

ÜBER POLYGERMANE

XIV *. POLYGERMANE ALS NEBENPRODUKTE DER GRIGNARD-REAKTION VON PhMgBr MIT GeCl_4

STEFAN ROLLER **, DIETOLF SIMON 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 21. August 1985)

Summary

The synthesis of GePh_4 and Ge_2Ph_6 by Grignard reaction in THF or ether/toluene leads to the by-products Ge_3Ph_8 (up to 11%) and $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ (up to 18%) which is dependant on using an excess of Mg. A quantitative analysis of the resulting products by HPLC and a semipreparative separation by column, flash, and HPL chromatography is described. The crystal structures of Ge_3Ph_8 ($R = 0.075$) and $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($R = 0.054$) have been determined. $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ has C_i symmetry and both chain conformations are well staggered ($49\text{--}70^\circ$ for Ge_3Ph_8 , $53\text{--}66^\circ$ for $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$). The Ge–Ge distances and Ge–Ge–Ge angles are 244 pm and 121° (Ge_3Ph_8), and 246 pm and 118° ($\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$).

Zusammenfassung

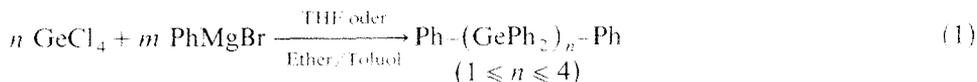
Die Synthese von GePh_4 und Ge_2Ph_6 durch Grignard-Reaktion in THF oder Ether/Toluol führt in Abhängigkeit vom Mg-Überschuss zu den Nebenprodukten Ge_3Ph_8 (bis zu 11%) und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ (bis zu 18%). Eine quantitative Analyse der Produktgemische durch HPLC und eine halb-präparative Trennung durch Säulen-, Flash- und HPL-Chromatographie wird beschrieben. Die Kristallstrukturen von Ge_3Ph_8 ($R = 0.075$) und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($R = 0.054$) wurden bestimmt. $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ besitzt C_i -Symmetrie, und beide Kettenkonformationen sind gut gestaffelt ($49\text{--}70^\circ$ für Ge_3Ph_8 , $53\text{--}66^\circ$ für $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$). Die Ge–Ge-Abstände und Ge–Ge–Ge-Winkel betragen 244 pm und 121° (Ge_3Ph_8) und 246 pm und 118° ($\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$).

* Mitteilung. Für XIII siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von S. Roller.

Einleitung

Die üblichen Ausgangsverbindungen für Synthesen im Bereich von perphenylierten Polygermanen sind Tetraphenylgerman GePh_4 und Hexaphenyldigerman Ge_2Ph_6 . Beide Substanzen werden durch Grignard-Synthese aus Germaniumtetrachlorid GeCl_4 und Phenylmagnesiumbromid PhMgBr dargestellt [2], lediglich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Mittels HPLC-Methoden werden als Nebenprodukte Octaphenyltrigerman Ge_3Ph_8 und Decaphenyltetragerman $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ gefunden. Gleichung 1 fasst den Befund ohne Berücksichtigung der Stöchiometrie zusammen.



Die gleichen Erfahrungen berichten Quane und Hunt [3] von Reaktionen mit GeCl_4 und Ethylmagnesiumbromid. Von Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ beschreiben wir die Molekülstruktur.

Die präparative Darstellung beider Stoffe ist länger bekannt: die Beschreibung der Eigenschaften von Ge_3Ph_8 [4] bzw. $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ [5] zeigt allerdings, dass die Autoren stark verunreinigte Substanz gewonnen hatten.

Synthesen und Analyse

Darstellung und Auftrennung

In Anlehnung an die Vorschriften von Glockling und Hooton [2] wurden GePh_4 und Ge_2Ph_6 synthetisiert. Je Verfahren wurde einmal die Grignard-Reagenslösung mit überschüssigem Magnesium und einmal durch Filtration von überschüssigem Magnesium befreit eingesetzt. Nach der Hydrolyse der Reaktionslösung wurde das gesamte Reaktionsprodukt in chloroformischer Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben und mit CHCl_3 eluiert. Diese Vorgehensweise beseitigt die sehr polaren Begleitstoffe und schützt das Säulenmaterial bei der Chromatographie. Die meisten dieser Nebenprodukte entstehen aus der Reaktion von Grignard-Reagens mit dem Lösungsmittel [6].

Durch Einengen der Lösung wird das jeweilige Hauptprodukt abgetrennt, der gelöste Rückstand und eine Probe des Festkörpers untersucht. Perphenylierte Polygermane neigen dazu, gemeinsam zu kristallisieren, so dass sich im abgetrennten Festkörper immer die gesamte Palette der Verbindungen findet. Tabelle 1 gibt die Produktverteilung der einzelnen Ansätze wieder.

Neben den vier linearen Polygermanen $\text{Ph}-(\text{GePh}_2)_n-\text{Ph}$ ($1 \leq n \leq 4$) scheint in THF iso-Decaphenyltetragerman $\text{PhGe}(\text{GePh}_3)_3$ in Spuren anzufallen. Ausser dem gleichen Retentionsverhalten in der HPLC wie die Referenzsubstanz liegen allerdings noch keine Beweise vor. Für neo-Dodecaphenylpentagerman $\text{Ge}(\text{GePh}_3)_4$ gibt es keine Hinweise. $\text{PhGe}(\text{GePh}_3)_3$ und $\text{Ge}(\text{GePh}_3)_4$ liegen als Referenzsubstanz mit Röntgenstrukturanalyse vor und werden demnächst veröffentlicht.

Die (halb)präparative Abtrennung zur Isolation von Ge_3Ph_8 gelingt bereits mit einfachen Mitteln. Sowohl Sublimation als auch Säulenchromatographie kombiniert mit fraktionierter Kristallisation führen zum Erfolg. Für $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ lassen sich Chromatographie und fraktionierte Kristallisation ebenfalls anwenden. Im Falle der

TABELLE 1

ZUSAMMENSETZUNG DER REAKTIONSGEMISCHE (Ausbeuten der Polygermane in % bezogen auf die eingesetzte Menge GeCl_4)

Ansatz Nr.	Lösungsmittel	Mg-Überschuss	Gehalt (%)			
			GePh_4	Ge_2Ph_6	Ge_3Ph_8	$\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$
I	THF	ja	53	17	11	18
II	THF	nein	66	13	11	2
III	Ether/Toluol	ja	13	60	3	1
IV	Ether/Toluol	nein	62	11	0.03	0.02

geringen Mengen bei der Synthese in Ether/Toluol wurden mittels Flash-Chromatographie [7] angereicherte Proben durch HPLC endgültig aufgetrennt; die anfallende Menge gab nur für Massenspektrometrie ausreichend Substanz.

