

# Zur Struktur des Diethylgermanium-diphenylsiliciumoxids und zur Konformation von Achtringen mit Silicium und Germanium

Mehmet Akkurt und Tevfik Riza Kök

*Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, TR-38039 Kayseri (Türkei)*

Paolo Faleschini und Lucio Randaccio

*Dipartimento di Science Chimiche, Università di Trieste, I-34127 Trieste (Italien)*

Heinrich Puff und Willi Schuh

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. September 1993)

## Abstract

Diethylgermanium-diphenylsilicon oxide  $[(Et_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$  has been prepared by reaction of diethylgermanium dichloride and diphenyldihydroxysilane. Spectra and X-ray analysis showed the presence of a puckered eight-membered silicon-germanium-oxygen ring. The ethyl groups of the germanium atoms are disordered. A procedure is proposed for eight-membered rings with low symmetry to obtain a classification into clearly explaining ring forms based on exact or approximated planes put through as many ring atoms as possible. All of the 42 published eight-membered rings with silicon or germanium and oxygen, nitrogen or carbon could be classified by this method.

## Zusammenfassung

Diethylgermanium-diphenylsilicium-oxid  $[(Et_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$  wurde durch Umsetzung von Diethylgermanium-dichlorid mit Diphenylsilandiol dargestellt. Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass ein gewellter Silicium-Germanium-Sauerstoff-Achtring vorliegt. Die Ethylgruppen am Germanium sind fehlgeordnet. Es wird ein Verfahren vorgeschlagen, um für Achtringe niedriger Symmetrie eine Einteilung in anschaulich darstellbare Ringformen zu erhalten. Dazu wird durch möglichst viele Ringatome exakt oder angenähert eine Ebene gelegt. Mit dieser Methode konnten alle 42 bisher untersuchten Achtringe mit Silicium bzw. Germanium und Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff klassifiziert werden.

*Key words:* Germanium; Silicon; Oxide; Large ring; Conformation; Crystal structure

## 1. Einleitung

Strukturuntersuchungen cyclischer Diorganylelement-oxide  $(R_2EO)_n$  sind von allen Elementen der 4. Hauptgruppe bekannt. Abgesehen von einer Germaniumverbindung mit  $n = 2$  [1], einem Zehnring mit  $E = C$  [2], zwei Cyclosiloxanen mit  $n = 6$  [3] und einem mit

$n = 8$  [4] handelt es sich um sechs- und acht-gliedrige Ringe, die im wesentlichen bei Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen gefunden wurden, Sechsringe aber auch bei Germanium [5], Zinn [6] und Blei [7], ein Achtring, allerdings nur in einem Fall, bei Germanium [8].

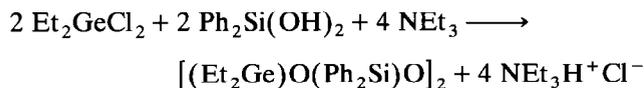
Vor einiger Zeit konnten cyclotetrasiloxan-analoge Achtringe dargestellt werden, in denen zwei Siliciumatome durch Germanium ersetzt sind [9]:  $[(Ph_2Ge)O-$

Correspondence to: Prof. Dr. H. Puff or Doc. Dr. T.R. Kök.

$(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}_2$  und  $[(\text{Me}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$ . Mit Ausnahme einer nicht ganz vergleichbaren Verbindung  $[(\text{GeCl}_2)\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si})\text{O}]_2$  [10] sind bisher keine weiteren derartigen Substanzen mit gemischten Achtringen bekannt geworden. Wir berichten daher im folgenden über Darstellung und Struktur des ebenfalls zu dieser Gruppe gehörenden Diethylgermanium-diphenylsilicium-oxids und schliessen einige allgemeine Betrachtungen zur Konformation von silicium- und germaniumhaltigen Achtringen an.

## 2. Darstellung und Eigenschaften

Diethylgermanium-diphenylsiliciumoxid bildet sich aus äquivalenten Mengen Diethylgermanium-dichlorid und Diphenylsilandiol in Aceton unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, der mit Triethylamin abgefangen wird.



Die erhaltene Verbindung ist eine farblose, gegen Luft und Licht stabile kristalline Substanz. Sie schmilzt bei 102°C und ist in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren dagegen schlecht löslich. Der im Massenspektrum beobachtete Molekülpeak ( $m/e = 690$ ) und dessen Fragmente zeigen, dass die Verbindung aus Achtringen der Zusammensetzung  $[(\text{Et}_2\text{Ge})\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})\text{O}]_2$  besteht.

## 3. Strukturbestimmung

Für die Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol erhalten. Tabelle 1 zeigt die kristallographischen Daten.

