

Thiogermanate mit adamantanartigen $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ionen

Thiogermanates with Adamantane-Like $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ Ions

BERNT KREBS und SIEGFRIED POHL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 853—854 [1971]; eingegangen am 14. Juni 1971)

Neben dem einfachen tetraedrischen $\text{GeS}_4^{4\ominus}$ -Ion (vgl. z. B. l. c.¹⁻⁵) ist bisher das aus wäßriger Lösung dargestellte $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ als definiertes Thioanion des Germaniums charakterisiert worden⁴. $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ besteht aus zwei kantenverknüpften Tetraedern und stellt formal einen Ausschnitt aus der Kettenstruktur des SiS_2 dar. Sowohl aus Lösung als auch nach Hochtemperaturmethoden sind Thiogermanate (bzw. ternäre Sulfide) mit der formalen Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Ge}_2\text{S}_5 \cdot (x \text{H}_2\text{O})$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ge}_2\text{S}_5$ isoliert worden, über deren exakte Darstellungsbedingungen und Einheitlichkeit z. T. noch keine Klarheit besteht und deren Strukturen unbekannt sind⁶.

Wir untersuchten die Darstellungsmöglichkeiten der Alkalithiogermanate dieser Stöchiometrie aus wäßriger Lösung und erhielten nach folgender einfacher Methode reproduzierbar wasserhaltige, kristalline Salze in hoher Ausbeute:

GeS_2 wird bis zur Sättigung unter leichtem Erwärmen in einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von polysulfid-freiem Alkalisulfid (Na, K, Rb oder Cs) aufgelöst. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 6–7 ein. Aus der filtrierten, farblosen Lösung kristallisieren die leichtlöslichen, wasserhaltigen Salze beim Stehen über P_4O_{10} aus.

Das im festen Zustand stabilste und wasserärmste Cs-Salz wurde durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse und Schwingungsspektren als $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ charakterisiert.

Das Thiogermanat enthält isolierte $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ionen (Abb. 1) mit einem für anorganische Ionen bisher nicht beobachteten adamantan-analogen Gerüst. Die Struktur entspricht der des molekularen P_4O_{10} , des P_4S_{10} und der alkylsubstituierten Verbindung $\text{Ge}_4\text{S}_6(\text{CH}_3)_4$ ⁷.

Bemerkenswert ist, daß die GeS_4 -Tetraeder im $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ion im Gegensatz zum $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ über Ecken verknüpft sind, daß also in der Reihe der formal polymerhomologen Ionen ($\text{Ge}_n\text{S}_{n+2}$)^{4\ominus} kein einheitliches Strukturprinzip bestimmend ist. $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ ist in diesem Sinne

ein erster Kondensationsschritt vom $\text{GeS}_4^{4\ominus}$ zum hochpolymeren GeS_2 .

Das $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ion ist in der Struktur nur unwesentlich (aber signifikant) verzerrt und hat fast ideale T_d -Symmetrie. Die Brücken-Ge-S-Bindungslängen variieren zwischen 2,184 und 2,268 Å, diejenigen der endständigen Bindungen zwischen 2,104 und 2,126 Å ($\sigma \sim 0,010$ Å). Die Mittelwerte der chemisch äquivalenten Bindungslängen und -winkel (Extremwerte 106,9 und 111,4°) sind in der Abb. 1 angegeben.

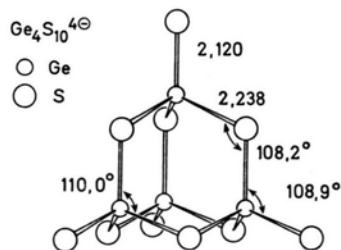


Abb. 1. $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ion mit mittleren Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln.

Die im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien (korr.: 2,24 Å) deutliche Verkürzung der endständigen Ge-S-Bindungen weist wie im $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ (2,170 Å)⁴ auf π -Bindungsanteile hin, während die Brücken-Ge-S-Bindungen etwa Einfachbindungen entsprechen. Der über alle Bindungen gemittelte Ge-S-Bindungsabstand (2,209 Å) stimmt gut mit den entsprechenden Ergebnissen für GeS_4 -Gruppen im Mn_2GeS_4 (2,20 Å)¹, $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (2,21 Å)², Sr_2GeS_4 (2,200 Å)³ sowie für $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ in $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (2,220 Å)⁴ überein.

