

EIN FÜNFGLIEDRIGER GERMANIUM–SAUERSTOFF-RING MIT GERMANIUM–GERMANIUM-BINDUNG: 1,1,2,2-TETRAPHENYL-4,4-DI-*t*-BUTYL-1,2,4-TRIGERMA-3,5-DIOXA-CYCLOPENTAN

HEINRICH PUFF*, HERIBERT HEISIG, WILLI SCHUH und WERNER SCHWAB

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

(Eingegangen den 14. Oktober 1985)

Summary

The reaction of $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ with $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ leads to the novel organo-germanium oxygen compound $\text{Ph}_4\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$. The germanium and oxygen atoms form an almost planar five-membered ring with a germanium–germanium bond.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ mit $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ führte zu der neuen Organo-germanium–Sauerstoff-Verbindung $\text{Ph}_4\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$. Die Germanium- und die Sauerstoffatome bilden einen nahezu planaren fünfgliedrigen Ring mit einer Germanium–Germanium-Bindung.

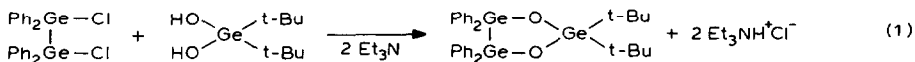
Einleitung

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir, dass bei der Umsetzung von $\text{ClPh}_2\text{Ge-GePh}_2\text{Cl}$ mit $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ nicht wie erwartet ein Fünfring, sondern ein siebengliedriger Germanium–Silicium–Sauerstoff-Ring gebildet wird, offenbar infolge einer vorgeschalteten Kondensation des Silandiols zur Gruppierung $\text{Ph}_2\text{Si-O-SiPh}_2$. Um die letztgenannte Reaktion zu vermeiden, haben wir Tetraphenyldigermanium-dichlorid mit $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ umgesetzt, da diese Verbindung nur wenig Neigung zur Kondensation zeigt; z. B. mussten wir zur Darstellung des Di-*t*-butylgermaniumoxides $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ die Wasserabspaltung mit drastischen Mitteln erzwingen [2]. Mit der erhaltenen Verbindung 1,1,2,2-Tetraphenyl-4,4-di-*t*-butyl-1,2,4-trigerm-3,5-dioxa-cyclopentan, über deren Struktur wir im folgenden berichten, wurde erstmals ein fünfgliedriger Germanium–Sauerstoff-Ring darge-

stellt; bei Substitution mit anderen Organylresten ist ein derartiger Ringschluss nicht gelungen [3].

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen ist in früheren Arbeiten beschrieben [1,2]. Die Umsetzung wurde in Toluol mit Triethylamin als Hilfsbase bei Raum-



temperatur durchgeführt. Die so erhaltene Verbindung ist farblos und schmilzt bei 142°C; sie ist gegen Luft und Feuchtigkeit beständig, löst sich gut in Chloroform und bildet beim Umkristallisieren aus Aceton lange Nadeln von rechtwinkligem Querschnitt. Die Nadelachse liegt, wie sich später ergab, parallel (100).

Strukturbestimmung

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Elementarzelle wurden aus 25 starken Reflexen bestimmt, die ebenso wie die Reflexintensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen wurden. Aus den Auslöschungsbedingungen (0*kl* nur mit *k* = 2*n*, *h*0*l* nur mit *l* = 2*n*, *hk*0 nur mit *h* = 2*n* vorhanden) ergab sich eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pbca*. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde aufgrund von raumchemischen Überlegungen [4] abgeschätzt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 angegeben.

Die Lagen der Germaniumatome wurden mit Hilfe direkter Methoden bestimmt: MULTAN [5], 248 starke Reflexe, *E* > 1.77, 2228 Phasenbeziehungen. Die Sauerstoff- und die Kohlenstoffatome wurden durch Fouriersynthesen lokalisiert, auf die Bestimmung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die anschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden für die Ringatome mit anisotropen, für die Kohlenstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengestellt.