Die Konstanten der nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen triklinen Elementarzelle [11] wurden anhand von 25 Reflexen mit  $12^\circ < \theta < 16^\circ$  bestimmt. Die Zelle enthält ein Molekül. Aus dem Datensatz von 2351 signifikanten Reflexen wurde die Struktur mit der Schweratommethode gelöst. Die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $B$  sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Ethylgruppen sind, wie Verbreiterungen der Elektronendichte-Peaks zeigten, offenbar fehlgeordnet; durch Differenz-Fouriersynthesen konnten die Lagen der an Germanium gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C3 gefunden werden, während die endständigen Ethyl-Kohlenstoffatome (C2A und C4A bzw. C2B und C4B) mit idealisierten Abständen (C–C 154 pm) und Winkeln (Ge–C–C 109.3°) in Gebieten positiver Elektronendichte lokalisiert wurden. Wegen der Fehlord-

TABELLE 1. Kristallstrukturdaten

Kristallabmessungen (mm <sup>3</sup> )	0.4 × 0.4 × 0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
Elementarzelle	
<i>a</i> (pm)	939.9(9)
<i>b</i> (pm)	985.7(7)
<i>c</i> (pm)	1020.6(4)
$\alpha$ (°)	73.00(6)
$\beta$ (°)	78.98(5)
$\gamma$ (°)	73.49(5)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	0.861
Formeleinheiten je Zelle	1
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	690.06
Dichte <sub>ro.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.33
Absorption $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	18.2
Temperatur (K)	294 ± 1°
Bereich $\theta$ <	26°
Reflexe gemessen	3593
davon verwendet	2351
mit $\sigma(I)/I <$	0.33
Verfeinerte Parameter	145
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.061

TABELLE 2. Koordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $B$  (10<sup>-2</sup> nm<sup>2</sup>) der Nichtwasserstoffatome mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
<b>Ring</b>				
Ge	0.08972(8)	0.06359(8)	0.15376(8)	5.84(2)
Si	0.2094(2)	0.0248(2)	-0.1501(2)	5.80(5)
O1	0.1938(5)	-0.0050(5)	0.0150(5)	6.7(1)
O2	-0.0607(5)	-0.0206(5)	0.2040(5)	6.7(1)
<b>Phenylgruppen</b>				
C5	0.3725(7)	-0.1193(7)	-0.1958(7)	5.9(2)
C6	0.4503(9)	-0.2291(9)	-0.0975(8)	7.8(2)
C7	0.570(1)	-0.337(1)	-0.133(1)	9.5(2)
C8	0.616(1)	-0.3350(9)	-0.268(1)	9.2(3)
C9	0.542(1)	-0.2298(9)	-0.3680(9)	8.5(3)
C10	0.4218(8)	-0.1230(9)	-0.3321(8)	7.2(2)
C11	0.2435(7)	0.2082(8)	-0.2383(7)	6.1(2)
C12	0.3651(9)	0.2462(9)	-0.2110(9)	8.4(2)
C13	0.393(1)	0.381(1)	-0.271(1)	10.4(3)
C14	0.305(1)	0.4811(9)	-0.361(1)	10.5(3)
C15	0.186(1)	0.448(1)	-0.394(1)	10.5(3)
C16	0.1563(9)	0.3121(9)	-0.3307(9)	8.2(3)
<b>Ethylgruppen<sup>a</sup></b>				
C1	0.208	-0.010	0.302	13.0
C2A <sup>b</sup>	0.228	-0.177	0.353	13.0
C2B <sup>c</sup>	0.116	-0.081	0.433	13.0
C3	0.018	0.273	0.089	13.0
C4A <sup>b</sup>	-0.117	0.307	0.010	13.0
C4B <sup>c</sup>	-0.099	0.331	0.200	13.0

<sup>a</sup> Die folgenden Parameter wurden nicht verfeinert.

<sup>b</sup> Besetzungsfaktor 0.65.

<sup>c</sup> Besetzungsfaktor 0.35.

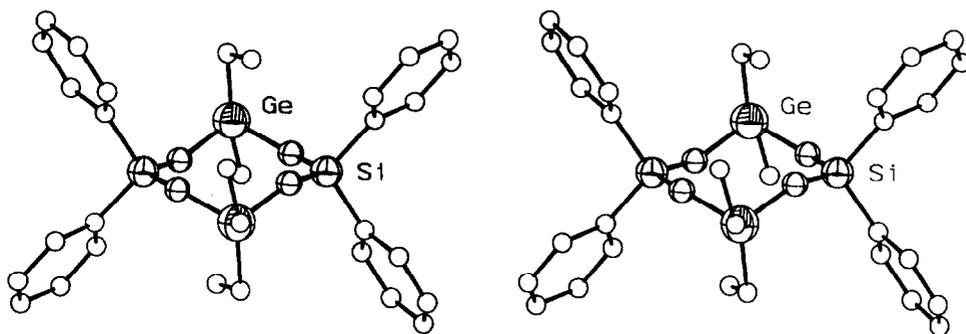


Abb. 1. Molekülstruktur von Diethylgermanium-diphenylsiliciumoxid  $[(Et_2Ge)O(Ph_2Si)O]_2$ , Stereobild. Für die endständigen Ethyl-Kohlenstoffatome wurden die Lagen C2A und C4A mit dem höheren Besetzungsfaktor (0.65) verwendet.

nung erhielten alle diese C-Atome einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor (Tabelle 2) und wurden nicht mit verfeinert. Aus den Höhen der Fourierpeaks wurden für die endständigen Ethyl-Kohlenstoffatome Besetzungsfaktoren von 0.65 (für A) und 0.35 (für B) gefunden.

