

ÜBER POLYGERMANE

XV *. DARSTELLUNG VON PHENYLIERTEN TRIGERMANEN IN HMPT

MARTIN DRÄGER* und DIETOLF SIMON

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

(Eingegangen den 11. November 1985)

Summary

The optimum conditions for the synthesis of the trigermanes Ge_3Ph_8 and $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ according to $\text{R}_2\text{GeCl}_2 + 2 \text{Ph}_3\text{GeAk}$ ($\text{Ak} = \text{Li, K}$) in HMPT have been determined. The main difficulty is to repress a nucleophilic attack of Ph_3Ge^- at newly formed Ge–Ge bonds. The mass spectrum of $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ shows rearrangements of the GePh_3 and Ph/Me groups. The ^{13}C NMR phenyl signals of di-, tri- and tetra-germanes are nearly identical. Ge_3Ph_8 and $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ transform to the plastically-crystalline state before melting (ΔH 45.3 and 54.9 kJ mol^{-1}). The crystal structure of $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ has been determined. The molecule has C_2 symmetry (Ge–Ge 242.9(1) pm, Ge–Ge–Ge 120.3(1) $^\circ$).

Zusammenfassung

Für die Synthese der Trigermane Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ gemäss $\text{R}_2\text{GeCl}_2 + 2 \text{Ph}_3\text{GeAk}$ ($\text{Ak} = \text{Li, K}$) in HMPT wurden die optimalen Bedingungen ermittelt. Die Hauptschwierigkeit ist die Zurückdrängung eines nucleophilen Angriffs von Ph_3Ge^- auf einmal gebildete Ge–Ge-Bindungen. Das Massenspektrum des $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ zeigt Umlagerungen der Gruppen GePh_3 und Ph/Me. Die ^{13}C -NMR-Phenylsignale von Di-, Tri- und Tetragermanen sind nahezu identisch. Von dem Schmelzen gehen Ge_3Ph_8 und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ in den plastisch-kristallinen Zustand über (ΔH 45.3 und 54.9 kJ mol^{-1}). Die Kristallstruktur des $\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6$ wurde bestimmt. Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie (Ge–Ge 242.9(1) pm, Ge–Ge–Ge 120.3(1) $^\circ$).

Einleitung

Bei der Grignard-Reaktion von PhMgBr mit GeCl_4 können neben GePh_4 und Ge_2Ph_6 in erheblichen Mengen das Trigerman Ge_3Ph_8 (bis zu 11%) und das

* Mitteilung. Für XIV siehe Lit. 1.

Tetragerman $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ (bis zu 18%) entstehen [1]. Beide chromatographisch abgetrennte und durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte Substanzen sind analytisch und spektroskopisch rein [1], während frühere direkte Synthesen nur zu erheblich verunreinigten Proben führten [2,3]. Wir bemühten uns deshalb um die Optimierung direkter Synthesen von phenyl-substituierten Trigermanen und Tetragermanen und berichten hier über einige Versuchsreihen zur Gewinnung von Trigermanen.

Alkyl-substituierte Trigermane lassen sich nach Bulten und Noltes selektiv in HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) als Lösungsmittel gewinnen (Gl. 1) [4].



(Ak = Li, Na, K; X = Cl, Br)

Analoge Reaktionen mit R = Phenyl führten zu weniger guten Ergebnissen [4,5]. Wir variierten exemplarisch die Reaktionsbedingungen von Gl. 1 zur Gewinnung der phenylierten Trigermane $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GePh}_2-\text{GePh}_3$ (Octaphenyltrigerman) und $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$ (2,2-Dimethylhexaphenyltrigerman); von letzterem führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Synthese

Unsere Versuche gliedern sich in zwei Teile, Gewinnung der Germyl-Alkalimetallkomponente Ph_3GeAk durch Spaltung von Ge_2Ph_6 mit Alkalimetall (Gl. 2) und die eigentliche Kopplung zum Trigerman (Gl. 3).