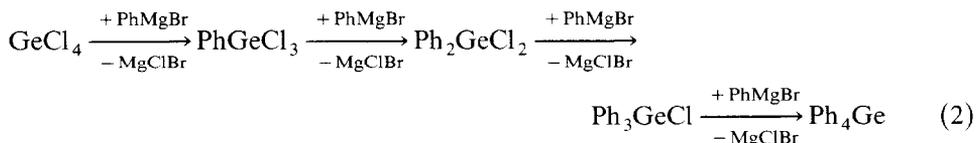
Ergebnisse

Die Reaktion in THF mit Mg-Überschuss (Ansatz I) führt zu einem Gemisch aller Polygermane in erheblichen Anteilen. Filtration des Grignard-Reagens zur Befreiung von Mg-Überschüssen (Ansatz II) lässt den Anteil des GePh_4 ansteigen, der Anteil an $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ fällt dafür stark ab.

In Ether/Toluol sind die Auswirkungen noch gravierender. Mit Mg-Überschuss (Ansatz III) ist Ge_2Ph_6 das Hauptprodukt, ohne Mg (Ansatz IV) wird GePh_4 zum Hauptprodukt. Die höheren Polygermane fallen in beiden Ansätzen kaum ins Gewicht, obwohl gerade Ansatz III zur Ge_2Ph_6 -Darstellung dient [2] und somit die Ausbildung von Ge-Ge-Bindungen begünstigen sollte.

In Anlehnung an Glockling und Hooton [2] müssen zwei grundlegende Hypothesen aufgestellt werden:

(i) In der Reaktionslösung liegen die vier Phenylierungsprodukte des GeCl_4 als Zwischenstufen vor und sind reaktiv (Gl. 2):



(ii) Aus Ph_3GeCl bildet sich im Verlauf der Reaktion in nennenswertem Umfang Ph_3GeMgX ($X = \text{Halogen}$). Dazu existieren zwei Möglichkeiten. Zum einen kann Ph_3GeCl mit metallischem Mg entsprechend einer Grignard-Reaktion nach Gl. 3 reagieren. Da das Mg durch vorangegangene Reaktion mit PhBr angeätzt ist, befindet sich die Oberfläche in einer stark aktivierten Form.



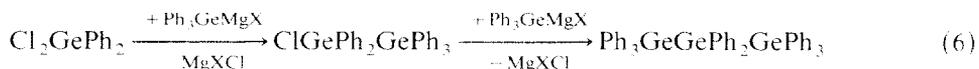
Zum anderen vermag Ph_3GeCl mit Grignard-Reagens zu reagieren (Gl. 4). Entstehendes PhCl reagiert dann mit weiterem Grignard-Reagens zum Biphenyl ab.



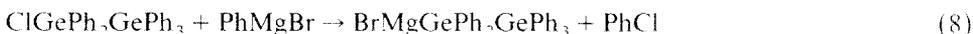
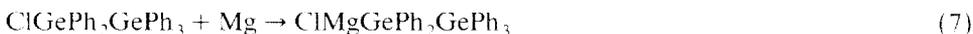
Untersuchungen belegen, dass Umgrignardierungen lösungsmittelabhängig und in THF gegenüber Diethylether begünstigt sind [8,9]. Die Existenz von Germylgrig-

nard-Verbindungen ist gesichert. Gilman und Zuech [10] berichten über experimentelle Befunde, und in neuester Zeit beschreiben Rösch et al. [11] die Struktur von $\text{Mg}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$.

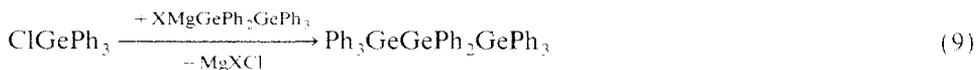
Ph_3GeMgX vermag jetzt mit den Phenylierungsprodukten aus Gl. 2 zu reagieren. Es entstehen Ge_2Ph_6 und Ge_3Ph_8 als stabile Endprodukte (Gl. 5 und 6).



Das nach Gl. 6 entstehende $\text{ClGePh}_2\text{GePh}_3$ kann seinerseits mit Mg oder PhMgBr wieder ein Grignard-Reagens bilden (Gl. 7 und 8).

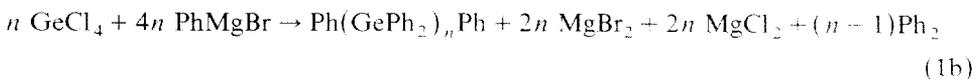
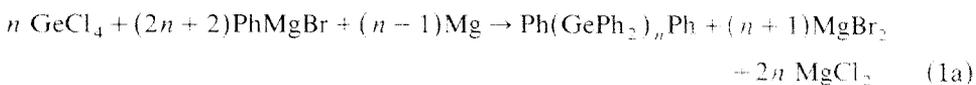


Durch Reaktion mit ClGePh_3 und $\text{ClGePh}_2\text{GePh}_3$ entstehen Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ (Gl. 9 und 10).



Als weitere Nebenprodukte liessen sich nach Gl. 2 $\text{Ge}(\text{GePh}_3)_4$ und $\text{PhGe}(\text{GePh}_3)_3$ erwarten. In THF scheinen geringe Mengen letzterer Substanz gebildet zu werden.

Die Ursache für die Produktverteilung in den einzelnen Ansätzen liegt in der Konkurrenz von Ablauf der Gl. 2 und der Bildungsgeschwindigkeit des Germylgrignard-Reagens. In Diethylether ist Gl. 3 (und 7) ausschlaggebend. In THF als Solvens gewinnt zunehmend die Reagensbildung nach Gl. 4 (und 8) an Bedeutung. In diesem Sinne kann jetzt Gl. 1 zu den Gl. 1a und 1b konkretisiert werden.



Röntgendaten

Die Kristalldaten von Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2 \text{ PhH}$ sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Beide Kristallstrukturen wurden bis zu einem R -Wert von 0.075 bzw. 0.054 verfeinert. Die Lage- und Temperaturparameter enthalten die Tabellen 3 und 4.

