

ÜBER POLYGERMANE

XI *. FUNKTIONALISIERUNG VON HEXAPHENYLDIGERMAN

DIETOLF SIMON, KARL HÄBERLE ** und MARTIN DRÄGER*

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
 Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Januar 1984)

Summary

The optimum conditions for selectively cleaving off two phenyl groups in Ge_2Ph_6 by trichloroacetic acid have been determined. Neither trihaloacetic acids nor HCl/AlCl_3 nor reactive tetrahalides MCl_4 are suitable reagents for cleaving one phenyl group alone. The ^{13}C NMR chemical shifts of functional phenyl-mono- and -digermanes are given. The crystal structure of 1,2-bis(trichloroacetate)tetraphenyldigermane has been determined and refined to $R = 0.048$. The digermane bond is bridged by both acetates (distances $\text{Ge}-\text{Ge}$ 239.3(2), $\text{Ge}-\text{O}$ 207.3(3) and 231.4(3) pm). The Ge atoms have trigonal bipyramidal coordination.

Zusammenfassung

Die gezielte Abspaltung von zwei Phenylgruppen im Ge_2Ph_6 durch Trichloressigsäure wurde optimiert. Zur Abspaltung von nur einer Phenylgruppe sind weder Trihaloessigsäuren, noch HCl/AlCl_3 oder reaktive Tetrahalogenide MCl_4 geeignete Reagenzien. ^{13}C -NMR-Daten von funktionellen Phenyl-mono- und -digermanen werden mitgeteilt. Die Kristallstruktur des 1,2-Bis(trichloroacetat)tetraphenyldigermans wurde bestimmt und bis $R = 0.048$ verfeinert. Die beiden Acetatgruppen überbrücken die $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Bindung (Abstände $\text{Ge}-\text{Ge}$ 239.3(2), $\text{Ge}-\text{O}$ 207.3(3) und 231.4(3) pm). Die Koordination um Ge ist trigonal-bipyramidal.

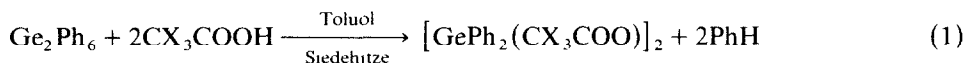
Einleitung

Für Synthesen und Strukturuntersuchungen im Bereich der perphenylierten Polygermane [2] benötigen wir funktionelle Startverbindungen, besonders mono- und

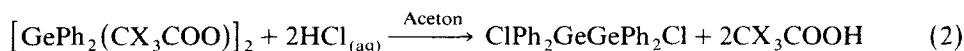
* Mitteilung. Für X siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von K. Häberle.

di-funktionelles Penta-, bzw. Tetra-phenyldigerman in ausreichender Menge. Bisherige Synthesen von ClGe_2Ph_5 [3] und $\text{X}_2\text{Ge}_2\text{Ph}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [4–7] sind aufwendig oder nicht in grösseren Mengen durchführbar. Lediglich die mit einer Bisacetylierung beginnende Synthese des 1,2-Dichlortetraphenyldigermans (Gl. 1 und 2) von Glockling und Houston [8] lässt sich nach unseren Erfahrungen in



($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)



grösseren Ansätzen durchführen. Wir optimierten diese Synthese. Vom Zwischenprodukt 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman bestimmten wir die Kristallstruktur. Ferner beschreiben wir eine Reihe von Versuchen zur Monofunktionalisierung von Hexaphenyldigerman.

Synthese

Optimierung der Synthese von $\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$

Die bezüglich Reaktion 1 erhaltenen Syntheseergebnisse sind in Tabelle 1 den Literaturdaten [8] gegenübergestellt.