Für R = Ph und Me variierten wir Alkalimetall, Lösungsmittel und Temperatur. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Die Spaltung von Ge_2Ph_6 mit Alkalimetall in HMPT wird günstigerweise bei Raumtemperatur durchgeführt; nach ca. 5 h ist die Umsetzung beendet (erkennbar an einer deutlichen Aufhellung des blau-schwarzen Reaktionsgemisches) und keinerlei Ge_2Ph_6 mehr nachweisbar. Bei höherer Temperatur erfolgt die Umsetzung zwar wesentlich schneller (ca. 2 h), aber die erhaltene Lösung enthält stets noch merkliche Mengen an Ge_2Ph_6 ; dies kann durch thermische Zersetzung der Triphenylgermanid-Lösung und Rekombination der Spaltungsbruchstücke erklärt werden [6].

Ge_2Ph_6 wird jedoch auch bei Durchführung der Spaltungsreaktion 2 bei Raumtemperatur in wechselnder Menge als Endprodukt der in Tabelle 1 dargestellten Syntheseansätze erhalten. Hieraus muss man schliessen, dass Reaktion 3 nicht nur in der formulierten Weise abläuft.

Bei Hydrolyse der Germylkalium-Lösung aus Reaktion 2 wird neben Ph_3GeH auch stets etwas Ph_2GeH_2 gefunden, d.h. unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen kann Kalium neben der Ge-Ge-Bindung zusätzlich eine Ge-Phenyl-Bindung spalten. Zur Prüfung ob diese Folgereaktion zu (2) einen Einfluss auf die Reaktionsprodukte aus (3) hat, führten wir die Spaltung des Ge_2Ph_6 mit Naphthalin-Natrium durch. Hierbei erfolgt keine Ge-C-Spaltung [3]. Jedoch findet man

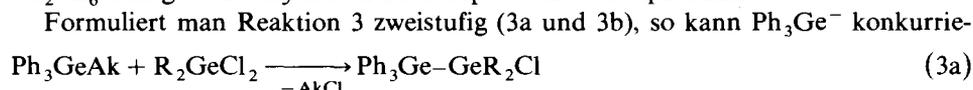
TABELLE 1

VERSUCHE ZUR SYNTHESE DER TRIGERMANE $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeR}_2-\text{GePh}_3$ GEMÄSS REAKTION (2) UND (3)

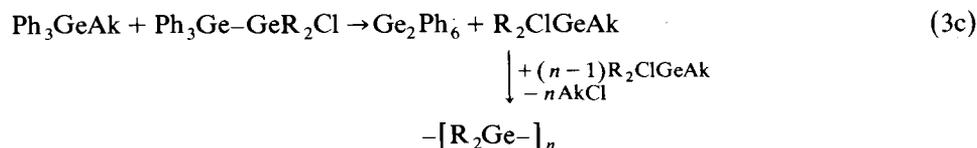
Versuch Nr.	R	Alkalimetall	Lsgm. (i)	T (i) (°C)	Lsgm. (ii)	T (ii) (°C)	Reaktionsprodukte
1	Ph	K	HMPT ^a	120	HMPT	20	Ge_2Ph_6 + gelbes Polymer ^d
2	Ph	K	HMPT	20	HMPT	20	Ge_2Ph_6 + gelbes Polymer
3	Ph	Naphthalin-Na	DME ^b	20	DME	20	Ge_2Ph_6 + gelbes Polymer
4	Ph	K	HMPT	20	HMPT/THF ^c	-50	Ge_3Ph_8 (31% Reinausbeute) + Ge_2Ph_6 + gelbes Polymer
5	Ph	Li	HMPT	20	HMPT/THF	-50	Ge_3Ph_8 (34% Reinausbeute) + Ge_2Ph_6 + gelbes Polymer
6	Me	Li	HMPT	20	HMPT/THF	-50	$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$ (44% Reinausbeute) + Ge_2Ph_6 + gelbliches Polymer ^d
7	Me	Li	HMPT	20	HMPT/THF	0	$\text{Ph}_3\text{Ge}-(\text{GeMe}_2)_n-\text{GePh}_3$, $n = 1, 2$ ^e (10%) + Ge_2Ph_6 + gelbliches Polymer
8	Me	Li	HMPT	20	HMPT	20	$\text{Ph}_3\text{Ge}-(\text{GeMe}_2)_n-\text{GePh}_3$, $n = 1, 2$ ^e (5%) + Ge_2Ph_6 + gelbliches Polymer