TABELLE 1
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Kristall-		Molmasse (g mol ⁻¹)	672.42
abmessungen (mm)	0.7 × 0.25 × 0.1	Dichte _{ro} (g cm ⁻³)	1.397
Messtemperatur (K)	293	Absorption μ (cm ⁻¹)	29.9
Kristallsystem	orthorhombisch	Bereich	θ < 20°
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)	Reflexe	
Elementarzelle		gemessen	2979
<i>a</i> (pm)	1158.9(4)	davon verwendet	2115
<i>b</i> (pm)	1835.8(3)	mit σ (<i>I</i>)/ <i>I</i> <	1.0
<i>c</i> (pm)	3004.7(6)		
<i>V</i> (nm ³)	6.3925	verfeinerte Parameter	174
Formeleinheiten		<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.059
je Zelle	8		

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE (U) BZW. ANISOTROPE (U_{ij})^a TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON Ph₄-t-Bu₂Ge₃O₂

Atom	x	y	z	U
Ge(1)	-0.0238(1)	0.2836(1)	0.3248(1)	
Ge(2)	0.1070(1)	0.3273(1)	0.3821(1)	
Ge(3)	-0.0673(2)	0.2136(1)	0.4177(1)	
O(1)	-0.1118(9)	0.2309(6)	0.3613(3)	
O(2)	0.0572(9)	0.2693(6)	0.4259(3)	
C(11)	-0.1237(14)	0.3538(8)	0.2953(5)	0.049(4)
C(12)	-0.2143(17)	0.3861(11)	0.3175(6)	0.073(6)
C(13)	-0.2869(18)	0.4374(11)	0.2945(7)	0.081(6)
C(14)	-0.2669(18)	0.4543(10)	0.2506(7)	0.076(6)
C(15)	-0.1741(17)	0.4244(10)	0.2285(6)	0.074(6)
C(16)	-0.1033(16)	0.3730(9)	0.2505(6)	0.063(5)
C(21)	0.0399(14)	0.2169(9)	0.2805(5)	0.049(4)
C(22)	-0.0045(14)	0.1465(9)	0.2760(5)	0.053(5)
C(23)	0.0414(17)	0.0994(10)	0.2447(7)	0.072(6)
C(24)	0.1357(18)	0.1194(11)	0.2179(7)	0.081(6)
C(25)	0.1783(16)	0.1901(10)	0.2218(6)	0.067(5)
C(26)	0.1357(14)	0.2396(9)	0.2535(6)	0.053(4)
C(31)	0.2735(14)	0.3104(9)	0.3741(5)	0.055(5)
C(32)	0.3119(15)	0.2502(10)	0.3505(6)	0.058(5)
C(33)	0.4311(16)	0.2395(10)	0.3428(6)	0.067(5)
C(34)	0.5058(18)	0.2911(11)	0.3593(7)	0.080(6)
C(35)	0.4682(18)	0.3523(11)	0.3842(7)	0.076(6)
C(36)	0.3506(16)	0.3624(10)	0.3907(6)	0.064(5)
C(41)	0.0832(15)	0.4268(9)	0.4005(5)	0.053(5)
C(42)	0.1016(19)	0.4495(12)	0.4449(7)	0.085(6)
C(43)	0.0936(22)	0.5256(14)	0.4565(8)	0.105(8)
C(44)	0.0622(23)	0.5738(15)	0.4236(9)	0.117(9)
C(45)	0.0453(27)	0.5541(17)	0.3810(11)	0.141(10)
C(46)	0.0564(23)	0.4787(14)	0.3689(9)	0.112(8)
C(51)	-0.0201(19)	0.1096(11)	0.4215(7)	0.084(6)
C(52)	0.0907(21)	0.1002(13)	0.3913(8)	0.100(7)
C(53)	-0.1122(26)	0.0606(16)	0.4029(10)	0.134(10)
C(54)	0.0160(28)	0.0908(17)	0.4704(10)	0.147(11)
C(61)	-0.1896(18)	0.2536(11)	0.4581(7)	0.080(6)
C(62)	-0.2990(24)	0.2033(15)	0.4542(9)	0.126(9)
C(63)	-0.2130(19)	0.3321(12)	0.4454(7)	0.088(7)
C(64)	-0.1402(24)	0.2507(16)	0.5064(10)	0.128(9)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.037(1)	0.057(1)	0.041(1)	0.004(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
Ge(2)	0.038(1)	0.056(1)	0.046(1)	0.003(1)	-0.003(1)	-0.002(1)
Ge(3)	0.049(1)	0.069(1)	0.046(1)	0.012(1)	-0.002(1)	-0.010(1)
O(1)	0.046(7)	0.089(9)	0.038(6)	0.021(6)	-0.013(5)	-0.017(6)
O(2)	0.050(7)	0.075(8)	0.040(6)	0.011(6)	-0.005(6)	-0.002(6)