Aus den Versuchen 1–4 ist ersichtlich, dass — nimmt man keine extrem langen Reaktionszeiten in Kauf — ein ca. 2.5-facher Überschuss an Trichloressigsäure für die selektive Bildung des Diesters benötigt wird. Bei Verwendung eines wesentlich höheren Säureüberschusses nimmt dagegen die Ausbeute an Diacetat deutlich ab

TABELLE 1

VERSUCHE ZUR SYNTHESE DES DIESTERS $[\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})]_2$

Versuch Nr.	Reaktanten (mol. Verhältnis)	Reaktionszeit (d)	Produkte (Ausbeute (%))
Lit. 8	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ Überschuss an Säure ^a	2	Diester (87)
1	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/3)	3	Diester, verunreinigt mit Monoester (72) ^b
2	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/3.8)	3	Diester, verunreinigt mit Monoester (69) ^b
3	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/3.8)	6	Diester (61)
4	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/5)	3	Diester (56)
5	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/7.6)	3	Diester (35)
6 ^c	$[\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})]_2/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/6.6)	3	Diester (14), gelbes Öl ^d

^a Überschuss nicht näher spezifiziert. ^b Ausbeute berechnet für reinen Diester. ^c Zusatzversuch um das Reaktionsverhalten des Diesters gegenüber Cl_3CCOOH zu überprüfen. ^d Möglicherweise Polyacetat-Derivate von Ge_2Ph_6 .

(Nr. 5). Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, dass entgegen den Literaturangaben ein weiterer Angriff von CCl_3COOH am Diester erfolgt. Letzteres wird durch Nr. 6 unterstrichen, in dem nach Umsetzung des disubstituierten Digermans mit überschüssiger Trichloressigsäure nurmehr 14% der eingesetzten Ausgangssubstanz zurückerhalten wurde.

Zu Reaktion 2 ist zu bemerken, dass die Verwendung von Aceton als Reaktionsmedium ein Arbeiten in homogener Phase gestattet, da es Diacetat und konz. Salzsäure gleichermaßen löst. Allerdings erfolgt im stark sauren Milieu Aldolkondensation des Lösungsmittels, wobei intensiv gefärbte Öle entstehen, die Aufarbeitung und Ausbeute beeinträchtigen. Angenehmer ist ein Arbeiten in Dioxan.

Versuche zur Synthese von $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2(\text{CX}_3\text{COO})$

Ähnlich wie der Diester soll auch der Monoester darstellbar sein [8]. In Tabelle 2 werden die eigenen experimentellen Ergebnisse mit den Literaturangaben (Lit. I und II) verglichen.

Bei der Durchführung der Veresterungsreaktion unter den von Glockling und Houston beschriebenen Bedingungen (Nr. 1 und 3) wurde praktisch kein Umsatz erzielt. Verlängerung der Reaktionszeit (Nr. 2) bzw. Erhöhung der Reaktionstemperatur (Nr. 5) begünstigt zwar die Phenylsubstitution durch Trihaloessigsäure, jedoch entstehen in unselektiver Weise Gemische aus Mono- und Diester von Ge_2Ph_6 , die durch Umkristallisation nicht getrennt werden konnten. Die Abweichung der Synthesergebnisse von den Literaturangaben könnte darauf zurückzuführen sein, dass die von den Autoren verwendete Säure möglicherweise eine unbekannte Menge an H_2O enthielt [9].

Reaktionen von Ge_2Ph_6 mit HCl/AlCl_3

HCl in Verbindung mit AlCl_3 als Katalysator ist von Bulten [10] und Kumada et

TABELLE 2

VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2(\text{CX}_3\text{COO})$

Versuch Nr.	Reaktanten (mol. Verhältnis)	Reaktionszeit (h)	Temperatur (°C)	Produkte (Ausbeute (%))
Lit. 8, I	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/1)	24	Siedehitze	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})$ (55)
Lit. 8, II	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (1/11)	24	20	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CF}_3\text{COO})$ (85) Ge_2Ph_6 (14)
1	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/1)	24	Siedehitze	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})$ (3) Ge_2Ph_6 (92)
2	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CCl}_3\text{COOH}$ (1/1)	96	Siedehitze	Gemisch $\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CCl}_3\text{COO})/$ $[\text{GePh}_2(\text{CCl}_3\text{COO})]_2$ (31) ^a Ge_2Ph_6 (60)
3	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (1/11)	24	20	Ge_2Ph_6 (96)
4	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (1/11)	96	20	Ge_2Ph_6 (92)
5	$\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$ (1/11)	72	50	Gemisch $\text{Ge}_2\text{Ph}_5(\text{CF}_3\text{COO})/$ $[\text{GePh}_2(\text{CF}_3\text{COO})]_2$ (28) ^a Ge_2Ph_6 (63)

^a Ausbeute berechnet für reines Monoacetat.