Struktur des Octaphenyltrigerman Ge_3Ph_8

Figur 1 vermittelt einen Eindruck vom räumlichen Bau der Trigermanmolekel. Tabelle 5 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Abstände und Winkel zusammen.

TABELLE 2

KRISTALLDATEN DER VERBINDUNGEN OCTAPHENYLTRIGERMAN Ge_3Ph_8 UND DECAPHENYLTETRAGERMAN DIBENZOL $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$

	Ge_3Ph_8	$\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$Pbca$ (Nr. 61)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (pm)	1003.6(3)	1121.4(10)
b (pm)	2089.4(6)	1112.5(2)
c (pm)	3816.6(10)	1324.1(2)
α (Grad)		76.62(3)
β (Grad)		71.48(4)
γ (Grad)		78.40(2)
$V \times 10^{-6}$ (pm ³)	8003	1509
Molmasse	834.62	1217.65
Z	8	1
$d_{\text{rönt}}$ (g cm ⁻³)	1.39	1.34
d_{exp} (g cm ⁻³)	1.37(2)	1.32(2)
μ (cm ⁻¹) ^a	22.2	19.6

^a Für Mo- K_{α} -Strahlung.

Die zugrundeliegende Trigermankette weist mit 243.8 und 244.1 pm normale Bindungslängen auf [1]. Der Bindungswinkel erscheint mit 121.3° gegenüber dem Tetraederwinkel erheblich aufgeweitet und muss als Antwort auf die sterisch anspruchsvollen, raumerfüllenden Substituenten gewertet werden. Diese weisen innerhalb eines Toleranzbereiches von $\pm 11^\circ$ durchgehend gestaffelte Anordnung auf (Fig. 2). Die Phenylgruppen zeigen an Ge(1) und Ge(2) bei vergleichbar steiler Lage beidesmal propellerförmige Anordnung, weichen an Ge(3) dagegen in unspezifischer

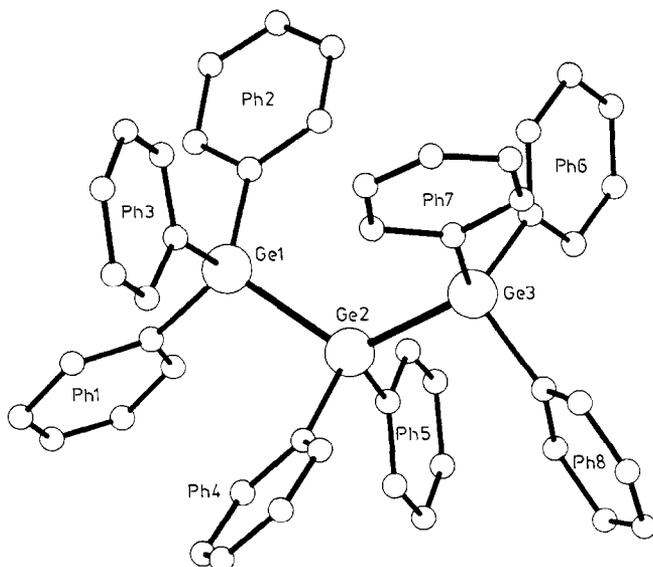
Fig. 1. Gefundenes Ge_3Ph_8 -Molekül (Ph(1) C(1) bis C(6), Ph(2) C(7) bis C(12), usw.).

TABELLE 3

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON OCTAPHENYLTRIGERMAN Ge_3Ph_8 MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U
Ge(1)	0.4692(1)	-0.07794(5)	0.38995(3)	
Ge(2)	0.5169(1)	0.01492(5)	0.35338(3)	
Ge(3)	0.6251(1)	0.10990(5)	0.37739(3)	
C(1)	0.3608(11)	-0.1367(5)	0.3608(2)	0.059(2)
C(2)	0.4096(15)	-0.1976(7)	0.3512(3)	0.099(4)
C(3)	0.3254(14)	-0.2382(7)	0.3288(4)	0.105(4)
C(4)	0.2144(15)	-0.2148(7)	0.3190(3)	0.104(4)
C(5)	0.1625(15)	-0.1605(7)	0.3276(3)	0.103(4)
C(6)	0.2422(13)	-0.1206(5)	0.3489(3)	0.077(3)
C(7)	0.3681(9)	-0.0590(4)	0.4318(2)	0.050(2)
C(8)	0.2716(11)	-0.1002(5)	0.4439(2)	0.064(3)
C(9)	0.2035(13)	-0.0874(6)	0.4763(3)	0.087(4)
C(10)	0.2363(13)	-0.0359(6)	0.4935(3)	0.081(3)
C(11)	0.3254(14)	0.0059(6)	0.4827(3)	0.091(4)
C(12)	0.3955(11)	-0.0051(5)	0.4517(3)	0.067(3)
C(13)	0.6360(10)	-0.1170(4)	0.4036(2)	0.056(2)
C(14)	0.6673(12)	-0.1259(5)	0.4386(3)	0.071(3)
C(15)	0.7869(15)	-0.1534(7)	0.4491(4)	0.113(5)
C(16)	0.8790(16)	-0.1718(7)	0.4251(4)	0.108(4)
C(17)	0.8474(17)	-0.1647(7)	0.3887(4)	0.117(5)
C(18)	0.7253(13)	-0.1396(5)	0.3782(3)	0.081(3)
C(19)	0.6286(9)	-0.0226(4)	0.3164(2)	0.044(2)
C(20)	0.7632(10)	-0.0097(5)	0.3122(2)	0.057(2)
C(21)	0.8373(12)	-0.0406(5)	0.2872(2)	0.068(3)
C(22)	0.7812(11)	-0.0864(5)	0.2668(2)	0.066(3)
C(23)	0.6477(11)	-0.1007(5)	0.2693(2)	0.063(3)
C(24)	0.5711(10)	-0.0696(4)	0.2948(2)	0.051(2)
C(25)	0.3458(9)	0.0431(4)	0.3322(2)	0.047(2)
C(26)	0.3301(11)	0.0472(5)	0.2965(3)	0.065(3)
C(27)	0.2087(12)	0.0687(5)	0.2825(3)	0.077(3)
C(28)	0.1047(12)	0.0841(5)	0.3041(3)	0.069(3)
C(29)	0.1212(12)	0.0799(5)	0.3401(3)	0.068(3)
C(30)	0.2411(10)	0.0597(4)	0.3537(2)	0.052(2)
C(31)	0.5081(9)	0.1553(4)	0.4103(2)	0.047(2)
C(32)	0.3964(10)	0.1875(4)	0.3975(2)	0.055(2)
C(33)	0.3110(12)	0.2198(5)	0.4214(3)	0.073(3)
C(34)	0.3391(12)	0.2184(5)	0.4555(3)	0.073(3)
C(35)	0.4465(12)	0.1875(5)	0.4689(3)	0.081(3)
C(36)	0.5343(10)	0.1548(5)	0.4456(2)	0.057(2)
C(37)	0.7925(10)	0.0955(4)	0.4019(2)	0.056(2)
C(38)	0.8485(11)	0.0335(5)	0.4057(3)	0.069(3)
C(39)	0.9758(14)	0.0295(7)	0.4241(3)	0.098(4)
C(40)	1.0291(16)	0.0803(7)	0.4359(4)	0.105(4)
C(41)	0.9828(15)	0.1404(7)	0.4340(4)	0.110(5)
C(42)	0.8555(12)	0.1486(6)	0.4167(3)	0.078(3)
C(43)	0.6617(9)	0.1627(4)	0.3359(2)	0.047(2)
C(44)	0.7831(16)	0.1899(7)	0.3300(4)	0.109(5)
C(45)	0.8049(19)	0.2255(8)	0.3001(4)	0.130(6)
C(46)	0.7096(13)	0.2374(6)	0.2765(3)	0.088(4)
C(47)	0.5990(16)	0.2073(6)	0.2798(4)	0.110(5)
C(48)	0.5718(15)	0.1705(7)	0.3106(3)	0.103(4)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.0495(6)	0.0490(6)	0.0467(6)	0.0021(5)	0.0120(5)	0.0033(5)
Ge(2)	0.0380(5)	0.0504(6)	0.0388(5)	0.0016(4)	0.0047(4)	0.0005(5)
Ge(3)	0.0394(5)	0.0544(6)	0.0407(5)	0.0027(5)	-0.0002(4)	-0.0038(5)