^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 Strukturbestimmung ergab, dass ein Fünfring mit einer Germanium–Germanium-Bindung vorliegt (Fig. 1), der nahezu völlig eben ist (Fig. 2). Die

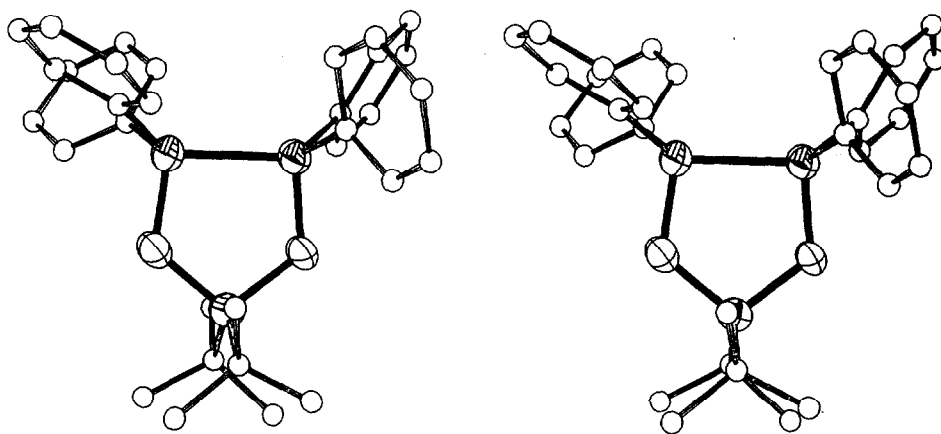


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Ph}_4\text{-t-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$, Stereobild, Blickrichtung senkrecht zur Ringebene. 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Ge und O.

Abstände der Ringatome von einer Ebene, die durch einen ideal planaren Fünfring gelegt werden könnte *, sind sehr klein: Ge(1) -8.3 , Ge(2) $+6.9$, Ge(3) -2.2 , O(1) $+8.3$, O(2) -4.7 pm.

Auch die Winkelsumme von 538.7° (Fig. 3a) und die nur wenig von null abweichenden Torsionswinkel (Fig. 3b) bestätigen den fast-planaren Aufbau.

Die durch jeweils ein Germanium- und die beiden benachbarten Kohlenstoffatome der Substituenten gebildeten Ebenen stehen annähernd senkrecht auf der Ringebene, die Winkel betragen 90.2 bei Ge(1), 92.2 bei Ge(2) und 93.5° bei Ge(3).

Die Bindungen zwischen den Germanium- und den benachbarten Kohlenstoffatomen sind bei den *t*-Butylgruppen etwas länger als bei den Phenylgruppen, ein Effekt, der häufiger beobachtet wird.

