

# Darstellung und Charakterisierung von Thiagerma- und Selenagermaadamantanen

Alois Haas<sup>\*a</sup>, H.-Jürgen Kutsch<sup>a</sup> und Carl Krüger<sup>\*)b</sup>

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum<sup>a</sup>,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 23. Dezember 1986

In Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  reagiert  $\text{RGeCl}_3$  mit  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{E}$  zu den neuen Verbindungen  $(\text{RGe})_4\text{E}_6$  ( $\text{R} = \text{Et, CF}_3$ ,  $\text{E} = \text{S; R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{E} = \text{Se}$ ). Kristallstrukturbestimmungen zeigen, daß  $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{E}_6$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) Adamantanstruktur besitzen.

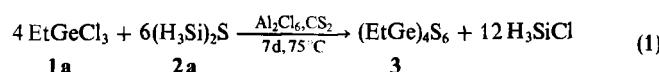
## Preparation and Characterization of Thiagerma- and Selenagermaadamantanes

In the presence of  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$   $\text{RGeCl}_3$  reacts with  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{E}$  to yield  $(\text{RGe})_4\text{E}_6$  ( $\text{R} = \text{Et, CF}_3$ ,  $\text{E} = \text{S; R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{E} = \text{Se}$ ). X-ray structure determinations proved for  $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{E}_6$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) an adamantan structure.

Kovalente Germanium-Chalkogen-Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}_4\text{Ge}_4\text{E}_6$  ( $\text{E} = \text{S, R} = \text{CH}_3$ <sup>1</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>2</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_5$ <sup>3</sup>,  $\text{Br}$ <sup>4</sup>,  $\text{I}$ <sup>5</sup>) mit adamantoidem Gerüst sind in der Literatur beschrieben. Kürzlich wurde über die Synthese einer Vielzahl von Derivaten des Carboxyethylgermaniumsesquisulfids und deren biologische Wirkung berichtet<sup>6</sup>. Das Standardverfahren zur Darstellung dieser Germanium-Schwefel-Adamantane ist die Umsetzung von Organogermaniumtrichloriden mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines tertiären Amins (z. B. Pyridin, Triethylamin). Der Einsatz von  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{E}$  als chalkogenierendes Agens führt bei der Umsetzung mit  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  als Katalysator zu den Silachalkogeniden  $(\text{HSi})_4\text{E}_6$ <sup>7</sup>, die auf andere Weise nicht zugänglich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Verhalten von Ethyl-**1a** und (Trifluormethyl)germaniumtrichlorid **1b** gegenüber Disilylchalkogeniden **2** untersucht werden.

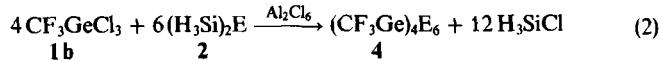
Setzt man **1a** mit Disilathian **2a** in  $\text{CS}_2$  7 Tage bei 75°C um, so entsteht ein hochviskoses, vermutlich polymeres Produkt. Führt man dagegen die gleiche Umsetzung in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid durch, so erhält man nach Entfernen der flüchtigen Nebenprodukte gemäß (1) einen farblosen Feststoff, der anhand spektroskopischer Untersuchungen als **3** identifiziert werden konnte.



Derivatisierungsreaktionen an (Perfluoralkyl)germaniumhalogeniden  $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) beschränken sich bisher mit Ausnahme der Reaktion von  $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$  mit  $\text{HgO}$ <sup>8</sup> auf den Austausch des Halogens durch einbindige Substituenten wie  $\text{H, CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , usw.<sup>8,9</sup>.

Bei der Umsetzung von **1b** mit **2a** in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{CS}_2$  bei 80°C bildet sich nach 10 Tagen neben  $\text{H}_3\text{SiCl}$  ein farbloser Feststoff, dem nach den analytischen Befunden die Formel  $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{S}_6$  (**4a**) zugewiesen werden muß. Dieser Synthese liegt die allgemeine Bildungsgleichung (2) zugrunde.

<sup>\*)</sup> Kristallstrukturanalyse.



