

ÜBER POLYGERMANE

XIII *. PERGERMA-ANALOGA VON DIOXAN $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{X}_2$ UND ETHYLENACETAL $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_2$ (X = O, S, Se)

MARTIN DRÄGER* und KARL HÄBERLE

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

(Eingegangen den 26. Juli 1984)

Summary

$[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ reacts with wet acetone to give $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$, and with dry H_2S to give $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$. With Na_2S or NaHSe , $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ yields $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ and $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{Se}_2$, respectively. Only $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ or $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$, but no $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{O}_2$, can be obtained from a mixture of $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$, Ph_2GeCl_2 and Na_2S or NaHSe . The mass spectra show a high stability of the cations $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2^+$ and $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2^+$. The ^{13}C NMR phenyl signals for C(*ipso*) shift to high field in the series O, S, Se and 6-membered, 5-membered rings. The crystal structures of $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ ($R = 0.031$) and $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ ($R = 0.036$) have been determined. The 6-membered ring Ge_4O_2 has the chair conformation (total symmetry of the molecule is approximately C_{2h} , distances Ge–Ge 244.8(1) and Ge–O 178–179 pm, angle Ge–O–Ge 126.9(1)°). The 5-membered ring Ge_3Se_2 has the half-chair conformation (total symmetry of the molecule is approximately C_2 , distances Ge–Ge 241.5(1) and Ge–Se 236–237 pm).

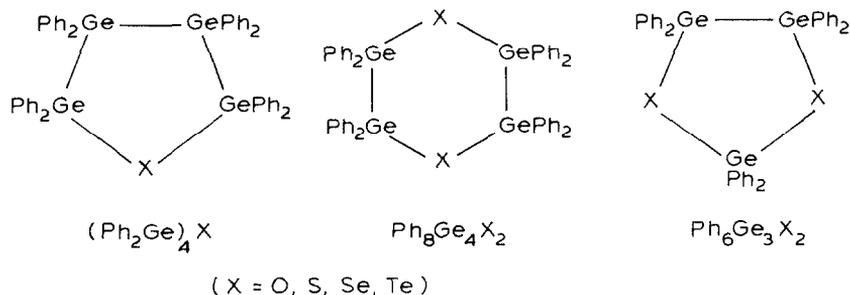
Zusammenfassung

$[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ reagiert in feuchtem Aceton zu $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$, mit trockenem H_2S zu $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$. $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ gibt mit Na_2S , bzw. NaHSe $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ und $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{Se}_2$. Aus einem Reaktionsgemisch von $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$, Ph_2GeCl_2 und Na_2S , bzw. NaHSe lassen sich $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ gewinnen, dagegen nicht $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{O}_2$. Massenspektren beweisen eine hohe Stabilität der 5-Ring-Kationen $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2^+$ und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2^+$. ^{13}C -NMR Phenylsignale zeigen für C(*ipso*) eine Hochfeldverschiebung in den Reihen X = O, S, Se und 6-Ring zu 5-Ring. Die Kristallstrukturen von $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ ($R = 0.031$) und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ ($R = 0.036$) wurden bestimmt. Der Ge_4O_2 -6-Ring hat Sessel-Konformation (angenäherte Gesamtsymmetrie des Moleküls C_{2h} , Abstände Ge–Ge 244.8 (1) und Ge–O 178–179 pm, Winkel Ge–O–Ge 126.9(1)°). Der Ge_3Se_2 -Ring hat Halbsessel-Konformation (angenäherte Gesamtsymmetrie des Moleküls C_2 , Abstände Ge–Ge 241.5(1) und Ge–Se 236–237 pm).

* Mitteilung. Für XII siehe Lit. 1.

Einleitung

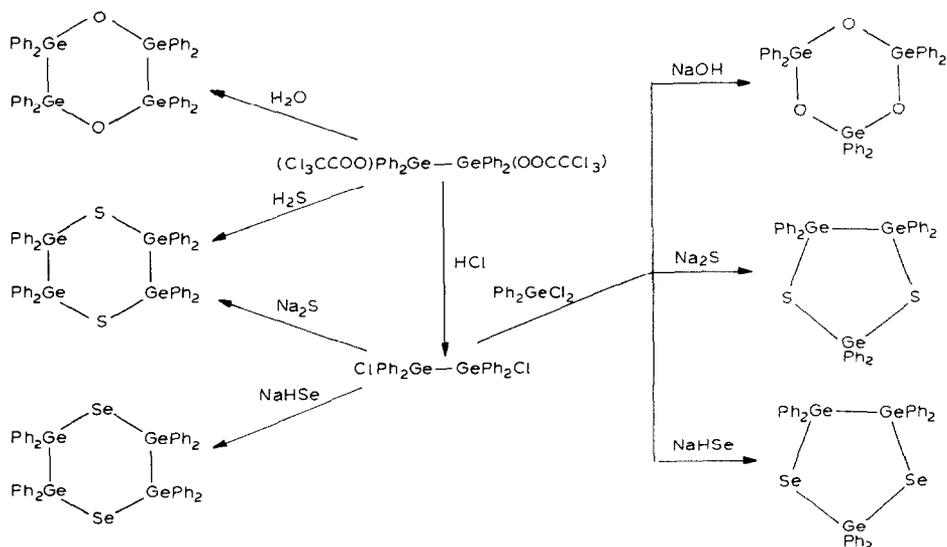
Mit der allgemeinen Zielsetzung "Synthese und strukturelle Charakterisierung von Pergerma-Analoga der grundlegenden Heterocyclen der organischen Chemie" beschrieben wir eine Reihe von Tetrahydrofuran-Analoga $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ und Te [2]. Anknüpfend an die Optimierung der Synthese der beiden difunktionellen Digermane $\text{Y}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2-\text{Y}$ mit $\text{Y} = \text{Trichloracetyl}$ und Cl [3] berichten wir hier über einige Analoga zu Dioxan $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{X}_2$ und Ethylenacetal $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_2$.



Der Tetragermadioxan-Grundtyp $\text{R}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ ist schon seit längerem bekannt ($\text{R} = \text{Bu}$ [4], $\text{R} = \text{Ph}$ [5,6]), Triplett und Curtis [7] synthetisierten die beiden analogen Heterocyclen $\text{Me}_8\text{Ge}_4[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Me}_6\text{Ge}_3[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$.

