

EIN SIEBENGLIEDRIGER GERMANIUM–SILICIUM–SAUERSTOFF-RING: 1,1,2,2,4,4,6,6-OCTAPHENYL-1,2-DIGERMA-4,6-DISILA-3,5,7- TRIOXA-CYCLOHEPTAN

HEINRICH PUFF*, TEVFIK RIZA KÖK, PETER NAUROTH und WILLI SCHUH

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

(Eingegangen den 9. August 1984)

Summary

Octaphenyl-digerma-disila-trioxane ($\text{Ph}_8\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) has been synthesized by the reaction of $\text{ClPh}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2\text{Cl}$ with $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$. X-Ray analysis showed the presence of a new seven-membered germanium–silicon–oxygen ring with a germanium–germanium bond. The ring is only slightly puckered and has C_2 symmetry (twisted chair conformation).

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $\text{ClPh}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2\text{Cl}$ mit $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ wurde Octaphenyl-digerma-disila-trioxan ($\text{Ph}_8\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass ein neuartiger siebengliedriger Germanium–Silicium–Sauerstoff-Ring mit einer Germanium–Germaniumbindung vorliegt, der nur wenig gewellt ist und die Molekülsymmetrie C_2 (verdrillte Sesselform) besitzt.

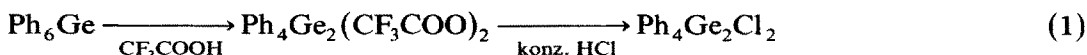
Einleitung

Die Reaktion von Diphenylsilandiol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ mit Diorganylgermanium-dichloriden R_2GeCl_2 führt zu Germanium–Silicium–Sauerstoff-Achtringen, wie wir in einer früheren Arbeit [1] zeigen konnten. Durch eine analoge Umsetzung mit Tetraphenyl-digermanium-dichlorid ($\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$) haben wir erstmals einen siebengliedrigen Germa-siloxanring erhalten und seine Struktur röntgenographisch bestimmt.

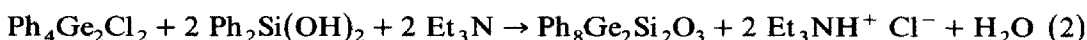
Darstellung

Durch Umsetzung von Hexaphenyldigerman [2,3] mit Trifluoressigsäure wurde Tetraphenyl-digermanium-bis-trifluoracetat dargestellt, das mit konz. Salzsäure Te-

traphenyl-digermanium-dichlorid [4] lieferte (Gl. 1).



Die Reaktion dieser Verbindung mit Diphenylsilandiol wurde in Aceton unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt (Gl. 2).



Die so erhaltene farblose Verbindung schmilzt bei 180°C, ist gegen Tageslicht und Lufteinfluss stabil und löst sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln. Das schwerste Teilchen im Massenspektrum hatte die Masse 866, was einem Molekül der Formel $\text{Ph}_6\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, also einem siebengliedrigen Ring entsprach. Damit schied ein Fünfring aus, der bei dem angegebenen Darstellungsverfahren ebenfalls hätte entstehen können. Einkristalle in Form gedrungener Säulen wurden aus einem Toluol/Ethanol-Gemisch erhalten.

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Elementarzelle wurde aus 25 starken Reflexen bestimmt, die Zahl der darin enthaltenen Formeleinheiten nach raumchemischen Überlegungen [5] abgeschätzt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Statistik der *E*-Werte zeigte eine zentrosymmetrische Struktur an, es wurde daher für die triklin kristallisierende Verbindung die Raumgruppe $P\bar{1}$ gewählt. Die Lagen der Germanium- und der Siliciumatome wurden mit direkten Methoden (Programmsystem MULTAN [6]) bestimmt, die der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Die abschliessenden Verfeinerungsrechnungen (Programmsystem XRAY [7]) wurden für die Ringatome mit anisotropen, für die Kohlenstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 angegeben.

