

ÜBER POLYGERMANE

VIII *. OCTAPHENYLCYCLOTETRAGERMAN (Ph_2Ge)₄, EIN GERMANIUMHOMOCYCLUS MIT D_{2d} -SYMMETRIE

LUDWIG ROSS ** und MARTIN DRÄGER *

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

(Eingegangen den 6. Juni 1980)

Summary

The crystal structure of octaphenylcyclotetragermane, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, has been determined and refined to an R value of 0.046. The symmetry of the molecule approximates D_{2d} . The Ge_4 ring is nearly planar and square (angle of pucker 3.9° , Ge—Ge 246.5(5) pm). The 8 phenyl groups (Ge—C 196.2(10) pm) are arranged in two distinct sets ("parallel" touching and perpendicular to the Ge_4 ring) which exchange their positions in solution. The packing of the $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ molecules in the crystal resembles a cubic body centred sphere packing. The homocyclic series $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ with $n = 4, 5, 6$ shows ^{13}C NMR signals in CDCl_3 solution monotonic dependent on the endocyclic Ge—Ge—Ge angles.

Zusammenfassung

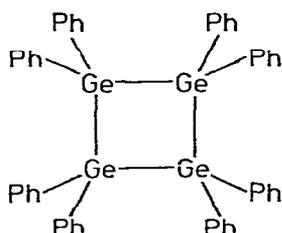
Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde bestimmt und bis $R = 0.046$ verfeinert. Das Gesamtmolekül besitzt näherungsweise D_{2d} -Symmetrie. Der Ge_4 -Ring ist nahezu planar quadratisch (Faltungswinkel 3.9° , Ge—Ge 246.5(5) pm). Die 8 Phenylgruppen (Ge—C 196.2(10) pm) stehen in zwei unterschiedlichen Sätzen ("parallel" streifend und senkrecht zum Ge_4 -Ring), die in Lösung ihre Stellung austauschen. Die $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküle packen im Kristall nach Art einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung. In der Reihe der Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ mit $n = 4, 5, 6$ hängen die ^{13}C -NMR-Signale in CDCl_3 -Lösung monoton vom endocyclischen Ge—Ge—Ge-Bindungswinkel ab.

* Mitt. VII siehe Lit. [1].

** Teil der geplanten Dissertation von L. Ross.

Einleitung

Germaniumhomocyclen $(R_2Ge)_n$ konnten mit den Ringgrößen $n = 4, 5, 6$ und 7 synthetisiert werden [2]. Von diesen Homocyclen ist bisher nur der 6-gliedrige Ring strukturell untersucht; er besitzt sowohl in permethylierter [3] wie in perphenylierter [1,4] Form eine abgeflachte Sesselkonformation. Wir berichten hier über die Konformation des 4-gliedrigen Homocyclus Octaphenylcyclo-tetragerman $(Ph_2Ge)_4$.



In Lösung zeigen die perphenylierten Homocyclen $(Ph_2Ge)_n$ unterschiedliche ^{13}C -NMR-Signale. Wir vergleichen die chemischen Verschiebungen mit den im Feststoff bestimmten Strukturen der Homocyclen.

Struktur des $(Ph_2Ge)_4$

$(Ph_2Ge)_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung λ 70.926 pm): a 2140.1(4), b 1040.0(1), c 2065.7(4) pm, β 115.82(2)°, V 4139×10^6 pm³, Mol.-Masse 907.2 ($C_{48}H_{40}Ge_4$), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}}$ 1.46 g cm⁻³, d_{exp} 1.43(2) g cm⁻³, μ 28.5 cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis $R = 0.046$ verfeinert, Tabelle 1 enthält die Lageparameter. Fig. 1 zeigt das gefundene $(Ph_2Ge)_4$ -Molekül. Das Gesamtmolekül besitzt mit guter Näherung D_{2d} -Symmetrie ($42m$): S_4 -Achse senkrecht zum Ge_4 -Ring, zwei Symmetrieebenen durch gegenüberliegende Ge-Atome, zwei 2-zählige Achsen durch gegenüberliegende Ge-Ge-Bindungsmitten. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die quantitativen Daten zur Beschreibung der Struktur des Ge_4 -Rings und der Anordnung der Phenylsubstituenten.