Die Wasserstoffatome wurden auf der Grundlage idealer Bindungslängen (C–H 95 pm) und -winkel konstruiert; sie wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung mit der Least-squares-Methode (volle Matrix) ergab einen *R*-Wert von 0.061.

#### 4. Diskussion

Die Röntgenstrukturuntersuchung bestätigte den aus dem Massenspektrum erhaltenen Hinweis, dass

TABELLE 3. Atomabstände (pm), Bindungswinkel ( $^\circ$ ) und Torsionswinkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen in Klammern.

Abstände			
Si–O1	160.9(5)	Si–C5	186.1(6)
Si–O2'	161.1(6)	Si–C11	185.7(8)
Ge–O1	175.3(5)	Ge–C1	190.0
Ge–O2	175.8(5)	Ge–C3	193.2
Winkel			
O1–Si–O2'	112.7(3)	C5–Si–G11	109.7(3)
O1–Ge–O2	104.8(3)	C1–Ge–C3	118.3
Si–O1–Ge	142.6(3)		
Si'–O2–Ge	141.4(3)		
Torsionswinkel <sup>a</sup>			
O1'–Si'–O2–Ge	+31.0		
Si'–O2–Ge–O1	–67.2		
O2–Ge–O1–Si	+89.0		
Ge–O1–Si–O2'	–61.0		

Phenylgruppen: C–C <sup>b</sup> 137(2) C–C–C <sup>b</sup> 120(2)

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen bei den Torsionswinkeln betragen etwa 0.5°.

<sup>b</sup> Mittelwert.

Achtringe vorliegen, in denen sich jeweils Silicium- bzw. Germaniumatome mit Sauerstoffatomen abwechseln. Während bei Diphenylsilicium-diphenylgermaniumoxid [9] die beiden gleichartig substituierten Atomarten Silicium und Germanium wegen einer Fehlordnung der Ringe im Kristallgitter nicht unterschieden werden konnten, liessen sie sich hier, wo sie unterschiedliche Substituenten tragen, eindeutig lokalisieren.

Von der Darstellungsmethode her war schon anzunehmen, dass Silicium- und Germaniumatome im Ring einander diagonal gegenüberliegen; im Massenspektrum wurden auch keine Bruchstücke mit einem Sauerstoff- und zwei Silicium- bzw. Germaniumatomen gefunden. Es ergab sich die in Abb. 1 angegebene Struktur, die mit der von Dimethylgermanium-diphenylsiliciumoxid [9] isotyp ist.

Das kristallographische Symmetriezentrum liegt in der Mitte des Achtrings. Die Silicium- und die vier Sauerstoffatome sind nahezu in einer Ebene angeordnet, die Germaniumatome etwa 76 pm oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene. Die Phenylgruppen stehen fast isoklin zum Ring; sie sind gegeneinander verdrillt, der Winkel zwischen den zugehörigen Ebenen beträgt 89.7°.

Die Ge–O- und Si–O-Abstände (Tabelle 3) liegen im Bereich der bei vergleichbaren Verbindungen gefundenen Werte (Tabelle 4). Die Bindungswinkel am Silicium (O–Si–O 112.7°, O–Si–C 109.7°) entsprechen fast dem Tetraederwinkel, während beim Germanium (O–Ge–O 104.8°, C–Ge–C 118.3°) eine starke Verzerrung auftritt; beides wurde auch bei der isotypen Methylverbindung [9] beobachtet. Die Winkel an den Sauerstoffatomen (E–O–E) sind bei der letzteren um etwa 5° kleiner als bei der hier untersuchten Verbindung.