TABELLE 1

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Kristall-		Formeleinheiten	
abmessungen (mm)	$0.7 \times 0.37 \times 0.23$	je Zelle	2
Messtemperatur (K)	293	Dichte ₂₀ (g cm ⁻³)	1.38
Kristallsystem	triklin	Molmasse (g mol ⁻¹)	866.19
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	Absorption μ (cm ⁻¹)	16.3
Elementarzelle		Bereich	$\theta < 22^\circ$
<i>a</i> (pm)	973.7(6)	Reflexe	
<i>b</i> (pm)	1094.4(7)	gemessen	5012
<i>c</i> (pm)	2054.2(4)	davon verwendet	4786
α (°)	75.20(4)	mit $\sigma(I)/I <$	1.0
β (°)	82.09(3)	verfeinerte Parameter	256
γ (°)	82.54(5)	<i>R</i> -Wert (ungewichtet)	0.069
<i>V</i> (nm ³)	2.086		

TABELLE 2. KOORDINATEN UND ISOTROPE (U) BZW. ANISOTROPE (U_{ij}) ^a TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U
Ge(1)	0.46332(2)	-0.16836(2)	0.33281(1)	
Ge(2)	0.42402(2)	-0.14820(2)	0.21467(1)	
Si(1)	0.56183(5)	0.11291(5)	0.30771(2)	
Si(2)	0.48686(5)	0.14463(5)	0.15951(2)	
O(1)	0.5443(1)	-0.0358(1)	0.3391(1)	
O(2)	0.4158(1)	0.0139(1)	0.1699(1)	
O(3)	0.5292(1)	0.1580(1)	0.2301(1)	
C(10)	0.5963(2)	-0.3133(2)	0.3629(1)	0.0417(5)
C(11)	0.5540(2)	-0.4249(2)	0.4039(1)	0.0643(6)
C(12)	0.6538(3)	-0.5309(3)	0.4244(1)	0.0878(8)
C(13)	0.7941(3)	-0.5197(3)	0.4006(1)	0.0845(8)
C(14)	0.8353(3)	-0.4093(3)	0.3607(1)	0.0724(7)
C(15)	0.7381(2)	-0.3029(2)	0.3398(1)	0.0577(6)
C(20)	0.2952(2)	-0.1753(2)	0.3968(1)	0.0428(5)
C(21)	0.1923(2)	-0.2531(2)	0.3935(1)	0.0585(6)
C(22)	0.0726(3)	-0.2591(2)	0.4427(1)	0.0717(7)
C(23)	0.0586(2)	-0.1892(2)	0.4900(1)	0.0656(6)
C(24)	0.1604(2)	-0.1141(2)	0.4937(1)	0.0691(6)
C(25)	0.2794(2)	-0.1079(2)	0.4451(1)	0.0548(5)
C(30)	0.5650(2)	-0.2424(2)	0.1653(1)	0.0493(5)
C(31)	0.6211(2)	-0.1873(2)	0.1010(1)	0.0656(7)
C(32)	0.7154(3)	-0.2622(3)	0.0627(1)	0.0864(8)
C(33)	0.7486(3)	-0.3859(3)	0.0913(1)	0.0867(8)
C(34)	0.6996(3)	-0.4446(3)	0.1543(2)	0.0915(8)
C(35)	0.6057(3)	-0.3705(3)	0.1944(1)	0.0747(7)
C(40)	0.2423(2)	-0.1999(2)	0.2079(1)	0.0463(5)
C(41)	0.2304(2)	-0.3219(2)	0.2053(1)	0.0711(7)
C(42)	0.0951(3)	-0.3560(3)	0.1990(2)	0.0946(9)
C(43)	-0.0146(3)	-0.2650(3)	0.1947(1)	0.0901(8)
C(44)	-0.0081(3)	-0.1476(3)	0.1980(2)	0.0977(9)
C(45)	0.1275(3)	-0.1084(3)	0.2056(1)	0.0774(7)
C(50)	0.7463(2)	0.1390(2)	0.3118(1)	0.0424(5)
C(51)	0.8456(2)	0.0373(2)	0.3324(1)	0.0697(7)
C(52)	0.9867(3)	0.0615(3)	0.3318(1)	0.0785(7)
C(53)	1.0222(3)	0.1807(3)	0.3124(1)	0.0811(7)
C(54)	0.9265(3)	0.2833(3)	0.2938(2)	0.0983(9)
C(55)	0.7817(3)	0.2605(3)	0.2952(1)	0.0780(7)
C(60)	0.4393(2)	0.2124(1)	0.3569(1)	0.0455(5)
C(61)	0.3527(2)	0.3155(2)	0.3236(1)	0.0636(6)
C(62)	0.2622(3)	0.3928(3)	0.3621(1)	0.0820(8)
C(63)	0.2632(3)	0.3637(3)	0.4291(1)	0.0878(8)
C(64)	0.3451(3)	0.2653(3)	0.4642(1)	0.0852(8)
C(65)	0.4386(2)	0.1870(2)	0.4263(1)	0.0674(6)
C(70)	0.6451(2)	0.1477(2)	0.0969(1)	0.0490(5)
C(71)	0.6318(3)	0.1469(2)	0.0311(1)	0.0727(7)
C(72)	0.7504(3)	0.1421(3)	-0.0172(1)	0.0868(8)
C(73)	0.8800(3)	0.1444(3)	0.0019(2)	0.0943(9)
C(74)	0.8979(3)	0.1474(3)	0.0658(2)	0.0986(9)
C(75)	0.7792(3)	0.1500(3)	0.1154(1)	0.0744(7)
C(80)	0.3591(2)	0.2788(2)	0.1256(1)	0.0482(5)
C(81)	0.2146(3)	0.2681(3)	0.1331(1)	0.0760(7)
C(82)	0.1205(3)	0.3745(3)	0.1050(1)	0.0904(8)
C(83)	0.1706(3)	0.4864(3)	0.0723(1)	0.0846(8)
C(84)	0.3099(3)	0.5028(3)	0.0648(1)	0.0896(8)
C(85)	0.4051(3)	0.3964(3)	0.0925(1)	0.0733(7)

(fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.0374(1)	0.0395(1)	0.0398(1)	-0.0069(1)	-0.0035(1)	-0.0056(1)
Ge(2)	0.0402(1)	0.0441(1)	0.0427(2)	-0.0127(1)	-0.0057(1)	-0.0059(1)
Si(1)	0.0330(3)	0.0326(4)	0.0405(3)	-0.0093(2)	-0.0065(2)	-0.0041(2)
Si(2)	0.0356(3)	0.0332(4)	0.0352(3)	-0.0046(2)	-0.0037(2)	-0.0038(2)
O(1)	0.0483(8)	0.0396(9)	0.0545(8)	-0.0107(6)	-0.0132(6)	-0.0077(6)
O(2)	0.0455(8)	0.0538(9)	0.0474(8)	-0.0059(7)	-0.0132(6)	-0.0052(7)
O(3)	0.0563(8)	0.0550(10)	0.0529(8)	-0.0101(7)	-0.0066(7)	-0.0088(7)

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

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen eines siebengliedrigen Germanium-Silicium-Sauerstoff-Ringes mit einer Germanium-Germanium-Bindung (Fig. 1); deren Länge ist mit 245.8 pm (Fig. 2) etwa vergleichbar mit entsprechenden Abständen in phenylsubstituierten cyclischen und kettenförmigen Polygermanium-Verbindungen, die bei den bisher bekannten Strukturen zwischen 243.6 und 247.3 pm liegen [8].

Ein Vergleich der übrigen Abstände im Ring (Ge-O 177.5–177.9, Si-O 160.7–162.2 pm, Fig. 2) mit den in der Literatur zu findenden Strukturdaten organometallischer Verbindungen (Ge-O 170.5–179.0 [9,8], Si-O 155.8–167.0 pm [8]) zeigt, dass auch diese im üblichen Bereich liegen.

Die Bindungswinkel an den Germanium- und den Siliciumatomen weichen kaum vom Tetraederwinkel ab (Fig. 2). Das an zwei Siliciumatome gebundene Sauerstoffatom O(3) weist mit 157.9° einen merklich grösseren Winkel auf als die beiden anderen (O(1) 145.3° , O(2) 143.2°), die jeweils ein Germaniumatom zum Nachbarn haben, was auch bei den in Tab. 3 zum Vergleich herangezogenen Achtringssystemen beobachtet wird. Dagegen sind die entsprechenden Winkel in sechsgliedrigen Cyclosiloxanen kleiner.