Ge_4 -Ring

Der Ge_4 -Ring bildet ein nahezu planares Quadrat (mittlere Abweichung von der least squares-Ebene ± 3.0 pm, Faltungswinkel 3.9°). Carbocyclische Cyclobutane sind meist wesentlich stärker gefaltet (Faltungswinkel zwischen 20 und 40° [5]) und auch der analoge Si_4 -Ring im $(Ph_2Si)_4$ und $(t-BuMeSi)_4$ weicht deutlich von der Planarität ab (Faltungswinkel 12.8° [6] und 36.8° [7]). Der mittlere Ge-Ge-Abstand von 246.5 pm ist geringfügig gegenüber den Ge-Ge-Abständen im homologen $(Ph_2Ge)_6$ (246.0 [1,4]) aufgeweitet.

Die weitgehende Planarität des Ge_4 -Rings resultiert wahrscheinlich aus dem Bestreben von Bindungen an Ge-Atomen einer Winkelverengung unter 90° auszuweichen. In den planaren 4-gliedrigen Cyclen C_2Ge_2 (im $(Me_3SiCHGeCl_2)_2$ [8]) und Fe_2Ge_2 (im $[(CO)_4FeGeEt_2]_2$ [9]) mit Germanium in 1,3-Stellung ist

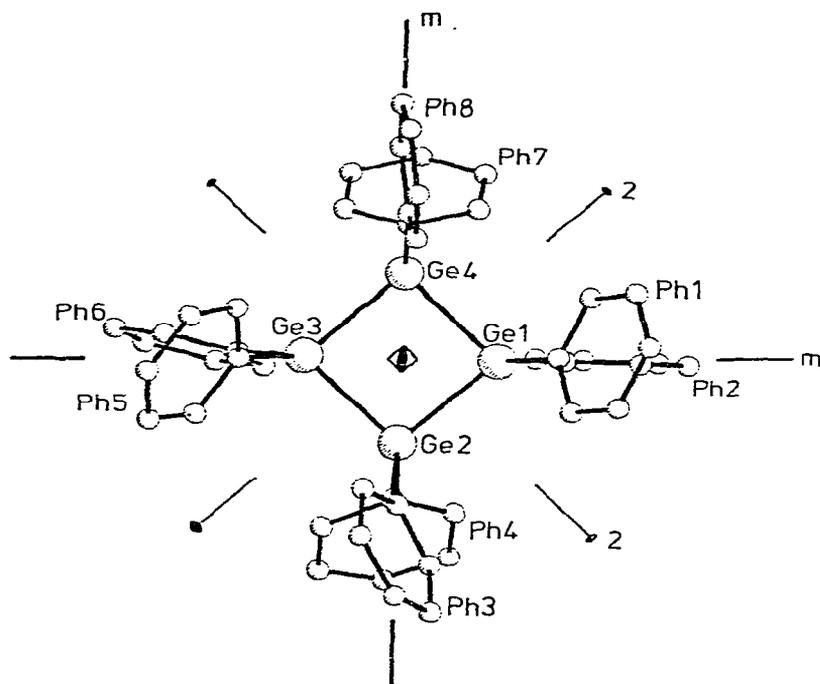


Fig. 1. $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Molekül mit eingezeichneten näherungsweise Symmetrieelementen (Zuordnung der C-Atome zu den einzelnen Phenylgruppen s. Tabelle 3).

der Winkel am Ge-Atom auf 94° , bzw. 105° aufgeweitet mit der überraschenden Folge, dass die nicht-bindenden 1,3-Ge...Ge-Abstände nur noch 270, bzw. 305 pm betragen. Im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ betragen die nicht-bindenden 1,3-Ge...Ge-Abstände 348 pm.

Beim Germanium ist das nicht-bindende Ge...Ge-Potential offensichtlich "weicher" als das Bindungsverengungspotential; beim Kohlenstoff gilt eher der umgekehrte Trend [10,11].

