

ÜBER POLYGERMANE

XVI *. SYNTHESE α,ω -DICHLORIRTER POLYGERMANE $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_n\text{Cl}$ ($n = 2,3,4$) DURCH GERMYLEN-EINSCHUB

KARL HÄBERLE ** und MARTIN DRÄGER*

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

(Eingegangen den 4. April 1986)

Summary

The germylene $\text{Ph}_2\text{Ge}|$ of Ph_2GeHCl and NEt_3 inserts in excess Ph_2GeHCl and forms polygermanes $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_n\text{H}$. This one-pot reaction and subsequent chlorination to $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_n\text{Cl}$ has been optimized. Increasing amounts of NEt_3 step up the yields of higher polygermanes. The ^{13}C NMR phenyl signals for C(*ipso*) shift to low field with increasing chain length. The crystal structures of $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_{3,4}\text{Cl}$ ($R = 0.072$ and 0.087) have been determined. The position of $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ is split off by disorder (main molecule 82%, side molecule 18%). Two crystallographically different molecules of the trigermane are present; the $\text{Cl}-\text{Ge}_3-\text{Cl}$ chain contains *anti-gauche* and *gauche-gauche* conformation respectively (distances $\text{Ge}-\text{Ge}$ 241.3–243.7 pm, angles $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$ 110.4 and 116.7°). The $\text{Cl}-\text{Ge}_4-\text{Cl}$ chain is centrosymmetric and has *all-anti* conformation (distances $\text{Ge}-\text{Ge}$ 245.0 and 244.2 pm, angle $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$ 116.2°).

Zusammenfassung

Das Germylen $\text{Ph}_2\text{Ge}|$ aus Ph_2GeHCl und NEt_3 schiebt in überschüssiges Ph_2GeHCl ein und bildet Polygermane $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_n\text{H}$. Diese in situ-Reaktion mit anschließender Chlorierung zu $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_n\text{Cl}$ wurde optimiert. Steigende Mengen NEt_3 erhöhen die Ausbeute an längeren Polygermanen. ^{13}C -NMR Phenylsignale zeigen für C(*ipso*) eine Tieffeldverschiebung mit steigender Kettenlänge. Die Kristallstrukturen von $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_{3,4}\text{Cl}$ ($R = 0.072$ and 0.087) wurden bestimmt. Die Position des $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ ist durch Fehlordnung aufgespalten (Hauptmolekül 82%, Nebenmolekül 18%). In zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen des Tri-

* Mitteilung. Für XV siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von Karl Häberle.

germans besitzt die Cl–Ge₃–Cl-Kette einmal *anti-gauche*- und einmal *gauche-gauche*-Konformation (Abstände Ge–Ge 241.3–243.7 pm, Winkel Ge–Ge–Ge 110.4 und 116.7°). Die Cl–Ge₄–Cl-Kette ist zentrosymmetrisch und zeigt *all-anti*-Konformation (Abstände Ge–Ge 245.0 und 244.2 pm, Winkel Ge–Ge–Ge 116.2°).

Einleitung

Für Synthesen im Bereich der Polygermane [1,2] benötigen wir α,ω -difunktionelle Zwischenstufen in präparativen Mengen. Kürzlich berichteten wir über die Darstellung solcher Verbindungen durch Abspaltung von Phenylgruppen aus Ph₆Ge₂ mittels Trichloressigsäure [3]. In dieser Arbeit untersuchen wir – einer Anregung von Rivière et al. [4] folgend – die Möglichkeiten zum Aufbau funktioneller Polygermane aus Monogerman via Germylen-Einschubreaktion. Von zwei der so synthetisierten Polygermane beschreiben wir die Kristallstruktur.

Synthese

Nach [4] entsteht aus Diphenylchlorhydrogerman Ph₂GeHCl und Basen wie Triethylamin oder DBU (1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en) Diphenylgermylen Ph₂Ge| (Gl. 1), das in konzentrierter Lösung in weiteres Diphenylchlorhydrogerman unter Bildung von 1-Chlor- ω -hydropolygermanen insertiert (Gl. 2). Die Chlorhydropolygermane werden nicht isoliert, sondern nach Abtrennung des Triethylaminhydrochlorids durch radikalische Chlorierung mit CCl₄ [5] unter Zusatz von AIBN (Azobisisobutyronitril) in die entsprechenden α,ω -Dichlorgermane überführt (Gl. 3).

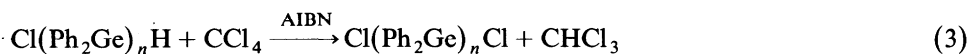
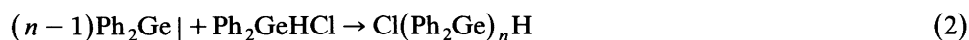


Tabelle 1 zeigt, dass der Anteil an höheren Polygermanen steigt, wenn man durch Basenüberschuss für eine hohe Germylenkonzentration sorgt.