Es ist darauf hinzuweisen, dass bei einem früher dargestellten Germanium–Sauerstoff–Siebenring mit Ge–Ge–Bindung [13] die Ringwinkel am Germanium

TABELLE 4. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in Silicium- und Germanium-Sauerstoff-Achtringen [(R<sub>2</sub>E1)O(Ph<sub>2</sub>E2)O]<sub>2</sub>

E1, E2 R Lit.	Ge, Si Ph <sup>a</sup> [9]	Ge, Si Me [9]	Ge, Si Et	Ge, Ge Ph [8]	Si, Si Ph <sup>b</sup> [12]
Ge-O		175.8–178.5	175.3–175.8	174.7–176.4	
Ge/Si-O	170				
Si-O		159.0–161.5	160.9–161.1		160.5–161.9
Ge-C		189.7–191.7	190.0–193.2	190.1–194.7	
Ge/Si-C	188				
Si-C		185.2–188.0	185.7–186.1		185.5–186.7
O-Ge-O		104.5	104.8	107.7–110.4	
O-Ge/Si-O	108				
O-Si-O		113.0	112.7		108.4–109.6
E-O-E	141	135.8–138.0	141.4–142.6	131.4–136.9	152.7–167.9
C-Ge-C		118.6	118.3	112.2–116.8	
C-Ge/Si-C	115				
C-Si-C		110.1	109.7		109.9–114.6
Winkeisumme	996	983	1003	975	1078

<sup>a</sup> Fehlordnung, die angegebenen Abstände und Winkel sind Mittelwerte.

<sup>b</sup> Monokline Modifikation.

(Ge-Ge-O 109.9° bzw. 110.2°) deutlich grösser sind als bei den Achtringen (Tab. 4), während die Winkel O-Si-O (110.7° bzw. 111.9°) mit den hier gefundenen vergleichbar sind.

## 5. Konformation

Die Zuordnung einer cyclischen Verbindung zu einer bestimmten Konformation erfolgt meist aufgrund von Vorzeichen und Gleichheit oder Ungleichheit von Torsionswinkeln [14–16]. Dies ist im allgemeinen bei reinen Kohlenstoff-Ringen relativ einfach, stösst jedoch bei Cycloverbindungen, die neben Silicium oder Germanium noch Sauerstoff (gleiches gilt für Stickstoff) enthalten, auf erhebliche Schwierigkeiten, vor allem bei acht und mehr Ringatomen. Derartige Ringe sind wegen der unterschiedlichen Bindungswinkel, die z.B. bei Achtringen an Silicium und Germanium zwischen 105° und 114° liegen, bei Sauerstoff aber von 131° bis 175°, bei Stickstoff von 116° bis 151° variieren können, im allgemeinen sehr niedrigsymmetrisch und von unterschiedlicher Winkelsumme. Daher differieren die Torsionswinkel innerhalb der Ringe und von Ring zu Ring ziemlich stark, womit die von der Theorie für Cyclooctan aufgestellten Bedingungen für die Konformationsbestimmung [16] nicht zu erfüllen sind, wenn Gleichheit oder Ungleichheit von Torsionswinkeln gefordert werden. Auch die Auswertung der (für Achtringe fünf) Parameter einer von Cremer und Pople [17] angegebenen Gleichung für die Welligkeit von Ringen führte zunächst nicht weiter, ebensowenig die Anwendung statistischer Methoden (Clusteranalyse der Torsions-

winkel), die bei anderen Ringgrössen mit Erfolg verwendet wurden [18].

Versuche, Konformationen anhand von Molekülmodellen zu bestimmen, führen meist nicht zum Ziel, da diese wegen der niedrigen Symmetrie wenig anschaulich sind. Es bleibt das Verfahren, aus der Vorzeichenfolge der Torsionswinkel formal eine bestimmte Konformation festzulegen; daraus ergeben sich aber oft wenig plausible Zuordnungen, vor allem deshalb, weil beim Auftreten kleiner Torsionswinkel die Vorzeichen zufallsbedingt sein können.

Wir haben daher versucht, bei Achtringstrukturen mit Silicium- oder Germaniumatomen, die gleichzeitig Sauerstoff oder Stickstoff (in einem Fall auch Kohlenstoff) enthalten, durch ein anderes Verfahren eine Einteilung in bestimmte Ringformen zu erreichen, die praktikabel und gleichzeitig einigermaßen anschaulich ist.

Dazu wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen:

(i) Man versucht, durch möglichst viele Ringatome eine Ebene zu legen. Wegen der niedrigen Symmetrie wird man dabei gewisse Abweichungen in Kauf nehmen müssen; wir haben bei den folgenden Überlegungen eine Toleranz von etwa 10% des Radius von Silicium und Germanium als noch hinnehmbar angesehen. Das bedeutet, dass Atome, die bis zu etwa 12 pm von der betrachteten Ebene abweichen, als in oder nahezu in dieser Ebene liegend angesehen werden.

(ii) Im folgenden Schritt wird geprüft, ob die Ringatome, die in einer Richtung, also entweder nach oben oder nach unten, von der Ebene abweichen, etwa gleichweit von dieser entfernt sind. Auch hier ist aus

oben erwähnten Gründen eine gewisse Flexibilität notwendig, was den Begriff "gleichweit" betrifft. Die Differenz sollte jedoch nicht zu gross sein, damit nicht allzu stark verzerrte Moleküle zu einer Ringform zusammengefasst werden.