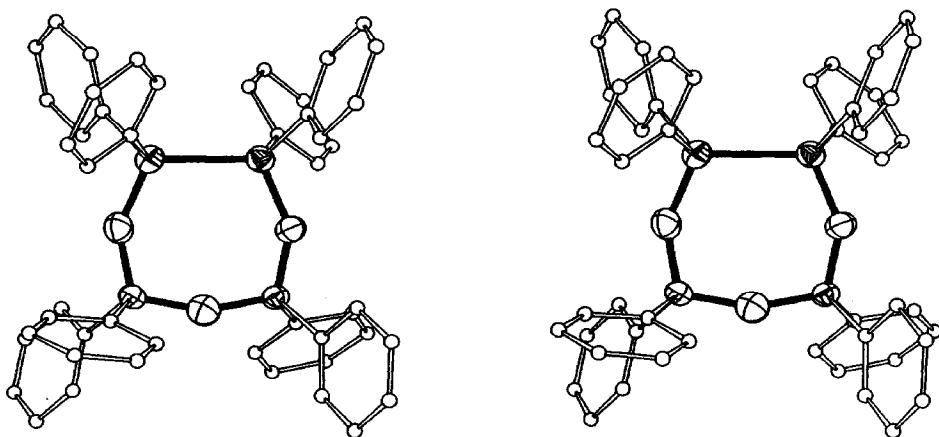


Fig. 1. Molekülstruktur (Stereobild, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Ge, Si und O).

Konformation

Der Germanium-Silicium-Sauerstoff-Ring ist nur wenig gewellt (Fig. 3). So beträgt die Winkelsumme 889° , während sie für einen vollkommen planaren Siebenring 900° sein müsste. Legt man eine Ebene derart durch den Ring, dass die Abstände zu allen Atomen möglichst klein werden, so berechnet man für diese Abstände folgende Werte: Ge(1) – 12.3, O(1) 10.6, Si(1) – 3.5, O(3) – 1.0, Si(2) 7.7,

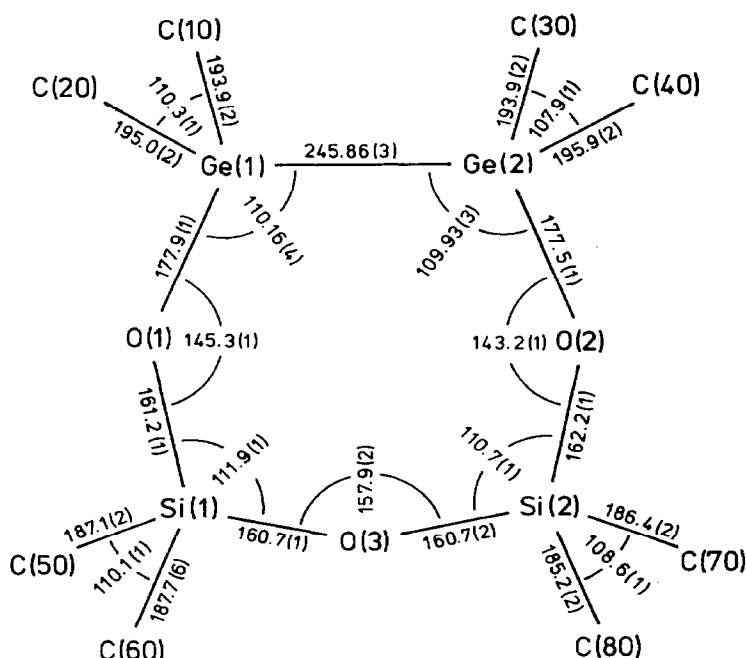


Fig. 2. Bindungsabstände und -winkel zwischen den Ringatomen unter Einbeziehung der α -ständigen Kohlenstoffatome. Die Abstände und Winkel in den Phenylgruppen sind nicht mit aufgenommen; hier wurden folgende Mittelwerte gefunden: C–C 140(4) pm, C–C–C 120(2) $^\circ$.

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$) IN PHENYLSUBSTITUIERTEN CYCLISCHEN GERMANIUM- UND SILICIUMOXIDEN

	Ge–O	Si–O	O–Si–O	Si–O–Si	Ge–O–Si	Lit.
<i>Siebenring:</i>						
Ph ₈ Ge ₂ Si ₂ O ₃	177.5–177.9	160.7–162.2	110.7–111.9	157.9	143.2–145.3	
<i>Achtringe:</i>						
Me ₄ Ph ₄ Ge ₂ Si ₂ O ₄ ^a	175.8–178.5	159.0–161.5	113.0	–	135.8–138.0	1
Ph ₈ Si ₄ O ₄	–	160.4–162.1	108.4–110.8	152.3–167.9	–	10
<i>Sechsringe:</i>						
Ph ₆ Si ₃ O ₃	–	162.5–166.6	106.3–109.0	130.2–132.8	–	11
Ph ₆ Ge ₃ O ₃	175.8–177.6	–	–	–	–	12

^a Die Verbindung Ph₈Ge₂Si₂O₄ konnte zum Vergleich nicht herangezogen werden, da im Kristall die Germanium- und Siliciumatome fehlgeordnet sind; daher wurden keine eindeutigen Werte für Abstände und Winkel gefunden [1].

