

*Journal of Organometallic Chemistry*, 437 (1992) C25–C28  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 23023PC

Preliminary communication

## Verbindungen des Germaniums und Zinns

### XII \*. Ein Telluratrigermetan durch Tellur-Insertion in ein Cyclotrigermetan

Manfred Weidenbruch, Annette Ritschl

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11,  
 W-2900 Oldenburg (Deutschland)*

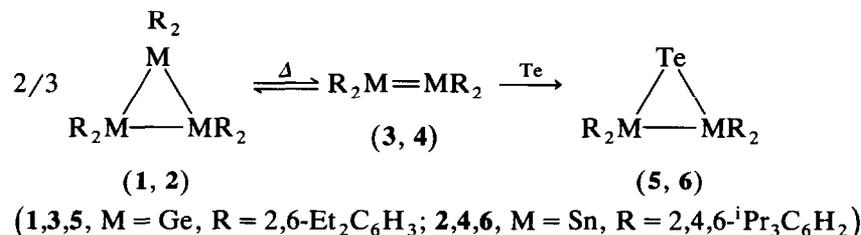
Karl Peters und Hans Georg von Schnering

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 3. Juni 1992)

#### Abstract

The reaction of hexa-*t*-butylcyclotrigermane with tellurium at room temperature gives the telluratrigermetane **7**, whose X-ray structure analysis reveals a strictly planar, four-membered ring with very long Ge–Ge bonds ( $\bar{d} = 258.4$  pm).

Ringe aus den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe und einem Telluratom sind bisher wegen der leicht erfolgenden Tellurextrusion sehr selten. Beispiele bilden die beim Erhitzen des Hexaarylcyclotrigermans **1** oder des Hexaarylcyclotristannans **2** in Gegenwart von Tellur isolierbaren Dreiringe **5** [2] und **6** [3]. Der Reaktionsablauf über die als Zwischenstufen vermuteten Doppelbindungssysteme **3** und **4** [4] läßt sich im Falle der Germaniumverbindung direkt beweisen, da thermisch stabiles **3** mit Tellur ebenfalls das Telluratrigermetan **5** ergibt [2]. Auch Tetramesityldisilen reagiert mit Tellur nach Art einer [2 + 1]-Cycloaddition zum entsprechend substituierten Telluradisiliran [5].



Correspondence to: Professor M. Weidenbruch.

\* XI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

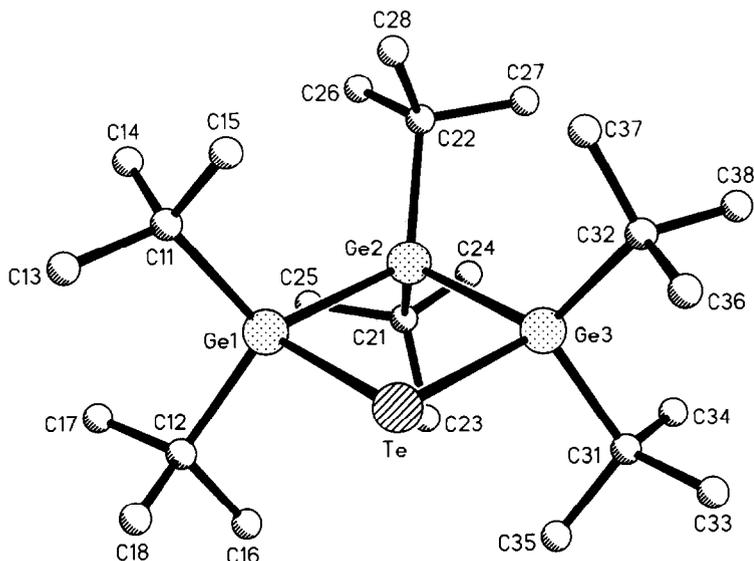
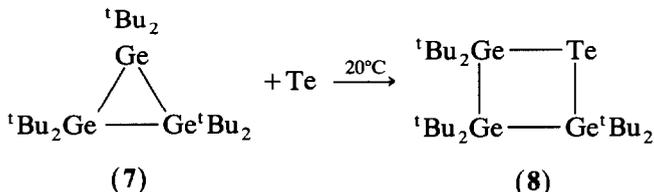