Die anfallenden Produktgemische können nach Kristallisation aus Acetonitril leicht durch Auslesen getrennt werden.

TABELLE 1

POLYGERMANE AUS GERMYLENINSERTIONS-REAKTIONEN

Molverhältnis Ph ₂ GeHCl/NEt ₃	Ausbeute ^a an Cl(Ph ₂ Ge) _n Cl (%)		
	n = 2	n = 3	n = 4
3/2	60	10	0
3/3	26	40	2
3/6	23	21	36

^a Bezogen auf eingesetztes Ph₂GeHCl.

TABELLE 2

¹³C-NMR-PHENYLSIGNALE IN CDCl₃-LÖSUNG (δ(ppm) gegen TMS) FÜR PERPHENYLIERTE UND α,ω-DIHALOGENIERTE GERMANE

Verbindung		δ(C(1)) <i>ipso</i>	δ(C(2,6)) <i>ortho</i>	δ(C(3,5)) <i>meta</i>	δ(C(4)) <i>para</i>
Cl(Ph ₂ Ge)Cl [3]		134.4	132.6	128.9	131.7
Cl(Ph ₂ Ge) ₂ Cl [3]		135.6	134.0	129.0	130.8
Cl(Ph ₂ Ge) ₃ Cl	ClPh ₂ Ge	137.3	133.8	128.5	130.0
	Ph ₂ Ge	134.6	136.0	128.7	129.5
Cl(Ph ₂ Ge) ₄ Cl ^a	ClPh ₂ Ge	138.0	133.9	128.3	129.7
	Ph ₂ Ge	134.9	136.2	128.3	129.0
I(Ph ₂ Ge) ₄ I ^a	IPh ₂ Ge	136.1	134.7	128.2	129.5
	Ph ₂ Ge	135.3	136.3	128.1	129.0
Ph(Ph ₂ Ge)Ph [6]		136.2	135.4	128.3	129.1
Ph(Ph ₂ Ge) ₂ Ph [6]		137.3	135.5	128.2	128.6
Ph(Ph ₂ Ge) ₃ Ph [1]	Ph ₃ Ge	137.4	135.7	128.1	128.5
	Ph ₂ Ge	137.6	136.3	128.2	128.5
Ph(Ph ₂ Ge) ₄ Ph [1]	Ph ₃ Ge	137.7	135.7	127.9	128.4
	Ph ₂ Ge	137.7	136.5	127.9	128.2
Ph ₃ GeCl [6]		134.9	134.1	128.6	130.5
(Ph ₃ Ge) ₂ GePh(Cl)	Ph ₃ Ge	135.3	135.6	128.3	129.1
	PhGeCl	132.5	133.5	128.1	128.9

^a Zuordnung nicht völlig sicher.

¹³C-NMR-Spektren

In Tabelle 2 sind ¹³C-NMR-Spektren von perphenylierten und α,ω-dihalogenierten Germanen wiedergegeben. Es lässt sich erkennen, dass bei beiden Verbindungsgruppen die C(*ipso*)-Signale der terminalen Phenylgruppen mit steigender Kettenlänge zu tiefem Feld, die entsprechenden C(*para*)-Signale zu hohem Feld verschoben werden. Für die C(*ortho*)-Signale lässt sich kein systematischer Gang feststellen, die C(*meta*)-Resonanzen weichen nur geringfügig vom Wert für Benzol (128.5 ppm) ab.

Die C(*ipso*)-Signale der zentralen GePh₂-Gruppen werden beim Übergang von α,ω-Dihalogenierung zu Perphenylierung deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die übrigen Signale bleiben annähernd konstant.

Röntgendaten

Tabelle 3 enthält die Kristalldaten der Verbindungen Cl(Ph₂Ge)₂Cl, Cl(Ph₂Ge)₃Cl und Cl(Ph₂Ge)₄Cl. Die Kristallstrukturen von Cl(Ph₂Ge)₃Cl und Cl(Ph₂Ge)₄Cl wurden bestimmt und bis zu R-Werten von 0.072 bzw. 0.087 verfeinert. In den Tabellen 4 und 5 sind Lage- und Temperaturparameter wiedergegeben.

Die Struktur des Tetragermans ist fehlgeordnet; es existieren zwei alternative Moleküllagen mit einem Besetzungsverhältnis von etwa 82/18. Vom Digerman Cl(Ph₂Ge)₂Cl konnten trotz zahlreicher Versuche keine Einkristalle erhalten werden.

TABELLE 3

KRISTALLDATEN VON $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ und $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$

	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}^a$	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P1$ oder $P\bar{1}$	$P1$	$P2_1/c$
a (pm)		1013.2(1)	996.2(2)
b (pm)		1016.4(1)	1035.0(3)
c (pm)		1835.8(2)	2064.8(4)
α (°)		79.74(1)	
β (°)		76.51(1)	90.54(1)
γ (°)		65.03(1)	
$V \times 10^{-6}$ (pm ³)	1170	1660	2129
Molmasse	524.51	751.32	978.12
Z	2	2	2
$d_{\text{rönt}}$ (g cm ⁻³)	1.49	1.50	1.53
d_{exp} (g cm ⁻³)	1.49	1.50	1.50
μ (cm ⁻¹) ^b	27.34	28.14	28.86

^a Daten aus Filmaufnahmen an einem verzwilligten Individuum. ^b Für Mo- K_α -Strahlung.*Struktur des $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$*

Die Struktur des Trigermans enthält zwei unabhängige Moleküle. Figur 1 zeigt diese in der Elementarzelle; Tabelle 6 fasst die relevanten Abstände und Winkel zusammen.