Synthese

Das Formelschema 1 fasst die von uns durchgeführten Synthesen zusammen, Tabelle 1 enthält Analysenwerte und Schmelzpunkte.



SCHEMA 1

Dioxan-Analoga

$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ wird durch Hydrolyse des Diesters $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ mit feuchtem Aceton in guter Ausbeute erhalten. Ebenso entsteht $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ beim Einleiten von trockenem H_2S -Gas in eine acetonische Suspension des Diesters.

Wird der Diester mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfid umgesetzt, so entsteht neben $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ und $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ eine dritte Substanz, die nach Massenspektrum (Molmasse 956) und Raman-Spektrum ($\nu(\text{Ge}-\text{S})$ 393 cm^{-1}) das gemischte Dioxan-Analogon $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{OS}$ sein könnte. Eine Trennung der drei Komponenten war nicht möglich.

Wird das Dichlorid $\text{ClPh}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2\text{Cl}$ mit wässrigem Na_2S , NaHSe [8] oder NaHTe [9] umgesetzt, so entstehen die Chalkogenide $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{S}$, Se und Te . Das Ditellurid war nicht unzersetzt isolierbar. Bei der Reaktion des Dichlorids mit Natronlauge entsteht nicht der dioxananaloge Ring $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$, sondern ausschliesslich das trimere $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ [10].

Ethylenacetal-Analoga

Eine gezielte Synthese der fünfgliedrigen Heterocyklen $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_2$ ist prinzipiell möglich durch Umsetzung eines äquimolaren Gemisches der Dichloride $\text{ClPh}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2\text{Cl}$ und Ph_2GeCl_2 mit Chalkogenid. Neben- oder gar Hauptprodukte sind jedoch stets auch die Dioxan-Analoga und die alternierenden 6-, bzw. 8-Ringe $(\text{Ph}_2\text{GeO})_{3,4}$, die im Falle einer Spaltung des Digermans zum alleinigen Produkt werden.

Für $\text{X} = \text{O}$ wurde unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen meist der 6-Ring $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, teilweise auch der 8-Ring $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ erhalten. Die Nichtentstehung des $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{O}_2$ hat sterische Gründe: der normale $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ -Winkel von ca. 130° [10] kann in einem Ge_3O_2 -5-Ring nicht verwirklicht werden.

Im Falle von $\text{X} = \text{S}$ oder Se können die besser löslichen 5-Ringe durch Extraktion des eingedampften Produktgemisches mit Methanol ($\text{X} = \text{S}$) oder durch Ausfällen des 6-Ringes aus Chloroform-Lösung ($\text{X} = \text{Se}$) gewonnen werden. Alternierende Ringe treten nicht auf.

Spektroskopische Daten

Massenspektren

Tabelle 2 enthält die oberhalb $m/e = 150$ beobachteten Massenfragmente der synthetisierten fünf Verbindungen. Die Verdampfungstemperatur lag stets in der Nähe des Schmelzpunktes der unzersetzt schmelzenden Substanzen. Die ausgeprägten Isotopenmuster ermöglichten eine eindeutige Zuordnung der Fragmente; einige der selenhaltigen Bruchstücke überlagern sich.

Alle fünf Verbindungen zeigen einen Molekülpeak. 100%-Peak ist stets Ph_3Ge^+ , das ebenso wie die Fragmente $\text{Ph}_5\text{Ge}_2\text{X}^+$ und Ph_5Ge_2^+ durch Phenylgruppenwanderung entstanden ist. Analoge Phenylgruppenwanderungen erfolgen auch bei den Tetrahydrofuran-Analoga $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ [2].

Bei den Dioxan-Analoga mit $\text{X} = \text{S}$ und Se ist das Fragment $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_2^+$ deutlich stärker als bei dem Homologen mit $\text{X} = \text{O}$. Dies deutet darauf hin, dass sich nach Abspaltung einer Ph_2Ge -Einheit aus dem Molekülkation der verbleibende Rest zum relativ stabilen 5-Ring-Kation schliesst. Dieses ist im Einklang mit der hohen Intensität der entsprechenden Molekülpeaks bei den Ethylenacetal-Analoga.

TABELLE 1
ISOLIERTE VERBINDUNGEN

	Ph ₈ Ge ₄ O ₂	Ph ₈ Ge ₄ S ₂	Ph ₈ Ge ₄ Se ₂	Ph ₆ Ge ₃ S ₂	Ph ₆ Ge ₃ Se ₂
Summenformel	C ₄₈ H ₄₀ Ge ₄ O ₂	C ₄₈ H ₄₀ Ge ₄ S ₂	C ₄₈ H ₄₀ Ge ₄ Se ₂	C ₃₆ H ₃₀ Ge ₃ S ₂	C ₃₆ H ₃₀ Ge ₃ Se ₂
Molmasse	939,21	971,34	1065,12	744,54	838,33
Gehalt Ge gef. (ber.) (%)	30,0 (30,92)	30,2 (29,89)	27,1 (27,26)	28,7 (29,25)	24,8 (25,98)
Gehalt C gef. (ber.) (%)	61,05 (61,38)	59,43 (59,35)	54,75 (54,13)	58,11 (58,08)	51,77 (51,78)
Gehalt H gef. (ber.) (%)	4,40 (4,29)	4,02 (4,03)	3,80 (3,79)	3,99 (4,06)	3,87 (3,61)
Gehalt S/Se gef. (ber.) (%)	—	6,63 (6,60)	14,85 (14,83)	8,91 (8,61)	18,86 (18,84)
Fp. (°C) ^a	217–219 ^b	283–284	297–298	140–142	140–140,5
Lösungsmittel	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃ ^c	CHCl ₃ /Methanol	CHCl ₃ /Methanol ^c

^a Farblose, luftstabile, ohne Zersetzung schmelzende Kristalle ^b Lit 5: 216–217 °C. ^c In Lösung langsame Zersetzung unter Abscheidung von rotem Selen.

¹³C-NMR-Spektren

Tabelle 3 enthält die in CDCl₃-Lösung gefundenen ¹³C-NMR-Signale der Phenylgruppen, jeweils ein Satz für die drei Dioxan-Analoga und zwei Sätze im Intensitätsverhältnis 1/2 für die beiden Ethylenacetal-Analoga.

Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Signale der fünf Verbindungen zeigen jeweils keine grosse Streuung untereinander und stimmen näherungsweise mit den X-GePh₂-Phenylsignalen in den Tetrahydrofuran-Analoga (Ph₂Ge)₄X [2] überein. Dagegen sind die ¹³C-NMR-Phenylsignale in nicht an Heteroatome X angrenzenden Ph₂Ge-Gruppen in den Heterocyclen (Ph₂Ge)₄X [2] und den Homocyclen (Ph₂Ge)_{4,5,6} [11] für C(*ortho*) deutlich zu tieferem Feld, für C(*meta* und *para*) geringfügig aber systematisch zu höherem Feld verschoben. Die C(*ipso*)-Signale der 6-Ringe Ph₆Ge₄X₂ wandern in der Reihe X = O, S und Se in gleichem Ausmasse zu hohem Feld, wie es auch für die X-GePh₂-Signale der Heterocyclen (Ph₂Ge)₄X [2] gefunden wurde. Die Digerman-C(*ipso*)-Signale (Satz 2) der 5-Ringe Ph₆Ge₃X₂ zeigen im Vergleich dazu eine nochmalige Hochfeldverschiebung im Einklang mit den kleineren endocyclischen Bindungswinkeln an diesen Ge-Atomen (vgl. [11]).

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER 6-RINGE Ph₈Ge₄X₂ UND DER 5-RINGE Ph₆Ge₃X₂ (Elektronenstossionisation 70 eV)

Verbindung	Ph ₈ Ge ₄ O ₂	Ph ₈ Ge ₄ S ₂	Ph ₈ Ge ₄ Se ₂	Ph ₆ Ge ₃ S ₂	Ph ₆ Ge ₃ Se ₂
Verdampfungstemperatur	200 °C	240 °C	300 °C	140 °C	140 °C
Fragmentation	<i>m/e</i> ^a (Int.)	<i>m/e</i> ^a (Int.)	<i>m/e</i> ^a (Int.)	<i>m/e</i> ^a (Int.)	<i>m/e</i> ^a (Int.)
Ph ₈ Ge ₄ X ₂ ⁺	940 (3)	972 (10)	1066 (2)		
Ph ₈ Ge ₄ X ⁺		940 (3)	986 (3)		
Ph ₇ Ge ₄ X ₂ ⁺	863 (1)		909 (1)		
Ph ₇ Ge ₄ X ⁺					
Ph ₆ Ge ₄ X ₂ ⁺	786 (1)				
Ph ₆ Ge ₃ X ₂ ⁺	712 (1)	744 (13)	838 (49)	744 (32)	838 (26)
Ph ₆ Ge ₃ X ⁺		712 (2)			
Ph ₅ Ge ₃ X ₂ ⁺	635 (3)	667 (4)	761 (43)	667 (2)	761 (1)
Ph ₅ Ge ₃ X ⁺					683(2)
Ph ₄ Ge ₃ X ₂ ⁺		590 (1)	684 (9)		
Ph ₅ Ge ₂ X ⁺	547 (3)	563 (5)		563 (6)	609 (3)
Ph ₅ Ge ₂ ⁺				531 (1)	
Ph ₄ Ge ₂ X ₂ ⁺		518 (1)	612 (25)	518 (1)	
Ph ₄ Ge ₂ X ⁺	470 (2)	486 (1)	532 } (11) ^b	486 (1)	534 } (4) ^b
Ph ₃ Ge ₂ X ₂ ⁺		441 (4)	535 } (6) ^b	441 (11)	535 } (4) ^b
Ph ₃ Ge ₂ X ⁺			455 } (6) ^b		
Ph ₂ Ge ₂ X ₂ ⁺			458 } (6) ^b	364 (2)	458 (6)
Ph ₂ Ge ₂ X ⁺					378 (1)
Ph ₃ GeX ⁺				337 (2)	
Ph ₃ Ge ⁺	305 (100)	305 (100)	305 (100)	305 (100)	305 (100)
Ph ₂ GeX ⁺				260 (2)	
Ph ₂ Ge ⁺		228 (11)	228 (40)	228 (21)	228 (28)
PhGe ⁺		151 (17)	151 (89)	151 (19)	151 (67)

^a *m/e* des höchsten Einzelpeaks im Isotopenmuster. ^b Überlagerte Fragmente.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren der fünf Verbindungen werden beherrscht von den 24 substituenten-unabhängigen Phenylgruppenschwingungen und den 6 vom Ge-Substituenten abhängigen Schwingungen. Von letzteren Schwingungen koppeln ferner die modes *t*, *u* und *x* [12] in unspezifischer Weise mit Ge-Ge- und Ge-Se-Schwingungen, so dass die IR- und Raman-Spektren aller fünf Verbindungen weitgehend gleich aussehen.

Spezifische Schwingungen sind einzig $\nu(\text{Ge-O})$ für $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ (812vs und 503vs cm^{-1}) und $\nu(\text{Ge-S})$ für $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ (409s, 382m und 374m cm^{-1}) und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ (400sh, 396vs und 386s cm^{-1}).

Röntgendaten

Tabelle 4 enthält die Kristalldaten der Verbindungen $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$, $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$. Die Dioxan-Analoga $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ und $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{Se}_2$ sind nach Pulveraufnahmen isostrukturell, konnten jedoch bisher noch nicht in Form von Einkristallen gewonnen werden.

(Fortsetzung s. S. 192)

TABELLE 3

^{13}C -NMR-PHENYLSIGNALE IN CDCl_3 -LÖSUNG (δ (ppm) gegen TMS)

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>
$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$	139.8	133.7	128.0	129.2
$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$	138.4	134.2	128.0	129.0
$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{Se}_2$	137.7	134.4	128.0	129.0
$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ Satz 1 ^a	^b	133.5	128.2	129.8
Satz 2	136.6	134.4	128.2	129.4
$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ Satz 1 ^a	^b	133.5	128.1	129.6
Satz 2	136.6	134.5	128.2	129.3

^a Intensitätsverhältnis Satz 1/Satz 2 = 1/2 ^b Signal nicht mit Sicherheit zuordenbar

TABELLE 4

KRISTALLDATEN DER VERBINDUNGEN $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$, $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ UND $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$

	$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$	$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{S}_2$ ^a	$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c(?)$	$P2_1/c$
<i>a</i> (pm)	997.4(1)	2010	1277.8(1)
<i>b</i> (pm)	1052.3(1)	956	1087.5(1)
<i>c</i> (pm)	1072.7(1)	2003	2414.5(2)
α (Grad)	76.74(1)		
β (Grad)	74.29(1)	120	95.89(1)
γ (Grad)	80.79(1)		
$V \times 10^{-6}$ (pm ³)	1048	3333	3337
Molmasse	939.21	744.54	838.33
<i>Z</i>	1	4	4
d_{rontg} (g cm ⁻³)	1.49	1.48	1.67
d_{exp} (g cm ⁻³)	1.48	1.50	1.66
μ (cm ⁻¹) ^b	28.1	28.0	48.1

^a Daten aus Filmaufnahmen an einem verzwilligten Individuum; Raumgruppe unsicher. ^b Für Mo-K α -Strahlung.