<b>2, 4</b>	a	b
	E	Se

Anstelle von **2a** kann auch  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  als Sulfidierungsagens eingesetzt werden; man gelangt zu ähnlich guten Ausbeuten. In einem weiteren Experiment wurde in gleicher Weise **1b** mit Disilaselenen (**2b**) in *n*-Hexan umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 4 d und Temperaturen zwischen 100 und 110°C konnte in Analogie zu (2) **4b** als gelblicher Feststoff erhalten werden.

Versuche, ein sauerstoffhaltiges Adamantan  $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{O}_6$  durch Reaktion von **1b** mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit und ohne Lösungsmittel zu synthetisieren, scheiterten. Die Ausgangsprodukte konnten nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

**3** ist wie  $(\text{MeGe})_4\text{S}_6$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$ , sowie in  $\text{CS}_2$  relativ gut löslich und kann hieraus umkristallisiert werden.

Im Gegensatz hierzu lösen sich **4a** und **4b** nicht in konventionellen Lösungsmitteln. Jedoch sind sie in einem 2:1- bis 3:1-Gemisch aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_6\text{F}_6$  genügend löslich, um sowohl NMR-Messungen vornehmen zu können als auch aus ihren Lösungen Einkristalle zu ziehen.

**4a** kristallisiert in farblosen, **4b** in strohgelben oktaedrischen Kristallen. Letztere zersetzen sich sehr langsam an Luft unter Selenabscheidung.

Aus dem Vergleich der Strukturdaten ergibt sich, daß beide Verbindungen isomorph im kubischen System kristallisieren. Von beiden Verbindungen wurden Einkristall-Strukturanalysen angefertigt, deren experimentelle Daten in Tab. 1 zusammengefaßt sind. Tab. 2 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Atomkoordinaten und thermische Parameter sind in Tab. 3a und 3b aufgeführt.

## Kristallstrukturanalyse von 4a und 4b

Die Strukturen der beiden Verbindungen **4a** und **4b** sind in Abb. 1 als Überlagerung wiedergegeben, wobei Unterschiede im Bereich der S- bzw. Se-Atome deutlich werden. Beide Verbindungen besitzen, wie auch  $(HSi)_2S_6$ <sup>7)</sup> und  $(MeSn)_2Se_6$ <sup>11)</sup>, ein Adamantan- (oder auch  $P_3O_{10}$ )-Gerüst der Symmetrie  $\bar{4}3m$  ( $Td$ ), wobei sich alle Atome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle auf speziellen Positionen der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  befinden. Hieraus folgen

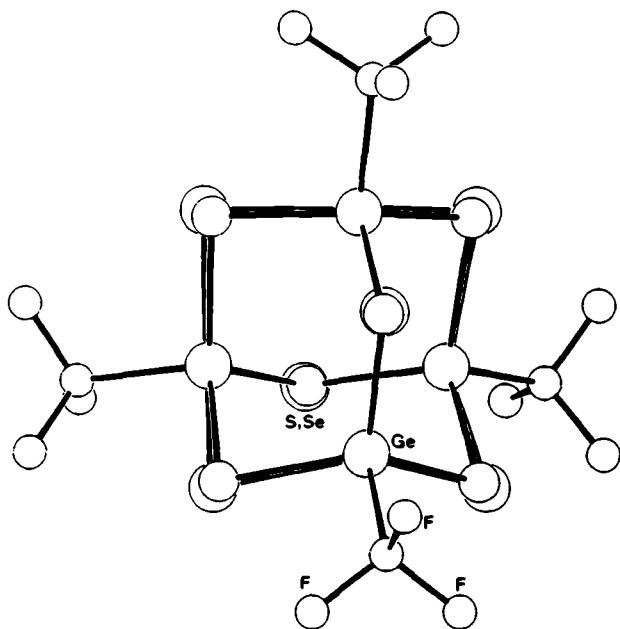


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** und **4b** (Überlagerung)