Fig. 1. Struktur von **8** im Kristall mit der Benennung der Atome (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) (Standardabweichungen): Te–Ge1 259.1(1), Te–Ge3 258.9(1), Ge1–Ge2 258.5(2), Ge2–Ge3 258.3(2), Ge1–Te–Ge3 88.1(1), Te–Ge1–Ge2 91.7(1), Ge1–Ge2–Ge3 88.4(1), Te–Ge3–Ge2 91.8(1).

Anders verhält sich Hexa-*t*-butylcyclotrigerman **7** [6], das bisher einzige Hexaalkylcyclotrigerman, dessen Umsetzung mit Tellur zum neuen Ringsystem des Telluratrigermetans **8** abläuft. Vermutlich begünstigen die sehr großen Germanium–Germanium-Bindungslängen in **7** [6] die schon bei Raumtemperatur ablaufende Tellurininsertion in **7**.



Die Konstitution der farblosen Kristalle **8** ist durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Im festen Zustand ist reines **8** thermisch beständig und zersetzt sich erst am Schmelzpunkt unter Schwarzfärbung, die wahrscheinlich durch die Abscheidung von elementarem Tellur bedingt ist. Auch an der Luft kann **8** kurzzeitig ohne erkennbare Veränderung gehandhabt werden. Damit unterscheidet es sich deutlich von anderen Heterocyclen mit Tellur und Germanium als Ringgliedern, die mit Ausnahme von **5** [2] entweder thermolabil [7,8] oder sehr luftempfindlich [9] sind.

Die Röntgenstrukturanalyse von **8** (Fig. 1, Tab. 1) zeigt einen völlig ebenen Vierring, in dem die endocyclischen Bindungswinkel alle nahe bei  $90^{\circ}$  liegen. Die bei der Tellurininsertion auftretende Aufweitung des Ge–Ge–Ge-Winkels von  $60^{\circ}$  in **7** auf fast  $90^{\circ}$  in **8** führt zu verstärkten van-der-Waals-Abstoßungen zwischen den Wasserstoffatomen der sechs benachbarten sperrigen *t*-Butylgruppen, die sich

Tabelle 1

Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) (Standardabweichungen) von **8**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Te	-1901(1)	2687(1)	2219(1)	64(1)
Ge(1)	-1279(1)	1519(1)	1772(1)	45(1)
Ge(2)	160(1)	1947(1)	2364(1)	43(1)
Ge(3)	-462(1)	3107(1)	2854(1)	49(1)
C(11)	-1469(5)	1260(5)	-292(9)	65(3)
C(12)	-1919(6)	887(5)	3060(10)	64(4)
C(13)	-2308(6)	970(6)	-597(11)	106(5)
C(14)	-859(5)	727(5)	-711(10)	84(4)
C(15)	-1378(5)	1865(5)	-1247(11)	84(4)
C(16)	-1733(6)	1013(6)	4630(10)	93(5)
C(17)	-1726(5)	157(4)	2700(11)	86(4)
C(18)	-2824(5)	1021(5)	2870(10)	79(4)
C(21)	676(4)	1430(4)	4014(9)	64(3)
C(22)	1023(5)	1972(4)	770(10)	57(3)
C(23)	274(6)	1534(6)	5452(11)	100(5)
C(24)	1559(6)	1618(5)	4254(12)	104(5)
C(25)	618(6)	687(4)	3623(11)	84(4)
C(26)	1479(5)	1313(4)	576(12)	85(4)
C(27)	1634(3)	2517(4)	1188(9)	71(3)
C(28)	684(4)	2132(5)	-694(10)	78(4)
C(31)	-471(7)	3428(4)	4924(10)	66(4)
C(32)	-260(6)	3900(4)	1548(11)	72(4)
C(33)	-846(7)	4113(5)	5097(12)	111(6)
C(34)	398(5)	3460(6)	5465(12)	99(5)
C(35)	-974(6)	2950(5)	5821(10)	88(4)
C(36)	-988(7)	4375(5)	1604(12)	109(6)
C(37)	-168(9)	3700(5)	0(11)	103(6)
C(38)	504(6)	4279(4)	2018(12)	100(5)