Anordnung der Phenylsubstituenten

Alle 8 Phenylsubstituenten stehen isoklin zum Vierring und symperiplanar untereinander. Bei Betrachtung der Phenylgruppenverdrillung können zwei Sets unterschieden werden: 4 Phenylgruppen (Ph(1), Ph(4), Ph(5) und Ph(7)) sind "parallel" streifend zum Vierring angeordnet, während die anderen 4 Phenylgruppen (Ph(2), Ph(3), Ph(6) und Ph(8)) nahezu senkrecht zur Vierringebene stehen. In beiden Sätzen sind die 4 Phenylgruppen durch die in Fig. 1 angegebene näherungsweise S_4 -Achse ($\bar{4}$) untereinander verbunden. Eine qualitativ völlig gleichartige Ausrichtung der Phenylgruppen findet sich auch im analogen $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$ [6], obgleich dieser Vierring stärker gefaltet ist und in einer völlig anderen Kristallstruktur kristallisiert. Die in Fig. 1 gezeigte Phenylgruppenverdrillung ist demnach optimal für diesen Verbindungstyp, so dass auch in Lösung mit einer D_{2d} -Anordnung der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküle gerechnet werden kann.

(Fortsetzung s. S. 201)

TABELLE 1

LAGEPARAMETER DES $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN (anisotrope U der Ge-Atome 0.03–0.05; isotrope U der C-Atome 0.04–0.10)

Atom	x	y	z
Ge(1)	0.18890(6)	0.0252(1)	0.09576(6)
Ge(2)	0.18776(6)	0.1015(1)	0.20785(6)
Ge(3)	0.30876(6)	0.0276(1)	0.27687(6)
Ge(4)	0.31131(5)	−0.0383(1)	0.16316(6)
C(1)	0.1287(5)	−0.1209(9)	0.0480(5)
C(2)	0.1494(6)	−0.2008(12)	0.0065(6)
C(3)	0.1069(7)	−0.3072(13)	−0.0303(7)
C(4)	0.0464(7)	−0.3304(14)	−0.0256(7)
C(5)	0.0239(7)	−0.2504(14)	0.0157(7)
C(6)	0.0673(6)	−0.1439(11)	0.0533(6)
C(7)	0.1732(5)	0.1567(9)	0.0229(5)
C(8)	0.2128(6)	0.2680(12)	0.0415(6)
C(9)	0.2020(6)	0.3666(12)	−0.0098(6)
C(10)	0.1522(7)	0.3502(14)	−0.0786(7)
C(11)	0.1123(7)	0.2391(14)	−0.0980(7)
C(12)	0.1233(6)	0.1394(11)	−0.0465(6)
C(13)	0.1176(5)	0.0192(10)	0.2311(5)
C(14)	0.1306(5)	−0.0976(11)	0.2676(5)
C(15)	0.0802(6)	−0.1530(12)	0.2873(6)
C(16)	0.0175(6)	−0.0907(13)	0.2678(6)
C(17)	0.0025(7)	0.0233(14)	0.2299(7)
C(18)	0.0557(6)	0.0808(12)	0.2130(6)
C(19)	0.1751(5)	0.2885(10)	0.2147(5)
C(20)	0.1395(6)	0.3607(12)	0.1546(6)
C(21)	0.1286(8)	0.4987(15)	0.1619(8)
C(22)	0.1555(8)	0.5435(15)	0.2276(8)
C(23)	0.1911(8)	0.4843(15)	0.2904(8)
C(24)	0.2016(7)	0.3380(14)	0.2853(7)
C(25)	0.3201(5)	−0.1055(10)	0.3484(5)
C(26)	0.3008(5)	−0.0732(11)	0.4028(6)
C(27)	0.3056(6)	−0.1675(12)	0.4552(6)
C(28)	0.3289(6)	−0.2882(12)	0.4512(6)
C(29)	0.3469(6)	−0.3204(12)	0.3978(6)
C(30)	0.3439(5)	−0.2292(11)	0.3446(5)
C(31)	0.3764(5)	0.1631(10)	0.3291(5)
C(32)	0.3701(5)	0.2857(12)	0.2986(6)
C(33)	0.4207(6)	0.3812(12)	0.3356(6)
C(34)	0.4739(6)	0.3516(12)	0.4003(6)
C(35)	0.4818(6)	0.2320(13)	0.4319(6)
C(36)	0.4301(5)	0.1344(11)	0.3943(6)
C(37)	0.3731(5)	0.0665(9)	0.1374(5)
C(38)	0.4342(6)	0.1147(11)	0.1896(6)
C(39)	0.4784(6)	0.1941(13)	0.1680(7)
C(40)	0.4569(6)	0.2220(13)	0.0953(7)
C(41)	0.3940(6)	0.1754(12)	0.0427(6)
C(42)	0.3512(5)	0.0961(11)	0.0648(5)
C(43)	0.3305(4)	−0.2203(9)	0.1551(4)
C(44)	0.3894(5)	−0.2576(11)	0.1468(5)
C(45)	0.4020(6)	−0.3910(12)	0.1427(6)
C(46)	0.3581(6)	−0.4833(11)	0.1490(6)
C(47)	0.3005(6)	−0.4474(12)	0.1578(6)
C(48)	0.2867(5)	−0.3144(11)	0.1623(5)

