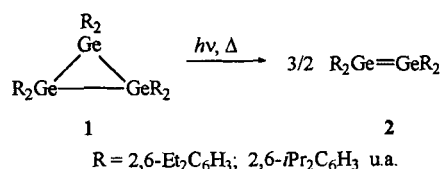


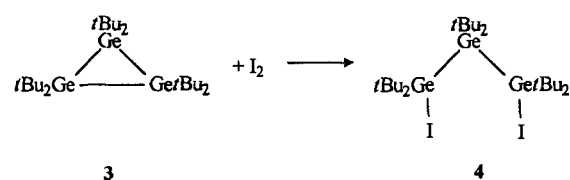
Reaktionen von Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman: Isolierung eines enantiomerenreinen 1,3-Diiodtrigermans**

Manfred Weidenbruch*, Annette Hagedorn, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Die seit 1982 bekannten Hexaarylcyclotrigermane **1** lassen sich photochemisch und thermisch in die Tetraaryldigermene (-di-germaethene) **2** überführen^[1], die ihrerseits eine Vielzahl von Additions- und Cycloadditionsreaktionen, beispielsweise mit Chalkogenen^[2–6], Alkinen^[4, 6] oder Aziden^[4, 6], eingehen^[7].



Anders verhält sich Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman **3**^[8], das bisher einzige Hexaalkylcyclotrigerman^[1], das mit den schweren Chalkogenen unter Bruch nur einer Ge-Ge-Bindung die ring-erweiterten Thia-, Selen-^[9] und Telluratrigermene^[10] ergibt. Wie wir jetzt fanden, verläuft die Umsetzung mit Iod ebenfalls unter Spaltung einer Ge-Ge-Bindung. Dabei entsteht das gespannte offenkettige Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrigerman **4**.



Nach der Röntgenstrukturanalyse^[11] nimmt **4** die *gauche-trans*-Konformation ein und weist unterschiedlich lange Ge-Ge-Bindungen von 266.0 und 262.2 pm auf, die gegenüber der Normalbindungs-länge von 244 pm^[17] erheblich gedehnt sind und nur noch von der Ge-Ge-Bindung in Hexa-*tert*-butyldigerman mit *d* = 271.0 pm übertroffen werden^[8]. Damit verhält sich **4**

analog zum strukturverwandten Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrigerman^[12], das ebenfalls aufgeweitete Si-Si-Bindungen von unterschiedlicher Länge aufweist.

Während das Si-Analogon von **4** jedoch als Racemat kristallisiert^[12], bildet **4** beim langsamen Abkühlen auf –25 °C ein Konglomerat enantiomerenreiner Kristalle. In Abbildung 1 ist die durch anomale Streuung von Röntgenstrahlen ermittelte absolute Konfiguration des ausgewählten und untersuchten Einkristalls wiedergegeben.

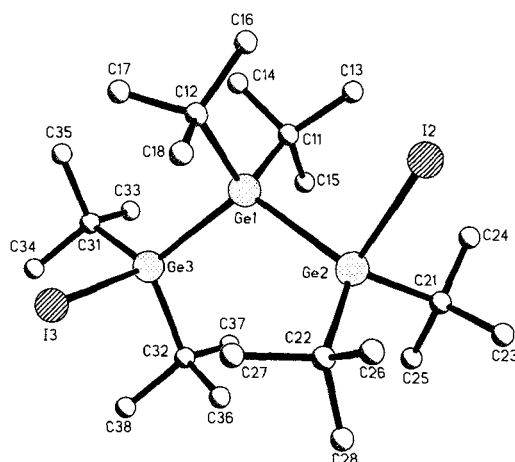


Abb. 1. Molekülstruktur von *P*-**4** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 266.0(1), Ge1-Ge3 262.2(1), Ge2-I2 261.0(1), Ge3-I3 260.5(1); Ge2-Ge1-Ge3 115.4(1).

