

Tetra(phenylgermanium)-hexasulfid

Tetra(phenylgermanium)-hexasulfide

A. MÜLLER, P. CHRISTOPHLIEMK und H. P. RITTER

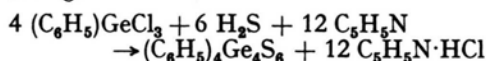
Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. 28b, 519-520 [1973];

eingegangen am 30. März 1973)

Tetra (phenylgermanium)-hexasulfide, germanium compound, adamantan structure

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden konnten wir bei Versuchen, Phenylthioethergermanonsäure (bzw. das entsprechende Kaliumsalz) darzustellen, Tetra(phenylgermanium)-hexasulfid in kristalliner Form isolieren. Die Verbindung bildet sich bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3GeCl_3$ mit H_2S in pyridinhaltigem Benzol gem. der Reaktionsgleichung:



entsprechend der Umsetzung der Alkylverbindungen¹. Die Verbindung konnte durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-, Raman-, Elektronen- und Massenspektrum charakterisiert werden.

Von besonderem Interesse erschien uns die Beantwortung der Frage, ob $Ph_4Ge_4S_6$ analog dem adamantanartigen Ion $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ion² aufgebaut ist³. Eine strukturelle Ähnlichkeit wäre dadurch gegeben, wenn man im $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ion die vier endständigen Schwefelatome durch Phenylgruppen ersetzt (vgl. Abb. 1).

Tetra(phenylgermanium)-hexasulfid fällt bei der o. a. Reaktionsgleichung in Form sehr gut ausgebildeter farbloser Kristalle (Schmp. 260 °C) an, die sich gut in Chloroform, kaum in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln lösen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, D-4600 Dortmund, August-Schmidt-Straße.

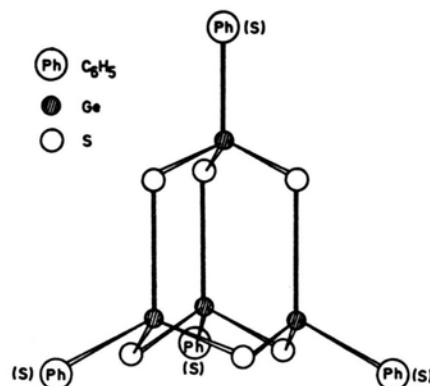


Abb. 1. Strukturvorschlag für $Ph_4Ge_4S_6$ (bzw. Struktur des $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ions bei Ersatz der Phenylgruppe durch S).

Das IR-Spektrum (vgl. Abb. 2) zeigt Hauptabsorptionsbanden bei 1480 (st), 1432 (st), 1330 (m), 1305 (m), 1182 (m), 1159 (m), 1088 (m), 1025 (m), 997 (m), 730 (st), 688 (m), 460 (st), 420 (st), 301 (st), 243 (m), 216 (m), 204 (s), 185 (m) und 125 (m) cm^{-1} , das Raman-Spektrum bei 998 (st), 355 (st), 173 (m), 130 (sst) und 115 (sst) cm^{-1} ; unterhalb von 1000 cm^{-1} treten Banden geringerer Intensität bei 677, 428, 237 und 204, 199, 181 und 176 cm^{-1} auf.

Die Ähnlichkeit dieses Schwingungsspektrums mit dem des $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ions macht die oben angegebene adamantanartige Struktur wahrscheinlich. Die im IR-Spektrum von Tetra(phenylgermanium)-hexasulfid bei 420 cm^{-1} auftretende Bande hoher Intensität ist aller Voraussicht nach einer asymmetrischen GeSGe-Brückenschwingung in der Rasse F_2 zuzuordnen, die starke Raman-Linie bei 355 cm^{-1} dagegen der symmetrischen Brückenschwingung ν_1 (A_1).

Die entsprechenden Banden treten im Schwingungsspektrum des $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ions bei 403 bzw. 340 cm^{-1} auf². In $Ph_3GeSGePh_3$ wurden die Banden bei 417 und 385 cm^{-1} , in $(Ph_2GeS)_3$ bei 422 und 365 cm^{-1} als ν_{as} (GeSGe) bzw. ν_s (GeSGe) zugeordnet⁴.