TABELLE 2
 KONFORMATION, BINDUNGSLÄNGEN UND BINDUNGSWINKEL DES Ge₄-RINGS (Standardabweichungen der Ebenenabstände $\pm 0,2$ pm, der Torsionswinkel $\pm 0,1^\circ$, der Ge-Ge-Abstände $\pm 0,2$ pm, der Bindungswinkel $\pm 0,1^\circ$)

Abstände von der besten Ringebe- (pm)	Ringfaltung ($^\circ$)	Ringtorsionswinkel ($^\circ$)	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel ($^\circ$)
Ge(1) -3,0	Ge(1)Ge(2)Ge(3)/	Ge(4)Ge(1)-Ge(2)Ge(3) -2,8	Ge(1)-Ge(2) 245,8	Ge(4)-Ge(1)-Ge(2) 89,9
Ge(2) +3,0	Ge(1)Ge(4)Ge(3) 3,9	Ge(1)Ge(2)-Ge(3)Ge(4) +2,8	Ge(2)-Ge(3) 247,2	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3) 90,3
Ge(3) -3,0	Ge(2)Ge(3)Ge(4)/	Ge(2)Ge(3)-Ge(4)Ge(1) -2,8	Ge(3)-Ge(4) 247,1	Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) 89,4
Ge(4) +3,0	Ge(2)Ge(1)Ge(4) 3,9	Ge(3)Ge(4)-Ge(1)Ge(2) +2,8	Ge(4)-Ge(1) 246,1	Ge(3)-Ge(4)-Ge(1) 90,2
			Ge-Ge 246,5	Ge-Ge-Ge 90,0

TABELLE 3

ANORDNUNG DER PHENYLSUBSTITUENTEN (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.6^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 1 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.3^\circ$)

Phenyl/ Atome	Torsionswinkel ($^\circ$)	Phenylgruppenverdrillung ($^\circ$)	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel ($^\circ$)
Ph(1)/C(1)—C(6)	C(1)Ge(1)—Ge(2)Ge(3) +112.4 —Ge(2)C(13) -6.9 —Ge(2)C(19) -130.5	C(2)C(1)—Ge(1)Ge(4) —Ge(1)Ge(2) —C(7)C(8)	Ge(1)—C(1) 195.8	C(1)—Ge(1)—Ge(4) 112.4 —Ge(2) 116.8 —C(7) 107.5
Ph(2)/C(7)—C(12)	C(7)Ge(1)—Ge(2)Ge(3) -119.6 —Ge(2)C(13) +121.1 —Ge(2)C(19) -2.5	C(8)C(7)—Ge(1)Ge(4) —Ge(1)Ge(2)	Ge(1)—C(7) 195.1	C(7)—Ge(1)—Ge(4) 114.0 —Ge(2) 115.5
Ph(3)/C(13)—C(18)	C(13)Ge(2)—Ge(3)Ge(4) +120.4 —Ge(3)C(25) -0.6 —Ge(3)C(31) -123.3	C(14)C(13)—Ge(2)Ge(1) —Ge(2)Ge(3) —C(19)C(20)	Ge(2)—C(13) 196.1	C(13)—Ge(2)—Ge(1) 114.4 —Ge(3) 116.4 —C(19) 105.6
Ph(4)/C(19)—C(24)	C(19)Ge(2)—Ge(3)Ge(4) -116.4 —Ge(3)C(25) +122.7 —Ge(3)C(31) -0.1	C(20)C(19)—Ge(2)Ge(1) —Ge(2)Ge(3)	Ge(2)—C(19) 197.6	C(19)—Ge(2)—Ge(1) 116.3 —Ge(3) 113.9
Ph(5)/C(25)—C(30)	C(25)Ge(3)—Ge(4)Ge(1) +114.6 —Ge(4)C(37) -131.1 —Ge(4)C(43) -3.7	C(26)C(25)—Ge(3)Ge(2) —Ge(3)Ge(4) —C(31)C(32)	Ge(3)—C(25) 196.2	C(25)—Ge(3)—Ge(2) 114.2 —Ge(4) 118.3 —C(31) 105.7
Ph(6)/C(31)—C(36)	C(31)Ge(3)—Ge(4)Ge(1) -120.4 —Ge(4)C(37) -6.1 —Ge(4)C(43) +121.3	C(32)C(31)—Ge(3)Ge(2) —Ge(3)Ge(4)	Ge(3)—C(31) 197.1	C(31)—Ge(3)—Ge(2) 115.4 —Ge(4) 113.8
Ph(7)/C(37)—C(42)	C(37)Ge(4)—Ge(1)Ge(2) -113.0 —Ge(1)C(1) +127.9 —Ge(1)C(7) +5.2	C(38)C(37)—Ge(4)Ge(3) —Ge(4)Ge(1) —C(43)C(44)	Ge(4)—C(37) 195.9	C(37)—Ge(4)—Ge(3) 113.6 —Ge(1) 112.1 —C(43) 108.8
Ph(8)/C(43)—C(48)	C(43)Ge(4)—Ge(1)Ge(2) +122.1 —Ge(1)C(1) +2.9 —Ge(1)C(7) -119.8	C(48)C(43)—Ge(4)Ge(3) —Ge(4)Ge(1)	Ge(4)—C(43) 195.9	C(43)—Ge(4)—Ge(3) 116.2 —Ge(1) 115.0