^a HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid. ^b DME = Dimethoxyethan. ^c Verdünnung durch THF erforderlich, um ein Ausfrieren von HMPT (Fp. 7,2°C) zu verhindern. ^d Hochviskoses Öl, das weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden kann. ^e Überwiegend Trigerman, Tetragerman massenspektrometrisch identifiziert.

auch in diesem Fall nach Reaktion 3 quantitativ die gleiche Produktverteilung vor, d.h. eine partielle Phenylgruppenabspaltung ist ohne Einfluss auf die Bildung von Ge_2Ph_6 und gelben Polymerem als Haupt- oder Nebenprodukt.



und zum nucleophilen Angriff an Ge-Cl (3b) auch die Ge-Ge-Bindung nucleophil angreifen (3c),



woraus sich das Auftreten von Ge_2Ph_6 und den gelben Polymerprodukten erklären lässt. Dieser nucleophile Angriff von Ph_3Ge^- an der Ge-Ge-Bindung wird durch ein Arbeiten bei niedriger Temperatur zurückgedrängt, so dass Reaktion 3b gegenüber 3c überwiegt. Wir fanden ein Optimum bei -50°C; bei noch niedrigerer Temperatur läuft Reaktion 3 überhaupt zu langsam ab. Die Art des verwendeten Alkalimetalls besitzt keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf; insgesamt erscheint uns ein Arbeiten mit Lithium am günstigsten.

Die erhaltenen Reinsubstanzen sind identisch mit dem aus der Grignard-Synthese erhaltenen Produkt (Ge_3Ph_8 [1]), bzw. früher in THF oder Ether synthetisierten Proben ($\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$ [7,8]).

Spektroskopische Daten

Massenspektrum von $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$

Beide Trigermane zeigen im Massenspektrum einen deutlichen Molekülpeak (6, bzw. 9% relative Intensität). Die übrigen Bruchstücke des Ge_3Ph_8 weisen keine Besonderheit auf und sind bereits in Lit. 1 aufgelistet.

Dagegen lassen die Fragmente des $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$ (Tabelle 2) zwei unterschiedliche Umlagerungen erkennen. Die Kationen Ge_2Ph_5^+ und Ge_2Ph_4^+ sprechen für eine 1,3-Wanderung der endständigen Ge-Atome unter Austritt des mittleren Ge-Atoms, während das Auftreten der Bruchstücke GePh_2Me^+ und GePhMe_2^+ nur durch einen Methyl-, bzw. Phenylgruppentransfer erklärt werden kann. Letzteres Phänomen wurde auch bei der massenspektroskopischen Untersuchung des gemischten Digermans $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{GePh}_3$ [9] beobachtet.

^{13}C -NMR-Spektren

Tabelle 3 enthält die ^{13}C -NMR-Phenylsignale der beiden untersuchten Trigermane zusammen mit denen des Monogermans GePh_4 [10], des Digermans Ge_2Ph_6 [10] und des Tetragermans $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$.

Zwischen den terminalen GePh_3 - und den zentralen GePh_2 -Gruppen besteht nur in der Reihe der *ortho*- ^{13}C -Signale ein erkennbarer Unterschied. Gerade diese C-Atome der GePh_2 -Einheiten erfahren in den Molekülstrukturen des Ge_3Ph_8 und

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$, m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks im Isotopenmuster), Probenheizung 250°C

Fragmentkation	m/e (Int.)	Fragmentkation	m/e (Int.)
$\text{Ge}_3\text{Me}_2\text{Ph}_6^+$	710 (9)	GePh_3^+	305 (100)
Ge_2Ph_5^+	531 (3)	GePh_2Me^+	243 (64)
Ge_2Ph_4^+	454 (21)	GePh_2^+	228 (13)
$\text{Ge}_2\text{Ph}_3\text{Me}_2^+$	407 (15)	GePhMe_2^+	181 (15)
$\text{Ge}_2\text{Ph}_3\text{Me}^+$	392 (8)	GePh^+	151 (33)
$\text{Ge}_2\text{Ph}_2\text{Me}_2^+$	330 (5)		

