

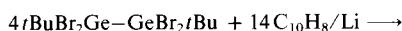
Ein polyedrisches Oligogerman: 4,8-Dibrom-octa-*tert*-butyltetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octagerman**

Von Manfred Weidenbruch*, Fred-Thomas Grimm,
Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Trotz des großen Interesses an anorganischen Ring- und Käfigverbindungen^[1] sind von den schwereren Elementen der vierten Hauptgruppe erst für Silicium in den letzten Jahren einige bi- und polycyclische Verbindungen bekannt geworden. Nach Bicyclo[1.1.0]tetrasilan^[2] und Bicyclo[2.2.0]hexasilan-Derivaten^[3] konnten kürzlich auch die ersten polycyclischen Oligosilane^[4] isoliert und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Ebenfalls hergestellt wurde ein Octasilacuban^[5], dessen Struktursicherung allerdings noch aussteht.

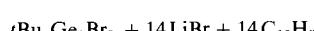
Dagegen sind bi- oder polycyclische Oligogermane bisher nicht beschrieben worden. Lediglich in der älteren Literatur wird über die reduktive Halogeneliminierung aus Trichlorphenylgerman berichtet, bei der eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{PhGe})_6$ resultierte, die damals für ein Hexagermabenzol-Derivat gehalten wurde^[6]. Nach heutiger Kenntnis sollte ihr eher die Konstitution eines polyedrischen Germans zukommen^[7].

Uns gelang nun auf einfacherem Wege die Synthese eines polycyclischen Oligogermans. Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-di-*tert*-butyldigerman **1**^[8], das bei der Einwirkung von *tert*-Butyllithium auf Germaniumtetrabromid neben Dibrom-di-*tert*-butylgerman in ca. 20% Ausbeute erhalten wird, mit Naphthalin/Lithium im Überschuss [Gl. (a)] führt zu einem Gemisch aus unumgesetztem **1** und



1

(a)



2

zwei weiteren Germaniumkomponenten. Das mit einer Rohausbeute von ca. 50% dominierende Produkt **2**^[9] (HPLC-Analyse) weist nach den Massenspektren ein Gerüst aus acht Germaniumatomen auf. Die Röntgenstrukturanalyse^[10] (Abb. 1) bestätigt dies und zeigt, daß **2** das chirale 4,8-Dibrom-octa-*tert*-butyltetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octagerman ist. Beide Enantiomere von **2** treten paarweise in der Elementarzelle auf. Entsprechend der C_2 -Molekülsymmetrie werden im ¹H-NMR-Spektrum^[9] statt acht nur vier Signale für die *tert*-Butylprotonen beobachtet. **2** ist nicht nur thermisch außerordentlich beständig, sondern erweist sich auch als luft- und feuchtigkeitsstabil.

Das Fehlen von Cyclotetragermanen im Reaktionsgemisch macht deutlich, daß dieses vermutlich erste Produkt der Umsetzung (a) einer spontanen weiteren Kondensation unterliegt. Das hier gefundene Resultat deckt sich gut mit dem von ab-initio-Untersuchungen an Bicyclo[2.2.0]hexagerman^[11], wonach die anellierten Vierringe nahezu spannungsfrei vorliegen. Der Aufbau des Octagermacuban-Gerüsts dürfte ausgehend von **2** nicht leicht sein, da neben

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, Prof. Dr. S. Pohl,
Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

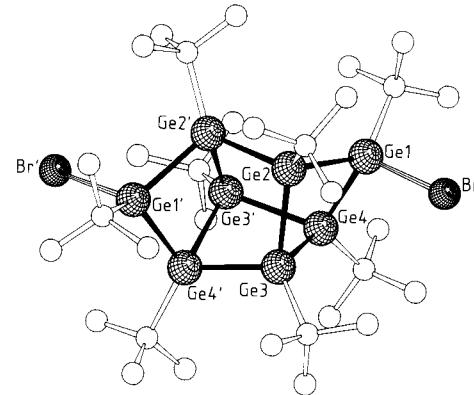


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen). Die mit einem Strich versehenen Zahlen bezeichnen symmetrieequivalente Atome. Ge1-Ge2 247.8(1), Ge1-Ge4 244.3(1), Ge2-Ge3 254.2(1), Ge2-Ge2' 246.1(1), Ge3-Ge4' 249.5(1), Ge-C 201.3 (Mittel); Ge2-Ge1-Ge4 86.1(1), Ge1-Ge2-Ge3 87.9(1), Ge2-Ge3-Ge4 83.9(1), Ge1-Ge4-Ge3 90.1(1), Ge2'-Ge2-Ge3 94.3(1), Ge2-Ge3-Ge4' 103.8(1), Ge3-Ge4-Ge3' 82.5(1), Ge1-Ge4-Ge3' 103.6(1). Interplanarwinkel [$^\circ$]: Ge2-Ge1-Ge4/Ge2-Ge3-Ge4 143.9, Ge4-Ge3-Ge4'/Ge4-Ge3'-Ge4' 141.8.

der reduktiven Eliminierung der beiden Bromatome auch die Spaltung und Neuknüpfung einer Ge-Ge-Bindung erforderlich wären.

Arbeitsvorschrift

Bei 0°C werden zu 0.68 g (1.18 mmol) **1** in 30 mL Benzol 4.1 mmol Naphthalin/Lithium in 60 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden gegen *n*-Pentan ausgetauscht, LiBr wird abfiltriert und Naphthalin im Vakuum absublimiert. Der verbleibende Rückstand enthält (HPLC-Analyse) 48% **2** neben 15% **1**. Reines **2** ist aus ihm durch präparative HPLC (Nucleosil-Säule 50-5, *n*-Hexan als Laufmittel) und nachfolgende Kristallisation aus *n*-Pentan erhältlich.

Eingegangen am 29. September 1988 [Z 2982]

CAS-Registry-Nummern:

1: 118437-11-9 / 2: 118437-12-0.

- [1] I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, 2 Bde. Academic Press, London 1987.
- [2] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173.
- [3] H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1316; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* 1988, 629.
- [4] S. Masamune (Cambridge, MA, USA), persönliche Mitteilung; Anmerkung der Redaktion: Siehe Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1725.
- [5] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083.
- [6] R. Schwarz, M. Lewinsohn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* B64 (1931) 2352.
- [7] Vgl. A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* 101 (1989) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 55.
- [8] **1**: $F_p = 95\text{--}97^\circ\text{C}$. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.22$ (s). MS (70 eV): m/z 579 (M^+ , 5%), 522 (M^+ - 57, 12).
- [9] **2**: Hellgelbe Kristalle, $F_p > 400^\circ\text{C}$ (Zers.). ¹H-NMR: $\delta = 1.47$ (s, 18 H), 1.52 (s, 18 H), 1.54 (s, 18 H), 1.56 (s, 18 H). MS (CI, NH₃): m/z 1113 (M^+ - 57 - 28, 100%). MS (CI, Isobutan): m/z 1113 (57%).
- [10] Monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 2062.0(2)$, $b = 1137.7(2)$, $c = 2077.1(4)$ pm, $\beta = 101.10(2)$, $V = 4781.6 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{obs}} = 1.66$ g cm⁻³; 3750 unabhängige Reflexe, 2817 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 190 Variable, $R = 0.048$, $R_w = 0.044$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53421, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [11] S. Nagase, M. Nakano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1077.