Wir haben nach diesen Kriterien die in der Literatur bisher beschriebenen hierher gehörenden Achtringe geprüft und fanden vollständige Strukturbestimmungen [19] von 35 Verbindungen. Da bei sechs Substanzen je zwei kristallographisch ungleichwertige Ringe vorliegen, wurden einschliesslich der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindung 42 Achtringe ausgewertet. Es wurden nur "freie" Ringe berücksichtigt, die nicht Teil eines Käfigs sind und bei denen die Konformation nicht durch Anellierung oder Spiroverknüpfung beeinflusst wird. Dabei wurden die in Tabelle 5 zusammengestellten Ringformen A–I gefunden, von denen die ersten acht in Abb. 2 schematisch gezeigt sind. Als Kurzbezeichnung wird eine Zusammenstellung von acht Zeichen für die Ringatome verwendet, wobei "0" ein Atom in der Ebene, "+" eines oberhalb und "–" eines unterhalb der Ebene symbolisiert, alles innerhalb der vorstehend erwähnten Toleranzen. Bei einer Folge "00000000" liegen also alle Ringatome exakt oder angenähert in der Ebene, bei "000+000–" ist ein Atom oberhalb und das im Ring diametral gegenüberliegende unterhalb der Ebene angeordnet.

In der Tabelle sind ausserdem die Anzahl der Ringe, die zu einer Form gehören, sowie die nach Anet [16] aus den Vorzeichen der Torsionswinkel berechneten

TABELLE 5. Ringform und Konformation der bisher untersuchten Achtringe mit Silicium bzw. Germanium und Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff

Bez.	Ringform <sup>a</sup>	Konformation <sup>b</sup>	Anzahl der Ringe	Lit.
A	00000000	TC	3	10, 20, 21
		C	3	12, 22
B	000+0000	BC	1	23
C	000++000	BC	1	23
D	000+000–	TC	17	9, 24–35, diese Arbeit
		C	1	36
E	00+0000–	BC	1	37
F	00++000–	BC	1	37
G	00++000++	TB	11	8, 9, 20, 29, 32, 38–42
H	0+0–0+0–	TB	1	43
I	.....	TC	1	37
		–	1	44

<sup>a</sup> Stellung der Ringatome zur Ebene: "0" Atome in oder nahezu in der Ebene, "+" Atome oberhalb, "–" Atome unterhalb der Ebene.

<sup>b</sup> Konformation aus den Vorzeichen der Torsionswinkel [16].

Konformationen aufgeführt. Einerseits verteilen sich letztere auf verschiedene Ringformen, andererseits können aber auch unterschiedliche derartige Konformationen zur selben Ringform (nach der "Ebenen-Methode") gehören.

Die hier neu beschriebene Verbindung Diethylgermanium-diphenylsiliciumoxid zeigt wie die isotype Methylverbindung [9] die Ringform D. Mit zwei Ausnahmen [35,36] liegen bei den hierher gehörenden Verbindungen alle O- oder N- sowie zwei Si- bzw.

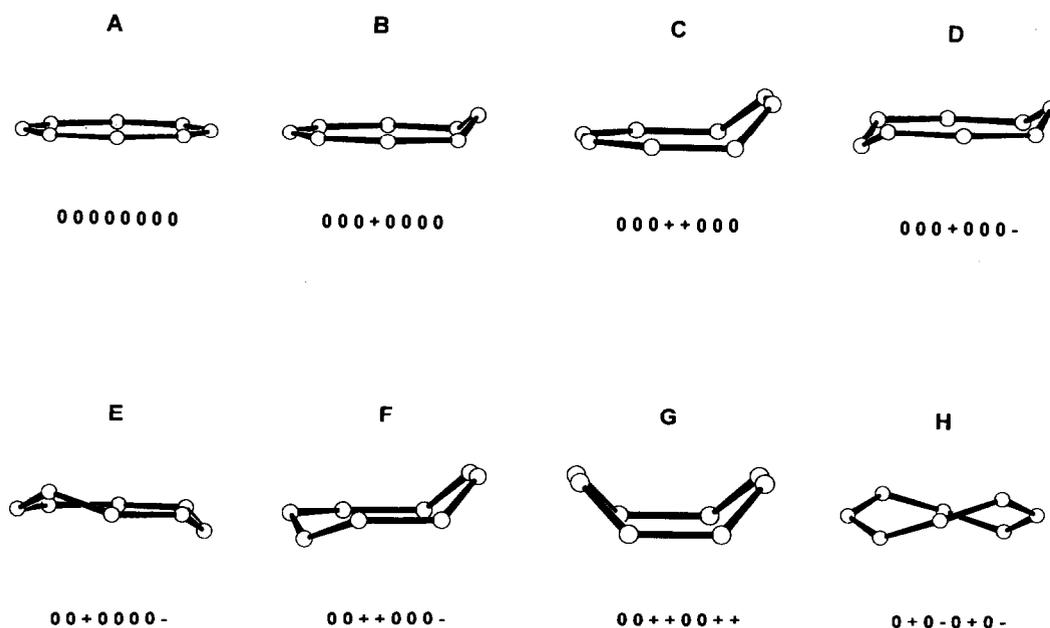


Abb. 2. Schematische Darstellung der nach der "Ebenen-Methode" gefundenen Formen A–H für Achtringe (s. Tabelle 5).

