

Journal of Organometallic Chemistry, 438 (1992) 39–44
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22788

Verbindungen des Germaniums und Zinns

XI *. Neue viergliedrige Ringe: Thiatriggermetan, Selenatriggermetan und *N*-Phenyltrigermacyclobutanimin **

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 23. März 1992)

Abstract

Treatment of hexa-*t*-butylcyclotriggermane (**7**) with sulfur or selenium gives the ring-enlarged molecules thiatriggermetane (**8**) and selenatriggermetane (**9**), respectively. Phenyl isocyanide reacts similarly by insertion of the carbene-like carbon atom into one Ge–Ge bond of **7** to provide the trigermacyclobutanimine derivative **10**. The X-ray structure analysis of **9** reveals a strictly planar four-membered ring with elongated Ge–Ge bonds.

Zusammenfassung

Umsetzung von Hexa-*t*-butylcyclotriggerman (**7**) mit Schwefel und Selen ergibt die ringerweiterten Thia- (**8**) und Selenatriggermetane (**9**). Ähnlich reagiert Phenylisocyanid unter Insertion des carbenartigen C-Atoms in eine Ge–Ge-Bindung von **7** zum Trigermacyclobutanimin-Derivat (**10**). Die Röntgenstrukturanalyse von **9** zeigt einen völlig ebenen Vierring mit gedehnten Ge–Ge-Bindungen.

Einführung

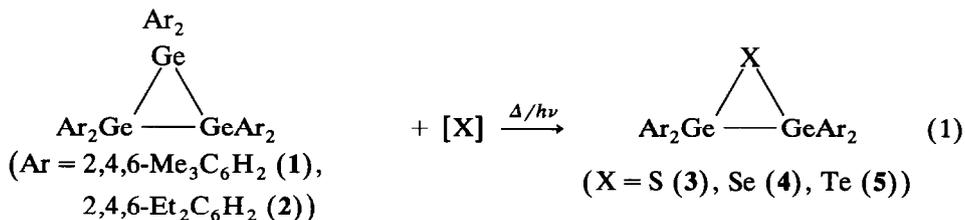
Die erst seit wenigen Jahren bekannten Cyclotriggermane haben sich ebenso wie Cyclotrisilane und Cyclotristannane als interessante Synthesebausteine für neuar-

Correspondence to: Dr. M. Weidenbruch.

* X. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet.

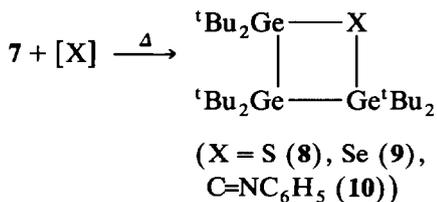
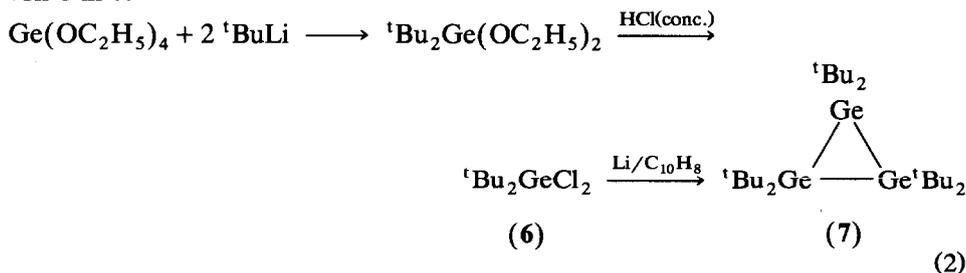
tige cyclische und acyclische Moleküle erwiesen [2]. Thermisch oder photochemisch sind sie in die homonuklearen Doppelbindungssysteme der Disilene, Digermene und Distannene überführbar, die ihrerseits eine Vielzahl von Additions- und Cycloadditionsreaktionen eingehen [2]. Beispielsweise reagieren die Cyclotrigermene **1** [3] und **2** [4] mit den schwereren Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur über die Stufe der entsprechenden Digermene zu Thia- (**3**) [5], Selen- (**4**) [5,6] und Telluradigermiranen (**5**) [7].