Weise von diesem Ordnungsprinzip ab. Insgesamt ist das Molekül angenähert rotationselliptisch und sorgt so für eine gute Abschirmung der Metallatomkette.

Struktur des Decaphenyltetragerman Dibenzol $Ge_4Ph_{10} \cdot 2PhH$

Die Tetragermanmolekel wird in Fig. 3 dargestellt, entsprechend der C_i -Symmetrie wurde das Molekül aus der asymmetrischen Einheit vervollständigt. Tabelle 6 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Abstände und Winkel zusammen.

(Fortsetzung s. S. 35)

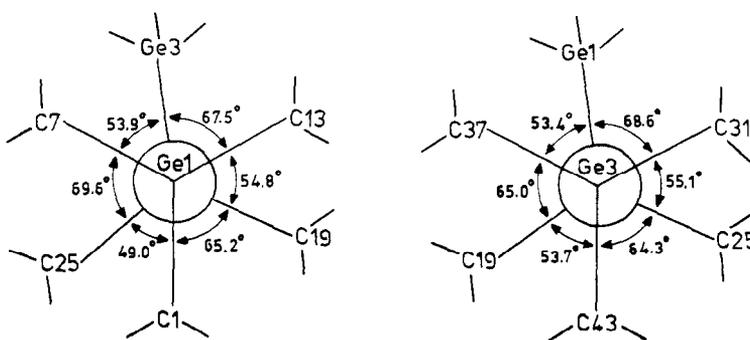


Fig. 2. Quantitative Analyse der Kettenkonformation im Ge_3Ph_8 -Molekül.

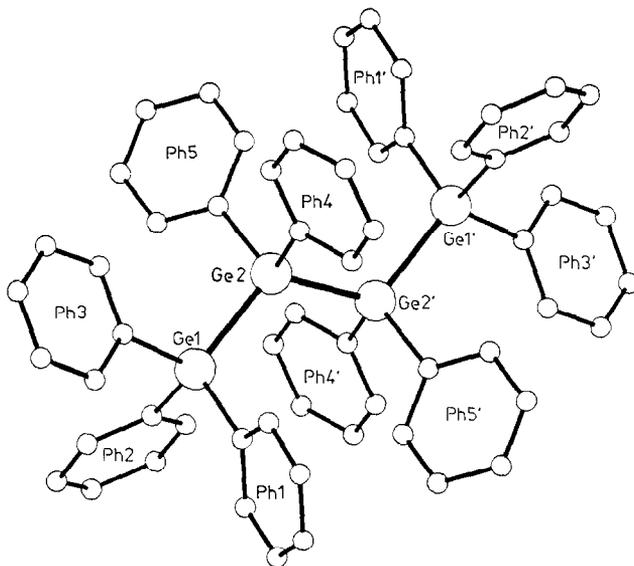


Fig. 3. Gefundenes Ge_4Ph_{10} -Molekül (Ph(1) C(1) bis C(6), Ph(2) C(7) bis C(12), usw.; zentrosymmetrisch ergänzte Atome mit ' markiert).