Tab. 1. Kristallographische Daten von **4a** und **4b**<sup>a)</sup>

	<b>4a</b>	<b>4b</b>
Formel	$C_4F_4Ge_2S_6$	$C_4F_4Ge_2Se_6$
Molmasse	758.8	1040.1
Kristallgröße [mm]	$0.16 \times 0.47 \times 0.52$	$0.18 \times 0.21 \times 0.24$
Farbe	farblos	gelblich-rot
$a = b = c$ [Å]	15.826(3)	16.056(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3964	4139.5
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.54	3.38
$\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	66.33	162.21
$Z$	8	8
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)
Datensammlung Nonius-CAD-4-Diffraktometer <sup>7)</sup>		
Empirische	min: 0.806	0.867
Absorptionskorrektur	max: 1.397	1.080
Unabhängige Reflexe	315	245
Beobachtete Reflexe	$213 (I > 2\sigma(I))$	$226 (I > 2\sigma(I))$
Verfeinerte Parameter	17	17
$R$	0.031	0.044
$R_s$	0.031	0.038
Max. Restelektro- nendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.12	0.21
Lösungsmethode <sup>10)</sup>	Schweratom- Methode	Schweratom- Methode

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52214, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zwingend die Punktsymmetrien  $mm$  ( $C_{2v}$ ) für die Atome S (bzw. Se),  $3m$  ( $C_{3v}$ ) für Ge und C sowie  $m$  ( $C_s$ ) für Fluor. Damit ergibt sich sowohl für Germanium als auch für die Kohlenstoff-Atome der  $CF_3$ -Gruppen in beiden Verbindungen tetraedrische Symmetrie.

Ein vergleichbares Gerüst, jedoch wesentlich niedrigerer Molekularsymmetrie, wurde für Tetrakis(methylgermanium)hexasulfid<sup>12)</sup> gefunden. Hierin tragen unterschiedliche Ge–S-Abstände (5mal 2.22 Å, 1mal 2.20 Å) zur Erniedrigung der Symmetrie bei. Der vergleichbare erniedrigte und einheitliche Wert in **4a** beträgt 2.210(2) Å. Im Hexaphenyldigermanylsulfid werden Werte zwischen 2.21 und 2.26 Å gefunden<sup>13)</sup>.

Durch den Einfluß der  $CF_3$ -Gruppen erfährt die Ge–C-Bindung eine Verlängerung auf 1.996(7) Å in **4a** und 2.019(9) Å in **4b**. Der Erwartungswert beträgt 1.94 Å (1.91–1.95 Å für Ge–CH<sub>3</sub>). Für  $Ge(CF_3)_4$  wird aus Elektronenbeugungsdaten ein vergleichbarer Wert von 1.989 Å abgeleitet<sup>14)</sup>. Beachtenswert erscheint eine Verkleinerung des Bindungswinkels am Schwefel der Trifluormethyl-Verbindung (99.9°) gegenüber dem entsprechenden, eher tetraedrischen Wert in der Methyl-Verbindung (104.8°). In sterisch weniger beanspruchten Systemen wird dieser Winkel zu 106–112° bestimmt<sup>13,15)</sup>. In der Ge–Se-Verbindung **4b** reduziert sich der entsprechende Wert Ge–Se–Ge auf 97.3(1)°. Die Bindungswinkel an den Germanium-Atomen, 113.8(1)° in **4a**, 114.8(1)° in **4b**, werden jedoch in sämtlichen Verbindungen in vergleichbaren Bereichen gefunden<sup>16)</sup>.

Beide Verbindungen weisen keine außergewöhnlichen intermolekularen Kontakte auf. Die hohe Symmetrie der isomorphen Kristallstrukturen ist aus der Stereo-Abb. 2, die einen Aufblick auf eine Würfellecke der kubischen Struktur wiedergibt, ersichtlich.

## Spektroskopische Untersuchungen von 3, **4a**, und **4b**

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** zeigt für CH<sub>2</sub> ein Quadruplett und für CH<sub>3</sub> ein Triplet, deren Signale jedoch weiter zu komplizierten Mustern aufgespalten sind. Eine ähnliche Komplexität wird auch bei den Ethylgermaniumtrihalogeniden gefunden<sup>17)</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man das erwartete Quadruplett von Triplets für CH<sub>3</sub> und das Triplet von Quadrupletts für die CH<sub>2</sub>-Gruppe.