O(2) – 16.9, Ge(2) 15.4 pm. Andererseits liegen vier Ringatome, O(1), Si(1), O(3) und Si(2), in einer Ebene, von der die restlichen nur wenig Abweichung zeigen: O(2) 40.5, Ge(2) 21.7 und Ge(1) 40.7 pm.

Eine allgemeine Konformationsanalyse bei Siebenringen anhand der Torsionswinkel [13] ergibt, dass bei Berücksichtigung symmetrischer nichtebener Konformationen vier Formen auftreten können (Tab. 4). Die Torsionswinkel mit ihren Vorzeichen sind für Octaphenyl-digerma-disilatrioxan in Fig. 4 angegeben; danach sollte für den Ring die Konformation C (Sesselform) gelten, wobei allerdings die geforderte Symmetrie C_s nur für die Vorzeichen der Torsionswinkel, nicht aber für die Art der Atome zuträfe. Es ist also zu berücksichtigen, dass der Torsionswinkel

TABELLE 4
KONFORMATIONEN BEI SIEBENRINGEN

Konformation	Kurzbezeichnung	Vorzeichen der Torsionswinkel	Symmetrie
Sessel (chair)	C	+ - + 0 - + -	C_s
verdrillter Sessel (twist-chair)	TC	+ - + - + - +	C_2
Wanne (boat)	B	+ + - 0 + - -	C_s
verdrillte Wanne (twist-boat)	TB	+ - - + - - +	C_2

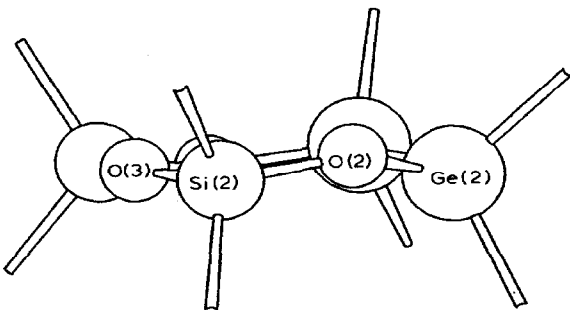


Fig. 3. Seitenansicht des Germanium-Silicium-Sauerstoff-Ringes. Die Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

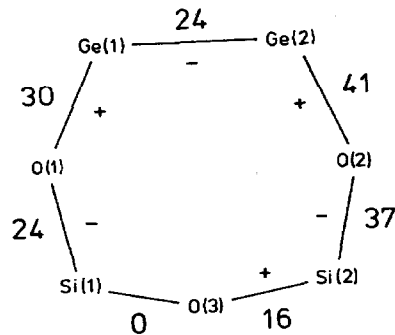


Fig. 4. Ringtorsionswinkel mit Vorzeichen.

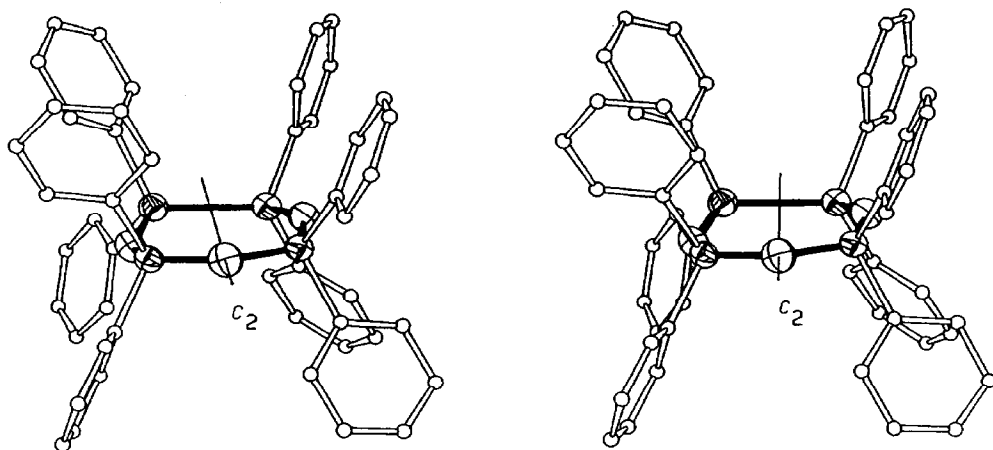


Fig. 5. Lage der zweizähligen Achse C_2 im Molekül (Stereobild).