TABELLE 4

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON DECAPHENYLTRIFRAGERMAN DIBENZOL $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$: 2PhH (KC(1) bis KC(6) Kohlenstofflagen des Kristallbenzols)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0,75644(4)	0,38168(4)	0,33926(3)	0,0370(2)	0,0402(2)	0,0474(2)	-0,0062(2)	-0,0085(1)	-0,0089(1)
Ge(2)	0,52899(4)	0,43584(4)	0,42932(3)	0,0358(2)	0,0361(2)	0,0412(2)	-0,0012(1)	-0,0113(1)	-0,0085(1)
C(1)	0,8537(4)	0,2943(4)	0,4411(3)	0,042(2)	0,052(2)	0,050(2)	0,007(1)	-0,008(1)	-0,004(1)
C(2)	0,9565(4)	0,3456(5)	0,4473(4)	0,045(2)	0,078(3)	0,076(3)	-0,009(2)	-0,023(2)	-0,011(2)
C(3)	1,0276(5)	0,2827(7)	0,5182(5)	0,057(3)	0,097(4)	0,106(4)	0,003(3)	-0,037(3)	-0,006(3)
C(4)	0,9994(6)	0,1664(7)	0,5790(6)	0,080(4)	0,099(5)	0,102(4)	-0,007(4)	-0,046(3)	0,007(3)
C(5)	0,9003(6)	0,1145(6)	0,5727(5)	0,075(4)	0,070(3)	0,106(4)	0,007(3)	-0,035(3)	0,001(3)
C(6)	0,8269(5)	0,1805(5)	0,5025(4)	0,065(3)	0,051(2)	0,077(3)	0,001(2)	-0,021(2)	-0,002(2)
C(7)	0,8434(3)	0,5238(4)	0,2510(3)	0,037(1)	0,045(2)	0,046(2)	-0,004(1)	-0,009(1)	-0,013(1)
C(8)	0,8118(4)	0,6385(4)	0,2815(4)	0,053(2)	0,046(2)	0,065(2)	-0,009(2)	0,002(2)	-0,010(2)
C(9)	0,8779(5)	0,7387(4)	0,2208(4)	0,079(3)	0,046(2)	0,075(3)	-0,005(2)	0,002(2)	-0,021(2)
C(10)	0,9763(5)	0,7230(5)	0,1296(4)	0,064(3)	0,061(3)	0,059(2)	0,004(2)	-0,011(2)	-0,023(2)
C(11)	1,0097(5)	0,6095(5)	0,0978(4)	0,071(3)	0,084(4)	0,056(2)	0,010(2)	0,013(2)	-0,030(3)
C(12)	0,9429(5)	0,5084(5)	0,1582(4)	0,055(2)	0,066(3)	0,069(3)	0,019(2)	0,010(2)	-0,016(2)
C(13)	0,7756(4)	0,2615(4)	0,2448(3)	0,058(2)	0,052(2)	0,046(2)	-0,009(1)	-0,005(1)	0,019(2)
C(14)	0,8881(5)	0,1778(4)	0,2261(4)	0,063(3)	0,050(2)	0,061(2)	-0,016(2)	0,000(2)	-0,008(2)

C(15)	0.9090(6)	0.0922(5)	0.1560(4)	0.092(4)	0.056(3)	0.072(3)	-0.021(2)	0.006(3)	-0.018(3)
C(16)	0.8156(7)	0.0888(5)	0.1092(4)	0.111(5)	0.061(3)	0.055(2)	-0.013(2)	0.001(3)	-0.031(3)
C(17)	0.7047(7)	0.1719(6)	0.1282(4)	0.112(5)	0.081(4)	0.054(2)	-0.011(2)	-0.019(3)	-0.042(3)
C(18)	0.6813(5)	0.2606(5)	0.1962(3)	0.078(3)	0.061(2)	0.052(2)	-0.009(2)	-0.017(2)	-0.022(2)
C(19)	0.4654(3)	0.2754(3)	0.4981(3)	0.036(2)	0.038(2)	0.053(2)	-0.006(1)	-0.007(1)	-0.005(1)
C(20)	0.4872(4)	0.2114(4)	0.5973(4)	0.058(2)	0.043(2)	0.060(2)	0.003(2)	-0.016(2)	-0.008(2)
C(21)	0.4379(5)	0.1001(4)	0.6481(4)	0.077(3)	0.046(2)	0.060(2)	0.007(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
C(22)	0.3649(4)	0.0514(4)	0.6040(4)	0.054(2)	0.042(2)	0.078(3)	-0.002(2)	-0.003(2)	-0.013(2)
C(23)	0.3449(4)	0.11126(4)	0.5063(4)	0.050(2)	0.046(2)	0.091(3)	-0.013(2)	-0.004(2)	-0.015(2)
C(24)	0.3929(4)	0.2253(4)	0.4540(3)	0.049(2)	0.046(2)	0.064(2)	-0.011(2)	-0.011(2)	-0.017(1)
C(25)	0.4410(4)	0.5205(4)	0.3187(3)	0.047(2)	0.044(2)	0.051(2)	-0.003(1)	-0.021(1)	-0.006(1)
C(26)	0.3084(4)	0.5309(4)	0.3449(3)	0.045(2)	0.061(2)	0.060(2)	-0.006(2)	-0.018(2)	-0.005(2)
C(27)	0.2432(5)	0.5909(6)	0.2708(5)	0.063(3)	0.086(4)	0.090(4)	0.007(3)	-0.039(3)	-0.007(3)
C(28)	0.3118(6)	0.6405(7)	0.1652(5)	0.079(4)	0.107(5)	0.086(4)	0.022(4)	-0.049(3)	-0.012(3)
C(29)	0.4411(6)	0.6313(8)	0.1386(5)	0.074(4)	0.128(6)	0.079(4)	0.030(4)	-0.032(3)	-0.023(4)
C(30)	0.5068(5)	0.5721(6)	0.2157(4)	0.066(3)	0.085(4)	0.058(2)	0.020(2)	-0.024(2)	-0.022(2)
KC(1)	0.3334(14)	0.0526(15)	0.1647(15)	0.216(15)	0.179(13)	0.224(15)	-0.015(12)	-0.141(12)	-0.044(11)
KC(2)	0.3247(14)	0.0653(18)	0.0638(18)	0.168(13)	0.222(18)	0.266(21)	-0.098(16)	-0.117(13)	-0.017(12)
KC(3)	0.2843(15)	0.1794(25)	0.0150(12)	0.137(11)	0.275(22)	0.159(11)	0.015(14)	-0.091(9)	-0.063(13)
KC(4)	0.2549(13)	0.2787(15)	0.0607(19)	0.118(9)	0.153(12)	0.223(17)	-0.010(12)	-0.013(10)	-0.018(8)
KC(5)	0.2626(17)	0.2634(26)	0.1656(20)	0.187(16)	0.301(28)	0.212(19)	-0.106(20)	0.003(15)	-0.059(18)
KC(6)	0.3040(22)	0.1475(20)	0.2130(12)	0.397(32)	0.183(15)	0.136(10)	0.005(11)	-0.134(15)	-0.113(19)