Nachteilig ist die schlechte Zugänglichkeit der Cyclotrigermene, die sich in sehr geringen Ausbeuten bei der reduktiven Enthalogenerung der Dichlorgermane unter Bildung dieses Ringsystems widerspiegelt. Besonders schwierig ist die Synthese von Hexa-*t*-butylcyclotrigerman (**7**) [8], des ersten und bisher einzigen Hexaalkylcyclotrigermans, da hier schon die Darstellung der Ausgangsverbindung Di-*t*-butyldichlorgerman (**6**) zu schwer trennbaren Stoffgemischen führt. Wir haben deshalb in Anlehnung an Arbeiten von Escudié, Satgé *et al.* [9] die Synthese von **6** verbessert und berichten im Folgenden über Insertionsreaktionen in die Ge-Ge-Bindungen von **7**.

Ergebnisse und Diskussion

Der Dreiring **7** wurde nach dem im Schema 1 angeführten Weg erhalten. Tatsächlich erweist sich die Umsetzung von Tetraethoxygerman mit *t*-Butyllithium [9] und die nachfolgende Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Di-*t*-butyldiethoxygerman als selektiver Zugang zu **6**, bei dem die sonst notwendigen Trennoperationen weitgehend entfallen. Limitierender Faktor für die Gewinnung von **7** bleibt jedoch auch weiterhin die sehr geringe Ausbeute bei der Überführung von **6** in **7**.



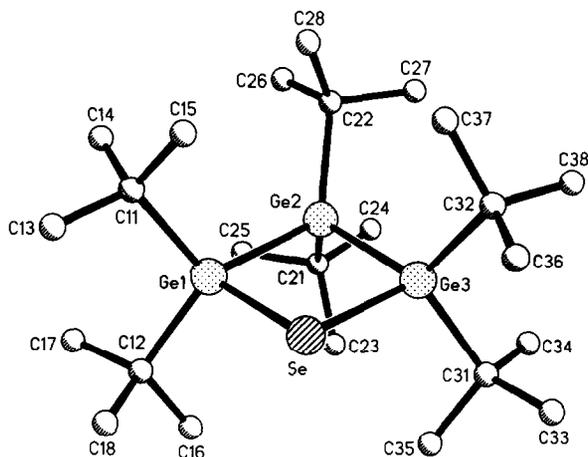


Fig. 1. Molekül von **9** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

In Gegenwart von Schwefel oder Selen reagiert **7** schon bei Raumtemperatur zu den neuen Ringsystemen der Thia- (**8**) und Selenatrigermetane (**9**). Damit unterscheidet es sich deutlich von den Hexaarylcyclotrigermanen (vgl. Gl. 1), die auch in Abwesenheit von Licht die Dreiringe **3** bis **5** ergeben. In seinem Reaktionsverhalten schließt sich **7** eher Hexa-*t*-butylcyclotrisilan an, das mit Schwefel und Selen ebenfalls die ringerweiterten Thia- und Selenatrisiletane liefert [10].

Die Röntgenstrukturanalyse von **9** (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2) sichert den Konstitutionsvorschlag und zeigt zusätzlich einige interessante Details auf. Innerhalb des völlig ebenen Vierrings tritt der kleinste endocyclische Bindungswinkel am mittleren Germaniumatom [2] auf, der größte am Selenatom. Auf diese Weise werden zu starke van-der-Waals-Abstoßungen zwischen den benachbarten sperrigen *t*-Butylgruppen vermieden, die bei einem größeren Bindungswinkel Ge(1)–Ge(2)–Ge(3) nur durch eine zusätzliche Dehnung der Ge–Ge-Abstände zu kompensieren wären. Diese sind immer noch deutlich länger als in anderen Ringen dieser Art und entsprechen etwa den Ge–Ge-Abständen in **7**. Die Ge–Se-Bindungslängen sind hingegen kaum größer als in anderen Ringen mit dem Ge–Ge–Se-Strukturfragment [5,11,12].

Die formale Ähnlichkeit der Chalkogenatome und der carbenartigen Kohlenstoffatome von Isocyaniden manifestiert sich in der Umsetzung von **7** mit Phenylisocyanid, aus der das ringerweiterte Trigermacyclobutanimin **10** isolierbar ist (Gl. 2). Die Konstitution dieses Vierrings ergibt sich beispielhaft aus der ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms der *C,C*-Digermyliminogruppe, die mit 228 ppm im Bereich entsprechender *C,C*-Disilyliminogruppen liegt [13–16].