Die Atomabstände im Fünfring (Fig. 3a) sind vergleichbar mit den auch in anderen Organylgermanium-Sauerstoff-Verbindungen gefundenen Werten (Tab. 3). Bei den Bindungswinkeln fallen einige Besonderheiten auf. An den Germaniumatomen wären eigentlich überall Tetraederwinkel zu erwarten, die jedoch nur bei $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Ge(1)-C}_{\text{Ph}}$ und $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Ge(2)-C}_{\text{Ph}}$ gefunden werden. Die beobachteten Abweichungen sind weitgehend sterisch bedingt und zum Teil auf die Abstossung der Organylreste zurückzuführen. So ist der Winkel $\text{C}_{\text{t-Bu}}\text{-Ge(3)-C}_{\text{t-Bu}}$ erheblich grösser als 109° , was sicher durch die geminale Repulsion [7] der *t*-Butylgruppen verursacht ist [2]. Ferner drängen die Phenylgruppen, die ja an den beiden dicht benachbarten Germaniumatomen sitzen, einander nach aussen ab: daher sind die "inneren" Winkel Ge-Ge-C mit 115.3 bis 118.3° deutlich grösser als die "äusseren" Winkel O-Ge-C (107.2 bis 108.2°).

Bei den Winkeln im Ring sind die starken Unterschiede und die Abweichungen vom Tetraederwinkel durch den Ringschluss und die dadurch verursachte gegenseitige Abhängigkeit der Ringwinkel bedingt. Um diese zu verfolgen, haben wir in Tab.

* Diese "Idealebene" wurde so berechnet, dass die Abstände zu den Ringatomen möglichst klein waren; sie ist für das Molekül in der asymmetrischen Einheit bestimmt durch die Gleichung $-1.0203x + 2.0675y + 1.1721z = 1$, bezogen auf die kristallographischen Achsen.

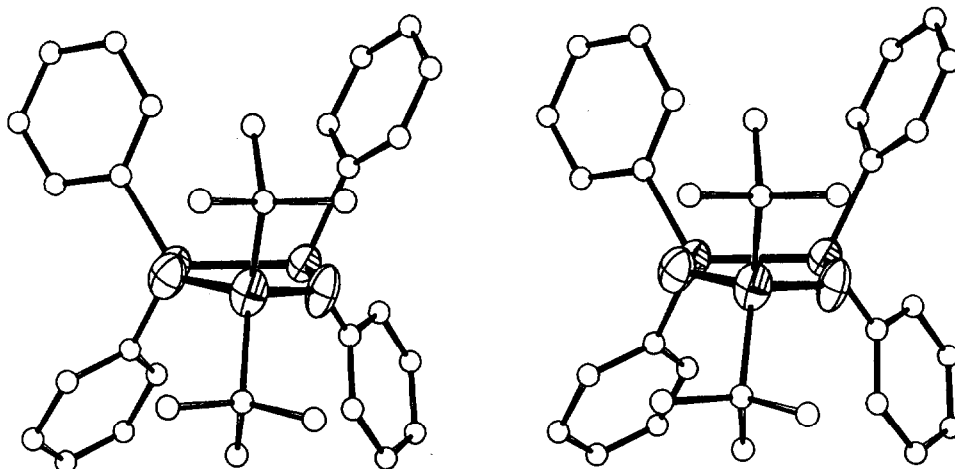


Fig. 2. Molekülstruktur von $\text{Ph}_4\text{-t-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$, Stereobild, Blickrichtung nahezu parallel zur Ringebene. 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Ge und O.

