

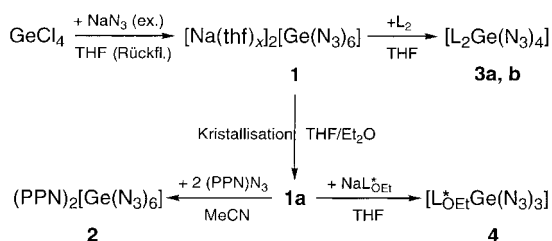
# Das Hexaazidogermanat(IV)-Ion – Synthesen, Strukturen und Reaktionen\*\*

Alexander C. Filippou,\* Peter Portius,  
Dirk U. Neumann und Klaus-Dieter Wehrstedt

Professor Herbert Schumann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Synthese, Isolierung und Strukturbestimmung energie-reicher Verbindungen ist eine experimentelle Herausforderung.<sup>[1]</sup> Zu diesen Verbindungen gehören auch binäre Azide von Elementen der IV. Hauptgruppe, über deren Struktur und Reaktivität wenig bekannt ist.<sup>[2]</sup> So sind bisher nur die Ionen  $[\text{C}(\text{N}_3)_3]^+^{[2d]}$  und  $[\text{E}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[2g,h]</sup> sowie  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2^{[2f]}$  strukturell charakterisiert worden. Über analoge Silicium- und Germaniumverbindungen liegen dagegen keine strukturellen Informationen vor. Wir berichteten kürzlich über die Synthesen, die Strukturen und die Oxidationsreaktionen von  $\text{Ge}^{\text{II}}$ -Aziden mit  $\text{HN}_3$ .<sup>[3]</sup> Hyperkoordinierte Triazidogermane des Typs  $[\text{L}_3\text{Ge}(\text{N}_3)_3]$  ( $\text{L}_3 = [\text{CpCo}(\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2)_3]$ ,  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3$ ;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{pz}^* = 3,5\text{-Dimethylpyrazol-1-yl}$ ) konnten auf diesem Wege hergestellt und ihre Molekülstruktur bestimmt werden.<sup>[4]</sup> In Fortsetzung dieser Arbeiten über stickstoffreiche Germaniumverbindungen<sup>[5]</sup> berichten wir hier über die Bildung, die Struktur und die ersten Reaktionen des Hexaazidogermanat(IV)-Ions zu Derivaten von  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ .

Die Umsetzung von  $\text{GeCl}_4$  mit  $\text{NaN}_3$  im Überschuss führt in siedendem THF selektiv zu Dinatrium-hexaazidogermanat(IV) **1**, das nach Aufarbeitung der Reaktionslösung und Kristallisation in Form farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Na}_2(\text{thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{Ge}(\text{N}_3)_6]$  **1a** isoliert wird (Schema 1).<sup>[6]</sup> Das Kristallgitter



$\text{L}_2 = \text{bipy}$ ,  $\text{opphen}$ ;  $\text{L}^*\text{OEt} = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_3$

Schema 1. Synthese von  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ -Derivaten ausgehend von  $\text{GeCl}_4$ .

[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. P. Portius,  
Dipl.-Chem. D. U. Neumann  
Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin  
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-6939  
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

Dr. K.-D. Wehrstedt  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Frau Dr. G. Kociok-Köhn, Herrn Dr. B. Ziemer und Frau P. Neubauer für die Kristallstrukturanalysen, Herrn Dr. W.-D. Hunnius (Freie Universität Berlin) für die Raman-Spektren und Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer (Universität Bayreuth) für die  $^{14}\text{N}$ - und  $^{73}\text{Ge}$ -NMR-Spektren.

von **1a** besteht aus verzerrt oktaedrischen,  $\text{C}_1$ -symmetrischen  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ionen und zwei symmetrieunabhängigen Natriumkationen, wovon eins durch zwei THF-Moleküle ( $\text{Na1-O1}$  2.327(4),  $\text{Na1-O2}$  2.287(5) Å) und das andere durch ein THF- und ein  $\text{Et}_2\text{O}$ -Molekül solvatisiert ist ( $\text{Na2-O3}$  2.265(5),  $\text{Na2-O4}$  2.304(11) Å; Abbildung 1).<sup>[7]</sup> Die Na-O-Bindungs-längen liegen im Bereich von denen anderer Na-THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Komplexe.<sup>[8]</sup> Zwischen den  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ - und den  $\text{Na}^+$ -Ionen