Vom Standpunkt der Raumerfüllung aus lassen sich die $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküle als leicht abgeflachte Rotationsellipsoide beschreiben.

Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$

Fig. 2 zeigt die Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ in Projektion auf die xz -Ebene mit eingezeichneten y -Höhen der Vierring-Zentren. Entsprechend der geschilderten Gestalt der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküle packen diese nach Art einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung mit $(8+6)$ -Koordination.

Thermisch zeigen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Einkristalle keinen Schmelzpunkt, sondern sublimieren bei 285°C unter Zersetzung. Polykristallines $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ ist dagegen stets geringfügig durch Hexaphenyldigerman verunreinigt und schmilzt unterhalb des Sublimationspunktes. Hieraus erklärt sich, dass in der Literatur in der gleichen Arbeit verschiedene Schmelzpunkte für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ angegeben werden [12].

^{13}C -NMR-Signale der Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$

In allen drei Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ ($n = 4, 5, 6$) zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur nur 1 Satz von Phenylgruppensignalen (Tabelle 4); die beiden im Feststoff gefundenen nichtäquivalenten Phenylgruppensätze in $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ [4] erfahren offensichtlich bei Raumtemperatur einen schnellen Stellungsaustausch. Dies kann im Falle des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ eine konzertierte Phenylgruppenverdrehung ohne Beteiligung des Ge_4 -Rings