Zwar sind seit ihrer Entdeckung durch Pasteur^[13] inzwischen einige hundert Konglomerate bekannt geworden; die daraus isolierten Enantiomere verdanken ihre Chiralität allerdings fast ausschließlich dem Vorhandensein stereogener Zentren^[14]. In **4** basiert die Chiralität hingegen auf einer helicalen Anordnung der Germanium- und Iodatome, wobei die beiden Konformere einmal eine Rechts- und einmal eine Linksschraube bilden. Es ist dieses unseres Wissens der erste Fall, daß eine einfache Molekülverbindung aus schwereren Elementen der Gruppe 14 (4. Hauptgruppe) des Periodensystems eine spontane Enantiomerentrennung bei der Kristallisation eingeht. Intermolekulare Kontakte, die für die Konglomeratbildung von Bedeutung sein könnten, werden nicht beobachtet, da die I...I- und I...Ge-Abstände mit > 450 pm zu lang für bindende Wechselwirkungen sind.

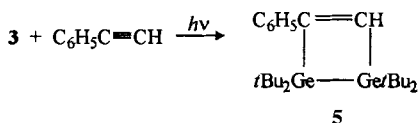
Einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Konglomerats liefern die Schmelzpunkte von **4**, die beim Racemat 21 K unter dem der reinen Enantiomere liegen. In Lösung dürfte **4** dagegen eine symmetrische Struktur mit ungehinderter Rotation um die Ge-Ge-Bindungen aufweisen, da die sehr einfachen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weder die im Kristall beobachteten unterschiedlichen Ge-Ge-Bindungslängen noch die verschiedenen Orientierungen der *tert*-Butylgruppen widerspiegeln.

Während **3** in Abwesenheit von Licht anders reagiert als die Cyclotrigermane **1**, verlaufen die photochemisch induzierten

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, A. Hagedorn
 Fachbereich Chemie der Universität
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
 Telefax: Int. + 441/798-3329
 Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Bindungsspaltungen wie bei **1** zu Tetra-*tert*-butyldigermen, das beispielsweise mit Phenylacetylen in einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung des 1,2-Digermacyclobutens **5** abgefangen werden kann, dessen Konstitution durch die Röntgenstrukturanalyse^[11] (Abb. 2) gesichert ist.



Diese Umsetzungsweise ist nicht selbstverständlich, da das einzige bisher bekannte Tetraalkyldigermen $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, zwar im Kristall stabil ist, in Lösung hingegen ausschließlich als Singulett-Germylen (-Germandiyl) reagiert^[15].

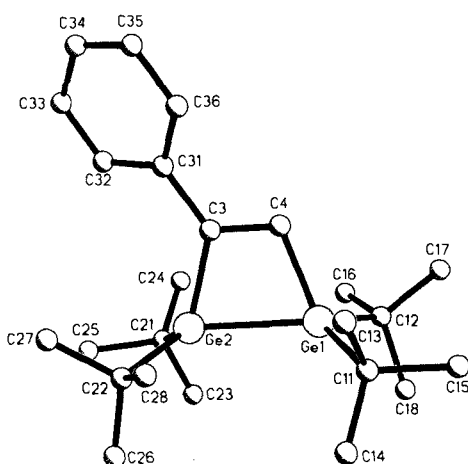


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 253.1(6); Ge1-Ge2-C3 73.0(3); Ge2-C3-C4 107.0(6); C3-C4-Ge1 107.8(6); C4-Ge1-Ge2 72.2(3).

Experimentelles

4: Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) **3** in 50 mL *n*-Hexan wird auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 46 mg (0.18 mmol) Iod in 30 mL *n*-Hexan versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur, Einengen der Lösung auf 30 mL und Abkühlen auf -25°C resultieren 120 mg (83 % Ausbeute) farblose Nadeln von **4**, Schmp. (Enantiomere) 122°C , Schmp. (Racemat) 101°C . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.44$ (s, 36 H), 1.57 (s, 18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.13$ (C_β), 34.46 (C_α), 37.02 (C_β), 37.34 (C_α); MS (CI, Isobutan): m/z (%): 687 (54, $\text{M}^+ - \text{I}$). Korrekte C,H,I-Analyse.