TABELLE 5
 ABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM Ge_3Ph_5

Ge(1)–Ge(2)	243.8(2)	Ge(1)–Ge(2)–Ge(3)	121.3(1)	C(1)–Ge(1)–C(7)	107.6(5)
Ge(2)–Ge(3)	244.1(2)	Ge(1)–Ge(2)–C(19)	101.8(3)	C(1)–Ge(1)–C(13)	111.3(5)
$\overline{\text{Ge}-\text{Ge}}$	244.0	Ge(1)–Ge(2)–C(25)	107.4(3)	C(7)–Ge(1)–C(13)	108.5(5)
Ge(1)–C(1)	198.2(11)	Ge(2)–Ge(1)–C(1)	106.3(4)	C(19)–Ge(2)–C(25)	108.7(4)
Ge(1)–C(7)	193.6(10)	Ge(2)–Ge(1)–C(7)	114.5(3)	C(31)–Ge(3)–C(37)	106.4(5)
Ge(1)–C(13)	193.5(11)	Ge(2)–Ge(1)–C(13)	108.7(4)	C(31)–Ge(3)–C(43)	110.8(4)
Ge(2)–C(19)	196.4(10)	Ge(2)–Ge(3)–C(31)	111.5(3)	C(37)–Ge(3)–C(43)	108.3(5)
Ge(2)–C(25)	198.6(10)	Ge(2)–Ge(3)–C(37)	116.1(4)	$\overline{\text{C}-\text{Ge}-\text{C}}$	108.8
Ge(3)–C(31)	196.5(10)	Ge(2)–Ge(3)–C(43)	103.8(3)		
Ge(3)–C(37)	194.8(11)	Ge(3)–Ge(2)–C(19)	109.9(3)		
Ge(3)–C(43)	196.3(10)	Ge(3)–Ge(2)–C(25)	107.2(3)		
$\overline{\text{Ge}-\text{C}}$	196.0	$\overline{\text{C}-\text{Ge}-\text{C}}$	108.7		
$\overline{\text{C}-\text{C}}$	138(2)				

TABELLE 6
 ABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}\cdot 2\text{PhH}$

Ge(1)–Ge(2)	246.3(2)	Ge(1)–Ge(2)–Ge(3)	117.8(1)	C(1)–Ge(1)–C(7)	106.9(3)
Ge(2)–Ge(2')	246.1(3)	Ge(1)–Ge(2)–C(19)	105.4(2)	C(1)–Ge(1)–C(13)	104.5(3)
$\overline{\text{Ge}-\text{Ge}}$	246.2	Ge(1)–Ge(2)–C(25)	109.2(2)	C(7)–Ge(1)–C(13)	108.1(2)
Ge(1)–C(1)	196.3(5)	Ge(2)–Ge(1)–C(1)	113.0(2)	C(19)–Ge(2)–C(25)	108.7(3)
Ge(1)–C(7)	196.4(5)	Ge(2)–Ge(1)–C(7)	114.8(2)	$\overline{\text{C}-\text{Ge}-\text{C}}$	107.1
Ge(1)–C(13)	197.0(6)	Ge(2)–Ge(1)–C(13)	109.0(2)		
Ge(2)–C(19)	196.7(5)	Ge(2)–Ge(2)–C(19)	107.2(2)		
Ge(2)–C(25)	197.7(5)	Ge(2)–Ge(2)–C(25)	108.2(2)		
$\overline{\text{Ge}-\text{C}}$	196.8	$\overline{\text{C}-\text{Ge}-\text{C}}$	109.5		
$\overline{\text{C}-\text{C}}$	139(1) ^a				

^a C–C-Mittelwert der Phenylsubstituenten: der mittlere C–C-Abstand im leicht fehlgeordneten Kristallbenzol beträgt 134(4) pm.

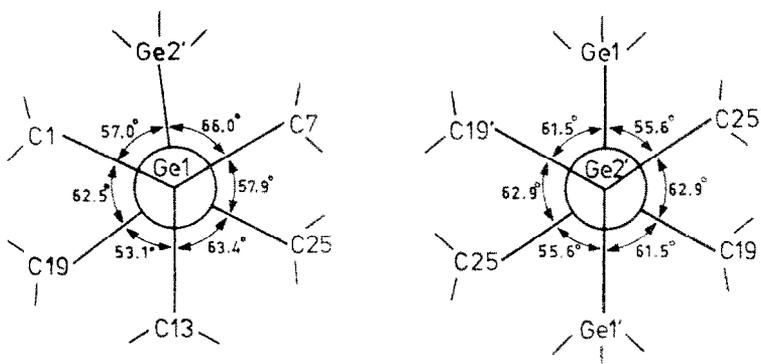


Fig. 4. Quantitative Analyse der Kettenformation im $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ -Molekül.

Mit 246.3 und 246.1 pm fällt die Bindungslänge im Tetragermengerüst etwas länger als im Trigerman aus, entsprechend weicht der Bindungswinkel mit 117.8° nicht so stark vom Tetraederwinkel ab. Die Substituenten zeigen ebenfalls eine im Toleranzbereich von $\pm 7^\circ$ gut realisierte Staffelung (Fig. 4). Die endständige Triphenylgermylgruppe hat Propellerform, während die Diphenylgermylengruppe kein höheres Ordnungsprinzip aufweist. Wie beim Octaphenyltrigerman ergibt sich ein rotationselliptisches Molekül mit guter Abschirmung der Ge_4 -Kette.

Experimenteller Teil

Die Grignard-Reaktionen wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Material für die Säulenchromatographie: Kieselgel 60; 0.063–0.2 mm (70–230 mesh ASTM), Art.-Nr. 7734; < 0.063 mm (> 230 mesh ASTM), Art.-Nr. 7729; Fa. Merck, Darmstadt. HPLC-Ausrüstung: Pumpen 6000A (präp. Ausführung), M-45; Injektor U6K; Säulen μ -Porasil 27477 (analytisch) und 84175; Detektor Lambda-Max 481, Fa. Millipore (Waters), Eschborn/Taunus. C/H-Analysen im mikroanalytischen Labor des Inst. für Org. Chemie der Univ. Mainz; Ge-Bestimmung durch Neutronenaktivierung im MPI für Chemie, Mainz. UV-Spektren: Verdünnungsreihe in CH_2Cl_2 , Gerät Zeiss DM4, Frankfurt/Main. Massenspektren: Spektrometer CH4, Fa. Varian MAT. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS, Fa. Bruker. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-66/80) mit MULTAN-78 [12], SHELX-76 [13] und lokalen Programmen, Dichtebestimmung in Thouletscher Lösung.