TABELLE 5
 LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON OCTAPHENYL-1,4-DIOXA-2,3,5,6-TETRAGERMACYCLOHEXAN, $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ MIT STANDARD-
 ABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	1.05700(3)	0.55136(3)	0.64591(2)	0.0326(1)	0.0306(1)	0.0286(1)	-0.0077(1)	-0.0086(1)	-0.0041(1)
Ge(2)	0.83095(3)	0.48298(3)	0.65379(2)	0.0297(1)	0.0314(1)	0.0284(1)	-0.0061(1)	-0.0056(1)	-0.0015(1)
O(1)	1.1391(2)	0.6055(1)	0.4754(1)	0.042(1)	0.0356(9)	0.0289(9)	-0.0085(7)	-0.0033(7)	-0.0077(8)
C(11)	1.1759(2)	0.4060(2)	0.7236(2)	0.034(1)	0.036(1)	0.031(1)	-0.0095(1)	-0.007(1)	-0.006(1)
C(12)	1.1760(3)	0.2792(2)	0.7073(2)	0.042(1)	0.040(1)	0.045(1)	-0.008(1)	-0.015(1)	-0.006(1)
C(13)	1.2704(3)	0.1783(3)	0.7517(3)	0.054(1)	0.036(1)	0.065(2)	-0.006(1)	-0.019(1)	-0.002(1)
C(14)	1.3623(3)	0.2023(3)	0.8147(3)	0.052(2)	0.051(1)	0.074(2)	0.004(1)	-0.025(1)	0.002(1)
C(15)	1.3621(3)	0.3277(3)	0.8351(4)	0.054(2)	0.061(2)	0.080(2)	-0.003(1)	-0.042(1)	-0.007(1)
C(16)	1.2702(3)	0.4288(3)	0.7893(3)	0.050(1)	0.044(1)	0.058(1)	-0.006(1)	-0.025(1)	-0.007(1)
C(17)	1.0452(2)	0.7047(2)	0.7199(2)	0.035(1)	0.035(1)	0.042(1)	-0.015(1)	-0.010(1)	-0.002(1)
C(18)	1.0038(3)	0.6983(3)	0.8554(3)	0.066(2)	0.053(1)	0.043(1)	-0.017(1)	-0.006(1)	-0.010(1)
C(19)	0.9916(4)	0.8086(4)	0.9074(3)	0.075(2)	0.079(2)	0.053(2)	-0.039(2)	-0.005(1)	-0.008(2)
C(110)	1.0203(4)	0.9262(3)	0.8261(4)	0.066(2)	0.058(2)	0.085(2)	-0.045(2)	-0.017(2)	0.001(1)
C(111)	1.0616(4)	0.9364(3)	0.6904(4)	0.070(2)	0.039(1)	0.081(2)	-0.018(1)	-0.023(1)	-0.004(1)
C(112)	1.0746(3)	0.8256(3)	0.6379(3)	0.056(1)	0.041(1)	0.048(1)	-0.012(1)	-0.013(1)	-0.005(1)
C(27)	0.7570(2)	0.3557(2)	0.8111(2)	0.029(1)	0.039(1)	0.033(1)	-0.002(1)	-0.008(1)	-0.001(1)
C(28)	0.6917(3)	0.3973(3)	0.9302(2)	0.050(1)	0.051(1)	0.035(1)	-0.010(1)	-0.008(1)	-0.010(1)
C(29)	0.6345(4)	0.3092(4)	1.0418(3)	0.064(2)	0.078(2)	0.027(1)	-0.008(1)	-0.006(1)	-0.015(1)
C(210)	0.6429(4)	0.1783(3)	1.0371(3)	0.063(2)	0.059(2)	0.042(1)	0.009(1)	-0.003(1)	-0.011(1)
C(211)	0.7053(4)	0.1355(3)	0.9210(3)	0.060(2)	0.039(1)	0.066(2)	0.004(1)	-0.003(1)	-0.000(1)
C(212)	0.7625(3)	0.2239(3)	0.8088(3)	0.054(1)	0.042(1)	0.043(1)	-0.007(1)	0.000(1)	-0.000(1)
C(21)	0.6867(2)	0.6287(2)	0.6294(2)	0.034(1)	0.037(1)	0.030(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.000(1)
C(22)	0.6932(3)	0.7524(3)	0.6494(3)	0.048(1)	0.042(1)	0.053(1)	-0.009(1)	-0.011(1)	-0.000(1)
C(23)	0.5882(4)	0.8534(3)	0.6316(3)	0.065(2)	0.038(1)	0.063(2)	-0.006(1)	-0.005(1)	0.006(1)
C(24)	0.4750(3)	0.8297(3)	0.5935(3)	0.048(2)	0.057(2)	0.056(2)	0.004(1)	-0.008(1)	0.016(1)
C(25)	0.4651(3)	0.7088(3)	0.5716(3)	0.041(1)	0.067(2)	0.057(2)	-0.000(1)	-0.012(1)	0.007(1)
C(26)	0.5718(3)	0.6075(3)	0.5907(3)	0.037(1)	0.052(1)	0.050(1)	-0.006(1)	-0.012(1)	0.001(1)

