
C(26)	0.1530(15)	0.5033(12)	0.0203(13)	0.081(6)
C(27)	0.5233(22)	0.5612(18)	-0.1514(19)	0.139(10)
C(28)	0.4387(17)	0.2566(14)	0.0265(14)	0.096(7)
C(30)	0.3034(10)	0.0827(9)	0.3029(9)	0.038(4)
C(31)	0.3696(12)	0.1328(10)	0.3107(10)	0.055(5)
C(32)	0.4554(14)	0.0953(12)	0.3326(12)	0.072(5)
C(33)	0.4710(15)	0.0088(13)	0.3510(13)	0.078(6)
C(34)	0.4126(13)	-0.0417(11)	0.3408(11)	0.065(5)
C(35)	0.3242(13)	-0.0033(11)	0.3185(11)	0.060(5)
C(36)	0.3485(14)	0.2340(11)	0.2971(12)	0.074(5)
C(37)	0.5695(16)	-0.0361(13)	0.3791(14)	0.091(7)
C(38)	0.2547(17)	-0.0667(14)	0.3135(15)	0.101(7)
C(40)	-0.2770(11)	0.3066(10)	0.3286(10)	0.043(4)
C(41)	-0.3077(12)	0.3924(10)	0.3057(11)	0.057(5)
C(42)	-0.4136(13)	0.4226(10)	0.3344(11)	0.058(5)
C(43)	-0.4822(14)	0.3637(12)	0.3829(12)	0.069(5)
C(44)	-0.4567(13)	0.2793(11)	0.4079(11)	0.062(5)
C(45)	-0.3540(13)	0.2467(10)	0.3844(11)	0.061(5)
C(46)	-0.2273(13)	0.4602(11)	0.2461(12)	0.067(5)
C(47)	-0.5970(16)	0.3950(13)	0.4174(14)	0.092(7)
C(48)	-0.3235(15)	0.1514(12)	0.4143(13)	0.082(6)
C(50)	-0.0613(12)	0.2601(10)	-0.0077(10)	0.047(4)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U
C(51)	-0.1568(13)	0.2263(11)	0.0186(11)	0.063(5)
C(52)	-0.2035(16)	0.2245(12)	-0.0486(14)	0.083(6)
C(53)	-0.1424(17)	0.2493(13)	-0.1347(15)	0.089(6)
C(54)	-0.0502(15)	0.2838(12)	-0.1646(13)	0.078(6)
C(55)	-0.0094(12)	0.2876(10)	-0.0970(11)	0.056(5)
C(56)	-0.2255(15)	0.1949(12)	0.1201(13)	0.081(6)
C(57)	-0.1916(23)	0.2383(19)	-0.2064(20)	0.149(10)
C(58)	0.0929(16)	0.3225(13)	-0.1321(14)	0.092(7)
C(60)	-0.0796(10)	-0.0178(9)	0.2864(9)	0.037(4)
C(61)	-0.0896(12)	-0.0551(10)	0.2262(10)	0.052(4)
C(62)	-0.1471(12)	-0.1287(10)	0.2527(11)	0.059(5)
C(63)	-0.1918(13)	-0.1573(11)	0.3453(12)	0.065(5)
C(64)	-0.1780(14)	-0.1267(11)	0.4053(12)	0.069(5)
C(65)	-0.1188(12)	-0.0527(10)	0.3774(11)	0.055(5)
C(66)	-0.0367(14)	-0.0259(12)	0.1227(13)	0.082(6)
C(67)	-0.2530(18)	-0.2380(16)	0.3770(16)	0.114(8)
C(68)	-0.1025(14)	-0.0195(12)	0.4513(13)	0.079(6)
C(1D)	0.3128	0.1228	-0.0863	0.143(10)
C(2D)	0.3700	0.0581	-0.1449	0.280(23)
C(3D)	0.4221	-0.0166	-0.0904	0.246(20)
C(4D)	0.3395	-0.0621	-0.0058	0.171(12)
C(5D)	0.2824	0.0025	0.0528	0.251(20)
C(6D)	0.2303	0.0773	-0.0018	0.194(14)
C(7D)	0.4601	0.3078	0.7842	0.359(32)
C(8D)	0.4212	0.3044	0.7082	0.430(42)
C(9D)	0.4699	0.3735	0.6235	0.362(33)
C(10D)	0.5873	0.3551	0.5929	0.322(28)
C(11D)	0.6262	0.3586	0.6688	0.338(30)
C(12D)	0.5774	0.2893	0.7536	0.563(63)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.034(1)	0.047(1)	0.045(1)	-0.010(1)	-0.014(1)	-0.006(1)
Ge(2)	0.037(1)	0.046(1)	0.042(1)	-0.002(1)	-0.010(1)	-0.014(1)
Ge(3)	0.036(1)	0.043(1)	0.048(1)	-0.005(1)	-0.015(1)	-0.004(1)
Ge(4)	0.031(1)	0.047(1)	0.038(1)	-0.005(1)	-0.010(1)	-0.009(1)
Ge(5)	0.041(1)	0.046(1)	0.036(1)	-0.003(1)	-0.010(1)	-0.012(1)
Ge(6)	0.040(1)	0.040(1)	0.045(1)	-0.001(1)	-0.013(1)	-0.013(1)
O(1)	0.048(7)	0.037(6)	0.047(7)	-0.006(5)	-0.012(5)	-0.003(5)
O(2)	0.044(7)	0.050(7)	0.044(6)	-0.011(5)	-0.002(5)	-0.005(5)
O(3)	0.047(7)	0.048(6)	0.044(7)	-0.013(5)	-0.015(5)	0.001(5)
O(4)	0.048(7)	0.042(6)	0.042(6)	-0.001(5)	-0.017(5)	-0.010(5)
O(5)	0.051(7)	0.042(6)	0.036(6)	0.000(5)	-0.006(5)	-0.010(5)
O(6)	0.037(6)	0.046(6)	0.036(6)	0.001(5)	-0.005(5)	-0.007(5)
O(7)	0.032(6)	0.057(7)	0.051(7)	-0.016(5)	-0.019(5)	-0.001(5)
O(8)	0.038(6)	0.054(7)	0.040(6)	0.004(5)	-0.005(5)	-0.024(5)
O(9)	0.051(7)	0.036(6)	0.078(8)	0.003(6)	-0.029(6)	-0.011(5)