Die Konformation der n-Pentan-analogen Cl-Ge₃-Cl-Kette ist in beiden Molekülen unterschiedlich: *anti-gauche* in Molekül 1 (+146.1 und +49.3°) und *gauche-gauche* in Molekül 2 (-58.3 und -49.2°) [7]. Während die Phenylsubstituenten im Molekül 2 gut gestaffelt stehen (Torsionswinkel $60 \pm 10^\circ$), sind im

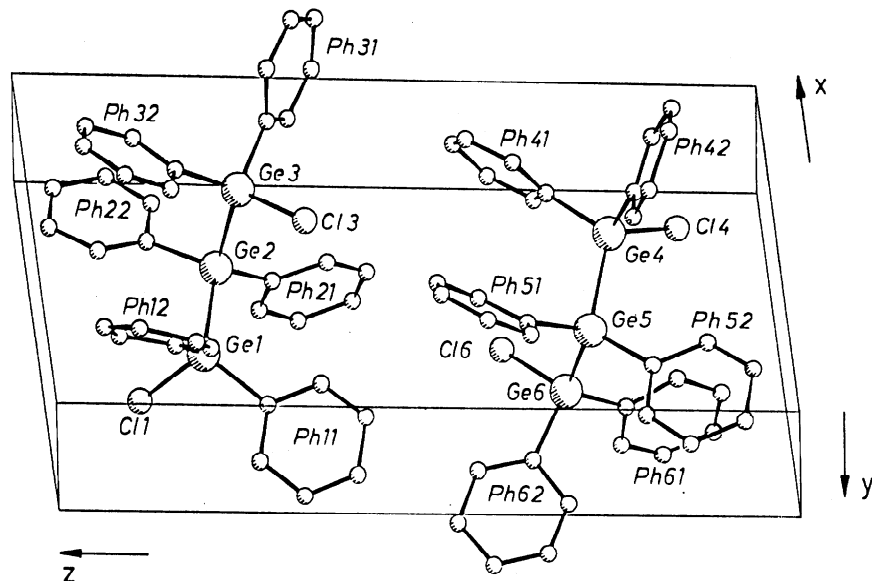
Fig. 1. Unabhängige $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ -Moleküle in der Elementarzelle.