TABELLE 3

REAKTIONEN VON HCl/AlCl_3 MIT Ge_2Ph_6 IN BENZOL

Versuch Nr.	Reaktionsform von HCl (mol. Verhältnis $\text{HCl}/\text{Ge}_2\text{Ph}_6$)	Mol. Verhältnis $\text{Ge}_2\text{Ph}_6/\text{AlCl}_3$	Reaktionszeit (h)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Produkte (Ausbeute (%))
1	gasförmig (Überschuss)	40/1	1	20	Ge_2Ph_6 (93)
2	gasförmig (Überschuss)	20/1	2	20	Ge_2Ph_6 (91)
3	gasförmig (Überschuss)	10/1	0.1	20–50 ^a	Ge_2Ph_6 (26) dunkelgelbes Öl
4	gesättigte Lsg. in Benzol ($\approx 1/1$)	10/1	60	20	Ph_3GeCl (27) Ge_2Ph_6 (65)

^a Erwärmung infolge exothermer Reaktion.

al. [11] als Halogenierungsmittel für alkyl- bzw. alkyl-/phenylsubstituierte Polygermane verwendet worden, wobei je nach Reaktionsbedingungen das mono- oder di-chlorierte Derivat entsteht. Um die Möglichkeit der Darstellung von $\text{Ge}_2\text{Ph}_5\text{Cl}$ durch eine entsprechende Umsetzung zwischen Ge_2Ph_6 und HCl zu überprüfen, wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche durchgeführt.

Ein Vergleich der Versuche 1–3 zeigt, dass eine relativ grosse Katalysatormenge nötig ist, damit die Halogenierungsreaktion in Gang kommt. Letztere liefert im Falle von überschüssig eingesetztem HCl -Gas (Nr. 3) keine definierten Halogenderivate, während bei Verwendung der stöchiometriegemässen Menge einer benzolischen Lösung des Halogenierungsreagens Spaltung der Ge–Ge-Bindung unter Bildung von Ph_3GeCl erfolgt (Nr. 4).

Reaktionen von Ge_2Ph_6 mit Tetrahalogeniden MCl_4

GeCl_4 und SnCl_4 haben sich im Bereich der peralkylierten Mono- und Polygermane als Halogenierungsmittel für die Darstellung der entsprechenden Chloride bewährt [10,12–14]. Ferner lassen sich mit Hilfe von GeCl_4 (Katalysator AlCl_3) [13,15] sowie $\text{TiCl}_4/\text{CHCl}_3$ [16] arylierte Monogermane selektiv substituieren. Das Reaktionsverhalten der erwähnten Tetrahalogenide gegenüber Ge_2Ph_6 wurde anhand der in Tabelle 4 beschriebenen Versuche überprüft. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird deutlich, dass obige MCl_4 -Derivate keine geeigneten Halogenierungsagenzien für das perphenylierte Digerman darstellen, da entweder keine Reaktion eintritt ($\text{M} = \text{Ti}$, Vers. Nr. 6) oder aber Ge_2Ph_6 zu Ph_3GeCl gespalten wird ($\text{M} = \text{Sn}$, Ge ; Vers. Nr. 2 und 5). Letzteres Versuchsergebnis steht im Einklang mit ähnlichen experimentellen Befunden von Bulten [17].