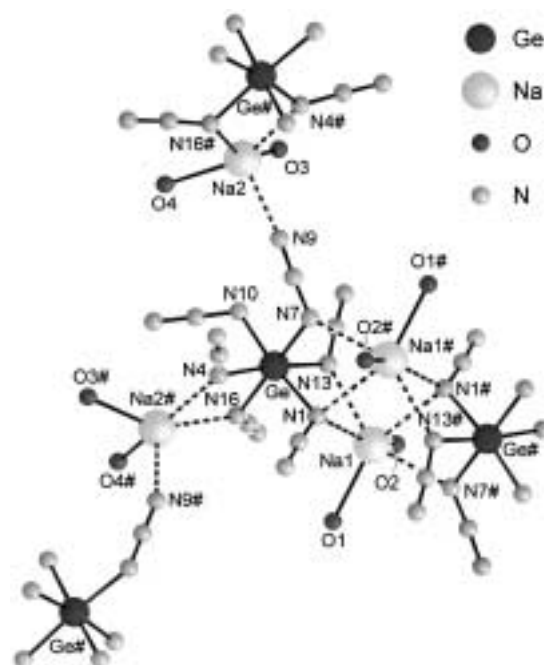


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1a**, der die interionischen Wechselwirkungen zwischen dem  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion und den solvatisierten Kationen  $\text{Na1}$  und  $\text{Na2}$  zeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die O-Atome der Solvensmoleküle abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Ge-N1}$  1.984(5),  $\text{Ge-N4}$  1.983(4),  $\text{Ge-N7}$  1.990(6),  $\text{Ge-N10}$  1.985(5),  $\text{Ge-N13}$  1.959(4),  $\text{Ge-N16}$  1.985(6),  $\text{Na1-N1}$  2.552(5),  $\text{Na1-N1\#}$  2.636(6),  $\text{Na1-N7\#}$  2.487(6),  $\text{Na1-N13}$  2.523(4),  $\text{Na2-N4\#}$  2.473(7),  $\text{Na2-N9}$  2.410(5),  $\text{Na2-N16\#}$  2.450(5);  $\text{N1-Ge-N10}$  173.3(2),  $\text{N4-Ge-N13}$  173.7(2),  $\text{N7-Ge-N16}$  176.5(2).

bestehen über die  $\text{N}_\alpha$ - und  $\text{N}_\gamma$ -Atome der Azidgruppen kurze Na-N-Kontakte, die jedes  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion mit je zwei  $\text{Na1}$ - und  $\text{Na2}$ -Kationen und jedes Natriumkation mit zwei  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Anionen zu einer Schichtstruktur verknüpfen. Daraus resultiert für die  $\text{Na1}$ -Kationen eine stark verzerrt oktaedrische Koordination und für die pentakoordinierten  $\text{Na2}$ -Kationen ein Polyeder, das mit dem Kepertischen Modell für Chelatkomplexe erklärt werden kann.<sup>[9]</sup> Die Na-N-Abstände (2.410(5)–2.636(6) Å) liegen im Bereich koordinativer Na-N-Bindungen<sup>[10]</sup> und nehmen mit zunehmender Koordinationszahl der  $\text{Na}^+$ -Ionen bzw. der Azid-Stickstoffatome zu. Die kurzen interionischen Na-N-Kontakte in **1a** haben nur einen geringen Einfluss auf die mittleren Bindungsparameter des  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions. Dies zeigt der Vergleich mit der Kristallstruktur des Salzes  $(\text{PPN})_2[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]$  **2** ( $(\text{PPN})^+ = [\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), das weniger polarisierende Kationen enthält (Tabelle 1). Die Verbindung **2** entsteht bei der Umsetzung von **1a** mit  $(\text{PPN})\text{N}_3$  in MeCN (Schema 1) und wurde als farbloses, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr gut, in THF dagegen unlösliches,

Tabelle 1. Experimentell bestimmte mittlere Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Azidgruppen in **1a–4** (Standardabweichungen in Klammern) und berechnete Werte der  $S_6$ -symmetrischen Minimumstruktur von  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  mit verschiedenen DFT-Methoden/Basisätzen.