4 für einen ideal ebenen Fünfring (mit den hier gefundenen Atomabständen) die Winkel an den Sauerstoffatomen zwischen den plausiblen Grenzwerten 110° und 130° variiert und jeweils die übrigen Winkel berechnet: Wenn man für Ge–O–Ge den häufig beobachteten Wert 130° ansetzt, dann müsste der Winkel am isolierten Ge(3) mit 94° offenbar zu stark vom Tetraederwinkel abweichen; nimmt man am Sauerstoff den (sicher zu kleinen) Wert 110° an, so wird der Winkel an Ge(3) mit 119° zu gross. Die tatsächlich gefundene Kombination (Ge–O–Ge etwa 120° ,

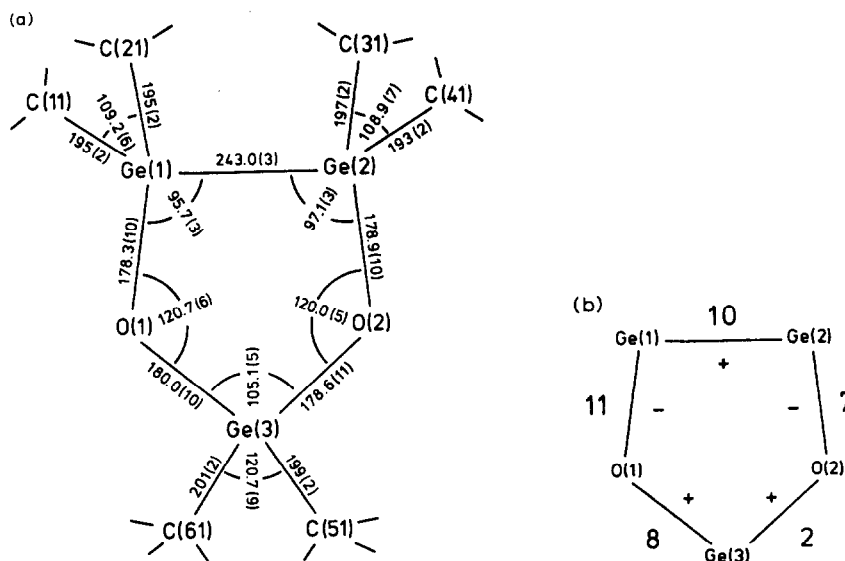
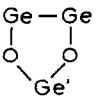
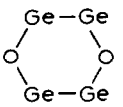
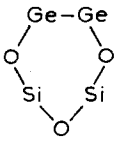
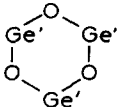
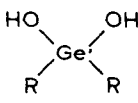


Fig. 3. (a) Atomabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $\text{Ph}_4\text{-t-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$ mit Standardabweichungen. (b) Beträge und Vorzeichen der Ringtorsionswinkel ($^\circ$).

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) BEI EINIGEN GERMANIUM-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN (Die obere Molekülhälfte von I ist vergleichbar mit den entsprechenden Gruppierungen von II und III, die untere von I mit denen von IV und V)

	I	II	III	IV	V
					
		[3, 6]	[1]	[2]	[2]
Ge-Ge	242.8	244.8 ^a 244.0 ^b	245.9	—	—
Ge-O	178.2/178.8	178.1/178.6 ^a 180.2/181.0 ^b	177.5/177.9	—	—
Ge'-O	178.6/179.9	—	—	178.1	177.9/178.1
Ge-Ge-O	95.8/97.0	106.7 ^a 107.2/107.4 ^b	109.9/110.2	—	—
O-Ge'-O	105.0	—	—	107.0	103.5
Ge-O-E	120.1/120.7	126.9 ^a 125.3 ^b	143.2/145.3	133.0	—
E =	Ge	Ge	Si	Ge	

^a Daten aus [3]. ^b Daten aus [6].

O-Ge-O 105°) stellt offenbar einen vom Molekül noch tolerierbaren Kompromiss dar. Die Ringwinkel an der Ge-Ge-Bindung beeinflussen die anderen Winkel anscheinend recht wenig; aus Tab. 4 wird deutlich, dass sie sich ihrerseits nur in geringem Ausmass ändern. Sie sind auch, wie ein Vergleich mit anderen Verbindungen zeigt (Tab. 3), stärker deformierbar, die gefundenen Werte variieren zwischen 95.7 und 110.2°.