¹³C-NMR-Spektren

Tabelle 5 enthält ¹³C-NMR-Phenylsignale von Mono- und Digermanen. Gegenüber den Bezugswerten der perphenylierten Verbindungen GePh_4 und Ge_2Ph_6 weisen die C-*ipso*- und C-*ortho*-Signale der funktionellen Germane eine Hochfeldverschiebung, die C-*meta*- und C-*para*-Signale eine Tieffeldverschiebung auf. Das

TABELLE 4

UMSETZUNG VON Ge_2Ph_6 MIT MCl_4 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$)

Versuch Nr.	MCl_4 (mol. Verhältnis $\text{MCl}_4/\text{Ge}_2\text{Ph}_6$)	Katalysator	Lösungsmittel	Reaktionszeit (h)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Produkte (Ausbeute (%))
1	SnCl_4 (1/1)	–	CH_3NO_2	20	25	Ge_2Ph_6 (98)
2	SnCl_4 (1/1)	–	CH_3NO_2	56	Siedehitze	Ge_2Ph_6 (78) Ph_3GeCl (11) $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{Cl}$ (Spur)
3	SnCl_4 (1/1)	–	CH_3COCl	16	Siedehitze	Ge_2Ph_6 (22) unlös. schwarzes Harz
4	GeCl_4 (1/1)	GeI_2	Petrolether (Kp. 100–140 $^\circ\text{C}$)	48	Siedehitze	Ge_2Ph_6 (97)
5	GeCl_4 (1/1)	AlCl_3	Petrolether (Kp. 100–140 $^\circ\text{C}$)	15	Siedehitze	Ph_3GeCl (86)
6	TiCl_4 (1/1)	–	CHCl_3	30	Siedehitze	Ge_2Ph_6 (94)

Ausmass der Einzelverschiebungen zeigt, dass neben induktiven Effekten magnetische Anisotropieefflüsse einen wesentlichen Einfluss haben müssen.

Die im Zentrum dieser Arbeit stehenden 1,2-difunktionellen Digermane unterscheiden sich nur in ihren C-*ipso*-Signalen. Die deutliche Hochfeldverschiebung dieses Signals beim 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman gegenüber allen Vergleichsverbindungen weist darauf hin, dass die im Feststoff vorliegende trigonalbipyramidale Koordination um das Ge-Atom (s. u.) auch in Lösung erhalten bleibt. Analoge Hochfeldverschiebungen waren in Verbindungen $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{O}_2\text{CR}$, S_2CNR_2 , $\text{S}_2\text{P(OR)}_2$) für die an Sn gebundenen Methylgruppen gefunden worden [19,20].

Struktur des 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman

$[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung λ 70.926 pm): a 906.2(4), b 929.8(2), c 1058.0(3)

TABELLE 5

^{13}C -NMR-PHENYLSIGNALE IN CDCl_3 -LÖSUNG ($\delta(\text{ppm})$ gegen TMS) FÜR MONO- UND DIGERMANE

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$ <i>ipso</i>	$\delta(\text{C}(2,6))$ <i>ortho</i>	$\delta(\text{C}(3,5))$ <i>meta</i>	$\delta(\text{C}(4))$ <i>para</i>
GePh_4 [18]	136.2	135.4	128.3	129.1
Ph_3GeCl [18]	134.9	134.1	128.6	130.5
Ph_2GeCl_2	134.4	132.6	128.9	131.7
PhGeCl_3	134.9	131.3	129.5	133.1
Ge_2Ph_6 [18]	137.3	135.5	128.2	128.6
$\text{ClPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Cl}$	135.6	134.0	129.0	130.8
$[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ ^a	134.0	134.2	128.8	130.7

^a $\delta(\text{CCl}_3)$ 90.7; $\delta(\text{COO})$ 166.3 (171 im $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Me}_2\text{Sn}]_2$ [20]).