Verb.	Ge-N $_{\alpha}$	N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$	N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$	Ge-N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$	N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ -N $_{\gamma}$
<b>1a</b>	1.981(5)	1.204(7)	1.132(8)	119.3(4)	176.9(6)
<b>2</b>	1.974(2)	1.212(3)	1.147(3)	119.8(2)	175.9(2)
<b>3a</b>	1.955(2)	1.216(2)	1.140(3)	117.7(1)	176.8(2)
<b>3b</b> <sup>[a]</sup>	1.949(2)	1.221(2)	1.136(3)	117.1(1)	176.1(2)
<b>4</b> <sup>[a]</sup>	1.92(1)	1.20(2)	1.17(2)	117(1)	174(1)
$[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$					
BP86/dzp	2.022	1.213	1.168	123.7	174.5
BP86/svp	2.016	1.211	1.168	124.9	174.8
BLYP/dzp	2.044	1.218	1.172	123.4	174.5
BLYP/svp	2.036	1.216	1.171	124.6	174.8

[a] A. C. Filippou, P. Portius, unveröffentlichte Ergebnisse.

mikrokristallines Pulver in 55 % Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert. **2** ist im festen Zustand für kurze Zeit an Luft haltbar, in Lösung wird es jedoch rasch unter Bildung von  $\text{HN}_3$  und  $(\text{PPN})\text{N}_3$  hydrolysiert. Konzentrationsabhängige IR-Spektren von **2** in MeCN ergaben keine Hinweise auf eine Dissoziation zu  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$  und  $(\text{PPN})\text{N}_3$ . Die Verbindung **2** ist nicht schlagempfindlich unter dem großen Fallhammer der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung<sup>[11]</sup> und thermisch erstaunlich beständig. So schmilzt sie im Vakuum ohne Zersetzung bei 211 °C. Eine differentialkalorimetrische (DSC-) Untersuchung von **2** ergab ferner, dass dem Schmelzvorgang (extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e = 194$  °C, Peaktemperatur  $T_p = 213$  °C,  $\Delta H_f = +46 \text{ J g}^{-1}$ ) eine stark exotherme Zersetzung folgt, die in zwei Stufen abläuft ( $T_e = 256$  °C,  $\Delta H = -503 \text{ J g}^{-1}$ ;  $T_e = 312$  °C,  $\Delta H = -344 \text{ J g}^{-1}$ ). Die Kristallstrukturanalyse von **2**<sup>[7]</sup> offenbart das Vorliegen einzelner, durch voluminöse  $(\text{PPN})^+$ -Ionen eingeschlossene  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ionen mit  $S_2$ -Symmetrie (annähernd  $S_6$ -Symmetrie; Abbildung 2).<sup>[12]</sup> Diese Umhüllung „phlegmatisiert“ die  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ionen und erklärt die thermische und mechani-

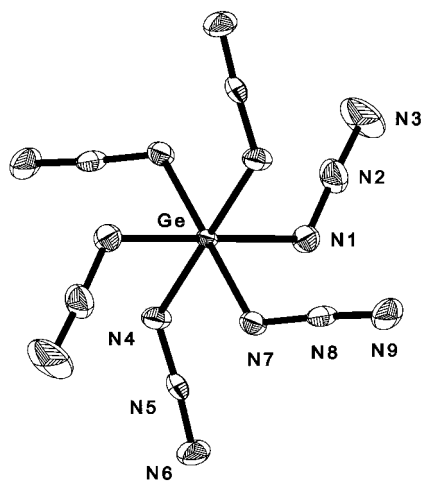


Abbildung 2. ZORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions im Kristallgitter von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ge-N1 1.980(2), Ge-N4 1.969(2), Ge-N7 1.974(2), N1-N2 1.213(3), N2-N3 1.152(4), N4-N5 1.214(3), N5-N6 1.143(3), N7-N8 1.210(3), N8-N9 1.146(3); N1-Ge-N4 89.2(1), N1-Ge-N7 90.4(1), N4-Ge-N7 90.9(1), Ge-N1-N2 118.4(2), Ge-N4-N5 122.7(2), Ge-N7-N8 118.4(2), N1-N2-N3 176.6(3), N4-N5-N6 175.0(2), N7-N8-N9 176.1(2).

sche Stabilität von **2**. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen nach verschiedenen Methoden sagen, bei weitgehender Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Bindungslängen und -winkel (Tabelle 1),<sup>[13]</sup> eine  $S_6$ -symmetrische Minimumstruktur für das  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion voraus und legen eine Symmetrierniedrigung im Kristall durch Packungseffekte nahe. Mit einer  $S_6$ -Symmetrie des Anions sind auch die IR- und Raman-Spektren (einschließlich der Polarisationsmessungen) von **2** in Lösung vereinbar, die in Kombination mit dem berechneten IR- und Raman-Spektrum eine Zuordnung einzelner Grundschnwingungen des  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions erlauben (siehe *Experimentelles*). Auch das  $^{73}\text{Ge}$ -NMR-Spektrum von **2** deutet anhand des scharfen Signals bei  $\delta = -290.6$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 15 \text{ Hz}$ ) auf ein hochsymmetrisch umgebenes Germaniumatom.<sup>[14]</sup> Die Bindungslängen und -winkel des  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions in **2** stimmen gut mit denen anderer hexakoordinierter  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ -Azide überein (Tabelle 1) und sprechen für das Vorliegen von polaren, kovalenten Ge-N-Bindungen.<sup>[4]</sup> Dementsprechend findet man im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **2** in MeCN zwei gut aufgelöste Singulets bei  $\delta = -288.9$  und  $-208.0$ , die in Anlehnung an andere kovalente Azide<sup>[15]</sup> den  $\text{N}_{\alpha}$ - und  $\text{N}_{\gamma}$ -Atomen der Azidgruppen zugeordnet werden (das  $\text{N}_{\beta}$ -Signal von **2** ist vom Lösungsmittelsignal bei  $\delta = -136.3$  überdeckt).