TABELLE 3

^{13}C -NMR-PHENYLSIGNALE IN CDCl_3 -LÖSUNG (δ (ppm) gegen TMS) FÜR MONO-, DI-, TRI- UND TETRAGERMANE

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2,6))$	$\delta(\text{C}(3,5))$	$\delta(\text{C}(4))$	
	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
GePh_4 [10]	136.2	135.4	128.3	129.1	
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GePh}_3$ [10]	137.3	135.5	128.2	128.6	
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GePh}_2-\text{GePh}_3$	- GePh_3	137.4	135.7	128.1	128.5
	- GePh_2-	137.6	136.3	128.2	128.5
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3^a$	137.6	135.4	128.2	128.5	
$\text{Ph}_3\text{Ge}-(\text{GePh}_2)_2-\text{GePh}_3$	- GePh_3	137.7	135.7	127.9	128.4
	- GePh_2-	137.7	136.5	127.9	128.2

^a $\delta(\text{Me}) - 2.2$ ppm; ^1H -NMR: $\delta(\text{Me}) 0.61$ ppm (Lit. 7: 0.58; Lit. 8: 0.70 in C_6D_6).

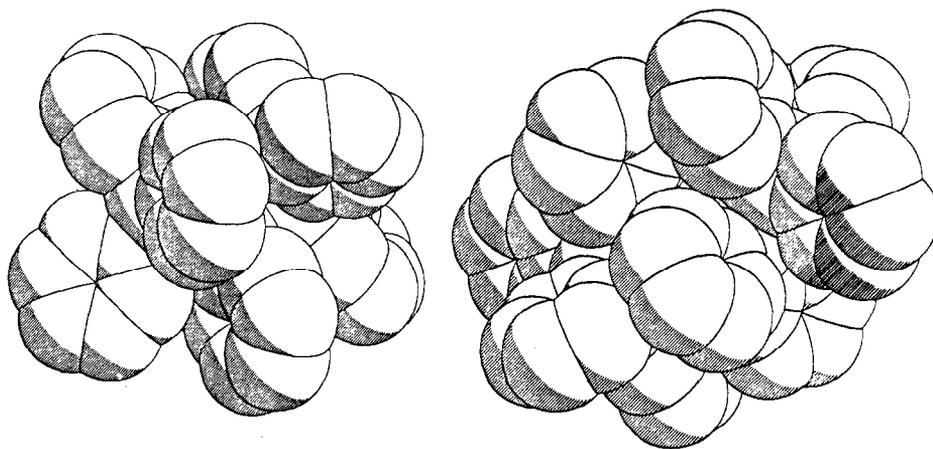


Fig. 1. Ge_3Ph_8 - (links) und $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ -Molekül (rechts) mit raumerfüllenden Sphären (Daten nach [1]).

$\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ die stärkste sterische Spannung durch benachbarte Phenylreste der terminalen Einheiten [1], so dass die beobachtete Tieffeldverschiebung auf magnetische Anisotropie zurückgeführt werden kann.

Thermisches Verhalten

Kristalle von Ge_3Ph_8 und vom homologen Tetragerman $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ zeigen beim Erhitzen unter dem Schmelzpunktmikroskop ein bemerkenswertes Verhalten. Bei Temperaturen von ca. 250, bzw. 230°C, die um 45, bzw. 125°C unterhalb der Schmelzpunkte liegen, werden die Kristalle plötzlich opak und bei weiterem Aufheizen wieder transparent, ohne dass zunächst eine Formänderung zu beobachten ist. Jedoch haben die Kristalle ihre Sprödigkeit verloren und lassen sich durch geringen mechanischen Druck plastisch verformen. Die resultierende viskose Masse bleibt bei eingeschobener Polarisationsrichtung bis zum Erreichen des Schmelzpunktes optisch anisotrop und damit kristallin. Dieses wird durch röntgenographische Pulveraufnahmen (Guinier-Heizkamera) bestätigt: unterhalb des Umwandlungsbereichs liegen ca. 50 Beugungsringe vor, oberhalb noch 4 (Ge_3Ph_8), bzw. 6 ($\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$) eindeutige Interferenzen.

TABELLE 4

KALORISCHE MESSDATEN (DSC) DER PHASENUMWANDLUNG UND BEIM SCHMELZEN

Verbindung	Phasenumwandlung			Schmelzvorgang		
	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ge_3Ph_8	248	45.3	87	293	3.0	5
$\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$	227	54.9	110	~ 350 ^a	^a	
GePh_4				232	34.5	68
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$				218	43.2	88

^a Zersetzung im Schmelzbereich (350–353°C optisch [1]).