TABELLE 6

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 1,2-BIS(TRICHLORACETAT)TETRAPHENYLDIGERMAN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.56622(4)	0.64530(4)	0.51015(3)	0.0473(2)	0.0227(2)	0.0379(2)	0.0108(1)	0.0159(1)	0.0112(1)
C(11)	0.6705(3)	0.7068(3)	0.3691(2)	0.029(1)	0.033(1)	0.033(1)	0.014(1)	0.005(1)	0.013(1)
C(12)	0.7900(4)	0.8738(4)	0.3993(3)	0.039(1)	0.032(1)	0.045(1)	0.016(1)	0.007(1)	0.012(1)
C(13)	0.8636(5)	0.9214(5)	0.2989(4)	0.046(1)	0.043(1)	0.073(2)	0.037(1)	0.021(1)	0.019(1)
C(14)	0.8187(5)	0.8044(6)	0.1699(4)	0.056(2)	0.077(2)	0.060(2)	0.047(2)	0.028(1)	0.035(2)
C(15)	0.7006(5)	0.6371(6)	0.1372(4)	0.053(2)	0.072(2)	0.040(1)	0.017(1)	0.012(1)	0.023(1)
C(16)	0.6273(4)	0.5896(4)	0.2373(3)	0.038(1)	0.041(1)	0.044(1)	0.006(1)	0.007(1)	0.007(1)
C(21)	0.5998(3)	0.8322(3)	0.6743(3)	0.033(1)	0.026(1)	0.036(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.010(1)
C(22)	0.5289(4)	0.9365(4)	0.6645(3)	0.051(1)	0.037(1)	0.048(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.023(1)
C(23)	0.5534(5)	1.0737(5)	0.7797(4)	0.059(2)	0.046(2)	0.067(2)	0.011(1)	0.009(1)	0.036(1)
C(24)	0.6444(5)	1.1061(5)	0.9022(4)	0.070(2)	0.041(1)	0.046(1)	0.001(1)	0.008(1)	0.032(1)
C(25)	0.7149(6)	1.0023(5)	0.9138(3)	0.078(2)	0.051(2)	0.040(1)	0.000(1)	-0.009(1)	0.035(2)
C(26)	0.6917(5)	0.8655(4)	0.7992(3)	0.062(2)	0.041(1)	0.045(1)	0.005(1)	0.000(1)	0.031(1)
C(1)	0.2142(3)	0.4877(3)	0.3796(2)	0.028(1)	0.034(1)	0.026(1)	0.008(1)	0.0016(9)	0.017(1)
C(2)	0.0622(3)	0.4851(3)	0.2957(3)	0.027(1)	0.034(1)	0.036(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.014(1)
Cl(1)	-0.1286(1)	0.3339(1)	0.3050(1)	0.0285(3)	0.037(5)	0.0705(6)	0.0282(4)	0.0037(3)	0.0116(3)
Cl(2)	0.0681(1)	0.6850(1)	0.3498(1)	0.0479(4)	0.047(5)	0.0904(7)	0.0198(4)	-0.0011(4)	0.0294(4)
Cl(3)	0.0835(1)	0.4296(1)	0.12547(9)	0.0664(6)	0.0955(8)	0.0325(4)	0.0212(4)	0.0062(4)	0.0364(6)
O(1)	0.3447(2)	0.6263(2)	0.4178(2)	0.0255(9)	0.035(1)	0.051(1)	0.0185(9)	-0.0018(8)	0.0139(8)
O(2)	0.1958(2)	0.3571(2)	0.3952(2)	0.033(1)	0.032(1)	0.050(1)	0.0167(9)	-0.0004(9)	0.0157(8)

pm, α 107.48 (3), β 94.66 (5), γ 114.33 (3)°, V 753×10^6 pm³, Mol. Masse 778.4 (C₂₈H₂₀O₄Cl₆Ge₂), $Z = 1$, d_{ront} 1.72 g cm³, d_{exp} 1.71 g cm⁻³, μ 24.8 cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis $R = 0.048$ verfeinert. Tabelle 6 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das gefundene zentrosymmetrische Molekül (' zentrosymmetrisch ergänzte Atome, Ph(1) C(11) bis C(16), Ph(2) C(21) bis C(26)). Tabelle 7 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammen.

Die Digermanbindung wird durch zwei Trichloracetatgruppen überbrückt. Hierdurch verkürzt sich der Ge–Ge-Abstand von 242 bis 247 pm in anderen phenylierten Polygermanen [21,22] auf 239 pm. Die Koordination um das Ge-Atom ist in guter Näherung trigonal-bipyramidal (axial $2 \times \text{O}$, equatorial $2 \times \text{Ph}$, $1 \times \text{Ge}$); eine weitere intra- oder auch inter-molekulare Koordination besteht nicht. Die Gesamtstruktur ist sehr ähnlich wie in den analogen Sn-Verbindungen [(MeCOO)Ph₂Sn]₂ [23] und [(RCOO)Me₂Sn]₂ (R = CH₂Cl, CF₃, CCl₃ [24,25]). In diesen Verbindungen ist der Sn–Sn-Abstand vom Normalwert 276 bis 279 pm auf 269 bis 271 pm verkürzt.