Grignard-Reaktion von GeCl_4 in THF [2]

Aus 125.8 g (0.8 mol) PhBr und 19.4 g (0.8 mol) Mg bereitet man eine Lösung des Grignard-Reagens in 250 ml THF. Im Fall I belässt man die Magnesiumreste in der Lösung, im Fall II filtriert man unter Stickstoff über eine Fritte G2 ab.

Zu den jeweiligen Lösungen werden 21.4 g (0.1 mol) GeCl_4 in 200 ml THF im Verlauf von 2 h zugetropft, noch 12 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und dann mit Wasser und 2N HCl zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch dreimal mit je 100 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockne einrotiert und mehrere Stunden bei 120°C getrocknet. Der Rückstand wird in genügend CHCl_3 (ca. 450 ml) gelöst und über eine 30 mm starke Säule, die 150 mm hoch mit Kieselgel (Merck 7734) gefüllt ist, gegeben und mit 500 ml CHCl_3 eluiert. Die Lösung wird wieder auf ca. 80 ml eingengt, auf -40°C gekühlt und der ausgeschiedene Festkörper (im wesentlichen GePh_4) abgesaugt. Man wäscht mit wenig CHCl_3 nach und bringt das Filtrat auf 250 ml. Aus dem Festkörper wiegt man nach dem Trocknen bei 120°C eine Probe ein und löst sie ebenfalls in CHCl_3 .

Grignard-Reaktion von GeCl_4 in Diethylether / Toluol [2]

Aus 159 g (1.01 mol) PhBr und 28 g (1.2 mol) Mg wird in 500 ml Ether, analog wie zuvor beschrieben, jeweils eine Mg-Überschuss haltige und eine Mg-freie Grignard-Reagenslösung bereitet.

Zu jeder Lösung gibt man 18 g (0.084 mol) GeCl_4 in 200 ml Toluol binnen 1 min. Die Reaktionslösung wird noch 4 h unter Rühren gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Quantitative Analyse mittels HPLC

Die untersuchten Proben lagen alle in CHCl_3 gelöst vor, ebenso die Referenzsubstanzen. Säulenmaterial Kieselgel 60, 10 μ -Material (μ -Porasil, siehe oben): isokratische Bedingungen, n-Heptan/ CH_2Cl_2 (92/8) (zur GePh_4 -Bestimmung 95/5). Fluss 5.625 ml min^{-1} , Detektorwellenlänge 254 nm. Proben und Standard wurden wechselnd injiziert. Die Standardkonzentrationen wurden nach Vortests den vorliegenden Probenkonzentrationen angeglichen. Ausgewertet wurden Signalfächen.

Isolierung von Ge_3Ph_8 aus den Rückständen

Durch Sublimation. Chloroformisches Filtrat aus der Reaktion in THF oder Ether/Toluol wird weitgehend eingengt und mit Ether versetzt. Es fällt ein farblos-kristalliner Niederschlag aus, der durch fraktionierte Sublimation im Ölpumpenvakuum ($p \leq 10^{-2}$ Torr) getrennt wird. Bezüglich $\text{Ge}_n\text{Ph}_{2n+2}$ ergeben sich folgende Sublimationstemperaturen $T(n)$: $T(1)$ 170, $T(2)$ 190, $T(3)$ 210°C.

Durch Säulenchromatographie. Chloroformisches Filtrat wird zur Trockne eingedampft und solange wasserdampfdestilliert, bis sich in der Vorlage keine Substanz mehr aus dem Wasser abscheidet.

2 g der so vorbehandelten Rückstände werden in CH_2Cl_2 gelöst, mit 5 g Kieselgel (Merck 7734) versetzt und zur Trockne einrotiert. Es verbleibt ein Pulver, das locker und streufähig ist. Das Pulver gibt man als oberste Schicht in eine 40 mm starke und 540 mm hoch mit Kieselgel (Merck 7734) gefüllte Chromatographiesäule. Man eluiert mit n-Heptan/ CH_2Cl_2 (4/1), mit dem man auch vorkonditioniert hat. Mit 2 l Eluens entwickelt man im Verlauf von 40 h und fängt 130 Fraktionen auf. Beim Stehen an der Luft kristallisiert Ge_3Ph_8 in den Fraktionen 57 bis 63 in grossen Kristallen aus (Fp. 287–288°C). Einmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Ether erhöht den Schmelzpunkt auf 294–295°C (Lit. 4: 247–248°C). Analyse: Gef.: C, 69.09; H, 4.92; Ge, 26.1. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_3$ (834.62) ber.: C, 69.08; H, 4.83; Ge, 26.1%.

UV-Spektrum (λ (nm), $\log(\epsilon \times \text{mol}/1000 \text{ cm}^2)$): $\lambda_{\text{max}(1)}$ 228.5, 4.6; $\lambda_{\text{max}(2)}$ 249, 4.5; λ_{254} 4.5. Zum Vergleich: GePh_4 : $\lambda_{\text{max}(1)}$ 229, 3.7; $\lambda_{\text{max}(2)}$ 258, 3.1; λ_{254} 3.0. Ge_2Ph_6 : $\lambda_{\text{max}(1)}$ 228, 4.4; $\lambda_{\text{max}(2)}$ 238, 4.5; λ_{254} 4.1.

Massenspektrum (Probenheizung 200°C, Ionisierungsenergie 70 eV): Ionen (m/e des intensivsten Peaks im Isotopenmuster [14], % rel. Intensität) $\text{Ge}_3\text{Ph}_8^{3+} = M^{3+}$ (834, 6), Ge_2Ph_5^+ (531, 12), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{2+}$ (454, 16), GePh_3^+ (305, 100), GePh_2^{2+} (228, 17), GePh^+ (151, 22). ^{13}C -NMR in CDCl_3 (δ in ppm rel. gegen TMS): Ph_3Ge $\delta(\text{C}(1))$ 137.4, $\delta(\text{C}(2,6))$ 135.7, $\delta(\text{C}(3,5))$ 128.1, $\delta(\text{C}(4))$ 128.5; Ph_2Ge $\delta(\text{C}(1))$ 137.6, $\delta(\text{C}(2,6))$ 136.3, $\delta(\text{C}(3,5))$ 128.2, $\delta(\text{C}(4))$ 128.5.