$\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin mit $a = 12,549(5)$, $b = 12,305(5)$, $c = 16,721(6)$ Å, $\beta = 92,30(4)^\circ$, $d_{\text{exp.}} = 3,11$, $d_{\text{rönt.}} = 3,128 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$ in der Raumgruppe $Cc - C_2$. Der derzeitige R -Faktor der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ist 9,4 Prozent. Die Cs^\ominus -Ionen der Struktur sind teilweise direkt, teilweise über H-Brücken der koordinierten H_2O -Moleküle mit den S-Atomen der $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ionen verknüpft.

In den Festkörper-Schwingungsspektren des $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ions werden entsprechend der hohen Symmetrie nur relativ wenige Frequenzen beobachtet: IR (Nujol, 600–200 cm^{-1}), 455 (st), 397 (st), 372 (Sch), 342 (m), 300 (s), 210 (st) cm^{-1} . Raman (He-Ne): 466 (rel. Int. 4), 407(1), 395(2), 383(2), 340(10), 193(6), 144(7), 116(8) cm^{-1} . Das Raman-Spektrum von wäßrigen Lösungen des Salzes beweist, daß

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. B. KREBS, Anorganisch-Chem. Institut d. Universität, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8–9.

¹ A. HARDY, G. PEREZ u. J. SERMENT, Bull. Soc. chim. France 1965, 2638.

² E. PARTHÉ, K. YVON u. R. H. DEITCH, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 25, 1164 [1969].

³ E. PHILIPPOT, M. RIBES u. M. MAURIN, Rev. Chim. minér. 8, 99 [1971].

⁴ B. KREBS, S. POHL u. W. SCHIWWY, Angew. Chem. 82, 884 [1970]; Angew. Chem. int. Edit. 9, 897 [1970].

⁵ Ausführliche Literaturangaben: B. KREBS u. S. POHL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁶ a) H. H. WILLARD u. C. W. ZUEHLKE, J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 [1943]; b) H. BEHRENS u. J. OSTERMEIER, Chem. Ber. 95, 487 [1962]; c) N. N. SEVRYUKOV, G. E. SALIKOVA u. V. P. DOLGANEV, Ž. neorg. Chim. (engl. Übers.) 14, 13 [1969]; d) M. MAURIN u. M. RIBES, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 262 C, 1876 [1966]; e) M. RIBES u. M. MAURIN, Rev. Chim. minér. 7, 75 [1970].

⁷ K. MOEDRITZER, Inorg. Chem. 6, 1284 [1967].

auch hier weitaus überwiegend $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ -Ionen vorliegen.

Die Strukturuntersuchungen des $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4\ominus}$ und $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4\ominus}$ zeigen, daß sich die Strukturchemie der Thio-germanate (ebenso der Thiostannate) als Folge der unterschiedlichen π -Bindungs- und Polarisationsverhältnisse charakteristisch von derjenigen der stöchiometrisch analogen Germanate und Silicate unterscheidet. Ähnlichkeiten sind lediglich zu den Schwefelverbindungen des Phosphors festzustellen.

Untersuchungen, ob eine weitere Erniedrigung des pH-Wertes zu höheren definierten und isolierbaren Kondensationsstufen führt, werden zur Zeit durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Preußag AG Metall gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung und Sachbeihilfen.

Darstellung und Eigenschaften von π -Cyclopentadienyldicarbonyl(diäthylthiophosphinato)-molybdän(+II)

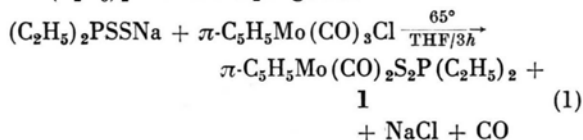
Preparation and Properties of π -Cyclopentadienyldicarbonyl(diethylthiophosphinato)-molybdenum(+II)

E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK

Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 26 b, 854—855 [1971]; eingegangen am 29. Mai 1971)

Im Zuge unserer Untersuchungen über das Verhalten von Dithiophosphinaten, gegenüber Metallen niedriger Oxydationsstufe¹⁻³, setzten wir auch Natriumdiäthylthiophosphinat mit π -Cyclopentadienyldicarbonylhalogenmetall-Verbindungen der VI. Nebengruppe um. Hierbei hat sich gezeigt, daß nur π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemäß



einwandfrei reagiert. Führt man die gleiche Reaktion unter analogen Bedingungen mit π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ aus, so läßt sich, neben Zersetzungsprodukten, lediglich die Ausgangsverbindung wieder isolieren.