Eine so gut ausgebildete trigonale Bipyramide wie im [(Cl₃COO)Ph₂Ge]₂ findet man zwar häufig um Sn^{IV} [26], dagegen kaum bei Ge^{IV}-Verbindungen. Im vergleichbaren Ph₃Ge(OOCCF₃) [27] besteht zwar nach Meinung der Autoren schon 5-Koordination, aber noch deutlich auf der tetraedrischen Seite beim Übergang Tetraeder–monocapped Tetraeder–trigonale Bipyramide [28]. Tabelle 8 stellt die Winkeldifferenz $\Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$ für diesen Übergang [28] und die äquatorialen und axialen Abstände in beiden Verbindungen einander gegenüber.

Das zentrale Bicyclo[0.3.3]octan-Gerüst im [(Cl₃CCOO)Ph₂Ge]₂ ist nahezu planar mit einer mittleren Abweichung von nur ± 2 pm von der besten Ebene; C(2), bzw. C(2') stehen um 22 pm über, bzw. unter dieser Ebene. Die CCl₃-Gruppe steht optimal gestaffelt zum Carboxylat (Torsionswinkel Cl(3)C(2)–C(1) O(1) 85.9°). Die

TABELLE 7

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM 1,2-BIS(TRICHLORACETAT)TETRAPHENYLDIGERMAN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ge(1)–Ge(1')	239.3(2)	C(11)–Ge(1)–C(21)	116.4(2)
		C(11)–Ge(1)–O(1)	91.1(2)
Ge(1)–O(1)	207.3(3)	C(11)–Ge(1)–O(2')	89.5(2)
Ge(1)–O(2')	231.4(3)	C(11)–Ge(1)–Ge(1')	120.2(1)
		C(21)–Ge(1)–O(1)	93.5(2)
Ge(1)–C(11)	193.5(4)	C(21)–Ge(1)–O(2')	90.3(2)
Ge(1)–C(21)	194.9(3)	C(21)–Ge(1)–Ge(1')	123.0(1)
		O(1)–Ge(1)–O(2')	175.4(1)
C(1)–O(1)	125.6(4)	O(1)–Ge(1)–Ge(1')	91.9(1)
C(1)–O(2)	121.9(5)	O(2')–Ge(1)–Ge(1')	83.8(1)
		O(1)–C(1)–O(2)	128.0(4)
C(1)–C(2)	156.5(5)	O(1)–C(1)–C(2)	114.0(4)
C(2)–Cl(1)	175.6(4)	O(2)–C(1)–C(2)	118.0(3)
C(2)–Cl(2)	175.0(4)	Ge(1)–O(1)–C(1)	119.6(3)
C(2)–Cl(3)	176.9(4)	Ge(1')–O(2)–C(1)	116.6(2)

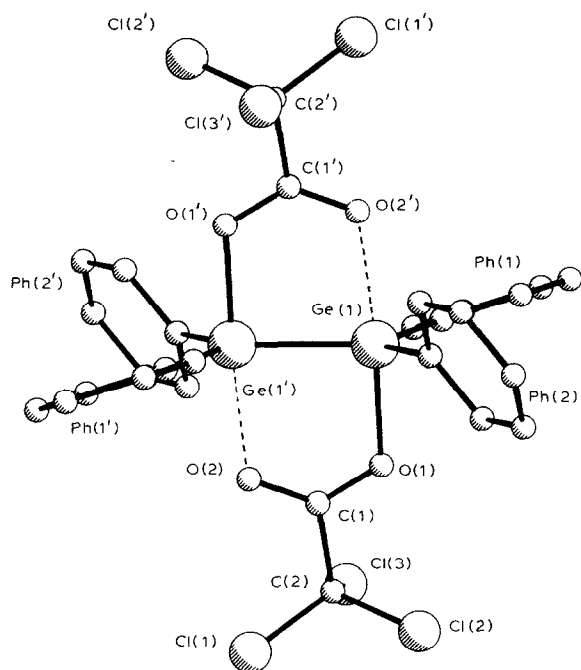


Fig. 1. Gefundenes 1,2-Bis(trichloroacetat)tetraphenyldigerman-Molekül (' zentrosymmetrisch ergänzte Atome, Ph(1) C(11) bis C(16), Ph(2) C(21) bis C(26)).