Im IR-Spektrum tritt bei 418 cm<sup>-1</sup> die intensivste Bande auf, die der antisymmetrischen Ge–S–Ge-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Das Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 600$  einen starken M<sup>+</sup>-Peak (74%) sowie bei  $m/z = 135$  den Basis-Peak für EtGeS<sup>+</sup>.

Trotz der ungünstigen Lösungseigenschaften von **4a** und **4b** gelang es, vom Schwefel-Derivat das <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-, sowie vom Selen-Derivat das <sup>19</sup>F- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum zu vermessen. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt je ein Singulett bei  $\delta = -59.6$  (E = S) und  $\delta = -60.5$  (E = Se), während im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4a** ein Quadruplett mit  $^1J(C-F) = 338.7$  Hz zu beobachten ist. Alle Werte sind mit denen der (Trifluormethyl)germaniumtrihalogenide vergleichbar<sup>8)</sup>. Das <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum von **4b** weist ein Septett mit  $^3J(^{77}Se-F) = 5.4$  Hz auf. Vergleichbare Modellverbindungen wurden bislang nicht synthetisiert. Die bandenarmen IR-Spektren beider Verbindungen sind nahezu übereinstimmend. Abweichungen ergeben sich lediglich aus der Lage der antisymmetrischen Ge–E–Ge-Valenzschwingungen (E = S, Se), denen die star-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]

	4a	4b	
Ge—S	2.210(2)	Ge—Se	2.344(1)
Ge—C	1.996(7)	Ge—C	2.019(9)
F—C	1.312(8)	F—C	1.32 (1)
S—Ge—C	104.7(2)	Se—Ge—C	103.4(3)
S—Ge—S	113.8(1)	Se—Ge—Se	114.8(1)
Ge—S—Ge	99.9(1)	Ge—Se—Ge	97.3(1)
F—C—Ge	112.4(4)	F—C—Ge	112.0(6)
F—C—F	106.3(5)	F—C—F	106.8(7)

Tab. 3a. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 4a

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Ge	0.2006(1)	0.2006(1)	0.2006(1)	0.037
S	0.2904(2)	0.1250	0.1250	0.048
F	0.2604(2)	0.2604(2)	0.3542(3)	0.126
C	0.2734(4)	0.2734(4)	0.2734(4)	0.073

Tab. 3b. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 4b

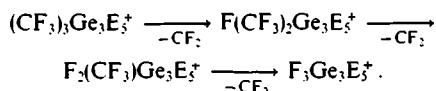
$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Ge	0.2025(1)	0.2025(1)	0.2025(1)	0.029
Se	0.2989(1)	0.1250	0.1250	0.038
F	0.2617(3)	0.2617(3)	0.3549(3)	0.097
C	0.2751(6)	0.2751(6)	0.2751(6)	0.052

ken Banden bei  $\tilde{\nu} = 432 \text{ cm}^{-1}$  (E = S) sowie  $\tilde{\nu} = 327 \text{ cm}^{-1}$  (E = Se) zugeordnet werden können.

Die Übereinstimmung in den Massenspektren soll in den folgenden Punkten verdeutlicht werden.

1. Die Spektren beider Substanzen weisen einen relativ starken  $M^+$ -Peak auf. 2.  $M^+ - CF_3$  ist vorhanden. 3. Übereinstimmende Abbaufolge:



4. Jeweils starke Signale für die Abbauprodukte  $FGe_2E_2^+$ ,  $FGe_2E^+$ ,  $GeE_2^+$  und  $GeF^+$ .

## Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden als CsI-Preßlinge an einem Bruker JFS 85 FT oder Perkin-Elmer 325 vermesssen. — NMR-Spektren: Bruker WM 250 PFT. Als Locksubstanzen dienten  $C_6D_6$  oder  $(CD_3)_2C=O$  (extern). Standard:  $^{19}F$ :  $CFCl_3$  (intern);  $^1H$ ,  $^{13}C$ :  $Si(CH_3)_4$  (intern);  $^{77}Se$ :  $Se(CH_3)_2$  (extern). Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. Chemische Verschiebung in ppm. — Massenspektren: Varian MAT CH4 bzw. MAT CH7. Ionisierungsenergie 70 eV, Emission 100  $\mu A$ . Es sind nur die wichtigsten Peaks aufgeführt.