Das erstmals dargestellte, recht stabile, schwarzgrüne, π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ schmilzt bei 102–104° unter Zers., löst sich in fast allen organischen Solventien und kann dem vor kurzem bekannt gewordenen π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{PF}_2$ an die Seite gestellt werden⁴.

Aus der Zahl der CO-Absorptionsbanden (vgl. Tab. 1) ergibt sich, daß der Phosphinat-Rest zweizähnig an das Molybdän in **1** gebunden sein muß. Einzähnigkeit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSS}^\ominus$ konnte, im Gegensatz zu dem von HOUK und LUSTIG⁴ verwendeten $\text{F}_2\text{PSS}^\ominus$ -Liganden, nicht festgestellt werden. Der monomere Bau von **1** ergibt sich aus Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. E. LINDNER, Institut für Anorganische Chemie II der Univ. Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Fahrstraße 17.

¹ E. LINDNER u. K.-M. MATEJCEK, J. organometallic Chem. 24, C57 [1970].

1	Zuordnung	Phase
—	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (A_1)	fest/KBr
3115 s	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (E_1)	
3100 ss		
2975 s	$\nu(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH}_2)$	
2935 s		
2895 sss		
2875 s		
1934 sst	$\nu(\text{C}-\text{O})$	
1843 st		
1958 sst	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Lsg./ CH_2Cl_2
1860 sst		
1434 s-m	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (E_1)	fest/KBr
1420 s		
1453 s	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$	
1450 sch		
1398 s		
1395 sch		
1384 s		
1378 s		
1233 ss		
1137 sss	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (A_1) ?	
1026 s	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (E_1)	
1015 s		
825 s	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ (A_1)	
815 m	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ (E_1)	
1046 s-m	Deformations- schwingungen der (C_2H_5)-Gruppen	
1000 s		
763 m		
740 s		
708 m		
680 m		
618 sch	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$?	Lsg./ CH_2Cl_2
598 m	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2) + \delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$	
542 m	$\delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$	
518 s	$\delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$	
503 m	$\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$?	
476 s	$\delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$	
440 m	—	

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten (in cm^{-1}) von π - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**1**).

² E. LINDNER u. K.-M. MATEJCEK, J. organometallic Chem. 29, 283 [1971].

³ E. LINDNER u. K.-M. MATEJCEK, J. organometallic Chem., im Erscheinen.

⁴ L. W. HOUK u. M. LUSTIG, Inorg. Chem. 9, 2462 [1970].

Einen weiteren Einblick in die Strukturverhältnisse von **1** gestatten die IR-Spektren. Demnach kommt diesem Dithiophosphinato-Komplex ein ähnlicher Bau zu, wie den schon bekannten Halogenverbindungen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ (X = Cl, Br, J) ⁵ mit *cis*-ständigen CO-Gruppen, gemäß Abb. 1.

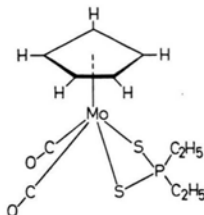


Abb. 1. Strukturmodell von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**1**).

Im Falle von **1** lassen sich die asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{PS}_2)$ -Valenzschwingungen nicht mit Sicherheit zuordnen, da sie im Erwartungsbereich der (Mo—C—O)-Deformationsschwingungen liegen.