TABELLE 8

VERGLEICH DER KOORDINATION UM Ge ($\Sigma\vartheta_{eq}$, $\Sigma\vartheta_{ax}$ SUMMEN DER AQUATORIAL, BZW. AXIAL WERDENDEN WINKEL EINES TETRAEDERS BEIM UBERGANG IN EINE TRI-GONALE BIPYRAMIDE [28])^a

Polyeder/Verbindung	$\Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$ (°)	äquatoriale Abstände (pm) axiale Abstände (pm)			
		Ge–C	Ge–O	Ge–C	Ge–O
Tetraeder	0				
Ph ₃ Ge(OOCCF ₃) [27]	0(2)	191(2) 193(2)	186(1)	198(1)	309(1)
[(Cl ₃ CCOO)Ph ₂ Ge] ₂	83(1)	193.5(4) 194.9(3)			207.3(3) 231.4(3)
trigonale Bipyramide	90				

^a Standardabweichungen in Klammern.

beiden Phenylringe am Ge-Atom sind mit ihren Ebenen fast senkrecht zueinander ausgerichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung des Ge₂Ph₆ erfolgte nach [29], die des PhGeCl₃ und Ph₂GeCl₂ nach [15]. ¹³C-NMR: Gerät Bruker WP 80 DS. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4.

Darstellung von 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman

30.0 g (49.4 mmol) Hexaphenyldigerman und 40.3 g (247 mmol) frisch destillierte Trichloressigsäure werden in 100 ml Toluol im Verlauf von 72 h zum Sieden erhitzt. Der beim Kühlen des Reaktionsgemischs erhaltene Niederschlag wird mehrere Male mit Cyclohexan gewaschen und aus Toluol/Cyclohexan (Vol. 1/1) umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Diester beträgt 21.2 g (56% bez. auf Ge_2Ph_6). Fp: 185–187°C (Lit.: 87%, Fp: 185–186°C [8]).

Einkristalle: Das Toluol/Cyclohexan-Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und filtriert; nach einigen Tagen kristallisieren sechseckige Säulen.

Darstellung von 1,2-Dichlortetraphenyldigerman in Aceton

Eine Lösung von 18.0 g (23.1 mmol) $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ in 150 ml Aceton wird mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und 12 h auf 50°C erhitzt, wobei ein schwarzrotes Reaktionsgemisch resultiert. Anschliessendes Kühlen auf –30°C führt zur Abscheidung von rohem, ockerfarbenen $(\text{ClPh}_2\text{Ge})_2$. Nach Waschen mit Aceton/n-Hexan (Vol. 1/1) und zweimaligem Umkristallisieren aus Ether/Cyclohexan (Vol. 2/1) erhält man das nunmehr farblose Dichlorid in einer Reinausbeute von 9.3 g (77% bez. auf $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$). Fp: 133–135°C (Lit.: 80–90%, Fp: 135°C [8]).

Darstellung von 1,2-Dichlortetraphenyldigerman in Dioxan

Zu einer Lösung von 10.5 g (13.5 mmol) Diester in 100 ml Dioxan werden 30 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Das zweiphasige Gemisch wird unter heftigem Rühren 8 h lang am Rückfluss gekocht. Dann dampft man im Vakuum zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Ether auf und entfernt mit Natriumsulfat die Reste von Wasser. Nach Abziehen des Ethers wird einmal aus ca. 80 ml Ether/Cyclohexan (Vol. 2/1) umkristallisiert. Fp: 134–136°C, Ausbeute: 4.1 g (58%).