TABELLE 6

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON HEXAPHENYL-1,3-DISELENA-2,4,5-TRIGERMACYCLOPENTAN, $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.74192(3)	-0.23286(4)	0.14641(2)	0.0419(2)	0.0247(2)	0.0417(2)	0.0012(1)	0.0057(1)	0.0015(1)
Ge(2)	0.69293(3)	0.07436(4)	0.10385(2)	0.0393(2)	0.0282(2)	0.0379(2)	0.0023(1)	-0.0027(1)	0.0022(1)
Ge(3)	0.83055(3)	0.07908(3)	0.18026(2)	0.0355(2)	0.0263(2)	0.0382(2)	0.0006(1)	-0.0021(1)	-0.0000(1)
Se(1)	0.89683(3)	-0.12312(4)	0.17769(2)	0.0391(2)	0.0291(2)	0.0719(3)	-0.0005(1)	-0.0048(2)	0.0052(1)
Se(2)	0.59549(3)	-0.10348(4)	0.12283(2)	0.0374(2)	0.0323(2)	0.0621(2)	0.0050(1)	-0.0015(2)	-0.0004(1)
C(11)	0.7791(3)	-0.3318(3)	0.0836(1)	0.056(2)	0.032(1)	0.040(2)	-0.000(1)	0.004(1)	0.004(1)
C(12)	0.7314(3)	-0.4455(4)	0.0725(1)	0.064(2)	0.042(2)	0.043(2)	0.000(1)	-0.001(1)	0.004(2)
C(13)	0.7594(4)	-0.5174(4)	0.0288(2)	0.094(4)	0.041(2)	0.057(2)	-0.009(2)	-0.007(2)	0.004(2)
C(14)	0.8317(5)	-0.4762(6)	-0.0048(2)	0.102(4)	0.072(3)	0.067(3)	-0.023(3)	0.016(3)	0.013(3)
C(15)	0.8789(6)	-0.3634(7)	0.0061(2)	0.107(5)	0.104(5)	0.083(4)	-0.029(3)	0.052(3)	-0.014(4)
C(16)	0.8529(4)	-0.2929(5)	0.0502(2)	0.089(3)	0.060(3)	0.073(3)	0.018(2)	0.035(3)	-0.016(2)
C(17)	0.7027(3)	-0.3419(3)	0.2047(1)	0.044(2)	0.028(1)	0.042(2)	0.001(1)	0.000(1)	0.002(1)
C(18)	0.6224(3)	-0.3155(4)	0.2375(2)	0.047(2)	0.051(2)	0.059(2)	0.006(2)	0.010(2)	0.004(2)
C(19)	0.6000(4)	-0.3952(5)	0.2794(2)	0.055(2)	0.082(3)	0.064(3)	0.012(2)	0.019(2)	-0.002(2)
C(110)	0.6543(4)	-0.5034(5)	0.2885(2)	0.072(3)	0.061(3)	0.062(3)	0.017(2)	0.009(2)	0.021(2)
C(111)	0.7354(4)	-0.5313(4)	0.2559(2)	0.090(3)	0.031(2)	0.059(2)	0.010(2)	-0.009(2)	-0.002(2)
C(112)	0.7593(3)	-0.4504(4)	0.2147(1)	0.058(2)	0.040(2)	0.047(2)	0.002(1)	-0.000(1)	0.006(1)
C(21)	0.7511(3)	0.0496(3)	0.0334(1)	0.063(2)	0.035(2)	0.039(2)	0.004(1)	0.000(1)	0.006(1)

C(22)	0.7011(6)	-0.0249(6)	-0.0068(2)	0.139(6)	0.101(5)	0.052(3)	-0.018(3)	0.013(3)	-0.046(4)
C(23)	0.7439(9)	-0.0426(7)	-0.0567(2)	0.274(12)	0.092(5)	0.055(3)	-0.033(3)	0.052(5)	-0.063(6)
C(24)	0.8338(8)	0.0173(7)	-0.0671(2)	0.199(9)	0.088(5)	0.051(3)	0.004(3)	0.049(4)	0.014(5)
C(25)	0.8828(5)	0.0905(8)	-0.0278(2)	0.089(4)	0.150(7)	0.066(4)	0.011(4)	0.029(3)	-0.016(4)
C(26)	0.8403(4)	0.1112(6)	0.0216(2)	0.068(3)	0.126(5)	0.046(2)	0.006(3)	0.007(2)	-0.016(3)
C(27)	0.5937(3)	0.2101(3)	0.0986(1)	0.042(2)	0.029(1)	0.055(2)	0.004(1)	-0.008(1)	0.003(1)
C(28)	0.5312(4)	0.2303(5)	0.0486(2)	0.085(3)	0.058(3)	0.073(3)	-0.015(2)	-0.032(2)	0.023(2)
C(29)	0.4572(5)	0.3262(6)	0.0457(3)	0.112(5)	0.078(4)	0.111(5)	-0.011(3)	-0.068(4)	0.045(4)
C(210)	0.4451(5)	0.3971(5)	0.0909(3)	0.083(4)	0.049(3)	0.122(5)	-0.010(3)	-0.026(3)	0.029(2)
C(211)	0.5087(4)	0.3797(5)	0.1399(2)	0.076(3)	0.055(3)	0.092(4)	-0.014(2)	-0.002(3)	0.022(2)
C(212)	0.5819(4)	0.2861(4)	0.1431(2)	0.065(2)	0.039(2)	0.058(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.011(2)
C(31)	0.9438(3)	0.1922(3)	0.1664(1)	0.042(1)	0.032(1)	0.034(1)	-0.000(1)	-0.001(1)	-0.000(1)
C(32)	0.9180(3)	0.3090(3)	0.1470(2)	0.048(2)	0.033(2)	0.067(2)	0.001(1)	0.005(2)	-0.000(1)
C(33)	0.9952(4)	0.3930(4)	0.1371(2)	0.066(3)	0.034(2)	0.078(3)	0.007(2)	0.010(2)	-0.006(2)
C(34)	1.0999(4)	0.3607(4)	0.1484(2)	0.060(2)	0.055(2)	0.056(2)	-0.002(2)	0.015(2)	-0.022(2)
C(35)	1.1266(3)	0.2451(4)	0.1675(2)	0.041(2)	0.060(2)	0.062(2)	-0.001(2)	-0.001(1)	-0.006(2)
C(36)	1.0488(3)	0.1598(4)	0.1762(1)	0.043(2)	0.048(2)	0.049(2)	0.001(1)	-0.005(1)	-0.001(1)
C(37)	0.7900(3)	0.1183(3)	0.2546(1)	0.045(2)	0.025(1)	0.039(2)	0.003(1)	-0.001(1)	-0.000(1)
C(38)	0.6882(3)	0.1020(4)	0.2687(1)	0.054(2)	0.053(2)	0.044(2)	0.004(1)	0.002(1)	-0.010(2)
C(39)	0.6642(4)	0.1374(5)	0.3211(2)	0.062(3)	0.063(3)	0.058(2)	0.011(2)	0.024(2)	-0.002(2)
C(310)	0.7394(4)	0.1866(5)	0.3595(1)	0.086(3)	0.053(2)	0.044(2)	0.000(2)	0.011(2)	0.001(2)
C(311)	0.8411(3)	0.1997(4)	0.3458(1)	0.068(3)	0.049(2)	0.043(2)	-0.003(1)	-0.001(2)	-0.005(2)
C(312)	0.8657(3)	0.1663(3)	0.2929(1)	0.052(2)	0.039(2)	0.047(2)	-0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ und $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ wurden bestimmt und bis zu R -Werten von 0.031, bzw. 0.036 verfeinert. Die Tabellen 5 und 6 enthalten Lage- und Temperaturparameter.