Experimentelles

Die Arbeiten werden in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre und unter Verwendung von getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Einer Mischung aus 501 mg (1,76 mMol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 373 mg (1,76 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden 40–50 ml THF als Lösungsmittel zugesetzt. Man erwärmt 2 Stdn. unter Rückfluß und magnetischem Rühren, läßt danach langsam auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert (**G3**) vom abgeschiedenen NaCl. Das THF wird i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt, der schwarze Rückstand in 80 ml Petroläther aufgenommen und etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Nach abermaligem Filtrieren (**G3**), zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Rohprodukt in Petroläther um. Hierbei scheidet sich $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in schwarzgrünen Kristallen ab. Die Ausbeute beträgt etwa 60 Prozent.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{MoO}_2\text{PS}_2$ (370,281)

Ber. C 35,68 H 4,08 S 17,32,

Gef. C 35,96 H 4,15 S 17,29.

Mol.-Gew. osmom. in C_6H_6 : 357.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

⁵ S. CHAIWASIE u. R. H. FENN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **24**, 525 [1968].

Stereochemistry of Oxidation of Thiophosphoryl Group in 1,3,2-Dioxaphosphorinans

W. STEC, A. OKRUSZEK, and M. MIKOŁAJCZYK

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Łódź 40, Żwirki 36, Poland

(Z. Naturforsch. **26 b**, 855–856 [1971]; received May 21, 1971)

Previously we observed the difference in the stereochemical course of oxidation of optically active acyclic thiophosphoryl and P^{III} -compounds depending on the nature of oxidising agent¹. Whereas the nitric acid converts P=S-compounds with inversion of configuration, the oxidation by dinitrogen tetroxide is accompanied by retention. In contrast to acyclic systems the oxidation of geometrical isomers of 2-methoxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinans by nitric acid as well

as dinitrogen tetroxide was found to proceed with retention of configuration.

These observations prompted us to investigate the stereochemistry of oxidation of cyclic thiophosphoryl esters. *Cis*- and *trans*-2-methoxy-4-methyl-2-thiono-1,3,2-dioxaphosphorinans were chosen as very convenient models for these studies, since their stereochemistry² and configurational relationship of their oxo-analogues³ seems to be relatively well understood.

The reaction of 2-chlor-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (**1**), which is known to exist entirely as a *trans*-isomer^{3,4} (for conformation see l. c.⁵) with methanol in the presence of triethylamine affords *cis*-2-methoxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (**2**)*. Addition of sulphur to undistilled *cis*-**2** gives *cis*-2-methoxy-4-methyl-2-thiono-1,3,2-dioxaphosphorinan (**3**). Twice distillation of *cis*-**2** at the bath temperature about 100° under the pressure 50 mmHg cause nearly complete

Reprints request to Doz. Dr. M. MIKOŁAJCZYK, Polish Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry, Dept. of Heteroorganic Compounds, Żwirki 36, Łódź 40, Poland.

¹ J. MICHALSKI, A. OKRUSZEK, and W. STEC, Chem. Commun. **1970**, 1495.

² M. MIKOŁAJCZYK, Angew. Chem. **81**, 495 [1969].

³ D. Z. DENNEY and D. B. DENNEY, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1830 [1966].

⁴ G. AKSNES, R. ERIKSEN, and K. MELLINGEN, Acta chem. scand. **21**, 1028 [1967].

⁵ C. BODKIN and P. SIMPSON, Chem. Commun. **1969**, 829.

* This reaction involves an inversion of configuration at phosphorus atom^{4,6}.

Exp. no	Substrates		Oxidising agent	Total yield of distl. prod. ^c [%]	Products		Unreacted substr.		Reaction time
	<i>trans</i> - 3 [%]	<i>cis</i> - 3 [%]			<i>trans</i> - 4 [%]	<i>cis</i> - 4 [%]	<i>trans</i> - 3 [%]	<i>cis</i> - 3 [%]	
1	86	14	HNO ₃	28	89	11	—	—	10 min
2	86	14	N ₂ O ₄	84	79	21	—	—	70 hrs
3	4	96	HNO ₃	32	6	94	—	—	10 min
4	4	96	N ₂ O ₄	82	8	92	—	—	70 hrs
5	55	45	N ₂ O ₄	78	41	59 (67) ^d	97.5	2.5 (33)	1 hr

Table I. Oxidation of *cis*-**3** and *trans*-**3** by HNO₃ and N₂O₄^a.

