

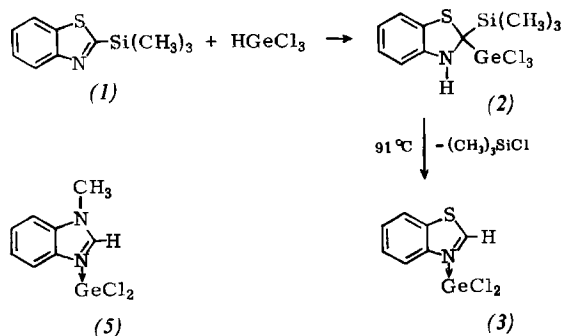
Stabilisierung von monomerem Dichlorgermynen

Von Peter Jutzi, Hans Joachim Hoffmann, David John Brauer und Carl Krüger^[*]

In der IV. Hauptgruppe nimmt aufgrund bekannter Kriterien die Stabilität der zweibindigen Verbindungen vom Kohlenstoff zum Blei hin zu. So ist im Gegensatz zu Dichlorcarben das Dichlorgermynen unter Normalbedingungen bereits stabil, jedoch mit Ausnahme eines Dioxan-Adduktes^[1] nur in polymerer Form mit unbekannter Struktur. Wir berichten über die Stabilisierung des monomeren Dichlorgermynens durch Komplexbildung mit aromatischen Stickstoffbasen.

Während sich Organotrichlorgermane mit 1,3-Benzothiazol-2-yltrimethylsilan (1) in einer zur Umsilylierung^[2] analogen Reaktion zu Di- und Tribenzothiazol-ylgermanen umsetzen^[3], beobachteten wir bei der Reaktion von Trichlorgerman mit (1) eine einheitliche und quantitative Addition an die C=N-Bindung zum 2,3-Dihydro-2-trimethylsilyl-2-trichlorgermyn-benzothiazol (2): ¹H-NMR (in CDCl₃, TMS int.): δ_{N-H} 14.43 ppm, variabel (1); δ_{aromat. H} 7.67–8.94 ppm, M (4); δ_{Si(CH₃)₃} 0.85 ppm (9). IR (in Nujol): ν_{N-H} = 3200, δ_{Si(CH₃)₃} = 1255, ν_{GeCl₃} = 320, 270 cm⁻¹. Mol.-Gew.: ber. 387.27, gef. (in C₆H₆) 350.

(2) zersetzt sich bei 91 °C exotherm^[3a] unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan; aus dem Rückstand erhielten wir das Dichlorgermynen-Benzothiazol-Addukt (3) in 75 % Ausbeute nach Umkristallisation aus Benzol als farblose Kristalle, Fp = 131 °C.



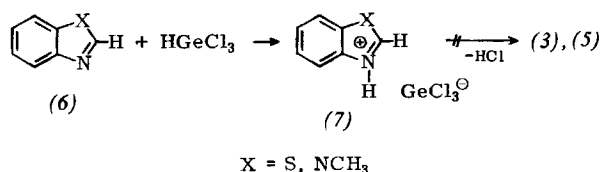
(3) erweist sich als überraschend hydrolyseunempfindlich sowie thermisch stabil und ist in wasserfreiem Äthanol, Äthylenbromid und Chloroform gut, in Benzol mäßig löslich. Molekulargewichtsbestimmungen in (CH₂Br)₂ bestätigen die monomere Struktur (3); auch im Massenspektrum tritt das monomere Molekül-Ion mit der erwarteten Isotopenverteilung als oberstes Signal auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, TMS int.) von (3) zeigt die für das Benzothiazolgerüst typischen Signale: ein Multiplett bei 7.67–8.68 ppm (4) sowie ein Singulett für C²-H bei 10.17 ppm (1). Das IR-Spektrum (in Nujol, 4000–250 cm⁻¹) ist nahezu deckungsgleich mit dem des freien Benzothiazols, die zusätzlichen Banden bei 330 und 295 cm⁻¹ werden Ge—Cl-Valenzschwingungen zugeordnet.