Isolierung von $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ aus den Rückständen

Durch Flash-Chromatographie [7]. Entsprechend dem üblichen Flash-Chromatographieverfahren wird eine 40 mm starke Glassäule 150 mm hoch mit Kieselgel (Merck 7729) gefüllt und mit n-Heptan/ CH_2Cl_2 (2.5/1) vorkonditioniert. Ein Fünftel des in CHCl_3 gelösten Rückstandes aus Ansatz I wird mit 5 g des gleichen Kieselgels versetzt und zur Trockne einrotiert. Das anfallende Pulver wird auf das Kieselgel in der Säule gebracht. Man eluiert in üblicher Weise mit 650 ml (32 Fraktionen). Die Fraktionen 15 bis 21 enthalten ein Gemisch aus Tri- und Tetrameran, das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Ether getrennt wird. Dabei scheiden sich zunächst rhombische Kristalle von Ge_3Ph_8 und anschliessend quaderförmige Kristallblättchen von $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$ ab.

Durch HPLC (Isolierung von Spuren). Durch Säulen- oder Flash-Chromatographie reichert man zunächst analog einem der oben beschriebenen Verfahren $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ an. Die Fraktionen, die $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ enthalten und leicht mit analytischer HPLC ausfindig gemacht werden können, werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird in CHCl_3 gelöst. Zur Trennung mit HPLC eignet sich ein Gemisch n-Heptan/ CH_2Cl_2 (95/5). Die Flussrate wird relativ niedrig gehalten (2 ml min^{-1}). Man schneidet das Zentrum der $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ -haltigen Fraktion heraus und reinigt unter gleichen Bedingungen nochmals. Fp. $350\text{--}353^\circ\text{C}$ (Zersetzung im Schmelzbereich) (Lit. 5: $274\text{--}276^\circ\text{C}$). Analyse: Gef.: C, 67.90; H, 4.73; Ge, 27.2. $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Ge}_4$ (1061.42) ber.: C, 67.90; H, 4.75; Ge, 27.4%.

UV-Spektrum (λ (nm), $\log(\epsilon \times \text{mol}/1000 \text{ cm}^2)$): $\lambda_{\text{max}(1)}$ 228, 4.8; $\lambda_{\text{max}(2)}$ 282, 4.5; λ_{254} 4.6.

Massenspektrum (Probenheizung 270°C , Ionisierungsenergie 36 eV): Ionen (m/e des intensivsten Peaks im Isotopenmuster [14], % rel. Intensität) $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}^{++} = M^{++}$ (1062, 5), Ge_3Ph_7^+ (757, 33), $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^{++}$ (680, 27), Ge_2Ph_5^+ (531, 32), $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^{++}$ (454, 3), GePh_3^+ (305, 100), GePh_2^{++} (228, 2), GePh^+ (151, 5).

^{13}C -NMR in CDCl_3 (δ in ppm rel. gegen TMS): Ph_3Ge $\delta(\text{C}(1))$ 137.7, $\delta(\text{C}(2,6))$ 135.7, $\delta(\text{C}(3,5))$ 127.9, $\delta(\text{C}(4))$ 128.4; Ph_2Ge $\delta(\text{C}(1))$ 137.7, $\delta(\text{C}(2,6))$ 136.5, $\delta(\text{C}(3,5))$ 127.9, $\delta(\text{C}(4))$ 128.2.

Gewinnung der Einkristalle von Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$

Die untersuchten Einkristalle wurden nach der Methode der Lösungsmitteldiffusion gewonnen. In beiden Fällen lag eine benzolische Lösung des Polygermans vor, in die im Verlauf mehrerer Tage erschütterungsfreien Stehens Ether eindiffundierte. Der Tetragermankristall enthält 2 Mol Kristallbenzol, die bei 76°C abgegeben werden (Thermogravimetrie: Gef.: 12.1, ber. 12.8%).

Strukturanalyse von Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$

In Tabelle 7 finden sich die Einzelheiten über die verwendeten Kristalle, die Gewinnung der Intensitäten und das Ergebnis der Verfeinerung. Die Schwer-

TABELLE 7

ÜBERBLICK ZU DEN STRUKTURBESTIMMUNGEN AN Ge_3Ph_8 UND $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$

	Ge_3Ph_8	$\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$
Kristallform	Fragment einer rhombischen Säule	schräger Quader
Kristallausmasse (mm)	$0.70 \times 0.30 \times 0.26$	$1.80 \times 1.20 \times 0.63$
Messbereich ^a bis $\sin \theta / \lambda$ (pm^{-1})	0.0065	0.0065
Intensitätsverlust (%)	1	4 ^b
Unabhängige Reflexe	9118	6965
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4141	4902
Verfeinerte Parameter	221	345
Reflexe pro Parameter	19	14
R	0.075	0.054
gewichtetes R ^c	0.090	0.073
Gewichts-g ^c	0.00077	0.00619

^a Monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, $\omega/2\theta = \text{Modus}$. ^b Lineare Korrektur. ^c Gewichtssetzung gemäss $w = k / (\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$.

atomlagen wurden mittels Patterson-, die Kohlenstofflagen mit Fourier- und Differenzfourier-Synthesen ermittelt (SHELX-76 [13]). Die Änderung der Parameter im letzten Verfeinerungszyklus war $< 0.3\sigma$ (Ge_3Ph_8) bzw. $< 0.6\sigma$ ($\text{Ge}_4\text{Ph}_{10} \cdot 2\text{PhH}$). Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden 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 M. Dräger und K. Häberle, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 183.
- 2 F. Glockling und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509; *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 31.
- 3 D. Quane und G.W. Hunt, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) P16; A. Köster-Pflugmacher und A. Hirsch, *Naturwiss.*, 54 (1967) 645.
- 4 C.A. Kraus und C.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4031.
- 5 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 6 L.A. Jones, S.L. Kirby, D.M. Kean und G.L. Campbell, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 159.
- 7 C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923.
- 8 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/2a, *Metallorganische Verbindungen* Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973) 162.
- 9 L.I. Zakharkin, O.Y. Okhlobistin und K.A. Bilevich, *Izv. Akad. SSSR*, (1964) 1347; *Chem. Abstr.*, 61 (1964) 12021f.
- 10 H. Gilman und E.A. Zuech, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3035.
- 11 L. Rösch, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Z. Naturforsch. B.* 39 (1984) 855.
- 12 P. Main, York 1978.
- 13 G. Sheldrick, Cambridge 1976.
- 14 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.