TABELLE 4

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Molekül 1						
Atom	x	y	z	U		
Ge(1)	0.2870(1)	0.4091(1)	0.78650(7)			
Ge(2)	0.54360	0.38340	0.75420			
Ge(3)	0.7035(1)	0.1432(1)	0.71481(7)			
Cl(1)	0.1898(4)	0.5505(6)	0.8785(2)			
Cl(3)	0.6015(3)	0.1076(3)	0.6311(1)			
C(11)	0.1710(11)	0.5080(10)	0.7074(5)	0.046(1)		
C(12)	0.2321(14)	0.4993(12)	0.6319(6)	0.058(2)		
C(13)	0.1501(18)	0.5516(16)	0.5765(8)	0.073(3)		
C(14)	−0.0039(13)	0.6227(12)	0.5966(6)	0.058(2)		
C(15)	−0.0670(16)	0.6345(14)	0.6721(7)	0.065(2)		
C(16)	0.0187(14)	0.5792(13)	0.7271(7)	0.060(2)		
C(17)	0.2554(12)	0.2336(11)	0.8261(6)	0.054(2)		
C(18)	0.2249(15)	0.1617(14)	0.7796(7)	0.065(2)		
C(19)	0.2021(20)	0.0381(19)	0.8006(9)	0.081(3)		
C(110)	0.2184(23)	−0.0329(22)	0.8752(11)	0.090(4)		
C(111)	0.2450(21)	0.0358(19)	0.9217(10)	0.084(4)		
C(112)	0.2604(19)	0.1694(17)	0.9005(9)	0.077(3)		
C(21)	0.5584(10)	0.5401(9)	0.6781(5)	0.039(1)		
C(22)	0.6103(12)	0.5146(11)	0.6013(5)	0.050(2)		
C(23)	0.6186(15)	0.6260(13)	0.5478(7)	0.061(2)		
C(24)	0.5758(15)	0.7640(14)	0.5692(7)	0.063(2)		
C(25)	0.5214(15)	0.7897(13)	0.6463(7)	0.061(2)		
C(26)	0.5156(12)	0.6781(11)	0.6987(5)	0.049(1)		
C(27)	0.6217(10)	0.3835(9)	0.8431(5)	0.042(1)		
C(28)	0.5766(19)	0.3377(17)	0.9110(8)	0.076(3)		
C(29)	0.6400(22)	0.3238(20)	0.9729(10)	0.086(4)		
C(210)	0.7677(18)	0.3491(16)	0.9598(8)	0.073(3)		
C(211)	0.8204(23)	0.3994(21)	0.8862(11)	0.092(4)		
C(212)	0.7485(16)	0.4188(14)	0.8296(7)	0.066(2)		
C(31)	0.9057(11)	0.1122(10)	0.6644(5)	0.044(1)		
C(32)	1.0139(13)	−0.0327(11)	0.6576(6)	0.053(2)		
C(33)	1.1522(17)	−0.0610(16)	0.6167(8)	0.070(3)		
C(34)	1.1953(16)	0.0532(14)	0.5829(7)	0.066(2)		
C(35)	1.0911(16)	0.1965(15)	0.5935(8)	0.067(2)		
C(36)	0.9507(14)	0.2240(12)	0.6343(6)	0.058(2)		
C(37)	0.7115(12)	−0.0038(11)	0.7979(5)	0.049(2)		
C(38)	0.7992(17)	−0.0281(16)	0.8499(8)	0.071(3)		
C(39)	0.8006(22)	−0.1253(20)	0.9130(10)	0.088(4)		
C(310)	0.7139(21)	−0.2083(19)	0.9204(10)	0.083(4)		
C(311)	0.6322(22)	−0.1861(20)	0.8701(10)	0.086(4)		
C(312)	0.6257(15)	−0.0867(14)	0.8093(7)	0.062(2)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.0329(4)	0.0594(5)	0.0462(4)	−0.0089(3)	−0.0101(3)	−0.0205(3)
Ge(2)	0.0340(3)	0.0414(4)	0.0404(4)	−0.0020(3)	−0.0124(3)	−0.0198(3)
Ge(3)	0.0348(4)	0.0402(4)	0.0419(4)	−0.0000(3)	−0.0108(3)	−0.0201(3)
Cl(1)	0.064(1)	0.128(3)	0.095(2)	−0.065(2)	−0.009(1)	−0.019(2)
Cl(3)	0.068(1)	0.066(1)	0.050(1)	0.0035(9)	−0.023(1)	−0.044(1)

(fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U		
Ge(4)	0.7112(1)	0.5144(1)	0.21460(7)			
Ge(5)	0.4466(1)	0.6181(1)	0.25550(6)			
Ge(6)	0.3384(1)	0.8624(1)	0.29518(7)			
Cl(4)	0.7754(4)	0.6533(6)	0.1200(2)			
Cl(6)	0.4659(5)	0.8696(3)	0.3750(2)			
C(41)	0.8249(13)	0.4980(12)	0.2924(6)	0.054(2)		
C(42)	0.8432(13)	0.6155(12)	0.3087(6)	0.057(2)		
C(43)	0.9098(17)	0.6060(15)	0.3673(8)	0.071(3)		
C(44)	0.9625(15)	0.4674(14)	0.4105(7)	0.064(2)		
C(45)	0.9411(18)	0.3555(16)	0.3946(8)	0.072(3)		
C(46)	0.8753(15)	0.3685(13)	0.3345(7)	0.062(2)		
C(47)	0.7750(15)	0.3238(13)	0.1762(7)	0.062(2)		
C(48)	0.6769(18)	0.2566(16)	0.1832(8)	0.073(3)		
C(49)	0.7159(24)	0.1250(22)	0.1599(11)	0.095(5)		
C(410)	0.8771(33)	0.0595(30)	0.1231(15)	0.116(7)		
C(411)	0.9625(28)	0.1036(26)	0.1147(12)	0.102(5)		
C(412)	0.9194(21)	0.2417(19)	0.1442(10)	0.084(4)		
C(51)	0.4229(9)	0.4809(8)	0.3410(4)	0.036(1)		
C(52)	0.4900(11)	0.4628(10)	0.4034(5)	0.048(1)		
C(53)	0.4977(14)	0.3517(13)	0.4584(7)	0.060(2)		
C(54)	0.4321(15)	0.2586(14)	0.4563(7)	0.062(2)		
C(55)	0.3623(15)	0.2747(14)	0.3980(7)	0.063(2)		
C(56)	0.3547(14)	0.3871(13)	0.3410(7)	0.060(2)		
C(57)	0.3444(9)	0.6280(8)	0.1775(4)	0.035(1)		
C(58)	0.4140(14)	0.6190(13)	0.0997(7)	0.061(2)		
C(59)	0.3373(17)	0.6325(16)	0.0432(8)	0.070(2)		
C(510)	0.1864(16)	0.6600(15)	0.0629(8)	0.067(2)		
C(511)	0.1158(16)	0.6675(14)	0.1396(7)	0.066(2)		
C(512)	0.1988(13)	0.6538(12)	0.1943(6)	0.054(2)		
C(61)	0.3421(10)	1.0110(10)	0.2139(5)	0.044(1)		
C(62)	0.4176(15)	0.9745(13)	0.1413(7)	0.061(2)		
C(63)	0.4135(18)	1.0887(17)	0.0823(8)	0.075(3)		
C(64)	0.3391(19)	1.2317(17)	0.0978(9)	0.077(3)		
C(65)	0.2776(20)	1.2634(18)	0.1687(9)	0.079(3)		
C(66)	0.2726(17)	1.1573(15)	0.2248(8)	0.068(2)		
C(67)	0.1418(12)	0.9128(10)	0.3516(5)	0.048(1)		
C(68)	0.0233(15)	0.9567(13)	0.3116(7)	0.061(2)		
C(69)	−0.1225(19)	0.9969(17)	0.3479(9)	0.078(3)		
C(610)	−0.1619(21)	0.9907(19)	0.4232(10)	0.084(4)		
C(611)	−0.0470(22)	0.9423(20)	0.4646(10)	0.087(4)		
C(612)	0.1051(18)	0.9045(16)	0.4286(8)	0.074(3)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(4)	0.0286(4)	0.0819(7)	0.0457(4)	−0.0023(4)	−0.0121(3)	−0.0258(4)
Ge(5)	0.0303(3)	0.0403(3)	0.0392(4)	−0.0020(2)	−0.0116(2)	−0.0185(3)
Ge(6)	0.0532(5)	0.0392(4)	0.0440(4)	−0.0004(3)	−0.0197(3)	−0.0199(3)
Cl(4)	0.069(1)	0.183(4)	0.072(1)	0.048(2)	−0.033(1)	−0.086(2)
Cl(6)	0.104(2)	0.068(1)	0.088(2)	−0.008(1)	−0.062(2)	−0.030(1)