Ge-Atome in der Ebene, die beiden anderen Silicium- oder Germaniumatome darüber bzw. darunter; offenbar steht dadurch für die Substituenten genügend Raum zur Verfügung.

Ein günstiges Platzangebot für die Organylreste ist sicher auch bei planaren Ringen anzunehmen. Eine solche Anordnung wurde bei mehreren Verbindungen gefunden (Form A), obwohl die Ringwinkel dabei am stärksten deformiert werden, in einem Fall [10] am Sauerstoff bis  $174.8^\circ$ . Am ungünstigsten wäre das Raumangebot sicher bei Kronenformen, bei denen alle Si- bzw. Ge-Atome nach einer Richtung von einer durch O-, N- oder C-Atome gebildeten "Ebene" wegzeigen, ihre Organylreste sich daher gegenseitig stark behindern würden; andererseits könnte jedoch hier die Verzerrung der Ringwinkel klein gehalten werden. Es ist bezeichnend, dass derartige Konformationen (0 + 0 + 0 + 0 + bzw. CROWN, CC oder TCC nach Anet [16]) bei keinem der 42 Achtringe gefunden wurden.

In den hier untersuchten Verbindungen wird die Ringform anscheinend durch die beiden erwähnten Einflüsse bestimmt: Der Platzbedarf der Substituenten an Silicium und Germanium ist am günstigsten durch möglichst planare Ringe zu befriedigen, dem steht jedoch die Tendenz entgegen, die Ringwinkel nicht allzu stark zu verzerren. Wenn diese Winkel flexibel sind wie bei Sauerstoff und Stickstoff, werden Ringe mit möglichst vielen Atomen in oder nahezu in einer Ebene gebildet; aus Tabelle 5 ergibt sich, dass 28 von 42 Ringen weitgehend planare Anordnungen von fünf und mehr Ringatomen enthalten. An Kohlenstoffatomen sind die Winkel starrer, daher bildet der einzige Silicium-Kohlenstoff-Achtring [43] eine besondere Form (0 + 0 - 0 + 0 - , H), bei der die Si-Atome in der Ebene, die C-Atome darunter oder darüber liegen, wobei die Ringwinkel an den letzteren nur wenig verzerrt sind ( $117^\circ$ - $121^\circ$ ).

Die Form der Achtringe wird sicher auch noch von den Bindungsverhältnissen und von der Packung im Kristallgitter beeinflusst, doch lassen sich darüber keine allgemeingültigen Aussagen machen.

Bei Sechsringen kann man planare, Sessel- und Wannenformen unterscheiden. Bei Achtringen gibt es viel mehr Variationsmöglichkeiten, da einerseits die Energieschwellen zwischen den einzelnen Formen niedriger, andererseits, besonders bei den hier behandelten Verbindungen, die Ringe häufig wenig symmetrisch sind. Trotzdem kann man auch die nach der vorgeschlagenen "Ebenenmethode" gefundenen Ringformen (Tabelle 5) zu grösseren Gruppen zusammenfassen: Als Sessel- oder "Chair"-Formen sind D (000 + 000 -), E (00 + 0000 -) und F (00 + + 000 -) anzusehen, als Wannen- oder "Boat"-Form die Ring-

TABELLE 6. Amplituden  $q_2$ ,  $q_3$  und Absolutwert von  $q_4$  aus der Gleichung von Cremer und Pople [17] für die Welligkeit von Achtringen

Ringform	Ringzahl	$q_2$	$q_3$	$ q_4 $	Bereiche	
					$q_2$	$q_3$
A	6	0.00-0.14	0.00-0.18	0.00-0.02	< 0.15	< 0.19
B	1	0.22	0.19	0.18		
C	1	0.46	0.27	0.18		
D	17	0.00-0.07	0.39-0.96	0.00-0.02	< 0.08	> 0.38
E	1	0.41	0.25	0.28		
F	1	0.13	0.33	0.13		
G	11	0.72-1.79	0.00-0.11	0.00-0.06	> 0.71	< 0.12
H	1	1.89	0.00	0.04		
I	2	0.76-0.97	0.22-0.35	0.03-0.04	> 0.75	> 0.21

form G (00 + + 00 + +), die der Twist-Boat-Konformation nach Anet entspricht. Zwischen diesen beiden Gruppen und den planaren Ringen A (0000000) sind die halbplanaren Formen B (000 + 0000) und C (000 + + 000) einzuordnen.