TABELLE 5
LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	0.04368(2)	0.31268(4)	0.34478(2)	0.0440(2)	0.0377(2)	0.0431(2)	0.0009(1)	0.0176(1)	0.0037(1)
Ge(2)	0.00000	0.16598(6)	0.25000	0.0590(3)	0.0341(2)	0.0432(2)	0.0000	0.0225(2)	0.0000
C(1)	0.0800(2)	0.1474(4)	0.4078(1)	0.053(2)	0.043(1)	0.042(1)	-0.003(1)	0.017(1)	0.007(1)
C(2)	0.0312(2)	0.0270(4)	0.4151(1)	0.063(2)	0.059(2)	0.056(2)	0.009(1)	0.023(1)	-0.003(1)
C(3)	0.0546(2)	-0.0920(5)	0.4589(1)	0.084(3)	0.062(2)	0.060(2)	0.016(2)	0.028(2)	0.002(2)
C(4)	0.1274(3)	-0.0899(5)	0.4963(2)	0.105(3)	0.054(2)	0.066(2)	0.013(2)	0.018(2)	0.006(2)
C(5)	0.1766(2)	0.0295(6)	0.4901(2)	0.083(3)	0.073(3)	0.072(3)	0.013(2)	-0.004(2)	0.009(2)
C(6)	0.1532(2)	0.1470(4)	0.4462(1)	0.069(2)	0.052(2)	0.056(2)	0.004(1)	0.009(2)	0.002(1)
C(7)	0.1273(2)	0.4613(4)	0.3461(1)	0.048(2)	0.041(1)	0.051(2)	0.004(1)	0.013(1)	0.000(1)
C(8)	0.1877(2)	0.4139(5)	0.3265(2)	0.056(2)	0.052(2)	0.120(3)	-0.003(2)	0.040(2)	-0.000(1)
C(9)	0.2463(2)	0.5209(6)	0.3265(2)	0.058(2)	0.080(3)	0.131(4)	0.004(3)	0.044(2)	-0.006(2)
C(10)	0.2457(2)	0.6761(5)	0.3464(2)	0.069(2)	0.064(2)	0.088(3)	0.017(2)	0.013(2)	-0.017(2)
C(11)	0.1866(3)	0.7227(5)	0.3671(2)	0.089(3)	0.047(2)	0.091(3)	-0.004(3)	0.015(2)	-0.013(2)
C(12)	0.1279(2)	0.6186(4)	0.3672(2)	0.069(2)	0.047(2)	0.079(2)	-0.007(2)	0.028(2)	-0.006(2)
C(13)	-0.0370(1)	0.4357(4)	0.3644(1)	0.045(2)	0.043(1)	0.051(2)	-0.005(1)	0.019(1)	0.002(1)
C(14)	-0.0833(2)	0.5410(5)	0.3224(1)	0.082(2)	0.071(2)	0.064(2)	0.006(2)	0.032(2)	0.032(2)
C(15)	-0.1388(2)	0.6326(6)	0.3363(2)	0.087(3)	0.093(3)	0.079(3)	0.003(2)	0.026(2)	0.045(2)
C(16)	-0.1496(2)	0.6210(6)	0.3922(2)	0.068(2)	0.079(3)	0.097(3)	-0.011(2)	0.039(2)	0.019(1)
C(17)	-0.1047(2)	0.5176(5)	0.4340(2)	0.080(3)	0.081(3)	0.072(2)	-0.002(2)	0.046(2)	0.007(2)
C(18)	-0.0487(2)	0.4253(4)	0.4205(1)	0.064(2)	0.062(2)	0.060(2)	-0.000(1)	0.032(2)	0.009(1)
C(19)	0.0840(3)	0.0256(7)	0.2467(2)	0.151(5)	0.128(4)	0.077(3)	-0.013(3)	0.030(3)	0.091(4)

Beide Substanzen gehen offensichtlich bei 250, bzw. 230°C in den "plastisch-kristallinen" Zustand [11] über. Dieser Zustand ist ein Schwester-Phänomen zu den bekannteren "flüssigen Kristallen" und wird im molekularen Bereich durch das Einsetzen von Molekül-Torsionen oder -Rotationen innerhalb einer noch kristallinen Phase hervorgerufen [11]. Dieses steht im Einklang mit den in Fig. 1 gezeigten Molekülgestalten: Ge_3Ph_8 ist nahezu kugelförmig, $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ ein Rotationsellipsoid.