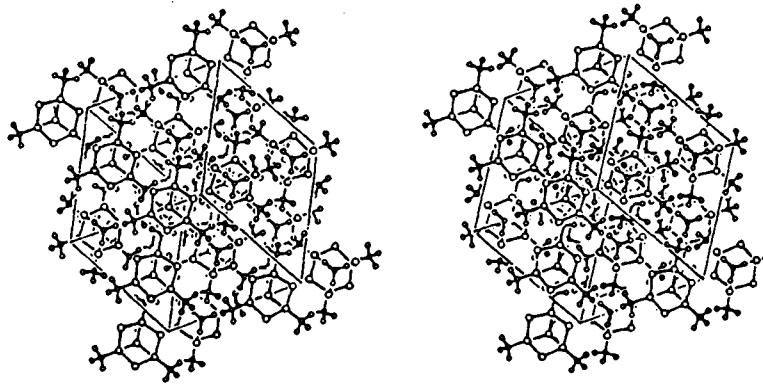


Abb. 2. Stereoabbildung von 4a und 4b

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Standard-Vakuum-Apparatur bzw. in einem mit Argon begasten Glove-Bag gehandhabt. Benutzte Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch i. Vak. ausgeheizt.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $(H_3Si)_2S^{18}$ ,  $(H_3Si)_2Se^{18}$ ,  $(Me_3Si)_2S^{19}$ ,  $CF_3GeCl_3^{8,20}$  und  $Et_3GeCl_3^{21}$  erfolgte nach (teilweise modifizierten) Literaturvorschriften.

**1,3,5,7-Tetraethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetragermaadamantan (3):** In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Hahn, das mit einem Magnetrührstab versehen ist, werden unter Argon ca. 0.03 g  $Al_2Cl_6$  eingeschüttet. Das Rohr wird evakuiert und nacheinander 1.26 g (6.06 mmol) 1a, 6.3 g  $CS_2$  und 0.96 g (10.18 mmol) 2a einkondensiert. Die Mischung wird 7 d bei  $75^\circ C$  gerührt. Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die anfangs farblose Lösung leicht gelblich. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. fällt ein grau-weißer Feststoff aus, der durch anschließende Sublimation gereinigt wird. Bei  $170^\circ C / 10^{-3}$  Torr sublimiert 3 als rein weißer Feststoff, der in Benzol, Chloroform sowie Schwefelkohlenstoff löslich ist. Ausb. 0.51 g (56%, bezogen auf 1a). Schmp. 197  $^\circ C$ . —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.29$  (kompl. t, 12H,  $CH_3CH_2$ ); 1.77 (kompl. q, 8H,  $CH_2CH_1$ ). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 7.17$  (q,  $^1J = 128.4$  Hz, von t,  $^2J = 3.9$  Hz, 4C,  $CH_3CH_2$ ); 24.87 (t,  $^1J = 132.5$  Hz, von q,  $^2J = 4.2$  Hz, 4C,  $CH_2CH_1$ ). — IR:  $2959 \text{ cm}^{-1}$  (s), 2926 (m), 2908 (m), 2868 (m), 1455 (s), 1423 (w), 1380 (m), 1217 (s), 1154 (w), 1021 (s), 969 (m), 706 (s), 578 (s), 418 (vs), 365 (m). — MS:  $m/z$  (%) = 600 (74,  $M^+$ ), 571 (32,  $Et_3Ge_2S_4^+$ ), 542 (30,  $Et_2Ge_2S_5^+$ ), 465 (86,  $Et_3Ge_3S_5^+$ ), 433 (98,  $Et_3Ge_3S_4^+$ ), 300 (55,  $Et_2Ge_2S_4^+$ ), 271 (44,  $Et_3Ge_2S_4^+$ ), 239 (69,  $Et_3Ge_2S_3^+$ ), 167 (45,  $Et_2Ge_2S_3^+$ ), 135 (100,  $Et_3GeS^+$ ), 103 (46,  $EtGe^+$ ).