^a All oxidations were carried out by the procedure described in ref. ¹. The purity of compounds and the progress of the oxidations were checked by t.l.c. and p.m.r. ^b The ratio of geometrical isomers in cyclic phosphites **2**, thionophosphates **3** and phosphates **4** was estimated by g.l.p.c. ^c The ratio of both isomers **4** in undistilled material was the same as after its distillation. ^d The values given in parantheses in exp. 5 mean percent of conversion.

isomerization into *trans*-**2**[§]. Its reaction with sulphur leads to the *trans*-**3** with the same ratio of geometrical isomers as in the starting *trans*-phosphite **2**.

The synthesis of both *cis*- and *trans*-thionoesters (**3**) and their oxidation are shown in the scheme. Quantitative results concerning oxidation are summarized in Table I.

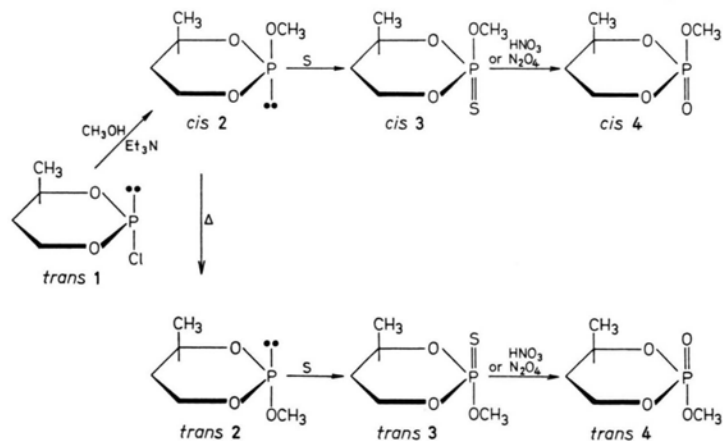
An inspection of Table I reveals that the conversion of thiophosphoryl into phosphoryl group in both geometrical isomers (**3**) investigated here is highly stereospecific and proceeds with retention of configuration at phosphorus atom.

It is worthwhile to mention that in contrast to oxidations of acyclic thiophosphoryl systems the application of N₂O₄ to cyclic systems gives much more better results than HNO₃ since no epimerisation has been observed and higher yields were obtained.

Especially interesting seems to be the result of the experiment number 5, in which the ratio of *cis*-**3** and *trans*-**3** was nearly 1 : 1 and the time of the reaction with dinitrogen tetroxide was limited to 1 hr. Consideration of ratios of the geometrical isomers in unchanged thionoester **3** and resulted ester **4** indicates that the *cis*-**3** is oxidised much faster than its *trans*-isomer. Different behaviour of *cis*- and *trans*-**3** toward trimethylamine was previously reported ².

Since the mechanism of the oxidation of the thiophosphoryl group by HNO₃ and N₂O₄ is obscure the interpretation of a different stereochemical courses of the oxidation in acyclic and cyclic systems as well as a different rate of oxidation of geometrical isomers of **3** is, as yet, difficult.

The authors are indebted to Miss T. TREELA for g.l.p.c. analysis.



[§] In our previous report ² the low-temperature distillation of *cis*-**2** did not cause its isomerisation into *trans*-**2** and therefore the opposite configurations of esters-**3** have been erroneously assigned. The correct pmr data are following: *cis*-**3**: $\delta_{\text{C}-\text{CH}_3}$ = 1.41 ppm, δ_{OCH_3} = 3.82 ppm (at 100 MHz in CDCl_3 , TMS) $J_{\text{P}-\text{CH}_3}$ = 2.1 Hz, $J_{\text{P}-\text{OCH}_3}$ = 13.1 Hz,

$J_{\text{H}-\text{CH}_3}$ = 6.4 Hz, *trans*-**3**: $\delta_{\text{C}-\text{CH}_3}$ = 1.39 ppm, δ_{OCH_3} = 3.75 ppm (at 100 MHz in CDCl_3 , TMS), $J_{\text{P}-\text{CH}_3}$ = 2.3 Hz, $J_{\text{P}-\text{OCH}_3}$ = 13.1 Hz, $J_{\text{H}-\text{CH}_3}$ = 6.3 Hz.

⁶ D. Z. DENNEY, G. Y. CHEN, and D. B. DENNEY, J. Amer. chem. Soc. 91, 6838 [1969].