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (C_6D_6): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren:

Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **9**

Atom	x	y	z	U
Se	-1797(1)	2622(1)	2259(1)	54(1)
Ge(1)	-1229(1)	1537(1)	1770(1)	41(1)
Ge(2)	226(1)	1962(1)	2313(1)	41(1)
Ge(3)	-480(1)	3094(1)	2781(1)	43(1)
C(11)	-1454(3)	1290(2)	-307(4)	55(2)
C(12)	-1873(3)	898(2)	3058(5)	57(2)
C(13)	-2314(3)	1023(3)	-609(5)	89(2)
C(14)	-826(3)	744(2)	-712(5)	79(2)
C(15)	-1352(3)	1916(2)	-1237(5)	68(2)
C(16)	-1665(3)	1009(2)	4619(5)	78(2)
C(17)	-1694(3)	160(2)	2672(5)	75(2)
C(18)	-2794(3)	1054(2)	2868(5)	71(2)
C(21)	767(3)	1462(2)	3991(5)	63(2)
C(22)	1100(3)	1993(2)	712(5)	53(1)
C(23)	333(4)	1585(3)	5427(5)	91(3)
C(24)	1649(3)	1663(3)	4264(6)	87(2)
C(25)	707(3)	707(2)	3635(5)	81(2)
C(26)	1559(3)	1320(2)	582(6)	82(2)
C(27)	1691(3)	2556(2)	1138(5)	72(2)
C(28)	770(3)	2133(2)	-782(5)	76(2)
C(31)	-493(3)	3450(2)	4830(5)	57(2)
C(32)	-371(3)	3883(2)	1423(5)	64(2)
C(33)	-908(3)	4136(2)	4976(5)	91(2)
C(34)	389(3)	3520(3)	5365(5)	89(2)
C(35)	-957(3)	2962(2)	5796(5)	79(2)
C(36)	-1145(3)	4313(2)	1465(6)	88(2)
C(37)	-262(4)	3658(2)	-94(5)	105(3)
C(38)	377(3)	4311(2)	1856(6)	95(3)

Perkin-Elmer 1430. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch.

Di-t-butyldichlorgan (6)

Aus 6.9 g (27 mmol) Tetraethoxygerman und 54 mmol t-Butyllithium in 250 ml *n*-Pentan wurden nach 12 h Röhren, Abfiltrieren von Lithiumethanolat und Abdestillieren von *n*-Pentan 5.9 g (78%) Di-t-butyldiethoxygerman, Kp. 47°C/1 mbar, erhalten.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von **9**

Se-Ge(1)	239.4(1)	Se-Ge(3)	239.2(1)
Ge(1)-Ge(2)	256.8(1)	Ge(2)-Ge(3)	256.8(1)
Ge(1)-Se-Ge(3)	92.5(1)	Se-Ge(1)-Ge(2)	91.4(1)
Se-Ge(3)-Ge(2)	91.5(1)	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	84.6(1)

Eine Lösung von 3.1 g (11 mmol) dieses Germans in 20 ml *n*-Pentan wurde mit 4.5 ml (45 mmol HCl) konz. Salzsäure versetzt und das Gemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase und Abdestillieren des Lösungsmittels ergab die fraktionierende Destillation 2.5 g (85%) **6**, Kp. 50°C/1 mbar.

*Hexa-*t*-butylcyclotrigerman (7)*

In Abänderung der Literaturvorschrift [8] wurde zu einer Lösung von 2.45 g (9.5 mmol) **6** in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) bei 0°C eine Suspension von 19 mmol Naphthalin/Lithium in 40 ml THF getropft und das Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. THF wurde gegen *n*-Pentan ausgetauscht, Lithiumchlorid abfiltriert und Naphthalin absublimiert. Stehenlassen des Rückstandes in wenig *n*-Pentan bei -25°C lieferte 0.27 g (15%) hellgelbes **7**, Fp. 161°C.

*2,2,3,3,4-Hexa-*t*-butyl-1,2,3,4-thiatrigermetan (8)*

0.15 g (0.27 mmol) **7** und 0.009 g (0.27 mmol) Schwefel wurden bei Raumtemperatur in 15 ml *n*-Pentan so lange (*ca.* 3 h) gerührt, bis kein **7** mehr nachweisbar war (DC-Kontrolle). Bei -25°C ausgefallener Schwefel wurde abfiltriert und *n*-Pentan abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes bei -25°C aus wenig Petrolether 40–60°C ergab 0.045 g (30%) farblose Kristalle von **8**, Fp. 168°C. ¹H-NMR: δ 1.42 (s, 36H); 1.45 (s, 18H). ¹³C-NMR: δ 33.66 (C_p); 33.95 (C_p); 35.03 (C_q). MS: *m/z* 593 (M⁺, 100). Gef.: C, 47.50; H, 8.96; S, 5.87. C₂₄H₅₄Ge₃S (592.53) ber.: C, 48.65; H, 9.19; S, 5.41%.