5: Eine Lösung von 150 mg (0.27 mmol) **3** und 73 mg (0.71 mmol) Phenylacetylen in 70 mL *n*-Hexan wird bei -25°C so lange (ca. 4 h) mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ150) belichtet, bis kein **3** mehr nachweisbar ist (DC). Nach dem Austausch von *n*-Hexan gegen Toluol und Abkühlen auf -25°C resultieren 36 mg (27 %) gelbe Kristalle von **5**, Schmp. 96°C . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 18 H), 1.33 (s, 18 H), 7.27 (m, 5 H), 7.82 (s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.44 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.99$ (C_α), 30.07 (C_β), 32.18 (C_α), 32.25 (C_β), 126.78, 126.99, 128.16, 142.46, 152.29, 173.43; MS (CI, Isobutan): m/z (%): 476 (28, $\text{M}^+ - \text{rBu}$). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 20. Januar 1995 [Z 7649]

Stichworte: Germaniumverbindungen · Enantiomerentrennung · Trigermene

- [5] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
- [6] W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics* **1988**, *7*, 1882; T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* **1990**, *9*, 2061.
- [7] Übersicht: Y. Kabe, W. Ando, *Adv. Strain Org. Chem.* **1993**, *3*, 59.
- [8] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 335.
- [9] M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 39.
- [10] M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, C25.
- [11] **4:** $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Ge}_2\text{I}_2$, $M_r = 814.27$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1794.3(6)$, $b = 1982.3(5)$, $c = 903.5(3)$ pm, $V = 3214(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.683$ g cm⁻³, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, Wyckoff-Scan, 7382 unabhängige Reflexe, 6649 beobachtete unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), $F_o/\text{Parameter-Verhältnis} = 25.2$, Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, $R = 0.048$, $R_w = 0.044$. Aufgrund der systematischen Auswertung der Reflexe hkl und der in **4** enthaltenen Schweratome gelingt unter Anwendung des „Hamilton's Ratio Test“ [16] die Bestimmung der absoluten Konfiguration. **5:** $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{Ge}_2$, $M_r = 475.78$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1166(2)$, $b = 1355(3)$, $c = 826(2)$ pm, $\alpha = 93.1(2)$, $\beta = 91.3(2)$, $\gamma = 105.4(2)^\circ$, $V = 1256(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ g cm⁻³, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, Wyckoff-Scan, 5763 unabhängige Reflexe, 4546 beobachtete unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), $F_o/\text{Parameter-Verhältnis} = 19.3$. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, $R = 0.077$, $R_w = 0.063$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401472 (**5**) und CSD-401473 (**4**) angefordert werden.
- [12] M. Weidenbruch, B. Flintjör, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1129.
- [13] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535.
- [14] Übersichten: A. Collet, M.-J. Brienne, J. Jacques, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 215; J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**; E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [15] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480.
- [16] D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 734.
- [17] Mittelwert für Ge-Ge-Bindungen mit sterisch anspruchlosen Substituenten an den Germaniumatomen, der dem doppelten Kovalenzradius entspricht.

Optische molekulare Funktionseinheiten: reversibel photoschaltbare Fluorophore zum zerstörungsfreien Lesen optischer Speichermedien**

Gerasimos M. Tsvigoulis und Jean-Marie Lehn*

Systeme, bei denen die reversible Modulation einer bestimmten elektronischen Eigenschaft, beispielsweise der Konjugation, durch externe Auslöser wie Licht möglich ist, sind Grundkomponenten in der Entwicklung molekularer und supramolekularer Funktionseinheiten^[1]. Dies ist der Fall bei organischen, photochromen Verbindungen^[2–10], von denen einige in bezug auf ihre Verwendung als optische Speichermedien^[2–4] bemerkenswerte Eigenschaften wie geringe Ermüdungserscheinungen und/oder ausgeprägte thermische Stabilität aufweisen. Für die praktische Anwendung im Bereich optischer Informationsspeicher müssen photochrome Materialien jedoch eine Vielzahl von Kriterien erfüllen^[2], wobei ein besonderes Problem in der sogenannten Lese-Instabilität (readout instability) besteht. Obwohl einige

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. G. M. Tsvigoulis
Collège de France
Chimie des Interactions Moléculaire, UPR No. 285, CNRS
11, place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Telefax: Int. +1/44271356

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen des Human Capital and Mobility-Programms gefördert. Wir danken S. Gilat und Dr. S. H. Kawai für hilfreiche Diskussionen.