Während sich **2** bisher als wenig reaktiv erwies, setzt sich **1** ebenso wie **1a** bereitwillig mit Nucleophilen um. So führt die Reaktion von **1** mit 2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (ophen) jeweils zu den Lewis-Basen-Addukten von  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ , **3a** bzw. **3b**, und die Umsetzung von **1a** mit  $\text{NaL}^*_{\text{OEt}}$  zum hexakoordinierten Triazidogerman **4** (Schema 1). Die thermisch erstaunlich stabilen, in Form farbloser Kristalle (**3a**, **3b**·0.5 MeCN) oder als hellgelbes Pulver (**4**) in guter Ausbeute isolierten Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und ihre Molekülstrukturen mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt (Tabelle 1, Abbildung 3).<sup>[7]</sup>

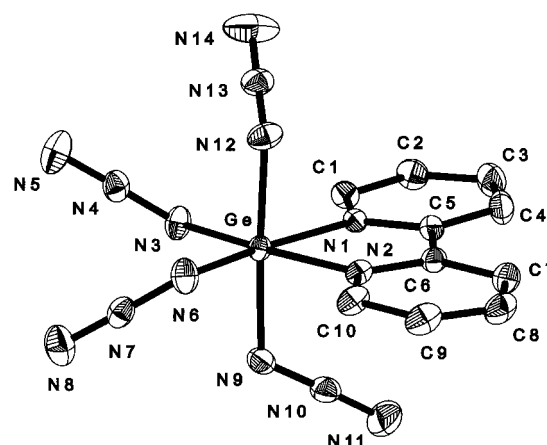


Abbildung 3. ZORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ge-N1 2.057(2), Ge-N2 2.046(2), Ge-N3 1.958(2), Ge-N6 1.925(2), Ge-N9 1.972(2), Ge-N12 1.966(2), N3-N4 1.218(2), N4-N5 1.139(3), N9-N10 1.208(2), N10-N11 1.142(3); N1-Ge-N6 170.02(6), N2-Ge-N3 170.22(6), N9-Ge-N12 176.55(6), Ge-N3-N4 116.9(1), Ge-N9-N10 119.2(1), N3-N4-N5 176.7(2), N9-N10-N11 177.6(2).

**1a–3b** stellen nicht nur eine sehr seltene Klasse von hyperkoordinierten Verbindungen mit einem  $\text{GeN}_6$ -Koordinationspolyeder dar,<sup>[4]</sup> sondern sind als erste strukturell charakterisierte Derivate des lange gesuchten  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$  viel versprechende Vorstufen für neue binäre Germaniumnitride.<sup>[16]</sup>

## Experimentelles

Wegen der Explosionsgefahr, die beim Umgang mit Aziden besteht, wurden die Experimente (Bedingungen siehe Lit. [4]) unter angemessenen Sicherheitsvorkehrungen (Panzerglasscheibe, Gesichtsschutz, Metallhandschuhe, Schutzkleidung) durchgeführt.  $\text{GeCl}_4$  wurde nach Lit. [17] und  $(\text{PPN})\text{N}_3$  nach Lit. [18] hergestellt. Die IR-Spektren von Lösungen wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluss in einer  $\text{NaCl}$ -Küvette aufgenommen (Bruker-IFS-55-Spektrometer). Raman-Spektren: Bruker-RFS-100-FT-Raman-Spektrometer, Nd:YAG-Laser, Leistung 500 mW;  $p$  = polarisiert,  $dp$  = depolarisiert. Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]- und  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR: Bruker-AM-300-Spektrometer;  $^{14}\text{N}$ - und  $^{73}\text{Ge}$ -NMR: Bruker-DRX-500-Spektrometer;  $^{31}\text{P}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{73}\text{Ge}$ -NMR-Signale relativ zu  $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{ext.}}$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{NO}_2)_{\text{ext.}}$  bzw.  $\delta(\text{GeMe}_4)_{\text{ext.}}$  = 0; Kopplungskonstanten [Hz] der Ringprotonen von **3a**:  $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 8.0$ ,  $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.1$ ,  $^5J(\text{H}_3, \text{H}_6) = 0.9$ ,  $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.7$ ,  $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.5$ ,  $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 5.6$ ; **3b**:  $^3J(\text{H}_2, \text{H}_3) = 5.1$ ,  $^4J(\text{H}_2, \text{H}_4) = 1.3$ ,  $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 8.2$ . Massenspektren: Hewlett-Packard-5995A-Spektrometer,  $m/z$ -Werte bezogen auf das  $^{74}\text{Ge}$ -Isotop. Die DSC-Messung erfolgte in einem Hochdruck-Edelstahlbehälter mit goldbeschichteter Kupferdichtscheibe (7 mg Einwaage, Aufheizgeschwindigkeit  $5 \text{ K min}^{-1}$ ) an einem Perkin-Elmer-Differential-Scanning-Calorimeter „Pyris 1“;  $T_g$  = extrapolierte Anfangstemperatur,  $T_p$  = Peaktemperatur.