Struktur des $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$

Figur 1 zeigt das gefundene zentrosymmetrische Molekül (' zentrosymmetrisch ergänzte Atome, Ph(11) C(11) bis C(16), Ph(12) C(17) bis C(112) usw.). Tabelle 7 fasst die zur Beschreibung des Ge_4O_2 -Rings relevanten Bindungslängen und -winkel zusammen (Ge–C-Abstände 193.4(3) bis 194.9(3) pm).

Das $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ -Molekül liegt in Sesselkonformation vor, ist ideal zentrosymmetrisch und besitzt ferner eine angenäherte Symmetrieebene durch die beiden O-Atome sowie eine die Ge–Ge-Bindungen halbierende C_2 -Achse, d.h. die Gesamtsymmetrie ist näherungsweise C_{2h} . Der Ge–Ge-Abstand liegt mit 244.8(1) pm im Normalbereich 243 bis 247 pm für Ge–Ge-Bindungen [13], die Ge–O-Abstände sind mit 178 bis 179 pm dem oberen Drittel des Abstandsbereiches 170 bis 181 pm [10] für diese Bindung zuzuordnen. Der Ge–O–Ge-Winkel von $126.9(1)^\circ$ ist vergleichsweise klein (Schwankungsbereich 128 bis 140° in ähnlichen Verbindungen [10]).

Struktur des $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$

Figur 2 zeigt das gefundene Molekül (Ph(11) C(11) bis C(16), Ph(12) C(17) bis C(112) usw.). Tabelle 8 fasst die zur Beschreibung des Ge_3Se_2 -Rings relevanten Bindungslängen und -winkel zusammen (Ge–C-Abstände 194.2(4) bis 196.7(4) pm).

Das $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ -Molekül besitzt eine angenäherte C_2 -Achse durch Ge(1) und die Ge–Ge-Bindung, d.h. der Ge_3Se_2 -5-Ring nimmt Halbsessel-Konformation an. Die

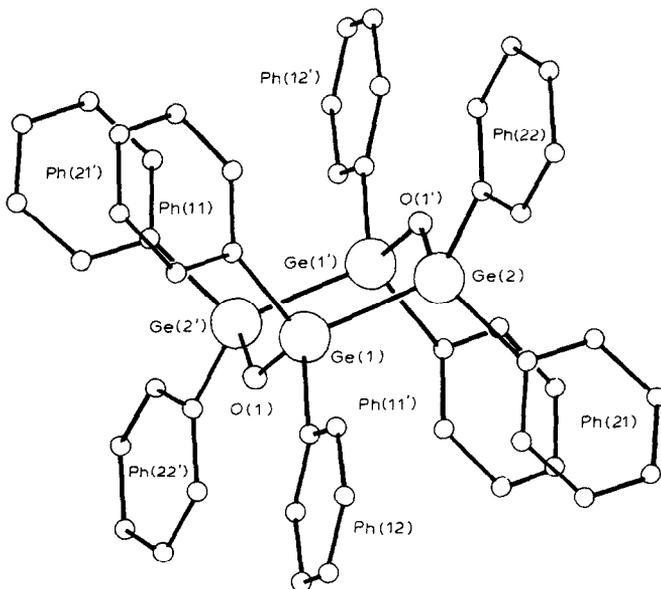


Fig. 1 Gefundenes $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ -Molekül ('zentrosymmetrisch ergänzte Atome, Ph(11) C(11) bis C(16), Ph(12) C(17) bis C(112) usw.).

TABELLE 7

ABSTÄNDE, BINDUNGS- UND TORSIONSWINKEL IM Ge_4O_2 -RING DES $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ ^a

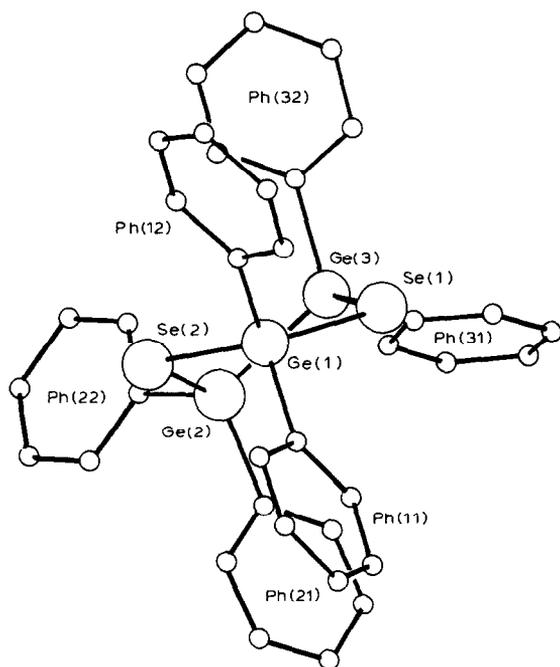
Abstände von der Ebene der Ge-Atome (pm)	Torsionswinkel (°)	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel (°)
Ge(1) 0	Ge(2') O(1)–Ge(1) Ge(2) – 53.1	Ge(1)–Ge(2) 244.8	Ge(2)–Ge(1)–O(1) 106.7
Ge(2) 0	O(1) Ge(1)–Ge(2) O(1') 41.9	Ge(1)–O(1) 178.6	Ge(1)–Ge(2)–O(1') 106.7
O(1) 61.0	Ge(1) Ge(2)–O(1') Ge(1') – 53.1	Ge(2)–O(1') 178.1	Ge(1)–O(1)–Ge(2') 126.9

^a Standardabweichungen: Atomabstände ± 0.1 pm; Bindungswinkel $\pm 0.1^\circ$; Torsionswinkel $\pm 0.1^\circ$.