Die Existenz des Germanium-Sauerstoff-Fünfringes beweist, dass man entgegen den aus der Annahme weitgehend starrer Winkel abgeleiteten Berechnungen der Möglichkeiten einer Ringschluss-Reaktion annehmen muss, dass die Bindungswinkel keineswegs starr sind und dass man durch die so gegebene Variationsbreite zu ungewöhnlichen Ringsystemen kommen kann.

TABELLE 4

BERECHNETE RINGWINKEL (°)

Ge(1)-O(1)-Ge(3) = Ge(2)-O(2)-Ge(3)	110	115	120	125	130
O(1)-Ge(1)-Ge(2) = O(2)-Ge(2)-Ge(1)	100.5	98.8	96.9	95.0	93.0
O(1)-Ge(3)-O(2)	119.0	112.4	106.2	100.0	94.0

Experimentelles

Darstellung

Man löst $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [2] in abs. Toluol und gibt die nach Gl. 1 erforderliche Menge Et_3N zu. Zu dieser Lösung tropft man langsam $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$, gelöst in Toluol, zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur ein bis zwei Stunden gerührt. Das ausgefallene $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$ wird abgetrennt, die nach Einengen der Toluolphase sich abscheidenden festen Produkte werden aus Petrolether umkristallisiert. In geringer Menge entsteht bei diese Reaktion $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ [8], das durch fraktionierte Kristallisation entfernt werden kann.

Farblose Kristalle, Fp. 141–142°C. Analysen: $\text{Ph}_4\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Ge}_3\text{O}_2$ gef. ($\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Ge}_3\text{O}_2$ ber.): C, 56.99 (57.16); H, 5.76 (5.70); O, 4.89% (4.76%). Der Sauerstoffwert wurde direkt bestimmt. Molmasse gef. 642 (ber. 672.42).

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden bei Raumtemperatur auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf–Nonius) mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt; dabei wurden die Programmsysteme MULTAN [4] und XRAY [9] sowie die Programme ORTEP [10] und KPLLOT [11] verwendet.

Kernresonanzspektren

wurden mit dem Spektrometer WH 90 der Fa. Bruker in CDCl_3 aufgenommen.

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm)

	^{13}C				^1H
Phenyl	128.2	134.2	129.5	139.0	7.2
t-Bu, $\text{C}_{\text{quart.}}$		30.9			
t-Bu, CH_3		28.1			1.15

Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät 325 der Fa. Perkin–Elmer an KBr-Presslingen bzw. Nujol-Aufschlammungen im Bereich $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, die Ramanspektren mit dem Spektrometer LRT der Fa. Coderq (Ar-Laser, Erregerlinie 514.5 nm).

	Ge–O		Ge–C				
IR	780vs	540s		340ms	320ms	300ms	
Ra		550mw	525s				245m

Massenspektrum

Bemerkenswerterweise wurden neben dem Molekülion hauptsächlich Bruchstücke gefunden, bei denen der Fünfring erhalten geblieben war ($\text{Ph}_4\text{Ge}_3\text{O}_2\text{-}t\text{-Bu}^+$, $\text{Ph}_3\text{Ge}_3\text{O}_2\text{-}t\text{-Bu}^+$, $\text{Ph}_4\text{Ge}_3\text{O}_2^+$, $\text{Ph}_3\text{Ge}_3\text{O}_2^+$). Dies weist auf die besondere Stabilität des Fünfringes auch in der Gasphase hin.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Puff, T.R. Kök, P. Nauroth und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 141.
- 2 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 33; 244 (1983) C41.
- 3 M. Dräger und K. Häberle, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 183.
- 4 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 5 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.
- 6 W. Koch, Staatsexamensarbeit, Bonn 1985.
- 7 C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 531.
- 8 W. Schwab, Dissertation, Bonn 1981.
- 9 J.M. Stewart (Hrsg.), *XRAY* (Version 1976), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 10 C.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 11 R. Hundt, *KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.