^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.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (i-PrGe)₆O₉

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.18281(8)	0.01020(8)	0.00635(7)			
Ge(2)	0.31561(8)	0.09663(7)	0.10258(7)			
Ge(3)	0.00435(8)	0.16182(7)	0.16097(7)			
Ge(4)	0.18499(9)	-0.25115(7)	0.25223(7)			
Ge(5)	0.00610(9)	-0.09930(8)	0.40697(7)			
Ge(6)	0.00610(9)	-0.09930(8)	0.40697(7)			
O(1)	0.3123(6)	0.0355(5)	0.0173(5)			
O(2)	0.1539(5)	0.1726(5)	0.1519(5)			
O(3)	0.0355(5)	0.0921(5)	0.0705(5)			
O(4)	0.3155(6)	-0.2503(5)	0.2847(5)			
O(5)	0.1555(6)	-0.1132(5)	0.4211(5)			
O(6)	0.0386(6)	-0.1890(5)	0.3350(5)			
O(7)	0.1923(6)	-0.1540(5)	0.0950(5)			
O(8)	0.3746(5)	-0.0311(5)	0.2317(5)			
O(9)	-0.0609(5)	0.0620(5)	0.3121(5)			
C(10)	0.1909(8)	0.0696(8)	-0.1630(8)	0.042(2)		
C(11)	0.1769(10)	0.2090(10)	-0.2350(10)	0.063(3)		
C(12)	0.3207(9)	-0.0051(10)	-0.2151(10)	0.063(3)		
C(20)	0.4188(7)	0.2174(7)	0.0054(7)	0.038(2)		
C(21)	0.3751(10)	0.3160(9)	-0.1122(10)	0.056(2)		
C(22)	0.4118(9)	0.2777(9)	0.0782(9)	0.052(2)		
C(30)	-0.1161(8)	0.3298(8)	0.1033(8)	0.046(2)		
C(31)	-0.0630(10)	0.4125(11)	-0.0269(10)	0.065(3)		
C(32)	-0.2498(10)	0.3183(11)	0.1217(11)	0.067(3)		
C(40)	0.1962(8)	-0.4231(7)	0.2984(8)	0.039(2)		
C(41)	0.1916(11)	-0.5054(11)	0.4327(10)	0.067(3)		
C(42)	0.3158(10)	-0.4767(10)	0.2213(10)	0.060(2)		
C(50)	0.4281(8)	-0.2756(8)	0.4651(8)	0.048(2)		
C(51)	0.3752(10)	-0.3887(10)	0.5660(10)	0.065(3)		
C(52)	0.4404(11)	-0.1998(11)	0.5123(11)	0.069(3)		
C(60)	-0.1149(8)	-0.1601(8)	0.5646(8)	0.048(2)		
C(61)	-0.0529(11)	-0.2969(10)	0.6462(11)	0.064(3)		
C(62)	-0.2438(9)	-0.1481(9)	0.5497(9)	0.057(2)		