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Jutzi und Dipl.-Chem. H. J. Hoffmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland
Dr. C. Krüger und Dr. D. J. Brauer
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

Bei der Umsetzung von Trichlorgerman mit *N*-Methylbenzothiazol-2-yltrimethylsilan (4) haben wir das primär entstehende Additionsprodukt nicht isoliert^[4], da in diesem Fall die Trimethylchlorsilan-Abspaltung bereits bei Raumtemperatur abläuft. Es bildet sich direkt das Dichlorgermynen-*N*-Methylbenzothiazol-Addukt (5): Fp = 172 °C (Zers.); ¹H-NMR (in CDCl₃, TMS int.): δ_{aromat. H} 7.43 bis 8.10 ppm (4); δ_{C²-H} 9.05 ppm (1); δ_{NCH₃} 4.09 ppm (3); Mol.-Gew. 276 (massenspektrometrisch).

Die Synthese von GeCl₂-Addukten über die nichtsilylierten Heterocyklen (6) ist nicht möglich, da hier keine Addition an die C=N-Bindung, sondern Protonierung zu den thermisch beständigen Imoniumsalsen (7) erfolgt.



Die Struktur von (3) (Zelldaten: a = 15.276(6), b = 8.108(3), c = 8.260(3) Å; β = 109.52(3)°; Raumgruppe P2₁/c; Z = 4; d_{ber} = 1.92 g/cm³) wurde durch dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Aus 4227 auf einem computer-gesteuerten Diffraktometer gemessenen Reflexen (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å) wurden 2112 für Absorptionseffekte (μ = 40.5 cm⁻¹) korrigierte Strukturamplituden gemittelt, wovon wir 193 Messungen als unbeobachtet (I > 2σ(I)) klassifizierten. Die Molekülstruktur ergab sich nach dem Schweratomverfahren; die Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei H isotrop, sämtliche anderen Atome anisotrop in die Rechnung eingingen, erreichte den R-Wert 0.037.

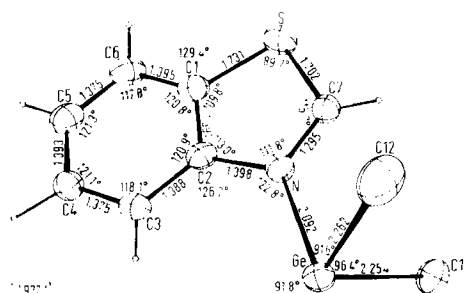


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von 3-Dichlorgermynen-1,3-benzothiazol (3). Standardabweichungen für die Bindungsabstände (Å): 0.001 Ge—Cl, 0.002 Ge—N, 0.003 S—C, 0.005 C—N, C—C; für die Winkel (°): 0.1 Cl—Ge—Cl, N—Ge—Cl, alle übrigen 0.2.

Die Bindungswinkel am dreifach koordinierten Germanium liegen um 90°, wobei der Abstand Ge—Cl sowie der Winkel Cl—Ge—Cl dem in Cl₂Ge^{II}·Dioxan^[5] und Cl₂Ge^{IV}[π-C₃H₅Fe(CO)₂]₂^[6] ähnlich ist; diese Werte unterscheiden sich jedoch deutlich von denen des Ge^{IV}Cl₄ (2.08(2) Å, 109.5°)^[7]. Die Ge—Cl-Abstände und Cl—Ge—Cl-Winkel in polychlorierten Ge-Verbindungen reflektieren daher nicht nur die Oxidationsstufe des Germaniums, sondern auch die Elektronegativität der koordinierten Atome. Dieser Befund ist sowohl mit der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie^[8] als auch der Hybridisationstheorie^[9] in Einklang.

Der gemessene Ge^{II}—N-Abstand ist um 0.13 Å größer als die Summe der kovalenten Radien^[10], jedoch um 0.10 Å kleiner als der Ge^{IV}—N-Abstand in Cl₄Ge·N(CH₃)₃^[11]. Das Ge-Atom in (3) befindet sich 0.168 Å über der Ebene des planaren (±0.016 Å) Benzothiazol-Gerüsts, welches andererseits den Winkel Cl—Ge—Cl halbiert. Der Bindungsabstand S—C7 ist um 0.061(4) Å kürzer als der entsprechende Abstand in 2-Methylaminobenzothiazol^[12].