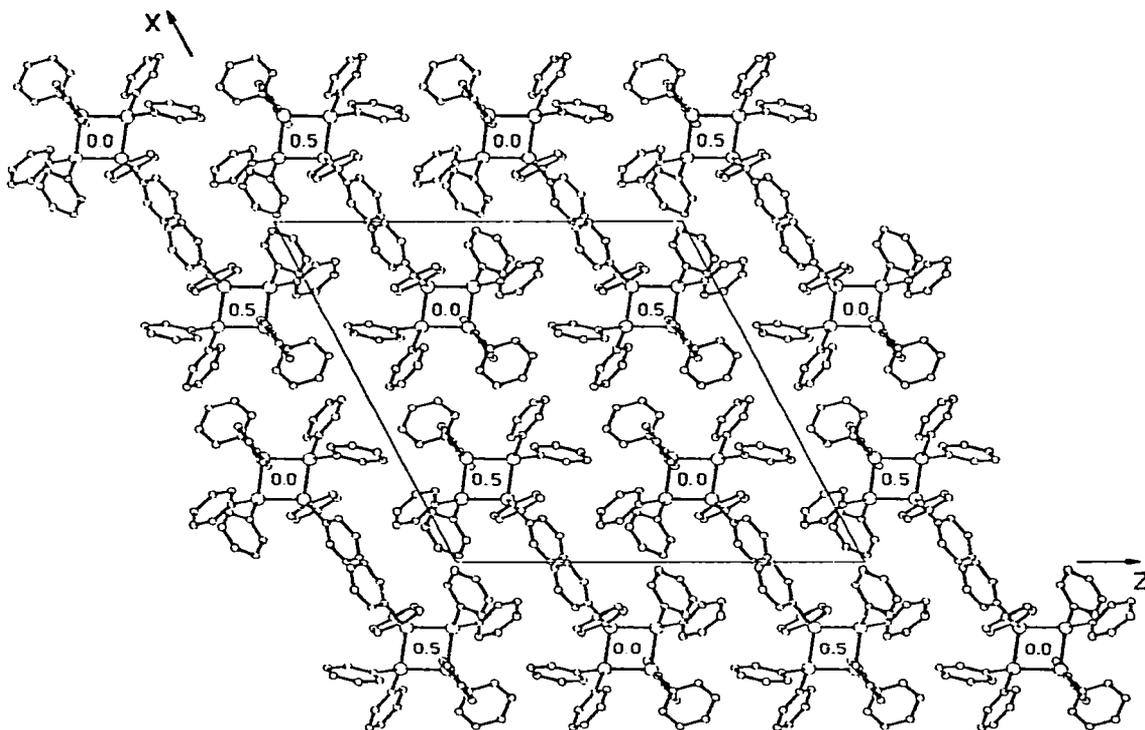


Fig. 2. Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ in Projektion auf die xz -Ebene mit eingezeichneten y -Höhen der Vierring-Zentren.

TABELLE 4

^{13}C -NMR-PHENYLSIGNALE IN CDCl_3 (δ (ppm) gegen TMS) UND ENDOCYCLISCHE ABSTÄNDE Ge—Ge (pm) UND BINDUNGSWINKEL Ge—Ge—Ge ($^\circ$) IN DEN HOMOCYCLLEN $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2,6))$ (ortho)	$\delta(\text{C}(3,5))$ (meta)	$\delta(\text{C}(4))$ (para)	Ge—Ge	Ge—Ge—Ge
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$	137.3	135.5	128.2	128.7	246.5	90.0
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	137.7	136.6	127.8	128.1	245.3 [1,3]	105.2 [1,3]
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$	138.9	137.6	128.3	128.7	246.0 [1,4]	113.5 [1,4]

sein, während bei $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ der Ge_6 -Sessel invertiert mit Vertauschung der axial/äquatorialen Substituenten. Messungen unterhalb Raumtemperatur waren infolge der geringen Löslichkeit der Homocyclen (nur einige mg/ml bei Raumtemperatur) nicht möglich.

Die beiden letzten Spalten der Tabelle 4 stellen die Ge—Ge-Abstände und Ge—Ge—Ge-Winkel in den Homocyclen den gefundenen chemischen Verschiebungen gegenüber, und Fig. 3 zeigt eine Auftragung der chemischen Verschiebungen gegen den Ge—Ge—Ge-Bindungswinkel. Die C(1) und *ortho*-C-Signale erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung mit Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel, während die *meta*- und *para*-C-Verschiebungen praktisch konstant sind.

Experimenteller Teil

C- und H-Analysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz. Ge-Bestimmung: Neutronenaktivierungsanalyse

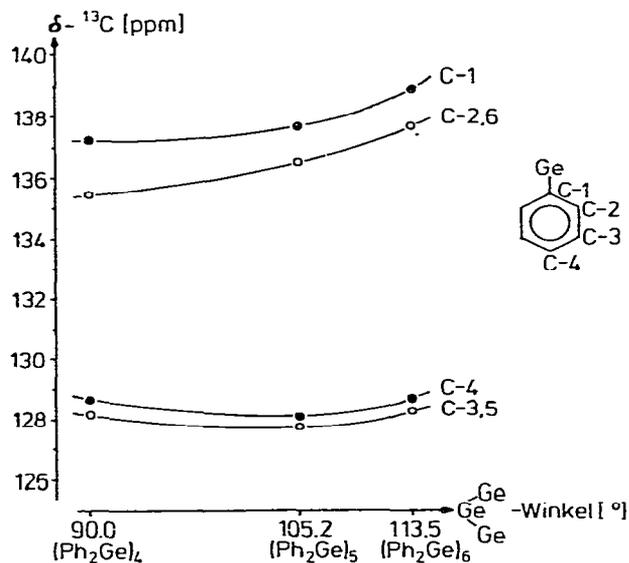


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen δ in den Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ als Funktion des endocyclischen Bindungswinkels.

im Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland. ^{13}C -NMR: Spektrometer WH-90 und WP80DS der Fa. Bruker, Karlsruhe.