Molekül 1 (hauptsächlich um die Bindung Ge(1)–Ge(2)) starke Abweichungen von der Idealanordnung (Torsionswinkel bis zu 26°) festzustellen.

Die Ge–Ge-Abstände sind mit 241.3 bis 243.7 pm deutlich kürzer als im

TABELLE 5

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Hauptmolekül (82%)				
Atom	x	y	z	U
Ge(1)	0.4134(3)	0.6173(3)	0.6358(1)	
Ge(2)	0.5539(1)	0.5194(1)	0.55243(8)	
Cl(1)	0.5535(7)	0.6258(6)	0.7145(3)	0.066(2)
C(11)	0.2621(15)	0.5189(14)	0.6735(7)	0.052(3)
C(12)	0.2860(16)	0.4060(15)	0.7087(7)	0.060(4)
C(13)	0.1859(17)	0.3403(17)	0.7403(8)	0.070(4)
C(14)	0.0472(19)	0.3867(18)	0.7343(9)	0.078(5)
C(15)	0.0261(18)	0.5024(17)	0.7014(8)	0.074(5)
C(16)	0.1306(16)	0.5650(15)	0.6673(7)	0.058(4)
C(17)	0.3474(14)	0.7890(14)	0.6211(6)	0.050(3)
C(18)	0.3334(17)	0.8340(17)	0.5584(8)	0.073(5)
C(19)	0.2725(22)	0.9629(22)	0.5485(11)	0.102(7)
C(110)	0.2316(18)	1.0285(17)	0.5980(9)	0.074(5)
C(111)	0.2427(19)	0.9826(18)	0.6589(9)	0.081(5)
C(112)	0.2996(15)	0.8597(15)	0.6735(7)	0.057(4)
C(21)	0.6098(14)	0.3530(13)	0.5906(6)	0.046(3)
C(22)	0.5266(16)	0.2492(15)	0.5978(7)	0.061(4)
C(23)	0.5773(17)	0.1342(16)	0.6256(8)	0.068(4)
C(24)	0.7126(18)	0.1270(16)	0.6452(8)	0.069(4)
C(25)	0.7934(18)	0.2357(18)	0.6378(8)	0.079(5)
C(26)	0.7454(18)	0.3481(17)	0.6111(8)	0.074(5)
C(27)	0.7162(16)	0.6303(15)	0.5385(7)	0.063(4)
C(28)	0.8025(18)	0.5932(16)	0.4899(8)	0.070(4)
C(29)	0.9253(20)	0.6602(20)	0.4865(9)	0.090(6)
C(210)	0.9512(18)	0.7605(17)	0.5242(9)	0.077(5)
C(211)	0.8659(19)	0.8015(18)	0.5698(8)	0.078(5)
C(212)	0.7389(18)	0.7414(17)	0.5769(8)	0.077(5)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.034(1)	0.037(2)	0.035(1)	−0.007(1)	0.003(1)	−0.005(1)
Ge(2)	0.0215(8)	0.044(1)	0.0361(9)	−0.0013(8)	−0.0012(6)	−0.0025(8)