Für die zwei Ringe der Gruppe I konnte entweder keine brauchbare Ebene gefunden werden, oder die nicht in einer Ebene liegenden Atome sind so unterschiedlich weit davon entfernt, dass die oben angegebene Bedingung (ii) nicht erfüllt ist. Diese Ringe sind, vergleicht man sie mit den anderen Formen, besonders unregelmässig verwellt.

Die von Cremer und Pople [17] angegebene Gleichung sollte ein Mass für die Verwellung von Ringen sein. In Tabelle 6 sind die daraus berechneten drei Amplituden für die einzelnen Ringformen zusammengestellt. Wie man sieht, ergeben sich bei den Formen, für die mehr als ein Ring gefunden wurde (A, D, G, I), klar abgrenzbare Bereiche der Werte von  $q_2$  und  $q_3$ , also auch jeweils eine bestimmte Grösse der Verwellung. \* Damit wird auch von dieser Seite her die von uns gewählte Gruppierung der Ringe bestätigt.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Darstellung

6 g (0.027 Mol) Diphenylsilandiol wurden in 80 ml Aceton gelöst und mit der stöchiometrischen Menge (7.7 ml) Triethylamin versetzt. Dann wurde unter Rühren eine Lösung von 3.67 g (0.027 Mol) Diethylgermanium-dichlorid in 80 ml Aceton zugetropft und noch eine Stunde gerührt. Ausgefallenes Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und der ölige Rückstand mit etwas Toluol aufgenommen.

\* Bei den Ringformen B, C, E, F und H kann man auch bestimmte Bereiche für  $q_2$ ,  $q_3$  (und  $q_4$ ) erkennen, doch lassen sich hier wegen der geringen Zahl der gefundenen Ringe keine eindeutigen Schlüsse ziehen.

Beim Abkühlen fiel die Verbindung aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 6.3 g (68%), farblose Kristalle, Fp. 102°C. Analysenwerte  $C_{32}H_{40}Ge_2O_4Si_2$  gef. (ber.): C, 55.69 (55.70); H, 6.05 (5.84); O, 9.10 (9.27); Ge, 21.00% (21.04%).

### 6.2. Spektren

IR: 1020m, 620m (SiO), 1115ms (SiPh), 515s, (GeO). Perkin Elmer Modell 457, KBr-Presslinge. Raman: 1030mw, 620mw, (SiO), 1120w (SiPh), 535m (GeO). Gerät Fa. Coderg, Ar<sup>+</sup>-Laser, 514.5 nm. MS: *m/e* 690 (Molekülpeak), 613 (100%) [Et<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> Gerät GC-MS LKB 9000. NMR δ(ppm): <sup>1</sup>H: 0.95 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 7.48–7.87 (Ph). <sup>13</sup>C: 6.99 (CH<sub>3</sub>), 11.36 (–CH<sub>2</sub>–). Phenylgruppen: 137.11 (α<sub>C</sub>), 133.58 (β<sub>C</sub>), 128.17 (γ<sub>C</sub>), 130.41 (δ<sub>C</sub>). Bruker WH 90. interner Standard TMS.

### 6.3. Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf dem Automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage Micro-Vax 2000 der Universität Triest durchgeführt; dabei wurden die Programmsysteme und Programme SHELXS [45], MOLEN [46] und MOLGEO.FOR [47] verwendet. Die Rechnungen zur Konformation der Achtringe wurden auf der Rechenanlage IBM-3081K der Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn mit den Programmen QUEST [48] und GSTAT [49] ausgeführt. Die Zeichnungen wurden mit den Programmen ORTEP [50] und KPLOT [51] angefertigt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57832, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