Dies deutet auf eine π -Elektronendelokalisierung im Fünfring, wahrscheinlich unter Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels. Durch die Adduktbildung am Stickstoff wird das Benzothiazol-Gerüst nicht wesentlich verändert. Zwei kurze intermolekulare Abstände von Germanium zu Schwefel (3.618(1) Å) wie auch zu Chlor (3.499(1) Å) könnten schwache Bindungsbeziehungen andeuten^[13].

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 927]

[1] S. P. Kolesnikov, V. J. Shiryayev u. O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 584.

[2] P. Jutzi u. H. J. Hoffmann, J. Organometal. Chem. 40, C 61 (1972).

[3] P. Jutzi u. H. J. Hoffmann, unveröffentlicht.

[3a] Thermal Analyser Modell 990 DuPont.

[4] W. Sakriß, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1973.

[5] V. I. Kulishov, N. G. Bokii, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov u. B. M. Mutter, Zh. Strukt. Khim. 11, 71 (1970).

[6] M. A. Bush u. P. Woodward, J. Chem. Soc. A 1967, 1833.

[7] L. Pauling u. L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2684 (1935).

[8] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1973).

[9] H. A. Bent, Chem. Rev. 61, 275 (1961).

[10] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.

[11] M. S. Bilton u. M. Webster, J. C. S. Dalton 1972, 722.

[12] M. Fehlmann, Acta Crystallogr. B 26, 1736 (1970).

[13] N. W. Alcock, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 15, 1 (1972).

Tetrakis(η -cyclopentadienyl)tetrarnickeltrihydrid—ein ungewöhnlicher Vierkerncluster^[**]

Von Jörn Müller, Horst Dorner, Gottfried Huttner und Hans Lorenz^[*]

Bei der Reduktion von dimerem Cyclopentadienyl-nitrosyl-kobalt mit LiAlH₄/AlCl₃ entsteht diamagnetisches, tetrameres Cyclopentadienylkobaltrihydrid^[1], [C₅H₅CoH]₄ (1), ein Vierkerncluster mit μ_3 -Hydridbrücken. Um zu prüfen, ob sich dieser Reaktionstyp als allgemeineres Syntheseprinzip zur Darstellung von Cyclopentadienylmetall-Clustern eignet, setzten wir dimeres Cyclopentadienyl-nitrosyl-eisen^[2], [C₅H₅FeNO]₂ (2), sowie Cyclopentadienyl-nitrosyl-nickel^[3], C₅H₅NiNO (3), in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C mit dem genannten Reduktionsmittel um. Der Komplex (2) ergibt hierbei ausschließlich Ferrocen. Aus dem Produktgemisch der Umsetzung von (3) wurde chromatographisch neben Nickelocen eine Verbindung der Zusammensetzung C₂₀H₂₃Ni₄ (4) isoliert.

Die schwarzvioletten Kristalle von (4) lösen sich gut in Benzol und THF, weniger gut in Pentan und schmelzen unter N₂ nicht bis 320°C. Die Lösungen sind luftempfindlich.

[*] Doz. Dr. J. Müller, Dipl.-Chem. H. Dorner, Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. Lorenz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Reaktionen von Nitrosylkomplexen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 2. Mitteilung: [1].