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.047(1)	0.032(1)	0.020(1)	-0.006(1)	-0.009(1)	-0.012(1)
Ge(2)	0.046(1)	0.029(1)	0.024(1)	-0.005(1)	-0.009(1)	-0.013(1)
Ge(3)	0.044(1)	0.028(1)	0.023(1)	-0.005(1)	-0.007(1)	-0.010(1)
Ge(4)	0.053(1)	0.028(1)	0.023(1)	-0.006(1)	-0.011(1)	-0.013(1)
Ge(5)	0.052(1)	0.029(1)	0.024(1)	-0.004(1)	-0.015(1)	-0.012(1)
Ge(6)	0.051(1)	0.030(1)	0.021(1)	-0.006(1)	-0.006(1)	-0.016(1)
O(1)	0.053(3)	0.042(3)	0.027(3)	-0.012(2)	-0.008(2)	-0.017(3)
O(2)	0.045(3)	0.040(3)	0.036(3)	-0.016(3)	-0.006(2)	-0.016(3)
O(3)	0.044(3)	0.037(3)	0.034(3)	-0.012(3)	-0.010(2)	-0.009(2)
O(4)	0.053(4)	0.034(3)	0.036(3)	-0.016(3)	-0.011(3)	-0.008(2)
O(5)	0.057(3)	0.039(3)	0.028(3)	-0.014(2)	-0.009(3)	-0.014(3)
O(6)	0.054(3)	0.040(3)	0.029(3)	-0.013(3)	-0.009(2)	-0.017(3)
O(7)	0.067(4)	0.035(3)	0.029(3)	-0.011(2)	-0.015(3)	-0.016(3)
O(8)	0.052(3)	0.036(3)	0.027(3)	-0.003(2)	-0.019(3)	-0.014(2)
O(9)	0.049(3)	0.032(3)	0.023(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.016(2)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 4