**1a**: In einer sorgfältig ausgeheizten Rückflussapparatur wurde  $\text{NaN}_3$  (5.30 g, 81.5 mmol) vorgelegt, in 41 mL THF suspendiert und mit  $\text{GeCl}_4$  (1.16 mL, 2.14 g, 9.98 mmol) versetzt. Die Suspension wurde intensiv gerührt und 140 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wurde ein IR-Spektrum von einer verdünnten Probe der überstehenden Lösung aufgenommen und die selektive Bildung von **1** nachgewiesen [ $\tilde{\nu} = 2123$  (vw),  $2089 \text{ cm}^{-1}$  (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ )].<sup>[6]</sup> Die farblose Lösung wurde vom weißen Niederschlag abfiltriert, der nach der Trocknung 4.47 g wog. Das Filtrat wurde direkt zur Synthese von **3a,b** eingesetzt oder wie folgt zur Isolierung von **1a** aufgearbeitet: Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet, bis ein klares Öl zurückblieb, aus welchem sich nach Zusatz von 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ein langsam strahlenförmig kristallisierender Feststoff (**1a**) bildete. Die überstehende Lösung wurde verworfen, der Rückstand in 10 mL THF aufgelöst und von weißen, unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat wurde wie zuvor beschrieben zur Kristallisation gebracht. Der erhaltene Kristallbrei von **1a** wurde mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und wenige Minuten im Feinvakuum getrocknet. Das erhaltene Pulver enthält kein Chlor.<sup>[6]</sup> Ausbeute 2.93 g (ca. 44 % bezogen auf  $\text{GeCl}_4$ ). Einkristalle von **1a** sind aus dem Pulver durch Kristallisation aus THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  erhältlich.

**2**: Zu einer Lösung von **1a** (661 mg, 1.00 mmol) in 20 mL Acetonitril tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von  $(\text{PPN})\text{N}_3$  (1.01 g, 1.74 mmol) in 11 mL Acetonitril. Es entstand sofort eine Suspension, die sich im Reaktionsverlauf weiter trübte. Nach 0.5 h zeigte das IR-Spektrum der Reaktionslösung, dass die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Absorptionsbande von  $(\text{PPN})\text{N}_3$  bei  $2005 \text{ cm}^{-1}$  verschwunden war und nur die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Absorptionsbande von **2** nachweisbar war. Die weiße Suspension wurde filtriert und das klare farblose Filtrat zur Trockne eingedunstet. Das erhaltene Rohprodukt (1.06 g) wurde in 20 mL Acetonitril gelöst, die trübe Lösung von wenig Unlöslichem abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingedunstet und 2 d bei  $-30^\circ\text{C}$  gehalten. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mit 10 mL Pentan gewaschen und 0.5 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 771 mg (55 % bezogen auf **1a**). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{GeN}_{20}\text{P}_4$  (1401.91): C 61.69, H 4.31, N 19.98, P 8.84; gef.: C 61.84, H 4.60, N 20.04, P 8.39; die Substanz enthält kein Chlor. IR (MeCN):  $\tilde{\nu}([\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}) = 2083$  (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ,  $E_u$  und  $A_g$ ),  $1297 \text{ cm}^{-1}$  (w) ( $\nu_s(\text{N}_3)$ ,  $E_u$  und  $A_g$ ); Raman (MeCN, RT):  $\tilde{\nu}([\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}) = 2113$  (m, p) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ,  $A_g$ ),  $2082$  (w, dp) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ,  $E_g$ ),  $1307$  (m, p) ( $\nu_s(\text{N}_3)$ ,  $A_g$ ),  $1085$  (m, dp),  $414 \text{ cm}^{-1}$  (vs, p) ( $\nu(\text{Ge}-\text{N})$ ,  $A_g$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.44$ – $7.50$  (m, 24H,  $m$ -H,