Nebenmolekül (18%)				
Atom	x	y	z	U
Ge(1)	0.3719(16)	0.5831(16)	0.6296(9)	
Ge(2)	0.5594(8)	0.5533(7)	0.4558(3)	
Cl(1)	0.5625(31)	0.5822(32)	0.7087(14)	0.061(8)

Phenylgruppen nicht aufgelöst

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.049(10)	0.031(7)	0.041(6)	−0.014(5)	−0.001(6)	−0.024(5)
Ge(2)	0.050(5)	0.028(4)	0.024(3)	−0.001(3)	0.009(3)	−0.007(3)

perphenylierten Trigerman Ph_8Ge_3 (243.8 und 244.1 pm) [8]. Die Ge–Ge–Ge-Bindungswinkel sind im *gauche-gauche*-Molekül (116.7°) und noch stärker in *anti-gauche*-Molekül (110.4°) gegenüber Ph_8Ge_3 (121.3°) gestaucht. Beide Effekte lassen sich mit dem verminderten Platzbedarf eines Chlor-Atoms gegenüber einer Phenyl-

TABELLE 6

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IM $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$

Molekül 1	Molekül 2
Ge(1)–Ge(2) 243.7(2)	Ge(4)–Ge(5) 241.3(2)
Ge(2)–Ge(3) 241.9(1)	Ge(5)–Ge(6) 242.3(2)
Ge(1)–Cl(1) 218.7(6)	Ge(4)–Cl(4) 219.2(6)
Ge(3)–Cl(3) 219.4(4)	Ge(6)–Cl(6) 219.6(6)
$\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 195	$\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 195
Cl(1)–Ge(1)–Ge(2) 104.4(2)	Cl(4)–Ge(4)–Ge(5) 109.9(1)
Ge(1)–Ge(2)–Ge(3) 110.4(1)	Ge(4)–Ge(5)–Ge(6) 116.7(1)
Ge(2)–Ge(3)–Cl(3) 105.8(1)	Ge(5)–Ge(6)–Cl(6) 108.1(1)
$\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 111.9	$\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 109.8
$\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 106.3	$\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 105.8
$\overline{\text{C}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 109.5	$\overline{\text{C}}-\overline{\text{Ge}}-\overline{\text{C}}$ 111.2
Cl(1)Ge(1)–Ge(2)Ge(3) +146.1(1)	Cl(4)Ge(4)–Ge(5)Ge(6) –58.3(2)
Ge(1)Ge(2)–Ge(3)Cl(3) +49.3(1)	Ge(4)Ge(5)–Ge(6)Cl(6) –49.2(2)
<i>verbleibende Torsionswinkel um</i>	
Ge(1)–Ge(2) 26 bis 89	Ge(4)–Ge(5) 54 bis 66
Ge(2)–Ge(3) 43 bis 75	Ge(5)–Ge(6) 49 bis 72

gruppe erklären. Der geringe Platzbedarf des Chloratoms äussert sich auch in den Ge–Ge–Cl–Winkeln, die im Mittel kleiner als der Tetraederwert sind. Die Ge–Cl Abstände liegen mit 218.7–219.6 ppm im Normalbereich [9].

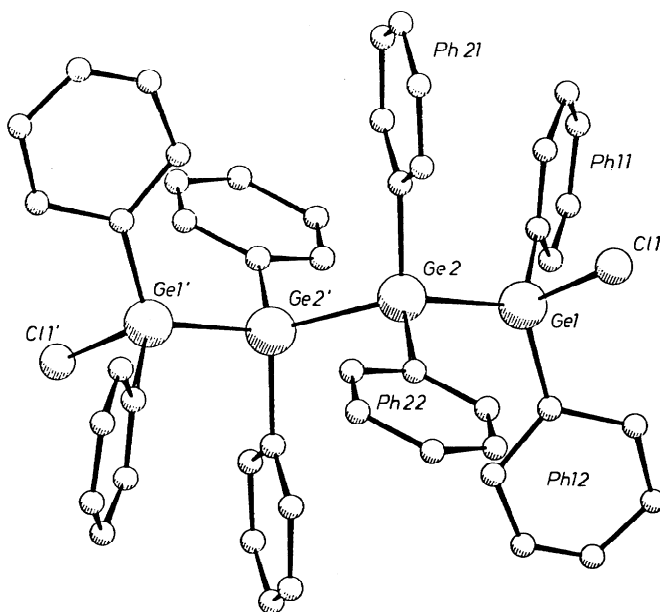
Fig. 2. Gefundenes $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ -Molekül (Hauptmolekül, 'zentrosymmetrisch ergänzte Atome).