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (c-HexGe)₆O₉

Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.24627(10)	0.25	0.18823(16)			
Ge(2)	0.36176(7)	0.33726(8)	0.08288(12)			
Ge(4)	0.17895(9)	0.25	-0.07095(17)			
Ge(5)	0.29572(7)	0.33746(8)	-0.16898(12)			
O(1)	0.2950(5)	0.3278(5)	0.1717(9)			
O(2)	0.3946(6)	0.25	0.0624(12)			
O(4)	0.2154(5)	0.3270(5)	-0.1301(9)			
O(5)	0.3253(7)	0.25	-0.2015(10)			
O(7)	0.1906(7)	0.25	0.0785(11)			
O(8)	0.3375(5)	0.3734(5)	-0.0504(8)			
C(10)	0.1987(9)	0.25	0.3286(17)	0.063(5)		
C(11)	0.1589(8)	0.1792(9)	0.3368(15)	0.082(5)		
C(12)	0.1167(11)	0.1819(13)	0.4528(20)	0.118(7)		
C(12)	0.1167(11)	0.1819(13)	0.4528(20)	0.118(7)		
C(13)	0.0805(15)	0.25	0.4562(28)	0.110(9)		
C(20)	0.4228(8)	0.4026(10)	0.1466(14)	0.083(4)		
C(21)	0.4480(8)	0.3762(10)	0.2579(17)	0.091(5)		
C(22)	0.5018(12)	0.4352(14)	0.3035(20)	0.124(7)		
C(23)	0.4787(13)	0.5106(16)	0.3149(24)	0.146(9)		
C(24)	0.4554(12)	0.5315(14)	0.1812(23)	0.134(8)		
C(25)	0.4031(11)	0.4805(15)	0.1422(21)	0.133(8)		
C(40) ^b	0.0863(17)	0.25	-0.1038(30)	0.120(10)		
C(41) ^b	0.0488(19)	0.2749(22)	-0.0060(35)	0.116(14)		
C(42) ^b	-0.0186(17)	0.2685(24)	-0.0232(30)	0.103(12)		
C(43) ^b	-0.0372(22)	0.2878(26)	-0.1259(42)	0.127(15)		
C(44) ^b	0.0020(15)	0.2695(18)	-0.2363(27)	0.086(10)		
C(45) ^b	0.0673(13)	0.2668(19)	-0.2178(24)	0.077(9)		
C(50)	0.3134(8)	0.3984(9)	-0.3035(14)	0.084(5)		
C(51)	0.2907(9)	0.3668(11)	-0.4113(16)	0.092(5)		
C(52)	0.3001(12)	0.4143(16)	-0.5181(21)	0.137(9)		
C(53)	0.2929(13)	0.4932(17)	-0.4998(21)	0.138(9)		
C(54)	0.3186(9)	0.5237(11)	-0.3920(17)	0.098(6)		
C(55)	0.3071(9)	0.4762(11)	-0.2848(17)	0.100(6)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.064(1)	0.060(1)	0.042(1)	0	-0.001(1)	0
Ge(2)	0.070(1)	0.051(1)	0.053(1)	0.002(1)	-0.013(1)	0.012(1)
Ge(4)	0.051(1)	0.084(2)	0.051(1)	0	-0.009(1)	0
Ge(5)	0.084(1)	0.048(1)	0.048(1)	-0.007(1)	-0.007(1)	0.007(1)
O(1)	0.078(7)	0.054(6)	0.075(7)	0.003(5)	0.010(5)	0.006(5)
O(2)	0.050(7)	0.066(8)	0.085(9)	0	-0.006(6)	0
O(4)	0.084(7)	0.059(6)	0.066(6)	0.003(5)	-0.001(5)	0.013(5)
O(5)	0.077(9)	0.061(8)	0.044(6)	0	0.017(6)	0
O(7)	0.067(9)	0.157(17)	0.046(8)	0	-0.009(6)	0
O(8)	0.095(7)	0.055(6)	0.063(6)	0.010(5)	-0.018(5)	-0.003(5)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2. ^b Besetzungsfaktor 0.5.

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)