TABELLE 8

ABSTÄNDE, BINDUNGS- UND TORSIONSWINKEL IM Ge_3Se_2 -RING DES $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ ^a

Abstände von der Ebene der Ge-Atome (pm)	Torsionswinkel (°)	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel (°)
Ge(1) 0	Ge(1) Se(2)–Ge(2) Ge(3) – 44.3	Ge(2)–Ge(3) 241.5	Se(1)–Ge(1)–Se(2) 113.1
Ge(2) 0	Se(2) Ge(2)–Ge(3) Se(1) 50.9	Ge(1)–Se(1) 236.8	Se(2)–Ge(2)–Ge(3) 103.0
Ge(3) 0	Ge(2) Ge(3)–Se(1) Ge(1) – 32.7	Ge(1)–Se(2) 236.3	Se(1)–Ge(3)–Ge(2) 101.3
Se(1) 86.2	Ge(3) Se(1)–Ge(1) Se(2) 5.5	Ge(2)–Se(2) 237.0	Ge(1)–Se(1)–Ge(3) 100.8
Se(2) –112.1	Se(1) Ge(1)–Se(2) Ge(2) 24.3	Ge(3)–Se(1) 235.9	Ge(1)–Se(2)–Ge(2) 96.5

^a Standardabweichungen: Atomabstände ± 0.1 pm; Bindungswinkel $\pm 0.1^\circ$; Torsionswinkel $\pm 0.1^\circ$.Fig. 2. Gefundenes $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$ -Molekül (Ph(11) C(11) bis C(16), Ph(12) C(17) bis C(112) usw.).

gleiche Konformation war in idealer Ausprägung für das Tetrahydrofuran-Analogon $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ gefunden worden [14]. Auch die Ge–Se-Abstände sind mit 236 bis 237 pm in beiden Verbindungen annähernd gleich. Dagegen ist die Ge–Ge-Bindung mit 241.5(1) pm für ein phenyliertes Polygerman ungewöhnlich kurz.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ und $\text{Cl}_2\text{Ph}_4\text{Ge}_2$ [3], Ph_2GeCl_2 [5]. C/H- und S-Analysen im mikroanalytischen Labor des Inst. für Org. Chemie der Univ. Mainz; Ge- und Se-Bestimmung durch Neutronenaktivierung im MPI für Chemie, Mainz. Massenspektren: Spektrometer CH4 der Fa. Varian-MAT; Elektronenstossionisierung 70 eV; Simulation der Isotopenmuster mit dem Programm PEEKS [15]. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker. Schwingungsspektren: MIR, Proben als KBr-Presslinge, Spectrophotometer 457 der Fa. Perkin–Elmer; FIR, Proben als Polyethylenpresslinge, Gerät Bruker IFS 113; Raman, Proben mikrokristallin in Kapillare, Gerät Coderg T 800, Anregung Ar-Laser 488 nm. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Univ. Mainz (HB-66/80) mit MULTAN-78 [16], SHELX-76 [17] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwemmethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung von Octaphenyl-1,4-dioxa-2,3,5,6-tetragermacyclohexan $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ [5,6]

In 80 ml trockenem Aceton suspendiert man 1.00 g (1.28 mmol) $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$. Dazu gibt man 1 ml Wasser, rührt noch 5 min, filtriert und kristallisiert den Rückstand zweimal aus je ca. 30 ml Chloroform um. Das Produkt bildet farblose, schräge Quader. Ausbeute: 0.5 g (83%), Lit. [6] 0.7 (116%?). Einkristalle: Eindiffusion von Petrolether in eine benzolische Lösung.

Darstellung von Octaphenyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetragermacyclohexan $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ mit H_2S

Durch eine Suspension von 1.16 g (1.50 mmol) $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ in einer Mischung von 50 ml Aceton und 1 ml Pyridin wird 30 min lang eine lebhafter Strom von trockenem H_2S geleitet. Nach einer Stunde Rühren wird filtriert und der Rückstand zweimal aus je ca. 120 ml Chloroform umkristallisiert. Man erhält 0.58 g $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ in Form farbloser, schräger Quadern (80%).

Umsetzung von $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ mit Na_2S

Eine Lösung von 0.40 g (1.66 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml Wasser wird zu einer Aufschlämmung von 0.50 g (0.64 mmol) $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})\text{Ph}_2\text{Ge}]_2$ in 50 ml Aceton getropft. Nach 5 min wird im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit 50 ml Wasser digeriert, filtriert und der Rückstand aus ca. 10 ml Chloroform umkristallisiert. Man erhält 0.15 g farbloser Kristalle, von denen ein Teil zwischen 208–218°C schmilzt, der andere bis 255°C. Das Massenspektrum zeigt, dass neben $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ (Molekülpeak bei $m/e = 940$) und $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{S}_2$ (Molekülpeak bei $m/e = 972$) eine Substanz mit der Molmasse 956 vorliegt, die entweder der siebengliedrige Ring $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_3$ oder der gemischte sechsgliedrige Ring $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{OS}$ sein kann. Eine zusätzliche Ge–S-Emission im Raman-Spektrum spricht für letztere Möglichkeit. Das Gemisch liess sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Dünnschichtchromatographie trennen. Die Umsetzung ist nur bedingt reproduzierbar.

Darstellung von Octaphenyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetragermacyclohexan $Ph_8Ge_4S_2$ mit Na_2S

Zu einer Lösung von 1.05 g (2.0 mmol) $ClPh_2Ge-GePh_2Cl$ in 100 ml Aceton werden 0.48 g (2.0 mmol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 5 ml Wasser getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch augenblicklich trübt. Nach 12 h wird zur Trockene eingedampft, mit 200 ml Chloroform aufgeköcht und heiss filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 0.65 g (67%).