Ph),  $7.54$ – $7.68$  (m, 36H,  $o$ - und  $p$ -H, Ph);  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 128.2$ ,  $130.4$ ,  $133.3$ ,  $134.6$  (jeweils m, Ph);  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 22.3$  (s);  $^{73}\text{Ge}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -290.6$  (s,  $\Delta\nu_{1/2} = 15 \text{ Hz}$ );  $^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -208.0$  (s,  $N_7$ ),  $-288.9$  (s,  $N_a$ ).

**3a**: Ausbeute 50 % (bezogen auf  $\text{GeCl}_4$ ), farblose Kristalle, Schmp.  $197^\circ\text{C}$ ;  $273^\circ\text{C}$  (Detonation). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{GeN}_{14}$  (396.88): C 30.26, H 2.03, N 49.41; gef.: C 30.22, H 2.61, N 49.14; die Substanz enthält kein Chlor. Ausgewählte spektroskopische Daten: IR (MeCN):  $\tilde{\nu} = 2120$  (s),  $2097$  (s,sh),  $2091$  (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ),  $1607 \text{ cm}^{-1}$  (w) ( $\nu_{\text{Ring}}(\text{bipy})$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 8.06$  (ddd, 2H, H5),  $8.52$  (ddd, 2H, H4),  $8.81$  (ddd, 2H, H3),  $9.35$  (ddd, 2H, H6);  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 124.2$ ,  $128.9$ ,  $142.7$ ,  $144.4$ ,  $146.0$  (jeweils s, bipy); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%):  $242$  (1) [ $M^+ - \text{bipy}$ ],  $200$  (22) [ $M^+ - \text{bipy} - \text{N}_3$ ],  $156$  (100) [ $\text{bipy}^+$ ],  $116$  (20) [ $M^+ - \text{bipy} - 3\text{N}_3$ ],  $88$  (8) [ $M^+ - \text{bipy} - 3\text{N}_3 - \text{N}_2$ ],  $74$  (11) [ $\text{Ge}^+$ ].

**3b** · 0.5 MeCN: Ausbeute 45 % (bezogen auf  $\text{GeCl}_4$ ), farblose Nadeln,  $125$ – $130^\circ\text{C}$  (Kreptation), Schmp.  $205^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{9.5}\text{GeN}_{14.5}$  (441.41): C 35.37, H 2.17, N 46.01; gef.: C 35.55, H 2.41, N 45.67; die Substanz enthält kein Chlor. Ausgewählte spektroskopische Daten: IR (MeCN):  $\tilde{\nu} = 2120$  (vs),  $2093$  (vs, br) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ),  $1523 \text{ cm}^{-1}$  (w) ( $\nu_{\text{Ring}}(\text{ophen})$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 8.34$  (dd, 2H, H3/H8),  $8.41$  (s, 2H, H5/H6),  $9.08$  (dd, 2H, H4/H7),  $9.59$  (dd, 2H, H2/H9);  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 126.9$ ,  $128.5$ ,  $130.7$ ,  $134.3$ ,  $142.9$ ,  $146.6$  (jeweils s, ophen); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%):  $242$  (1) [ $M^+ - \text{ophen}$ ],  $200$  (25) [ $M^+ - \text{ophen} - \text{N}_3$ ],  $180$  (100) [ $\text{ophen}^+$ ],  $116$  (21) [ $M^+ - \text{ophen} - 3\text{N}_3$ ],  $88$  (9) [ $M^+ - \text{ophen} - 3\text{N}_3 - \text{N}_2$ ],  $74$  (16) [ $\text{Ge}^+$ ].

**4**: Ausbeute 66 % (bezogen auf **1a**), hellgelbes Pulver, Schmp.  $229^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{CoGeN}_9\text{O}_9\text{P}_3$  (804.12): C 32.86, H 5.64, N 15.68; gef.: C 32.83, H 5.50, N 15.14. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2112$  (m),  $2093 \text{ cm}^{-1}$  (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.31$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$ , 18H,  $6 \times \text{CH}_3$ ),  $1.71$  (q,  $^4J(\text{P,H}) = 2.4 \text{ Hz}$ , 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ),  $4.22$  (m, 12H,  $6 \times \text{CH}_2$ );  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 116.7$  (s);  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 10.1$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ),  $16.2$  (pseudo-q,  $^3J(\text{P,C}) = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $63.3$  (pseudo-q,  $^2J(\text{P,C}) = 10.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $102.5$  (q,  $^2J(\text{P,C}) = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