$C_8H_{10}Ge_4S_6$  (599.0) Ber. C 16.04 H 3.36 S 32.11  
Gef. C 16.1 H 2.9 S 31.4

**1,3,5,7-Tetrakis(trifluormethyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetragermaadamantan (4a):** In einem Carius-Rohr, wie beschrieben, werden nacheinander 0.03 g  $Al_2Cl_6$ , 1.20 g (4.84 mmol) 1b, ca. 8 ml über  $P_2O_{10}$  getrocknetes  $CS_2$  und 0.79 g (8.38 mmol) 2a eingeschüttet. Nach dem Aufstauen auf Raumtemp. wird das Rohr 10 d im Ölbad auf  $80^\circ C$  erhitzt. Das gasförmige Chlorsilan und Reste von 2a werden i. Vak. kondensiert und der teils viskose Rückstand in ca. 10 ml  $CS_2$  aufgeschlämmt. Nach dem Umsüllen in eine Sublimationsapparatur wird das  $CS_2$  wieder entfernt und der Rückstand bei  $10^{-3}$  Torr und  $100-120^\circ C$  sublimiert. Das so erhaltene 4a kann durch Resublimation und durch Umkristallisation aus  $CS_2/C_6F_6$  weiter gereinigt werden. Ausb. 0.63 g (69%, bezogen auf 1b). Schmp. 257  $^\circ C$ . —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -59.6$  (12F,  $CF_3$ ); —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 125.1$  (q,  $^1J(C-F) = 338.7$  Hz, 4C,  $CF_3$ ). — IR:  $1260 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1153 (vs), 1142 (vs), 1131 (vs), 731 (m), 438 (s), 432 (s), 307 (m). — MS:  $m/z$  (%) = 760 (63,  $M^+$ ), 691 (41,  $(CF_3)_3Ge_4S_6^+$ ), 641 (14,

$\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_4\text{Se}_6^-$ ], 585 [11,  $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 535 [20,  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 485 [27,  $\text{F}_3(\text{CF}_3)\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 435 (26,  $\text{F}_2\text{Ge}_3\text{S}_2^+$ ), 333 (20,  $\text{FGe}_3\text{S}_2^+$ ), 261 (12,  $\text{FGe}_2\text{S}_2^+$ ), 229 (63,  $\text{FGe}_2\text{S}_2^+$ ), 210 (27,  $\text{Ge}_2\text{S}_2^+$ ), 197 (58,  $\text{FGe}_2\text{S}^+$ ), 138 (100,  $\text{GeS}_2^+$ ), 106 (38,  $\text{GeS}^+$ ), 93 (81,  $\text{GeF}^+$ ), 69 (29,  $\text{CF}_3^+$ ), 64 (31,  $\text{S}_2^+$ ), 50 (12,  $\text{CF}_2^-$ ).

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{Ge}_4\text{S}_6$  (758.8) Ber. C 6.33 S 25.35  
Gef. C 6.4 S 25.1