Röntgenmessung an 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente eine sechseckige Säule mit den Abmessungen $0.22 \times 0.30 \times 0.45$ mm, die in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde im $\omega/2\theta$ -Modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung. Der Reflexverlauf der Standardreflexe (Messinstabilität des Diffraktometers 0.02) zeigte einen Intensitätsabfall um 6%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen resultierten 3436 unabhängige $|F^2|$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin\theta/\lambda = 0.65 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$); 494 davon hatten eine Intensität von $I < 2\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von 1,2-Bis(trichloracetat)tetraphenyldigerman

Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson-, eine Fourier- und eine Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinert (Vollmatrix) wurde in 2 Cyclen mit isotropen und in 6 Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren. Eine anschliessende Differenz-Fourier-Synthese liess alle 10 H-Atome erkennen, deren Lage- und isotrope U-Parameter in 6 weiteren Cyclen mitverfeinert wurden (222 Parameter bei 2942 Observablen): Konvergenz bei $R = 0.048$ (gewichtetes $R = 0.053$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.011$). Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [30] und lokalen Programmen (Zeichnung: PLUTO 78 [31]) auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der H-Atom-Parameter und der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 L. Ross und M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 M. Dräger und D. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem., 472 (1981)120.
- 3 A. Castel, P. Rivière, B. Saint-Roch, J. Satgé und J.P. Malrieu, J. Organomet. Chem., 247 (1983)149
- 4 R. Schwarz und M. Lewinsohn, Ber. dtsch. chem. Ges., 64 (1931)2352.
- 5 W. Metlesics und H. Zeiss, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960)3321.
- 6 P. Rivière und J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 55 (1972)1164; Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 2 (1972)57
- 7 P. Rivière, A. Castel und J. Satgé, J. Organomet. Chem. 212 (1981)351.
- 8 F. Glockling und R.E. Houston, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973)1357.
- 9 F. Glockling, private Mitteilung.
- 10 E.J. Bulten, Chemistry of Alkylpolygermanes, Thesis, Universität Utrecht, 1969
- 11 M. Kumada, S. Sakamoto und M. Ishikawa, J. Organomet. Chem., 17 (1969)235
- 12 E.J. Bulten und J.G. Noltes, Tetrahedron Lett., (1966)3471; J. Organomet. Chem., 15 (1968) P18.
- 13 F. Rijkens und G.J.M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 83 (1964)723.
- 14 F. Rijkens, E.J. Bulten, W. Drenth und G.J.M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 85 (1966)1223.
- 15 K. Kuhlein und W.P. Neumann, Liebigs Ann. Chem., 702 (1967)17
- 16 K.S. Tillyaev und Z.M. Manulkin, Uzb. Khim. Zh. 13 (1969)46; Chem. Abstr., 71 (1969)50140 g.
- 17 E.J. Bulten, private Mitteilung.
- 18 M.J. Vaickus und D.G. Anderson, Org. Magn. Resonance, 14 (1980)278
- 19 T. Birchall und J.P. Johnson, Canad. J. Chem., 57 (1979)160.
- 20 B. Mathiasch und T.N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 185 (1980)351.
- 21 L. Ross und M. Dräger, Z. Naturforsch. B, 38 (1983)665.
- 22 K.F. Tebbe und R. Fröhlich, Z. Anorg. Allg. Chem., 506 (1983) 27
- 23 G. Bandoli, D.A. Clemente und C. Panattoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1971)311.
- 24 R. Faggiani, J.P. Johnson, I.D. Brown und T. Birchall, Acta Crystallogr. Sect. B, 34 (1978)3742; 35 (1979)1227.
- 25 T. Birchall und J.P. Johnson, Canad. J. Chem., 60 (1982)934.
- 26 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, Progr. Inorg. Chem., 24 (1978)251
- 27 C. Glidewell und D.C. Liles, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 291.
- 28 M. Dräger, J. Organomet. Chem., 251 (1983)209.
- 29 F. Glockling und K.A. Hooton, Inorg. Synth., 8 (1966)32
- 30 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 31 S. Motherwell, PLUTO 78, Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data, Cambridge 1978.