Darstellung von Octaphenyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetragermacyclohexan $Ph_8Ge_4Se_2$

In eine Suspension von 0.40 g (5.0 mmol) schwarzem Selenpulver in absolutem Ethanol, dem ein Tropfen Wasser zugesetzt ist, trägt man vorsichtig 0.40 g (10.5 mmol) gemörsertes Natriumborhydrid ein. Nach kurzer Zeit erwärmt sich der Ansatz und färbt sich braun. Zur vollständigen Umsetzung wird kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine farblose, leicht trübe Lösung entsteht [8]. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur tropft man 2.10 g (4.00 mmol) $ClPh_2Ge-GePh_2Cl$ in 150 ml Aceton zu. Dabei fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 4 h zieht man die Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den rosafarbenen Rückstand 2 Tage lang mit 200 ml Chloroform im Soxhlet-Apparat. Man erhält 1.10 g farbloses $Ph_8Ge_4Se_2$, das nochmals aus ca. 450 ml Chloroform umkristallisiert wird (35%).

Darstellung von Hexaphenyl-1,3-dithia-2,4,5-trigermacyclopentan $Ph_6Ge_3S_2$

Zu einer Lösung von 1.00 g (1.91 mmol) $Ph_4Ge_2Cl_2$ und 0.57 g (1.91 mmol) Ph_2GeCl_2 in 50 ml Aceton gibt man 0.93 g (3.87 mmol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 5 ml Wasser. Nach 4 h wird filtriert, der Rückstand in 150 ml heissem Methanol aufgenommen und wieder filtriert. Das Ungelöste gibt nach Umkristallisieren aus Chloroform 0.25 g $Ph_6Ge_3S_2$ (Fp. 283–284°C).

Aus der methanolischen Lösung fällt binnen einer Woche die Titelsubstanz in Form sechseckiger Plättchen aus, die durch Auflösen in 10 ml Chloroform und Fällen mit Methanol nochmals gereinigt werden. Ausbeute: 0.50 g (37%).

Darstellung von Hexaphenyl-1,3-diselena-2,4,5-trigermacyclopentan $Ph_6Ge_3Se_2$

Wie bei $Ph_8Ge_4Se_2$ beschrieben stellt man aus 0.50 g (6.3 mmol) Selen und 0.50 g (13.2 mmol) Natriumborhydrid in 50 ml Ethanol eine Selenidlösung her, die man über eine Umkehrfritte zu einer Lösung von 2.10 g (4.00 mmol) $Ph_4Ge_2Cl_2$ und 1.19 g (4.00 mmol) Ph_2GeCl_2 in 100 ml Aceton drückt. Dabei entsteht sofort ein hellbrauner Niederschlag. Man rührt noch eine halbe Stunde und destilliert dann die Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 150 ml siedendem Chloroform digeriert. Die filtrierte Lösung engt man ein, bis sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Man filtriert, gibt bis zur Trübung Methanol zu, filtriert wieder und wiederholt diese Prozedur, bis das in Methanol schwer lösliche $Ph_6Ge_3Se_2$ vollständig abgetrennt ist. Durch Einengen der Mutterlauge und weitere Zugabe von Methanol kann man das reine $Ph_6Ge_3Se_2$ in Form von sechseckigen Plättchen erhalten. Ausbeute: 0.68 g (20%). Einkristalle: Überschichten der Chloroform-Lösung mit Methanol.

Ausserdem fallen 1.5 g $Ph_8Ge_4Se_2$ an, das mit $Ph_6Ge_3Se_2$ verunreinigt ist; Fp. 293–297°C.

Strukturanalyse von $Ph_8Ge_4O_2$ und $Ph_6Ge_3Se_2$

Tabelle 9 enthält Angaben über die untersuchten Kristalle, die Gewinnung der

TABELLE 9

ÜBERBLICK ZU DEN STRUKTURBESTIMMUNGEN AM $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$ UND $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$

	$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$	$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$
Kristallform	schräger Quader	Säule mit Sechseck-Querschnitt
Kristallausmasse (mm)	$0.70 \times 0.44 \times 0.28$	$0.36 \times 0.55 \times 0.13$
Messbereich ^a bis $\sin \vartheta / \lambda$ (pm^{-1})	0.0065	0.0065
Intensitätsverlust (%)	13 ^b	6 ^c
unabhängige Reflexe	4777	7645
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ $> 2\sigma(I)$	3700	5384
Verfeinerte Parameter	246	372
Reflexe pro Parameter	15	14.5
R	0.031	0.036
gewichtetes R ^d	0.042	0.052
Gewichts-g ^d	0.0012	0.0057

^a Monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, $\omega/2\vartheta$ -modus. ^b Lineare Korrektur. ^c Unregelmässige Intensitätsschwankungen; direkte Anpassung an die Standardreflexe ^d Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$.

Intensitätsdaten und das Ergebnis der Verfeinerung. Die Schweratomlagen wurden mit MULTAN-78 [16] bestimmt, die O- und C-Positionen durch gewichtete Differenz-Fourier-Synthesen. Vor Abschluss der Verfeinerung wurden die H-Atomlagen einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, eingesetzt, aber nicht mitverfeinert. Im letzten Verfeinerungszyclus waren alle Parameteränderungen $< 0.1\sigma$ ($\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{O}_2$), bzw. $< 0.2\sigma$ ($\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Se}_2$). Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden und der H-Atomparameter können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-3) 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 L. Ross und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 23.
- 3 D. Simon, K. Häberle und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 267 (1984) 133.
- 4 E.J. Bulten und J.G. Noltes, Tetrahedron Lett., (1966) 3471
- 5 K. Kühlein und W.P. Neumann, Liebigs Ann. Chem., 702 (1967) 17.
- 6 F. Glockling und R.E. Houston, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1357
- 7 K. Triplett und M.D. Curtis, Inorg. Chem., 14 (1975) 2284.
- 8 D.L. Klayman und T.S. Griffin, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1973) 197.
- 9 A. Blecher und M. Dräger, Angew. Chem., 91 (1979) 740; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 677.
- 10 L. Ross und M. Dräger, Chem. Ber., 115 (1982) 615; Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 868.
- 11 L. Ross und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 199 (1980) 195.
- 12 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., (1956) 1350.
- 13 M. Dräger, L. Ross und D. Simon, Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Comp., 7 (1983) 299.
- 14 L. Ross und M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 472 (1981) 109
- 15 B. Mattson und E. Carberry, J. Chem. Educ., 50 (1973) 511.
- 16 P. Main, York 1978.
- 17 G. Sheldrick, Cambridge 1976.