Im Massenspektrum von (4) erscheint das Molekül-Ion bei m/e 495 (bezogen auf ⁵⁸Ni) und zeigt die für vier Ni-Atome charakteristische Isotopenverteilung. Neben durch Abspaltung von bis zu drei H-Atomen entstandenen Spezies treten bei 50 eV als charakteristische Fragmente die Ionen C₁₅H₁₅Ni₄⁺, C₁₀H₁₀Ni₂⁺, C₁₀H₁₀Ni⁺, C₅H₅Ni⁺ und Ni⁺ auf. Eine längere Verweilzeit der Probe in der Ionenquelle hat allmähliche Zersetzung unter H₂-Eliminierung sowie partiellem Zerfall der Ni₄-Einheit zur Folge; aus 12 eV-Spektren geht hervor, daß als Thermolyseprodukte neben Nickelocen auch die Komplexe C₂₀H₂₂Ni₄, C₂₀H₂₁Ni₄ und C₂₀H₂₀Ni₄ entstehen.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von (4) beweist das Vorliegen von π -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden; es erscheinen folgende Banden (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Absorptionen von Nickelocen): 3098 (3095), 1420 (1425), 1332 (1332), \approx 1270 (1261), 1108 (1111), 1050 (1046), 999 (1000), 800 (798), 770 (768), 342 (357) cm⁻¹. Die paramagnetische Verbindung zeigt überdies ein ¹H-NMR-Spektrum mit einem sehr breiten Signal bei τ =157 (in THF), das sich ebenfalls Cyclopentadienyl-Protonen zuordnen läßt. Danach ist (4) als Tetrakis(η -cyclopentadienyl)tetrarnickeltrihydrid, [C₅H₅Ni]₄H₃, aufzufassen. Im Unterschied zu (1) tritt allerdings im IR-Spektrum keine erkennbare ν_{NiH} -Absorption auf, was jedoch nicht als Beweis gegen das Vorliegen von Metall-Hydrid-Gruppierungen gilt^[4].

Der Strukturbeweis für (4) gelang durch Röntgenbeugungsanalyse^[5]. Kristalldaten: Raumgruppe C2/c; a = 2832 ± 2, b = 923 ± 1, c = 1503 ± 1 pm; β = 102.77 ± 0.08°; V = 3831 ± 10 · 10⁶ pm³; d_{ber.} = 1.726 ± 0.005, d_{gem.} = 1.78 ± 0.05 gcm⁻³; Z = 8; R₁ = 0.064 für 1227 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren.

Das Molekül besteht aus einem leicht verzerrten Ni-Tetraeder, an dessen Ecken sich je ein π -gebundener Cyclopentadienylring befindet (Abstandsmittelwerte: Ni—Ni 246, Ni—Ringzentrum 177.7, Ni—C 210 und C—C_{Ring} 138 pm). Die hydridischen Wasserstoffatome waren im Elektronendichtediagramm einer Differenz-Fourier-Synthese nicht direkt lokalisierbar, jedoch konnte aus den Abweichungen des Moleküls von streng tetraedrischer Symmetrie auf ihre Lage geschlossen werden. Die Ringe (C21 ... C25), (C31 ... C35) und (C41 ... C45) bilden mit der Basisfläche Ni₂—Ni₃—Ni₄ Winkel, die deutlich kleiner sind als die entsprechenden Winkel aller Ringe mit den drei übrigen Tetraederflächen, nämlich im Mittel 63.4° gegenüber 73.0°. Die sterischen Verhältnisse lassen sich unter der Annahme, daß die drei H-Atome als μ_3 -Brücken über drei Tetraederflächen liegen, plausibel deuten. In Übereinstimmung damit ist die Vergrößerung der Ni—Ni-Abstände um ca. 10 pm gegenüber Ni—Ni-Einfachbindungen^[6].

In Einklang mit der vom idealen Tetraeder abweichenden Struktur von (4) ist auch das in Benzol gemessene Dipolmoment von 2.0 ± 0.1 D.

Im Gegensatz zu (1) überschreitet (4) die Edelgasregel. Tetraedrisches [C₅H₅Ni]₄ wäre isoelektronisch mit (1) und also diamagnetisch. Die drei hydridischen Wasserstoffatome in [C₅H₅Ni]₄H₃ liefern drei zusätzliche Elektronen. Bemerkenswerterweise kommt es jedoch im Komplex zu keiner Spinpaarung, vielmehr beweisen magnetische Messungen sowohl nach der Gouy-Methode (77°K: χ_g = 44.35 · 10⁻⁶ cm³ g⁻¹, μ_{eff} = 3.72 ± 0.08 μ_B ; 295°K: χ_g = 13.84 · 10⁻⁶ cm³ g⁻¹, μ_{eff} = 4.10 ± 0.08 μ_B ; χ_g feldunabhängig) als auch nach der ¹H-NMR-Verschiebungsmethode (μ_{eff} = 4.10 ± 0.1 μ_B) drei ungepaarte Elektronen. Eine Erklärung für den beobachteten Paramagnetismus und