	(MesGe) ₆ O ₉ ·2C ₄ H ₈ O ₂	(i-PrGe) ₆ O ₉	(c-HexGe) ₆ O ₉
Ge(1)–O(1)	175.3(9)	176.6(5)	176.0(9)
Ge(1)–O(3)	175.8(9)	175.5(6)	wie Ge(1)–O(1)
Ge(1)–O(7)	176.3(10)	176.9(6)	173.0(13)
Ge(2)–O(1)	175.0(10)	175.7(6)	175.4(10)
Ge(2)–O(2)	175.8(9)	176.2(6)	174.9(5)
Ge(2)–O(8)	176.8(12)	175.3(6)	175.1(9)
Ge(3)–O(2)	175.2(9)	176.0(6)	wie Ge(2)–O(2)
Ge(3)–O(3)	174.1(10)	176.4(6)	wie Ge(2)–O(1)
Ge(3)–O(9)	175.5(12)	175.3(5)	wie Ge(2)–O(8)
Ge(4)–O(4)	176.5(9)	175.5(6)	173.8(10)
Ge(4)–O(6)	175.2(9)	176.0(6)	wie Ge(4)–O(4)
Ge(4)–O(7)	175.3(13)	175.7(6)	174.5(9)
Ge(5)–O(4)	172.7(10)	177.0(6)	176.6(10)
Ge(5)–O(5)	174.9(9)	176.6(6)	175.1(5)
Ge(5)–O(8)	173.8(10)	175.0(6)	175.6(9)
Ge(6)–O(5)	175.6(9)	175.2(7)	wie Ge(5)–O(5)
Ge(6)–O(6)	174.9(9)	175.5(6)	wie Ge(5)–O(4)
Ge(6)–O(9)	173.8(12)	175.8(6)	wie Ge(5)–O(8)
Ge(1)–C(10)	189(2)	195(1)	191(2)
Ge(2)–C(20)	195(2)	192(1)	190(2)
Ge(3)–C(30)	194(2)	195(1)	wie Ge(2)–C(20)
Ge(4)–C(40)	193(2)	193(1)	199(4)
Ge(5)–C(50)	194(2)	194(1)	195(2)
Ge(6)–C(60)	196(2)	195(1)	wie Ge(5)–C(50)
C–C ^a	139(5) 156(4)	153(3)	150(8)
O(1)–Ge(1)–O(3)	106.8(4)	108.5(3)	107.0(4)
O(1)–Ge(1)–O(7)	106.3(5)	107.4(3)	108.6(4)
O(3)–Ge(1)–O(7)	110.2(5)	108.5(3)	wie O(1)–Ge(1)–O(7)
O(1)–Ge(2)–O(2)	106.1(4)	107.8(3)	108.0(5)
O(1)–Ge(2)–O(8)	110.6(5)	108.5(3)	108.5(5)
O(2)–Ge(2)–O(8)	107.9(5)	107.1(3)	109.8(6)
O(2)–Ge(3)–O(3)	108.4(4)	108.0(3)	wie O(1)–Ge(2)–O(2)
O(2)–Ge(3)–O(9)	109.2(6)	109.2(3)	wie O(2)–Ge(2)–O(8)
O(3)–Ge(3)–O(9)	105.8(5)	108.8(3)	wie O(1)–Ge(2)–O(8)
O(4)–Ge(4)–O(6)	106.9(4)	108.5(3)	107.3(5)
O(4)–Ge(4)–O(7)	109.4(5)	108.6(3)	109.1(4)
O(6)–Ge(4)–O(7)	106.7(5)	110.0(3)	wie O(4)–Ge(4)–O(7)
O(4)–Ge(5)–O(5)	109.6(4)	107.7(3)	107.4(5)
O(4)–Ge(5)–O(8)	105.8(5)	109.2(3)	109.0(5)
O(5)–Ge(5)–O(8)	107.4(5)	108.2(3)	109.0(5)
O(5)–Ge(6)–O(6)	106.3(4)	107.5(3)	wie O(4)–Ge(5)–O(5)
O(5)–Ge(6)–O(9)	107.4(5)	108.5(3)	wie O(5)–Ge(5)–O(8)
O(6)–Ge(6)–O(9)	109.0(5)	108.7(3)	wie O(4)–Ge(5)–O(8)
Ge(1)–O(1)–Ge(2)	133.0(5)	130.8(4)	127.8(5)
Ge(2)–O(2)–Ge(3)	130.6(5)	130.9(3)	130.4(7)
Ge(1)–O(3)–Ge(3)	131.2(6)	130.5(3)	wie Ge(1)–O(1)–Ge(2)
Ge(4)–O(4)–Ge(5)	130.7(5)	129.9(4)	127.8(6)
Ge(5)–O(5)–Ge(6)	130.6(6)	131.4(3)	130.7(8)
Ge(4)–O(6)–Ge(6)	133.5(5)	131.0(3)	wie Ge(4)–O(4)–Ge(5)
Ge(1)–O(7)–Ge(4)	128.0(6)	128.3(3)	145.2(9)
Ge(2)–O(8)–Ge(5)	131.3(5)	130.3(3)	133.9(6)
Ge(3)–O(9)–Ge(6)	131.7(5)	129.1(3)	wie Ge(2)–O(8)–Ge(5)
C–C–C ^a	119(4)	112(1)	114(4)

^a Mittelwerte.

lographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten in Tab. 2, 3 und 4 aufgeführt. Tab. 5 enthält die Bindungsabstände und -winkel.