Eingegangen am 17. Juli 2000 [Z15460]

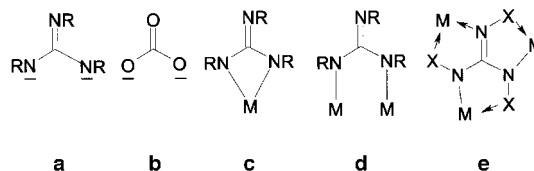
- a) T. Grewer, *Thermal Hazards of Chemical Reactions, Industrial Safety Series 4*, Elsevier, Amsterdam, **1994**; b) Brethrick's *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 5. Aufl. (Hrsg.: P. G. Urben), Butterworth-Heinemann, **1995**.
- a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *9*, 500–501; b) U. Müller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 825–826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 841–842; c) W. Beck, W. P. Fehllhammer, P. Pöhlmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335–2361; d) U. Müller, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 1671–1679; e) J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 302–311; f) C. S. Choi, E. Prince, W. L. Garrett, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3536–3537; g) D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1301–1303; h) K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1206–1208; i) M. A. Petrie, J. A. Sheehy, J. A. Boat, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8802–8808.
- A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **1998**, 2327–2328.
- A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, V. Albrecht, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1759–1768, zit. Lit.
- Ausgewählte Literatur zu stickstoffreichen Verbindungen anderer Hauptgruppenelemente: a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *9*, 495–499; b) P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1173–1180; c) N. Wiberg, W.-Ch. Joo, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 197–208; d) W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 263–267; e) P. Volgnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 189–192; f) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527–534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 507–514; g) K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1036–1041; h) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443–451; i) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boat, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004–2009; j) R. T. Paine, W. Koestle, T. T. Borek, G. L.