O(1)–Si(1)–O(3)–Si(2) von der Molekülsymmetrie her nicht unbedingt (wie beobachtet) null sein muss; er könnte auch andere Werte annehmen (alle Torsionswinkel sind relativ klein). Setzt man ein positives Vorzeichen ein, so ergibt sich die Folge (+ – + – + –) bzw., wegen des besseren Vergleichs mit Tab. 4 entsprechend verschoben, (+ – + – + – +); diese ist für die TC-Konformation (verdrillter Sessel) mit der Symmetrie C_2 kennzeichnend. Eine dann zu fordernde zweizählige Achse müsste entsprechend den Vorzeichen der Torsionswinkel durch die Mitte der Germanium–Germaniumbindung und durch das Atom O(3) gehen.

Eine Überprüfung anhand der gefundenen Atomlagen ergab tatsächlich das Vorhandensein einer solchen zweizähligen Molekülachse (Fig. 5), ohne dass dies von der Kristallsymmetrie gefordert wäre. Die Ausführung der Symmetrioperation C_2 führt bei den Ringatomen zu Lagen, die nur sehr wenig (maximal 7.3 pm) von den bei der Strukturbestimmung gefundenen abweichen. Auch die Organylreste gehorchen weitgehend dieser Symmetrie C_2 , so dass eine Zuordnung des Moleküls zur Konformation TC, also der verdrillten Sesselform, gerechtfertigt ist.

Experimentelles

Darstellung

5 g (0.022 mol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ wurden in 150 ml Aceton zusammen mit 3.3 ml Triethylamin gelöst. Eine Lösung von 6 g (0.011 mol) $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ in 75 ml Aceton wurde zugetropft; anschliessend wurde noch eine Stunde gerührt, dann vom ausgeschiedenen Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Zur vollständigen Abscheidung wurde das Filtrat einige Zeit gekühlt. Die Acetonlösung wurde eingengt und das entstandene hellgelbe Öl in wenig Toluol aufgenommen. Das dabei abgeschiedene Rohprodukt wurde durch fraktionierte Kristallisation gereinigt.

Ausbeute 48% der Theorie, farblose Kristalle, Fp. 180°C. Analysen: $\text{Ph}_8\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ gef. ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ ber.): C, 65.98 (66.56); H, 4.71 (4.65); Ge, 16.23 (16.76); Si, 6.18 (6.48); O, 5.89% (5.54%). Der Sauerstoffwert wurde direkt bestimmt.

Strukturbestimmung

Zur Messung der Röntgenreflexe wurde das automatische Vierkreis-Diffraktome-

ter CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K α -Strahlung und Graphitmonochromator verwendet. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung der Programmsysteme MULTAN [6] und XRAY [7] sowie der Programme ORTEP [14] und KPLOT [15] ausgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Puff, M.P. Böckmann, T.R. Kök und W. Schuh, J. Organomet. Chem., 268 (1984) 197.
- 2 (a) O.H. Johnson und M. Harris, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 5565; (b) F. Glockling und K.A. Hooton, J. Chem. Soc., (1962) 3509.
- 3 W. Schwab, Dissertation, Bonn 1981.
- 4 F. Glockling und R.E. Houston, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1357.
- 5 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 6 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York 1980.
- 7 J.M. Stewart (Ed.), XRAY (Version 1976), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, U.S.A.
- 8 Cambridge Crystallographic Data Base, Main File January 1984, Update File May 1984.
- 9 H. Puff, S. Franken und W. Schuh, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 23.
- 10 D. Braga und G. Zanotti, Acta Crystallogr. B, 36 (1980) 950.
- 11 N.G. Bokii, G.N. Zakharova und Yu.T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim., 13 (1972) 291.
- 12 L. Ross und M. Dräger, Chem. Ber., 115 (1982) 615.
- 13 J.B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 4854; 89 (1967) 7036.
- 14 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 15 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.