in gedehnten Ge–Ge-Bindungslängen widerspiegeln. Mit  $\bar{d} = 258.4$  pm sind sie erheblich größer als der Einfachbindungsabstand von ca. 244 pm und übertreffen noch die Ge–Ge-Bindungslängen in **7**, das mit 256.3 pm die bisher größten in Cyclooligogermanen beobachteten Ge–Ge-Bindungen aufwies. Demgegenüber liegen die Ge–Te-Bindungslängen im Bereich anderer Ringe mit dieser Elementkombination [2,9].

### Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ): Bruker AM 300. MS: Varian-MAT 212. Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, W-5250 Engelskirchen.

2,2,3,3,4,4,-Hexa-*t*-butyl-1,2,3,4-telluratrimeretan (**8**). Die Suspension von 0.150 g (0.27 mmol) **7** und 0.035 g (0.27 mmol) Tellur in 20 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtemperatur so lange gerührt (ca. 50 h), bis die hellgelbe Farbe von **7** verschwunden und kein **7** mehr nachweisbar war (DC-Analyse). Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetztem Tellur ergab die Kristallisation bei  $-50^\circ\text{C}$  0.084 g (46%) farblose Kristalle von **8**, Fp.  $140^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  1.424 (s, 18H), 1.428 (s, 36H).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  32.45 ( $\text{C}_p$ ), 33.61 ( $\text{C}_p$ ), 35.60 ( $\text{C}_q$ ) ppm. MS (CI, Isobutan):

$m/z$  (%) 691 (30) [ $M^+$ ]. Gef.: C, 41.84; H, 7.85; Te, 18.58.  $C_{24}H_{54}Ge_3Te$  (688.06) ber.: C, 41.90; H, 7.91; Te, 18.55%.

**Röntgenstrukturanalyse von 8.** Farblose Einkristalle aus *n*-Hexan. Kristallgröße  $0.25 \times 0.35 \times 0.20$  mm,  $C_{24}H_{54}Ge_3Te$ ;  $M_r = 688.06$ ;  $a = 1650.3(7)$ ,  $b = 2003.5(6)$ ,  $c = 937.0(3)$  pm;  $\beta = 90.06(3)^\circ$ .  $V = 3098(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.475$  g · cm<sup>-3</sup>; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ . Diffraktometer: Siemens R3m/V; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Wyckoff-scan,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$  in  $h, k, \pm l$ . Unabhängige Reflexe 7130, davon 4737 beobachtete [ $F > 3\sigma(F)$ ], linearer Absorptionskoeffizient  $= 3.79$  mm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur:  $\psi$ -scan. Programm: Siemens SHELXTL PLUS. Verfeinerung nach "Full-Matrix Least-Squares". Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit konstanten isotropen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen.  $F_o$ /Parameter-Verhältnis: 18.65;  $R = 0.054$ ;  $R_w = 0.039$ . Weitere Informationen zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56323, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

## Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 22788) im Druck.
- 2 T. Tsumuraya, Y. Kabe und W. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1159.
- 3 A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl und H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 834.
- 4 Übersicht: T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 816; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 902.
- 5 R.P.-K. Tan, G.R. Gillette, D.R. Powell und R. West, *Organometallics*, 10 (1991) 546.
- 6 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herndorf, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 335.
- 7 M. Wójcńska, M. Noltemeyer, H.-J. Füllgrabe und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 229.
- 8 L. Ross und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 23.
- 9 P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, W.-P. Leung, A.K. Rai und R.E. Taylor, *Polyhedron*, 10 (1991) 1203.