- Wood, E. A. Pruss, E. N. Duesler, M. A. Hiskey, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3738–3743; k) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
- [6] Die Umsetzung von  $\text{GeCl}_4$  mit  $\text{NaN}_3$  und die Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde mehrfach in Anlehnung an die Vorschrift zur Herstellung von  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$  durchgeföhrt. In keinem der Experimente konnten wir jedoch  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$  nachweisen. Das Solvat **1a** verliert bei Raumtemperatur im Ar-Strom oder im Feinvakuum rasch Lösungsmittel und wandelt sich hierbei in ein weißes, amorphes Pulver nicht konstanter Zusammensetzung um. Beim Verreiben einer Probe von **1a**, die im Vakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet wurde, mit einem Spatel aus Edelstahl ereignete sich einmal eine heftige Explosion. Wir vermuten, dass **1a** beim längerem Trocknen im Vakuum durch Verlust des Lösungsmittels zu  $\text{NaN}_3$  und anhaftendem  $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$  zerfällt, das wahrscheinlich sehr reibungsempfindlich ist. Es wird daher empfohlen, den bei der Synthese aus  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{NaN}_3$  anfallenden Kristallbrei von **1a** nur kurzzeitig im Vakuum zu trocknen und für alle Synthesen ausgehend von **1a** Spatel aus Kunststoff zu verwenden.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1a**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{GeN}_{18}\text{Na}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 661.20$ ; farblose Quader ( $1.2 \times 1.1 \times 0.5$  mm), aus  $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$  durch Diffusion bei Raumtemperatur; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.356(14)$ ,  $b = 15.686(13)$ ,  $c = 15.542(13)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 116.63(7)^\circ$ ,  $V = 3129(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.404$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 180(2)$  K,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 1.020$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1360$ , 3891 Reflexe, 3891 unabhängige Reflexe, 370 Parameter,  $R_1 = 0.0611$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1541$ , GOF = 1.088, min./max. Restelektronendichte  $-0.774/0.879$  e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{GeN}_{20}\text{P}_4$ ,  $M_r = 1401.89$ ; farblose Prismen ( $0.76 \times 0.43 \times 0.23$  mm) aus  $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$  durch Diffusion bei  $-28^\circ\text{C}$ ; triklin, Raumgruppe  $P-1$ ,  $a = 11.569(4)$ ,  $b = 12.790(4)$ ,  $c = 13.452(5)$  Å,  $\alpha = 65.04(4)^\circ$ ,  $\beta = 71.33(4)^\circ$ ,  $\gamma = 75.59(4)^\circ$ ,  $V = 1694.6(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.374$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 160(2)$  K,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.589$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 724$ , 18588 Reflexe, 6250 unabhängige Reflexe, 439 Parameter,  $R_1 = 0.0474$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1296$ , GOF = 1.070, min./max. Restelektronendichte  $-0.964/0.512$  e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturanalyse von **3a**:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{GeN}_{14}$ ,  $M_r = 396.89$ ; farblose Kristalle ( $0.64 \times 0.40 \times 0.28$  mm) aus  $\text{MeCN}$  durch Abkühlung von Raumtemperatur auf  $-28^\circ\text{C}$ ; triklin, Raumgruppe  $P-1$ ,  $a = 8.025(2)$ ,  $b = 10.254(5)$ ,  $c = 10.856(4)$  Å,  $\alpha = 65.39(4)^\circ$ ,  $\beta = 75.24(4)^\circ$ ,  $\gamma = 68.70(4)^\circ$ ,  $V = 751.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.755$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 180(2)$  K,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 2.070$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 396$ , 8634 Reflexe, 3333 unabhängige Reflexe, 226 Parameter,  $R_1 = 0.0255$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.0670$ , GOF = 1.059, min./max. Restelektronendichte  $-0.508/0.416$  e Å<sup>-3</sup>. Messgeräte: STOE-STADIA-Vierkreisdiffraktometer mit Scintillationszähler (**1a**) und STOE-IPDS-Diffraktometer mit Flächendetektor (**2**, **3a**). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-147160 (**1a**), -147159 (**2**) und -147161 (**3a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717–1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1685–1687; b) J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1053–1062; c) S. Wingerter, M. Pfeiffer, F. Baier, T. Stey, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1121–1130.
- [9] a) D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1938–1949; b) D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**.
- [10] a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523; b) J. Ellermann, M. Schütz, F. W. Heinemann, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 257–262, zit. Lit.
- [11] Die Prüfung auf Schlagempfindlichkeit unter dem Fallhammer der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ergab bei einer Schlagenergie von 40 und 50 J in jeweils drei Versuchen eine ungefährliche Zersetzung von **2**: H. Koenen, K. H. Ide, K.-H. Swart, *Sicherheitstechnische Kenndaten explosionsfähiger Stoffe*, I. Mitteilung Prüfverfahren der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin-Dahlem, *Explosivstoffe* **1961**, 9, S. 4 ff. und 30 ff.
- [12] Die kürzesten Abstände findet man zwischen den  $\text{N}_a$ -Azidstickstoffatomen des  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions und den Phenylprotonen der  $(\text{PPN})^+$ -Ionen. Sie betragen 2.50 Å und sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Atome ( $r_w(\text{N}) = 1.55$  Å,  $r_w(\text{H}) = 1.20$ – $1.45$  Å): a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451; b) N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, F. A. Van-Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1199–1210.
- [13] Die gradientkorrigierten Funktionale BP86 und BLYP (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789) wurden unter Verwendung der dzp-Basisätze (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577) genutzt. Die Rechnungen wurden mit Turbomole 4.0 (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169) durchgeföhrt.
- [14] Wegen des großen Kernquadrupolmomentes des  $^{73}\text{Ge}$ -Kerns kann dieser nur in symmetrischer Umgebung registriert werden: a) E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 315–333; b) E. Kupce, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 189–191.
- [15] a) M. Witanowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5683–5689; b) W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 245–247.
- [16] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3511–3512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3309–3310, zit. Lit.
- [17] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, F. Enke, Stuttgart, **1978**, S. 721, Variante I.
- [18] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. A* **1977**, 31, 645–650.

## Eine neue Klasse leicht zugänglicher, Carbonat-analoger $\mu_3$ -Liganden und ein Koordinationsoligomer von Proteingröße und „Doughnut-Form“\*\*\*

Iris M. Müller und Richard Robson\*

Ein Weg zu stabileren dreidimensionalen Koordinationspolymeren nutzt den stark stabilisierenden Chelateffekt mit Hilfe der verbrückenden Liganden.<sup>[1]</sup> Wir beschreiben hier die Synthese einer neuen Klasse von einfach zugänglichen und vielfältig veränderbaren Liganden, die auf ein zentrales, zweifach negativ geladenes, Carbonat-analoges  $\text{CN}_3$ -Gerüst zurückzuführen sind und drei Metallzentren chelatbildend binden. Für zweifach negativ geladene Guanidinat-Ionen **a**,



[\*] Dr. R. Robson, Dr. I. M. Müller  
School of Chemistry  
University of Melbourne  
Parkville, Victoria 3052 (Australien)  
Fax: (+61)3-9347-5180  
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

\*\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Australian Research Council gefördert. Die Autoren danken Dr. B. Abrahams für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.