Kalorisch ist der Übergang in den plastisch-kristallinen Zustand ein "Vorschmelzen". Dies wird durch DSC-Messungen bestätigt (Tabelle 4). Während normale Schmelzenthalpien organischer Moleküle im Bereich 30–50 kJ/Mol liegen (Vergleichsmessungen für GePh_4 und $\text{GePh}_3\text{-GeMe}_2\text{-GePh}_3$), sind beim Schmelzen des Ge_3Ph_8 nur noch 3 kJ/Mol aufzubringen. Der Hauptenthalpieumsatz erfolgt bereits beim Übergang in den plastisch-kristallinen Zustand, und zwar völlig reversibel, wie ein mehrfaches Aufheizen und Wiederabkühlen zeigte. Dies gilt beim Ge_3Ph_8 auch für den Schmelzvorgang; $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$ zersetzt sich im Schmelzbereich.

Das beobachtete Phänomen bietet einen Ansatz zu einer möglichen Verwendung der synthetisierten Polygermane. In der Ge_n -Kette auf "irgendwelche Weise" gespeicherte Informationen können ab der Umwandlungstemperatur in eine bevorzugte Orientierung gebracht werden. Gegenüber den bisher für solche Zwecke verwendeten Materialien auf der Basis "flüssiger Kristalle" haben "plastische Kristalle" den Vorteil grösserer Formstabilität.

Struktur des $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$

$\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Kristalldaten (Mo- K_{α_1} -Strahlung λ 70.926 pm): a 1831.1(4), b 824.6(1), c

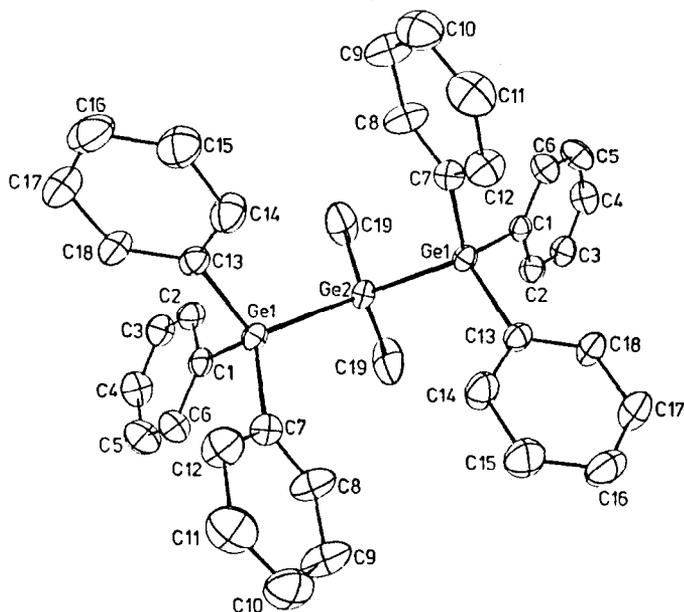


Fig. 2. Gefundenes $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$ -Molekül (Schwingungsellipsoide mit 30% der Wahrscheinlichkeitsverteilung); die rechte und linke Molekülhälfte sind über eine C_2 -Achse durch Ge(2) miteinander verbunden.

TABELLE 6

ABSTÄNDE, BINDUNGS- UND TORSIONSWINKEL IM $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{GePh}_3$ -MOLEKÜL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (Grad)		Torsionswinkel ^a (Grad)	
Ge(1)–Ge(2)	242.9(1)	Ge(1)–Ge(2)–Ge(1')	120.3(1)	C(1)Ge(1)–Ge(2)C(19)	+ 61.9(3)
				C(1)Ge(1)–Ge(2)C(19')	– 52.7(3)
Ge(1)–C(1)	196.7(4)	$\overline{\text{Ge}-\text{Ge}-\text{C}_{\text{Me}}}$	107.2	C(1)Ge(1)–Ge(2)Ge(1')	– 176.0(2)
Ge(1)–C(7)	195.5(4)			C(7)Ge(1)–Ge(2)C(19)	– 179.0(3)
Ge(1)–C(13)	195.2(4)	$\overline{\text{Ge}-\text{Ge}-\text{C}_{\text{Ph}}}$	110.5	C(7)Ge(1)–Ge(2)C(19')	+ 66.5(3)
				C(7)Ge(1)–Ge(2)Ge(1')	– 56.8(2)
$\overline{\text{Ge}-\text{C}_{\text{Ph}}}$	195.8	$\text{C}_{\text{Me}}-\text{Ge}-\text{C}_{\text{Me}}$	109.2(2)	C(13)Ge(1)–Ge(2)C(19)	– 56.0(3)
Ge–C _{Me}	194.4(7)			C(13)Ge(1)–Ge(2)C(19')	– 170.6(3)
		$\overline{\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Ge}-\text{C}_{\text{Ph}}}$	107.6	C(13)Ge(1)–Ge(2)Ge(1')	+ 66.1(2)
$\overline{\text{C}-\text{C}_{\text{Ph}}}$	137.6				