### Literatur

- S. Masamune, S.A. Batcheller, J. Park, W.M. Davis, O. Yamashita, Y. Ohta und Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1888.
- Y. Chatani und K. Kitahama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (1973) 2300.
- (a) N.G. Furmanova, V.I. Andrianov und N.N. Makarova, *Zh. Strukt. Khim.*, **28** (1987) 113; (b) A.A. Levin, Yu. F. Shepelev, Yu.I. Smolin und D. Hoebbel, *Kristallografiya*, **34** (1989) 1150.
- N.L. Paddock, S.J. Rettig und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, **61** (1983) 541.
- (a) L. Ross und M. Dräger, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 615; (b) H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) C41; **254** (1983) 33.
- (a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 622; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 591; H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, **260** (1984) 271; (b) U. Weber, N. Pauls, W. Winter und N.B. Stegmann, *Z. Naturforsch. Teil B*, **37** (1982) 1316; (c) S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 630; (d) V.K. Belsky, N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, N.D. Kolosova und I.P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, **254** (1983) 189.
- J. Eyl, *Dissertation*, Bonn, 1987.
- L. Ross und M. Dräger, *Z. Naturforsch. Teil B*, **39** (1984) 868.
- H. Puff, M.P. Böckmann, R.T. Kök und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, **268** (1984) 197.
- A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, M. Noltemeyer und H.W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604** (1991) 93.
- M. Akkurt, Vortrag, II. Nationales Symposium, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkei, 1988.
- D. Braga und G. Zanotti, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **36** (1980) 950.
- T.R. Kök, *Dissertation*, Bonn, 1984; H. Puff, T.R. Kök, P. Nauroth und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, **281** (1985) 141.
- R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry*, **8** (1954) 159.
- J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4854; **89** (1967) 7036.
- F.A.L. Anet, *Topics in Current Chemistry*, **45** (1974) 169.
- D. Cremer und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1354.
- F.H. Allen, M.J. Doyle und Th.P.E. Auf der Heyde, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **47** (1991) 412.
- CSD Cambridge Structural Database, Version 5.05, Cambridge, UK, April 1993.
- E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 19.
- D. Schmidt-Base und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch. Teil B*, **44** (1989) 395.
- Yu. E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, V.V. Dement'ev und T.M. Frunze, *Organometallic Chem. in USSR*, (1988) 1117.
- I.L. Dubchak, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, E.S. Khinku und A.A. Zhdanov, *Zh. Strukt. Khim.*, **22** (1981) 156-5.
- P. Clare, D.B. Sowerby und I. Hayduc, *J. Organomet. Chem.*, **236** (1982) 293.
- Yu. E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, A.A. Remizova, D.D. Lavrukhin, T.V. Astapova und A.A. Zhdanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **524** (1985) 75.
- Yu.E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, A.A. Remizova und A.A. Zhdanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533** (1986) 159.
- A. Söderholm und D. Carlström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31** (1977) 193.
- Yu.E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, D.D. Lavrukhin, T.V. Astapova und A.A. Zhdanov, *Zh. Strukt. Khim.*, **27** (1986) 134-1.
- K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G.M. Sheldrick und D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **584** (1990) 87.
- V.E. Shklover, N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, K.A. Andrianov, A.B. Zachernyuk und E.A. Zhdanova, *Zh. Strukt. Khim.*, **15** (1974) 850.
- H. Steinfink, B. Post und I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.*, **8** (1955) 420.
- G.S. Smith und L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963) 1015.
- V.E. Shklover, I.L. Dubchak, Yu. T. Struchkov, E.S. Khinku und A.A. Zhdanov, *Zh. Strukt. Khim.*, **22** (1981) 104-2.
- V.E. Shklover, Yu. T. Struchkov, B.A. Astapov und K.A. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.*, **20** (1979) 102.
- N.I. Kirillova, A.I. Gusev, N.V. Demchenko und G.N. Turkel'taub, *Zh. Strukt. Khim.*, **31** (1990) 161.

- 36 M. Söderholm, *Acta Chem. Scand., Ser. B* 32 (1978) 171.
- 37 H.R. Allcock, D.J. Brennan, J.M. Graaskamp und M. Parvez, *Organometallics*, (1986) 2434.
- 38 Yu.E. Ovchinnokov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, A.A. Remizova, V.M. Kopylov, V.A. Kovazin und V.V. Kyreyev, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 523 (1985) 14.
- 39 B.P.E. Edwards, W. Harrison, I.W. Nowell, M.L. Post, H.M.M. Shearer und J. Trotter, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 648.
- 40 D. Carlström und G. Falkenberg, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1203.
- 41 T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter und D. Stalke, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1941.
- 42 V.E. Shklover, I.L. Dubchak, Yu.T. Struchkov, V.P. Mileshevich, G.A. Nikolaev und Yu.V. Tsiganov, *Zh. Strukt. Khim.*, 22 (1981) 99.
- 43 H.G. v. Schnering, A. Lipka und E.W. Krahe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 27.
- 44 V.E. Shklover, A.E. Kalinin, A.I. Gusev, N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, K.A. Andrianov, I.M. Petrova, *Zh. Strukt. Khim.*, 14 (1973) 692.
- 45 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1986.
- 46 Enraf-Nonius, *Molecular Structure Solution Package MOIEN*, Delft, 1990.
- 47 M. Akkurt, *MOLGEO.FOR, FORTRAN-Programm für Molekulargeometrie*, Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümü, Kayseri, Türkei.
- 48 *QUEST, CSD Search Program (FORTRAN)*, Version QUEST90, Cambridge, UK, Januar 1990.
- 49 *GSTAT, Program for Molecular Geometry Calculations and Statistical Analysis*, Version 5.1, Cambridge, UK, Oktober 1992.
- 50 C.K. Johnson, *ORTEP A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge, 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn, 1969.
- 51 R. Hundt, *KPLOT, Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn, 1979.