TABELLE 7

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IM $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$

$\text{Ge}(1)-\text{Ge}(2)$ 245.0(4)	$\text{Cl}(1)-\text{Ge}(1)-\text{Ge}(2)$ 100.3(2)
$\text{Ge}(2)-\text{Ge}(2')$ 244.2(3)	$\text{Ge}(1)-\text{Ge}(2)-\text{Ge}(2')$ 116.2(1)
$\text{Ge}(1)-\text{Cl}(1)$ 213.2(8)	
	$\text{Ge}-\text{Ge}-\text{C}$ 107.8
$\text{Ge}-\text{C}$ 197	$\text{Cl}-\text{Ge}-\text{C}$ 105.1
	$\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ 107.8
$\text{Cl}(1)\text{Ge}(1)-\text{Ge}(2)\text{Ge}(2')$ 179.2(2)	
$\text{Ge}(1)\text{Ge}(2)-\text{Ge}(2')\text{Ge}(1')$ 180	
<i>verbleibende Torsionswinkel um</i>	
$\text{Ge}(1)-\text{Ge}(2)$ 52 bis 68	
$\text{Ge}(2)-\text{Ge}(2')$ 56 bis 63	

Struktur des $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$

Das gefundene zentrosymmetrische Molekül ist in Figur 2 abgebildet; wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Die $\text{Cl}-\text{Ge}_4\text{Cl}$ -Kette liegt in der *all-anti*-Konformation vor mit Phenylsubstituenten, die innerhalb eines Toleranzbereichs von $\pm 8^\circ$ gut gestaffelt stehen. Die $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Bindungen sind mit 245.0 und 244.2 pm länger als im $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$, aber kürzer als im perphenylierten Tetragerman (246.1–246.3 pm) [8]. Der $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$ -Winkel ist mit 116.2° etwas weniger aufgeweitet als im $\text{Ph}_{10}\text{Ge}_4$ (117.8°). Der kurze $\text{Ge}-\text{Cl}$ -Abstand (213.2 pm) und der gestauchte $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Cl}$ -Winkel (100.3°) werden durch die Fehlordnung des Kristalls vorgetäuscht (s. Exp. Teil).

Experimenteller Teil*Ausgangskemikalien und Vergleichsproben*

Ph_2GeHCl [10]; $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ [3]; $\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{I}_2$ [11]; $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{GePh}(\text{Cl})$ [12]. C/H- und Cl-Analysen im mikroanalytischen Labor des Inst. für Organische Chemie der Universität Mainz; Ge-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 [13]. NMR-Spektren; Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker. Schwingungsspektren: MIR, Proben als KBr-Presslinge, Spectrophotometer IR 4220 der Fa. Beckman; FIR, Proben als Polyethylenpresslinge, Gerät Bruker IFS 113. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Univ. Mainz (HB-DPS-8/70) mit MULTAN-78 [14], SHELX-76 [15] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung.

Darstellung von $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_{2,3,4}\text{Cl}$

Zu 1.58 g (6.0 mmol) Diphenylchlorhydrogerman in 1 ml Toluol wird rasch die nach Tabelle 1 berechnete Menge Triethylamin gegeben. Das sofort gallertartig erstarrende Gemisch wird im Soxhlet mit Diethylether extrahiert, der Extrakt filtriert und eingengt. Nach vierstündigem Kochen des Rückstands mit 5 ml CCl_4

TABELLE 8
ANALYSENDATEN

	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}$	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Ge}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ge}_3\text{Cl}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{Cl}_2$
Molmasse	524.51	751.32	978.12
Gehalt Ge gef. (ber.) (%)	27.9 (27.68)	29.3 (28.98)	29.5 (29.68)
Gehalt C gef. (ber.) (%)	54.7 (54.96)	57.1 (57.55)	59.1 (58.94)
Gehalt H gef. (ber.) (%)	3.7 (3.84)	4.0 (4.02)	4.0 (4.12)
Gehalt Cl gef. (ber.) (%)	13.5 (13.52)	9.5 (9.44)	6.8 (7.25)
Fp. (°C)	133–135	125–127	160
IR $\nu(\text{Ge}-\text{Cl})$ (cm^{-1}) ^a	375 m	370 s	380 s

^a $\text{Ph}_3\text{GeGePh}(\text{Cl})\text{GePh}_3$ 369 cm^{-1} .

und einer Spatelspitze AIBN wird abermals eingengt und in heissem Acetonitril aufgenommen. Aus dieser Lösung fallen die Titelverbindungen in typischen Kristallformen aus, die durch Auslesen (Zeitbedarf ca. 20 min) leicht zu trennen sind ($\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}$: kompakte Quader; $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$: dünne, sechseckige Plättchen; $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$: dünne, rechteckige Plättchen). Nochmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril liefert analysenreine Substanzen (Analysendaten in Tabelle 8).

Einkristalle des Tri- und Tetragermans entstehen beim langsamen Eindunsten der Lösungen in Acetonitril, $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}$ kristallisiert, auch aus zahlreichen anderen Lösungsmitteln, stets verzwillingt.

Massenspektren

$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_2\text{Cl}$ (70°C). $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_2^+$ 524 (5%), Ph_3Ge^+ 305 (100%) Ph_2GeCl 263 (76%) Ph_2Ge^+ 228 (87%).