Darstellung von Octaphenylcyclotetragerman (Ph_2Ge)₄

Basierend auf einer Arbeitsvorschrift von Neumann und Kühlein [12] wurden folgende optimale Versuchsbedingungen für die Darstellung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ ausgearbeitet: Zu einer siedenden Emulsion aus 2 g (87 mmol) Natrium in 130 ml Toluol (Ultra-Turrax-Rührer, die Ausbeute hängt entscheidend vom Homogenisierungsgrad des Na ab) werden innerhalb von 30 min 8 g (27 mmol) Ph_2GeCl_2 in 15 ml Toluol zugetropft. Nach 1-std. Kochen unter Rückfluss wird heiss abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung im Eisbad fällt $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ im Form von sehr kleinen farblosen Stäbchen (Fp. 281°C) aus. Durch Einengen der Toluol-Lösung und Zugabe von Ether fällt weiteres, durch Ph_6Ge_2 verunreinigtes $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ (Fp. $260\text{--}270^\circ\text{C}$). Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol erhält man 1.93 g (31.5%) reines $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ in Form von farblosen Prismen (Subl. unter Zers. 285°C). Analyse: gef.: C, 63.55; H, 4.63; Ge, 32.0. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4$ (907.22) ber.: C, 63.55; H, 4.44; Ge, 32.01%.

Die Literatursausbeute [12] von 33% konnte trotz langer Bemühungen in keinem Fall erreicht werden. Literaturschmelzpunkte [12]: $238\text{--}239^\circ\text{C}$ (Kofler-Block), $260\text{--}270^\circ\text{C}$ (im Röhrchen).

Kristallvermessung von (Ph_2Ge)₄

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein Quader mit den Abmessungen $0.125 \times 0.55 \times 0.120$ mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer im $\omega/2\vartheta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, λ 71.069 pm). Nach den üblichen Korrekturen und Normalisierung durch K -Kurve resultierten 7747 unabhängige $|F|^2$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \vartheta/\lambda = 0.59 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$); 4888 davon hatten eine Intensität von $I < 2\sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von (Ph_2Ge)₄

Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson- und zwei Fourier-Synthesen. Verfeinert (Vollmatrix) wurde in 8 Cyclen (C isotrope, Ge anisotrope Temperaturfaktoren; 231 Parameter bei 2859 Observablen) bis zu einem R -Wert von 0.046 (gewichteter R -Wert 0.059). Im letzten Verfeinerungszyclus waren alle Parameteränderungen $< 0.2\sigma$ (Streufaktoren nach [14], Dispersionsfaktoren nach [15], Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.0025$). Versuche zur Lokalisierung von H-Positionen wurden nicht unternommen. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [16] und lokalen Programmen [17] (Zeichnungen: Programm PLUTO78 [18]) auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen von gemessenen und berechneten Strukturamplituden und der Temperaturfaktoren können angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Dräger und L. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 A.L. Rheingold (Ed.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam-Oxford-New York 1977.
- 3 W. Jensen, R. Jacobson und J. Benson, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1975) 299.
- 4 M. Dräger, L. Ross und D. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 R.M. Moriarty, *Topics Stereochem.*, 8 (1974) 271.
- 6 L. Parkanyi, K. Sasvari und I. Barta, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 883.
- 7 C.J. Hurt, J.C. Calabrese und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 273.
- 8 A.I. Gusev, T.K. Gar, M.G. Los und N.V. Alexeev, *Zh. Strukt. Khim.*, 17 (1976) 736.
- 9 J.-C. Zimmer und M. Huber, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 267 (1968) 1685.
- 10 C. Altona und D.F. Faber, *Topics Curr. Chem.*, 45 (1974) 1.
- 11 A. Greenberg und J.F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- 12 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 13 L. Ross und M. Dräger, in Vorbereitung.
- 14 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 15 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 16 G. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, 1976.
- 17 M. Dräger und G. Gattow, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 761.
- 18 Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge 1978.