**1,3,5,7-Tetrakis(trifluormethyl)-2,4,6,8,9,10-hexaselena-1,3,5,7-tetragermaadamantan (4b):** Wie vorstehend angegeben, werden zu 0.03 g  $\text{Al}_3\text{Cl}_6$  nacheinander 1.04 g (4.19 mmol) **1b**, 3.2 g *n*-Hexan sowie 1.73 g (12.11 mmol) **2b** kondensiert. Nach dem Aufstauen wird 4 d auf 110 °C erhitzt. Es bildet sich ein gelbweisser Niederschlag. Danach wird, wie bei **4a** beschrieben, aufgearbeitet. **4b** sublimiert bei 170 °C/10<sup>-3</sup> Torr als gelblicher Feststoff. Aus 1.08 g Rohprodukt wurden 0.49 g (45%, bezogen auf **1b**) Reinsubstanz gewonnen. Schmp.: Bis 280 °C stabil, oberhalb beginnt sich die Substanz zu zersetzen, ohne zu schmelzen. — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -60.5$  (12F,  $\text{CF}_3$ ). — <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta = 113.4$  (sept,  $^3J(\text{Se}-\text{F}) = 5.4$  Hz, 6 Se). — IR: 1252 cm<sup>-1</sup> (w), 1144 (vs), 1135 (vs), 1123 (vs), 727 (m), 327 (s), 309 (m). — MS:  $m/z$  (%) = 1042 (94,  $\text{M}^-$ ), 973 [45,  $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_4\text{Se}_6^-$ ], 821 [40,  $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 771 [40,  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 721 [42,  $\text{F}_2(\text{CF}_3)\text{Ge}_3\text{S}_2^-$ ], 671 (28,  $\text{F}_2\text{Ge}_3\text{S}_2^+$ ), 475 (23,  $\text{FGe}_3\text{S}_2^+$ ), 401 (30,  $\text{FGe}_2\text{S}_2^+$ ), 323 (85,  $\text{FGe}_2\text{S}_2^+$ ), 304 (29,  $\text{Ge}_2\text{S}_2^+$ ), 243 (47,  $\text{FGe}_2\text{S}^+$ ), 230 (92,  $\text{GeS}_2^+$ ), 154 (32,  $\text{GeS}^+$ ), 93 (100,  $\text{GeF}^+$ ), 69 (98,  $\text{CF}_3^+$ ), 50 (96,  $\text{CF}_2^-$ ).

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{Ge}_4\text{Se}_6$  (1040.1) Ber. C 4.62 Gef. C 4.7

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 993-42-0 / **1b:** 1495-36-9 / **2a:** 16544-95-9 / **2b:** 14939-45-8 / **3:** 108009-37-6 / **4a:** 108009-38-7 / **4b:** 108009-39-8

- <sup>11</sup> K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1248.
- <sup>12</sup> A. Müller, P. Christophliemk, H. P. Ritter, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **28** (1973) 519.
- <sup>13</sup> M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 65.
- <sup>14</sup> S. Pohl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 162.
- <sup>15</sup> S. Pohl, U. Seyer, B. Krebs, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **36** (1981) 1432.
- <sup>16</sup> N. Kakimoto, M. Matsui, T. Takada, M. Akiba, *Heterocycles* **23** (1985) 2681.
- <sup>17</sup> A. Haas, R. Hitze, C. Krüger, K. Angermund, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **39** (1984) 890.
- <sup>18</sup> R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1722.
- <sup>19</sup> R. Eujen, R. Mellies, *J. Fluorine Chem.* **22** (1983) 263.
- <sup>20</sup> Zu den für die Kristallstrukturanalyse verwendeten Programmen zählte u.a. SHELLX 76 (G. M. Sheldrick), DIFABS (N. Walker, D. Stuart), ORTEP (C. Johnson) und DAESD (R. E. Davis). Die Rechnungen wurden auf einem Computer des Typs MICROVAX II durchgeführt.
- <sup>21</sup> A. Blecher, M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **36** (1981) 1361.
- <sup>22</sup> R. H. Benno, C. J. Fritchie jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 543, und dort zit. Lit.
- <sup>23</sup> B. Krebs, H.-J. Korte, *J. Organomet. Chem.* **179** (1979) 13.
- <sup>24</sup> H. Oberhammer, R. Eujen, *J. Mol. Struct.* **51** (1979) 211.
- <sup>25</sup> J. Pickardt, H. Schumann, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 245, und dort zit. Lit.
- <sup>26</sup> M. Dräger, K. Häberle, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 183.
- <sup>27</sup> K. M. Mackay, R. Watt, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 336.
- <sup>28</sup> H. J. Emeléus, A. G. MacDiarmid, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1** (1955) 194.
- <sup>29</sup> D. N. Harpp, K. Steliou, *Synthesis* **1976**, 721.
- <sup>30</sup> H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 898.
- <sup>31</sup> H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5440.

[339/86]