Diskussion

Alle drei hier beschriebenen Sesquioxide bilden Käfigmoleküle, in denen zwei Sechsringe über drei Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind, wodurch zusätzlich drei Achtringe mit je einer gemeinsamen Ge–O–Ge-Bindung entstehen (Fig. 1). Das Grundgerüst ist somit vergleichbar dem des $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$, das wir bereits als ersten Vertreter dieses Strukturtyps beschrieben haben [2]. Gemeinsam ist allen diesen Verbindungen die Konformation der Germanium–Sauerstoff-Ringe: Die Sechsringe sind nahezu planar (Winkelsummen zwischen 708 und 718°), die gewellten Achtringe liegen in Kronenform vor mit Winkelsummen von 953 bis 970° (Tab. 6). Bei ideal planarer Anordnung wären die Werte 720 bzw. 1080° zu erwarten.

Bei der *i*-Propyl- und der Mesitylverbindung variieren die Werte für die Bindungsabstände Ge–O und die Winkel Ge–O–Ge in engen Grenzen (Tab. 5, 6). Auch sind kaum Unterschiede zwischen den Bindungswinkeln an den Sauerstoffato-

Tabelle 6

Vergleich der Käfiggerüste. Die Indizes R bzw. B beziehen sich auf Sauerstoffatome in Sechsringen bzw. Brücken

	$(\text{MesGe})_6\text{O}_9$ $\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$(i\text{-PrGe})_6\text{O}_9$	$(c\text{-HexGe})_6\text{O}_9$	$(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$
Ge–O _R (pm)	172.7–176.5	175.2–177.0	173.8–176.6	175.3–179.0
Ge–O _B (pm)	173.8–176.8	175.0–176.9	173.0–175.6	170.5–176.5
Ge–O _R –Ge ($^\circ$)	130.6–133.5	129.9–131.4	127.8–130.7	127.9–131.0
Ge–O _B –Ge ($^\circ$)	128.0–131.7	128.3–129.1	133.9–145.2	133.4–139.8
Winkelsumme (Sechsring) ($^\circ$)	716.1–717.6	716.5–716.0	710.0–708.4	712.2–712.7
Winkelsumme (Achtring) ($^\circ$)	955.1–956.1	953.0–954.9	966.5–969.9	961.4–965.4

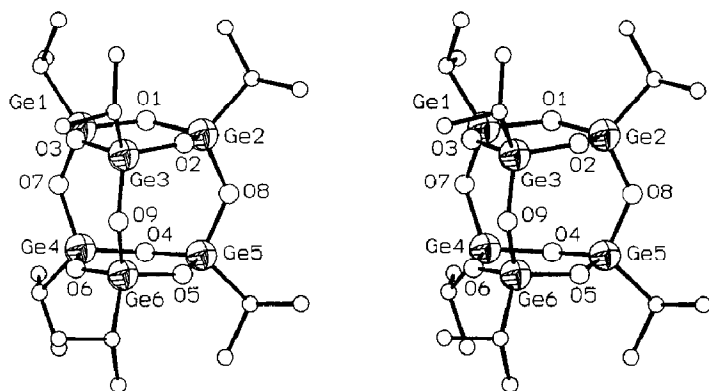


Fig. 1. Molekülstruktur von $(i\text{-PrGe})_6\text{O}_9$ (Stereobild). Die hier angegebene Atomnummerierung wurde auch bei den anderen Verbindungen verwendet.

men in den Sechsringen und an denen in den Brücken festzustellen; es liegt also ein sehr regelmässig aufgebautes Käfiggrundgerüst vor.

Bei der *t*-Butylverbindung sind dagegen die Ge–O–Ge-Winkel in den Brücken deutlich grösser als in den Sechsringen; dies ist wahrscheinlich auf die gegenseitige Abstossung der grossen *t*-Butylgruppen zurückzuführen, die über den Sauerstoffbrücken einander gegenüberstehen. Die Cyclohexylverbindung nimmt eine dem Raumbedarf dieser Organylgruppe entsprechende Mittelstellung ein.