$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ (120°C). $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Cl}_2^+$ 725 (2%), $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Cl}^+$ 715 (1%); $\text{Ph}_5\text{Ge}_3\text{Cl}^+$ 638 (3%), Ph_5Ge_2^+ 531 (4%), $\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Cl}^+$ 489 (1%), Ph_4Ge_2^+ 454 (23%), $\text{Ph}_3\text{Ge}_2\text{Cl}^+$ 412 (2%), Ph_3Ge_2^+ 377 (1%) Ph_3Ge^+ 305 (100%), Ph_2Ge^+ 228 (5%).

$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ (190°C). kein M^+ , $\text{Ph}_7\text{Ge}_4\text{Cl}_2^+$ 901 (7%), Ph_6Ge_4^+ 754 (3%), $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{Cl}^+$ 715 (32%), Ph_6Ge_3^+ 680 (1%), Ph_5Ge_3^+ 603 (1%) Ph_5Ge_2^+ 531 (51%), Ph_4Ge_2^+ 454 (17%), Ph_3Ge_2^+ 377 (1%) Ph_3Ge^+ 305 (100%), Ph_2GeCl 263 (25%), Ph_2Ge^+ 228 (20%).

Strukturanalyse von $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ und $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$

Tabelle 9 enthält Angaben über die untersuchten Kristalle, die Gewinnung der Intensitätsdaten und das Ergebnis der Verfeinerung. Die Schweratomlagen wurden mit MULTAN-78 bestimmt, die Cl- und C-Positionen durch Differenz-Fouriersynthesen.

Bei der Verfeinerung der Struktur des $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ erschienen in der Nähe der Ge- und Cl-Positionen zusätzliche hohe Maxima, die einem zweiten, fehlgeordneten ClGe_4Cl -Gerüst zugeordnet wurden. Zur Bestimmung des relativen Anteils an fehlgeordneten Molekülen wurden die Schweratom-Besetzungsfaktoren des "Hauptmoleküls" im Bereich von 0.86 bis 0.74 in 0.02-Schritten gesenkt (Be-

TABELLE 9

ÜBERBLICK ZU DER STRUKTURBESTIMMUNGEN AM $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ UND $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$

	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$	$\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$
Kristallform	sechseckiges Plättchen	rechteckiges Plättchen
Kristallausmasse (mm)	$1.7 \times 0.74 \times 0.26$	$0.26 \times 0.18 \times 0.07$
Messbereich ^a bis $\sin \theta / \lambda$ (pm^{-1})	0.00662	0.00617
Intensitätsverlust (%)	14 ^b	1 ^c
unabhängige Reflexe	8002	4171
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7183	2099
verfeinerte Parameter	378	141
Reflexe pro Parameter	19.0	14.9
R	0.072	0.087
gewichtetes R ^d	0.093	0.1089
Gewichts-g ^d	0.0256	0.0013

^a Monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Modus. ^b Unregelmässiger Intensitätsabfall, Direktanpassung an Standardreflexe. ^c Lineare Korrektur. ^d Gewichtssatzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$.

setzungsfaktoren des "Nebenmoleküls" entsprechend von 0.14 bis 0.26 erhöht) und in jeweils 4 Cyclen verfeinert. Der günstigste R-Wert und zugleich die beste Übereinstimmung einander entsprechender Temperaturfaktoren ergab sich bei einem Verhältnis der Besetzungsfaktoren von 0.82/0.18. Die zum "Nebenmolekül" gehörenden Phenylgruppen waren nur teilweise aufgelöst und konnten nicht vollständig lokalisiert werden. Die beiden Cl-Positionen liegen so nahe beieinander, dass eine gegenseitige Lageverfälschung anzunehmen ist. Weissenberg-Aufnahmen von mehreren Kristallen des $\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ zeigten stets leicht diffuse Reflexe und bestätigten damit die gefundene Fehlordnung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Nr. 109/6-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Dräger und D. Simon, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 183.
- 2 M. Dräger und K. Häberle, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 183.
- 3 D. Simon, K. Häberle und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 267 (1984) 133.
- 4 P. Rivière, A. Castel, D. Guyot und J. Satgé, J. Organomet. Chem., 290 (1985) C15; S. Collins, S. Murakami, J.T. Snow und S. Masamune, Tetrahedron Lett., (1985) 1281.
- 5 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé und D. Guyot, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 193.
- 6 M.J. Vaickus und D.G. Anderson, Org. Magn. Resonance, 14 (1980) 278.
- 7 J. Dale, Stereochemie und Konformationsanalyse, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1978, S. 76.
- 8 S. Roller, D. Simon und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 27.
- 9 Cambridge Crystallographic Data Base, Cambridge, update Sept. 1984.
- 10 P. Rivière und J. Satgé, Bull. Soc. Chim., (1967) 4039.
- 11 W.P. Neumann und K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem., 683 (1965) 1.
- 12 D. Simon, Dissertation, Mainz 1982.
- 13 B. Mattson und E. Carberry, J. Chem. Educ., 50 (1973) 511.
- 14 P. Main, York, 1978.
- 15 G. Sheldrick, Cambridge, 1976.