*2,2,3,3,4-Hexa-*t*-butyl-1,2,3,4-selenatrigermetan (9)*

In 15 ml *n*-Pentan wurden 0.150 g (0.27 mmol) **7** und 0.022 g (0.28 mmol) Selen 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach war kein **7** mehr nachweisbar (DC-Kontrolle). Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetztem Selen lieferte Kristallisation bei -25°C 0.069 g (43%) farblose Kristalle von **9**, Fp. 155°C. ¹H-NMR: δ 1.426 (s, 36H); 1.433 (s, 18H). ¹³C-NMR: δ 31.88 (C_p); 33.84 (C_p); 34.19 (C_q); 34.36 (C_q). MS: *m/z* 641 (M⁺, 100). Gef.: C, 45.22; H, 8.36; Se, 12.20. C₂₄H₅₄Ge₃Se (639.43) ber.: C, 45.08; H, 8.51; Se, 12.35%.

*2,2,3,3,4-Hexa-*t*-butyl-*N*-phenyl-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (10)*

Eine Lösung von 0.28 g (0.50 mmol) **7** und 0.21 g (2.04 mmol) Phenylisocyanid in 25 ml *n*-Pentan wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach war kein **7** mehr nachweisbar (DC-Kontrolle). Die unlöslichen Anteile wurden abfiltriert und *n*-Pentan gegen *n*-Hexan ausgetauscht. Kristallisation bei -50°C ergab 0.032 g (10%) orangefarbene Kristalle von **10**, Fp. 174°C. ¹H-NMR: δ 1.21 (s, 18H); 1.56 (s, 36H); 6.81–7.32 (m, 5H). ¹³C-NMR: δ 32.96; 34.03; 35.11; 35.26; 118.53; 124.32; 129.11; 157.42; 228.10 (C=N). MS: *m/z* 664 (M⁺, 10). Gef.: C, 56.29; H, 8.82; N, 2.28. C₃₁H₅₉NGe₃ (663.59) ber.: C, 56.11; H, 8.96; N, 2.11%.

Röntgenstrukturanalyse von 9

Empirische Formel: C₂₄H₅₄Ge₃Se, molare Masse: 639.43; *a* 1632.5(5), *b* 1988.9(4), *c* 934.1(2) pm; β 90.51(2)°; *V* 3033(1) × 10⁶ pm³. *Z* 4. *d*_{ber.} 1.400 g cm⁻³. Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe *P*2₁/*n*. Diffraktometer: Siemens R3m/*V*. Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.45 × 0.75 ×

0.40 mm. Datensammlung: Wyckoff-scan. $2\theta_{\max}$ 55°. Unabhängige Reflexe 6962, davon beobachtete ($F > 3\sigma(F)$) 5831. Linearer Absorptionskoeffizient 4.00 mm^{-1} . Absorptionskorrektur ψ -scan. F_0 /Parameter-Verhältnis 22.96. Lösungsmethode: Direktes Verfahren, SHELXTL PLUS. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt. R 0.039, R_w 0.035.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD56132, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak und H. Marsmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 563.
- 2 Übersichten: T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 902. M. Weidenbruch in R. Steudel (Hrsg.), *The Chemistry of Inorganic Ring Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992, S. 51.
- 3 W. Ando und T. Tsumuraya, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3251; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1514.
- 4 J.T. Snow, S. Murakami, S. Masamune und D.J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 4191.
- 5 T. Tsumuraya, S. Sato und W. Ando, *Organometallics*, 7 (1988) 2015.
- 6 S.A. Batcheller und S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 3383.
- 7 T. Tsumuraya, Y. Kabe und W. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1159.
- 8 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 335.
- 9 H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé und M. Dräger, *New J. Chem.*, 13 (1989) 389.
- 10 M. Weidenbruch und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 231.
- 11 L. Ross und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 23.
- 12 M. Dräger und K. Häberle, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 183.
- 13 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, K.J. Haller und R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1605.
- 14 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 93; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 90.
- 15 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, *Polyhedron*, 10 (1991) 1147.
- 16 M. Weidenbruch, J. Hamann, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1043.