Bildung von Käfigmolekülen

Die Entstehung der hier behandelten Sesquioxide kann man sich so vorstellen, dass bei der Hydrolyse von Organogermanium-trichloriden zunächst Germanium–Sauerstoff-Sechsringe gebildet werden, die dann über Sauerstoffbrücken zu den Käfigmolekülen verknüpft werden können. Ein denkbares Zwischenprodukt, etwa ein Sesquichlorooxid $(RGe)_6O_8Cl_2$, bei dem zwei Sechsringe und ein Achtring bereits vorgebildet sind und aus dem durch weitere Hydrolyse und Kondensation dann das Sesquioxid-Molekül entsteht, konnte bisher nicht gefasst werden; seine Struktur wäre vielleicht vergleichbar der einer Verbindung $(Me_2SiO_2)_2(PhSiO)_4$ [6] (Fig. 2). Bei dieser sind statt der Chloratome Organylgruppen am Silicium gebunden, so dass sie nicht weiterreagieren kann. Bei der Verknüpfung der als erste Reaktionsstufe angenommen Germanium–Sauerstoff-Sechsringe gibt es offenbar je nach Stellung der Chloratome an den Ringen zwei Möglichkeiten: Bei *cis*-Stellung kommt es zur Bildung der hier beschriebenen Käfigmoleküle (Fig. 3a), wobei sich die Sechsringe direkt gegenüberliegen. Steht dagegen ein Chloratom in *trans*-Stellung, so ist eine solche Anordnung der Ringe, vielleicht wegen des grossen Platzbedarfs der dann einander stark behindernden Organylreste, nicht mehr möglich; die Verknüpfung erfolgt vielmehr so (Fig. 3b), dass die Ringe gegeneinander verschoben sind: Dadurch entsteht ein Sesquichlorooxid $(RGe)_6O_8Cl_2$ mit der Struktur, die wir bereits in der vorhergehenden Arbeit [1] beschrieben haben.

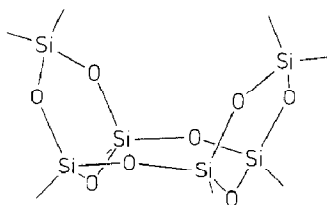


Fig. 2. Anordnung der Silicium- und Sauerstoff-Atome bei $(Me_2SiO_2)_2(PhSiO)_4$.

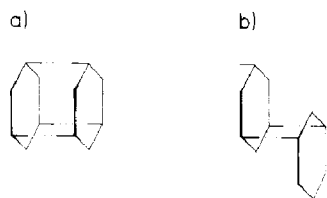


Fig. 3. Verknüpfung zweier Moleküle einer hypothetischen Zwischenverbindung $(RGe)_3O_3Cl_3$: (a) bei *cis*-Stellung aller drei Chloratome; (b) bei *trans*-Stellung eines Chloratoms.

Experimentelles

Zu einer Lösung von jeweils 0.01 mol $RGeCl_3$ in 50 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 0.04 mol NaOH in 30 ml Wasser getropft. Es wird 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die beiden Phasen getrennt und die organische Phase eingengt. Die Rohprodukte werden aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert (s. Strukturbestimmungen).

Ausbeuten und Schmelzpunkte: $(MesGe)_6O_9 \cdot 2C_4H_8O_2$ 71%, 317 °C; $(i-PrGe)_6O_9$ 85%, 193 °C; $(c-HexGe)_6O_9$ 47%, 250 °C.

Analysen: $(MesGe)_6O_9 \cdot 2C_4H_8O_2$, gef. ($C_{62}H_{82}Ge_6O_{13}$, ber.): C, 50.42 (50.63); H, 5.66 (5.62); O, 13.7% (14.14%). $(i-PrGe)_6O_9$, gef. ($C_{18}H_{42}Ge_6O_9$, ber.): C, 25.87 (25.80); H, 5.10 (5.05); O, 17.2% (17.18%). $(c-HexGe)_6O_9$, gef. ($C_{36}H_{66}Ge_6O_9$, ber.): C, 40.04 (40.09); H, 6.19 (6.17); O, 13.3% (13.35%).

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 [4], SHELXS-86 [5], SHELX-76 [7], ORTEP [8] und KPLOT [9] verwendet.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Puff, K. Braun, S. Franken, T.R. Kök und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 167.
- 2 H. Puff, S. Franken und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 23.
- 3 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 4 P. Main, S.J. Fiske, S.E. 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.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986.
- 6 V.E. Shklover, Ju.T. Struchkov, I.Ju. Klement'ev, V.S. Tikhonov und K.A. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.*, 20 (1979) 302.
- 7 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 8 C.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn, 1969.
- 9 R. Hundt, *KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.