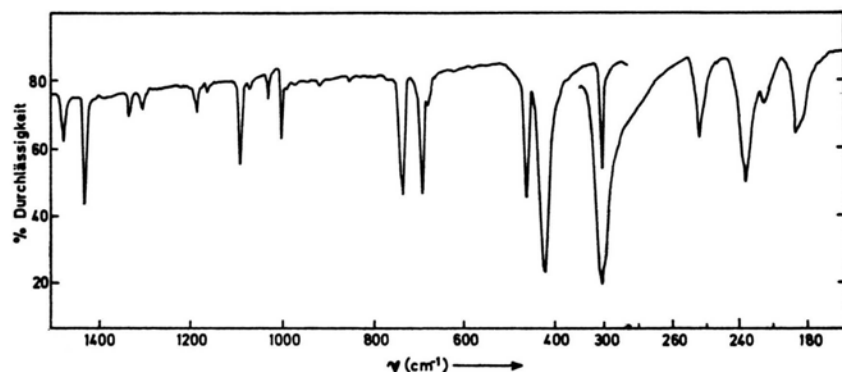


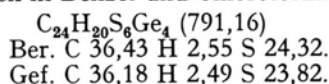
Abb. 2. IR-Spektrum von $Ph_4Ge_4S_6$.

Im Massenspektrum konnte das Molekül $\text{Ge}_4\text{Ph}_4\text{S}_6^+$ (relative Intensität des stärksten Peaks des Isotopengatters bei m/e 792 = 10%, Basispeak bei m/e 77 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{a}$) durch die Übereinstimmung in Lage und Isotopenmuster mit dem berechneten Isotopengatter⁵ identifiziert werden. Als weitere intensive Ionen (> 10% rel. Intens.) treten auf: 577 (41%) $\text{Ge}_3\text{Ph}_3\text{S}_4^+$, 441 (17%) $\text{Ge}_2\text{Ph}_3\text{S}_2^+$, 305 (59%) GePh_3^+ , 183 (37%) GePhS^+ , 151 (26%) GePh^+ , 109 (17%) PhS^+ . Das Elektronenabsorptionsspektrum weist erwartungsgemäß oberhalb von 250 $m\mu$ nur ringinterne Übergänge bei 260, 265 und 274 $m\mu$ auf.

Experimentelles

1. Darstellung der Verbindung

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Ge}_4$: 12,8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ ⁶ und 12 g Pyridin werden in 150 ml Benzol gelöst. Unter kräftigem Rühren leitet man 2 Std. H_2S ein und filtriert das ausfallende Pyridiniumchlorid ab. Das klare Filtrat wird bei Raumtemperatur i. Vak. bis auf ein kleines Volumen eingeeengt. Durch Zusatz von Alkohol wird $\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{S}_6$ ausgefällt und zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 25% farblose, gut ausgebildete Kristalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform.



(Mikroanalytische Bestimmung der Elemente durch Verbrennung in O_2 -Atmosphäre), Mol.-Gew. 881 (dampfdruckosmetrisch in Chloroform, $c = 0,01$ Mol).

2. Durchführung der Messungen

Zur Aufnahme des IR-Spektrums (Nujol-Verreibung und CsBr-Preßling) diente ein Spektrophoto-

meter Perkin-Elmer 180, unterhalb von 400 cm^{-1} zusätzlich ein Gerät der Fa. Hitachi (Typ FIS 3, Nujol-Suspension), zur Aufnahme des Raman-Spektrums ein Gerät der Fa. Coderg (Typ PHO, Kryton-Laser 6471 Å). Das Elektronenspektrum wurde mit einem Spektrophotometer des Typs Perkin-Elmer EPS - 3 T aufgenommen, das Massenspektrum mit einem Gerät der Fa. Varian MAT, Typ CH5. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bei 37 °C durchgeführt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen - Landesamt für Forschung - für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. P. WERLE und Herrn cand. chem. W.-O. NOLTE für ihre Mitarbeit. Herrn Prof. B. KREBS danken wir für die Übersendung von Spektren.

¹ K. MOEDRITZER, *Inorg. Chem.* **6**, 1248 [1967].

² B. KREBS u. S. POHL, *Z. Naturforsch.* **26b**, 853 [1971]. *Anmerkung bei der Korrektur*: Zur Totalzuordnung von $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ sowie zum eindeutigen Nachweis für das Vorliegen eines M_4S_6 -Käfigs (charakteristische sehr intensive polarisierte Raman-Linie $\nu_1(\text{A}_1)$!) vgl. A. MÜLLER, B.N. CYVIN, S.J. CYVIN, S. POHL u. B. KREBS, *J. molecular Structure*, in press.

³ Zu anderen anorganischen Verbindungen mit adamantanartiger Struktur vgl. z. B. J.C.J. BART u. J.J. DALY, *Chem. Commun.* **1968**, 1207 und Übersichtsartikel von H. STETTER, *Angew. Chem.* **74**, 361 [1962].

⁴ H. SCHUHMAN u. P. REICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **375**, 72 [1970].

⁵ H.-P. RITTER u. W.P. NEUMANN, *J. Organomet. Chem.* im Druck.

⁶ V.F. MIRONOV u. N.S. FEDOTOV, *J. Gen. Chem. (UDSSR)* **34**, 4186 [1964].