^a Kettenkonformation; Vorzeichen der Torsionswinkel für das in Fig. 2 gezeigte Enantiomer.

2316.7(4) pm, β 106.92(4)°, V 3349×10^6 pm³, Mol. Masse 710.48 ($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Ge}_3$), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}}$ 1.41, d_{exp} 1.38(2) g cm⁻³, μ 26.6 cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis $R = 0.035$ verfeinert. Tabelle 5 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Figur 2 zeigt das gefundene C_2 -symmetrische Molekül (zweizählige Achse durch Ge(2)). Tabelle 6 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Abstände und Winkel zusammen.

Das C_2 -symmetrische Molekül ist chiral, in der Kristallstruktur finden sich beide Enantiomeren. Die Substituenten an der Ge_3 -Kette stehen gut gestaffelt ($\pm 10^\circ$). Der zentrale Ge–Ge–Ge-Winkel ist mit 120.3° deutlich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet (Ge_3Ph_8 121.3° [1]). Durch diese Winkelspreizung wirkt das Molekül einer sterischen Hinderung der beiden gleichsinnigen GePh_3 -Propeller entgegen. Der Ge–Ge-Abstand ist mit 242.9 pm normal (Ge_3Ph_8 243.8 und 244.1 pm).

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: GePh_4 und Ge_2Ph_6 nach [12], Ph_2GeCl_2 durch Komproportionierung von GePh_4 und PhGeCl_3 [13], Me_2GeCl_2 durch Rochow-Synthese zwischen Methylchlorid und Ge/Cu-Mischung [14]. C/H-Analysen im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz; Ge-Bestimmung durch Neutronenaktivierung im MPI für Chemie, Mainz. Massenspektren: Spektrometer 711 der Fa. Varian MAT; Elektronenstossionisierung 70 eV; Simulation der Isotopenmuster mit dem Programm PEEKS [15]. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker, gesättigte Lösungen in CDCl_3 , 30°C . Thermische Analyse: Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert mit zuschaltbarer Polarisierungseinrichtung, Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{min}$; DSC-Anlage 1B der Fa. Perkin–Elmer, Einwaagen 3–7 mg, Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{min}$, Temperaturwerte Peaksschwerpunkt; Temperatur-programmierbare Guinier–Simon-Kamera der Fa. Enraf–Nonius. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf–Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-66/80) mit SHELX-76 [16] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung einer Ph_3GeLi -Lösung in HMPT

Zu einer Suspension aus 8.0 g (13.2 mmol) Ge_2Ph_6 in 40 ml absolutiertem [17] HMPT werden 0.2 g (0.029 g-Atom) Lithiumdraht-Schnitzel hinzugefügt. Die Mischung wird 5 h bei Raumtemperatur und unter Ar-Atmosphäre gerührt, wobei eine rotbraune, klare Lösung entsteht.

Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Ge-GePh}_2\text{-GePh}_3$

Die erhaltene Ph_3GeLi -Lösung wird unter ständigem Rühren und Kühlen (-50°C) zu 3.9 g (13.1 mmol) Ph_2GeCl_2 in 100 ml abs. THF innerhalb von 30 min zugetropft. Nach Einengen und Versetzen mit Ether belässt man das Reaktionsgemisch mehrere Stunden im Kühlschrank. Der gebildete Niederschlag zeigt nach Umkristallisation aus Benzol einen Schmelzbereich von $217\text{--}240^\circ\text{C}$ und besteht aus einem Produktgemisch von Ge_3Ph_8 und Ge_2Ph_6 , das durch fraktionierte Sublimation im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr, 190°C) quantitativ abgetrennt wird. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 3.7 g (34%) reines Ge_3Ph_8 (Fp. $294\text{--}295^\circ\text{C}$; Lit. 2: $247\text{--}248^\circ\text{C}$; Lit. 1: $294\text{--}295^\circ\text{C}$). Analyse: Gef.: C, 69.25; H, 4.89; Ge, 26.08. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_3$ (834.62) ber.: C, 69.08; H, 4.83; Ge, 26.09%.

Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$

Man kühlt eine Lösung von 2.3 g (13.3 mmol) Me_2GeCl_2 in 100 ml abs. THF auf -50°C ab und tropft die zuvor bereitete Ph_3GeLi -Lösung unter ständigem Rühren innerhalb von 30 min zu. Es wird eingeengt, mit Ether versetzt und zur Vervollständigung der Fällung mehrere Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird zur Entfernung von anhaftendem HMPT mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Durch fraktionierte Kristallisation in Benzol entfernt man das wesentlich schwerer lösliche Ge_2Ph_6 und erhält 4.1 g (44%) des gut kristallinen Trigermans (Fp. $218\text{--}219^\circ\text{C}$; Lit. 7: $201\text{--}202^\circ\text{C}$; Lit. 8: 210°C). Analyse: Gef.: C, 64.25; H, 5.06; Ge, 30.57; $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Ge}_3$ (710.48) ber.: C, 64.24; H, 5.11; Ge, 30.65%.

Schwingungsbanden $\nu(\text{Ge-Me})$: IR 586m und 570m, Raman 588w und 570w cm^{-1} .

Zur Züchtung von Einkristallen wurde eine bei Raumtemperatur nahezu gesättigte und sorgfältig filtrierte Lösung des Trigermans in Benzol in einen Exsiccator gebracht, dessen Boden 0.5 cm hoch mit Ether bedeckt war. Mehrtägiges erschütterungsfreies Stehen liess den Ether langsam in die benzolische Lösung eindiffundieren, und es wuchsen grosse, flächenreiche Säulen.

Röntgenmessung an $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein flächenreicher Kristall (Flächenausbildung $\{110\}$, $\{111\}$ und $\{001\}$) mit den Abmessungen $0.22 \times 0.30 \times 0.73$ mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde in $\omega/2\theta$ -modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung. Der Reflexverlauf der Standardreflexe zeigte keinen signifikanten Intensitätsabfall (Messinstabilität 0.01). Nach den üblichen Korrekturen resultierten 3762 unabhängige $|F^2|$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \theta/\lambda$ 0.65×10^{-2} pm^{-1}); 1259 davon hatten $I < 2\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ph}_3\text{Ge-GeMe}_2\text{-GePh}_3$

Die Lösung der Struktur erfolgt durch eine Patterson- und zwei Fourier-Synthe-

sen. Verfeinert wurde zunächst isotrop, dann anisotrop (Vollmatrix, 186 Parameter bei 2503 Observablen). Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese liess alle 18 H-Atome erkennen. Ihre Parameter wurden eingesetzt, jedoch nicht mitverfeinert: Konvergenz der übrigen Parameter bei $R = 0.035$ (gewichtetes $R = 0.044$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.0006$). Tabellen der H-Atom-Parameter und 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 S. Roller, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 27.
- 2 C.A. Kraus und C.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4031.
- 3 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 4 E.J. Bulten und J.G. Noltes, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 91 (1972) 1041.
- 5 E.J. Bulten, private Mitteilung.
- 6 E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 397.
- 7 M. Kumada, S. Sakamoto und M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 235.
- 8 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé und A. Cazes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11 (1981) 443.
- 9 D.B. Chambers und F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 735.
- 10 M.J. Vaickus und D.G. Anderson, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 278.
- 11 J.N. Sherwood (Hrsg.), *The Plastically Crystalline State*, John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
- 12 F. Glockling und K.A. Hooton, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 31.
- 13 K. Kühlein und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 702 (1967) 17.
- 14 E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1729.
- 15 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 16 G. Sheldrick, Cambridge 1976.
- 17 M. Fontanille und P. Sigwalt, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 262 (1966) 1208.