

*Journal of Organometallic Chemistry*, 194 (1980) 23–32  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ÜBER POLYGERMANE

### III \*. OCTAPHENYL-CHALKOGENATETRAGERMACYCLOPENTANE, HETEROCYCLLEN AUF GERMANIUMBASIS

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 23. Januar 1980)

#### Summary

A complete series of 5-membered heterocycles  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  with  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  and  $\text{Te}$  has been prepared and investigated by mass spectra,  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and vibrational spectra. The  $^{13}\text{C}$  signals of the phenyl groups in the compounds  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  were compared with the related values in the homocycle  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ . Frequency values for the symmetrical and asymmetrical stretching vibrations of the units  $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$  and  $\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}$  are given. The crystal structure of the compound  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  has been determined and refined to a  $R$  of 0.051. The 5-membered ring  $\text{Ge}_4\text{S}$  exhibits envelope conformation.

#### Zusammenfassung

Eine vollständige Reihe von 5-Ring-Verbindungen  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  und  $\text{Te}$  wurde dargestellt und durch Massen-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Schwingungsspektren charakterisiert. Die Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Phenylsignale im Vergleich zum Homocyclus  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$  wird diskutiert. Symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungsfrequenzen der Einheiten  $\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ge}$  und  $\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}$  werden festgelegt. Die Kristallstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  wurde bestimmt und bis  $R = 0.051$  verfeinert. Der 5-Ring  $\text{Ge}_4\text{S}$  besitzt Briefumschlag-Konformation.

#### Einleitung

Unter der Bezeichnung Heterocyclus versteht man in der organischen Chemie Ringsysteme mit einem oder mehreren Heteroatomen und mindestens einem

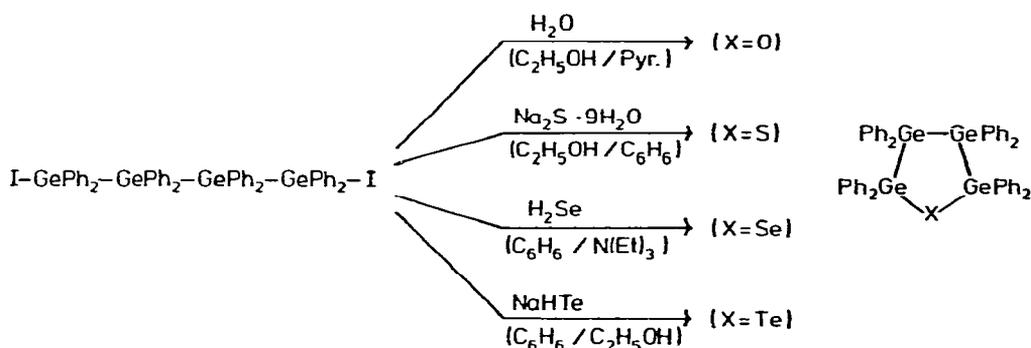
\* Mitt. II siehe Lit. [1]; Auszugsweise vorgetragen auf der 18. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Berlin, September 1979 [2].

\*\* Teil der geplanten Dissertation von L. Ross.

C-Atom, das als Basis des gesamten Ringsystems betrachtet und in der Nomenklatur nicht erwähnt wird. Wir stellten eine vollständige Reihe von 5-gliedrigen Ringen mit einem Chalkogen- und vier Germaniumatomen her, in denen Germanium als Basisatom angenommen werden muss. Die gesamte Reihe kann als germacyclisches Analogon zur carbacyclischen Tetrahydrofuranreihe angesehen werden.

## Synthese

1,4-Dijodooctaphenyltetragerman I( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>I reagiert mit wässrigem Pyridin,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  oder  $\text{NaHTe}$  zum jeweiligen Octaphenylchalkogenatetragermacyclopentan ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>X (X = O, S, Se, Te).



I( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>I wird durch Spaltung von Octaphenylcyclotetragerman mit Jod in Benzol gewonnen [3],  $\text{NaHTe}$  aus Tellur und  $\text{NaBH}_4$  in Äthanol [4], das zum Starten der Reaktion feucht sein muss. ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O wurde bereits früher von Neumann und Kühlein [3] beschrieben.

Alle vier Heterocyclen können in Form von farblosen Kristallen isoliert werden, die im Falle von ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O, ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>S und ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Se bei Raumtemperatur und an der Luft stabil sind, im Falle von ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Te nach Entfernung der trocknen Ar-Atmosphäre jedoch sehr schnell unter Abscheidung von elementarem Tellur in ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O übergehen. ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O tritt in zwei Modifikationen auf, aus Äthanol lösungsmittelfrei in rhombischen Nadeln, aus Cyclopentan mit 1 Mol Kristall-Cyclopentan in monoklinen sechseckigen Plättchen. ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>S kristallisiert aus Äthanol in triklinen Quadern, ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Se aus Cyclopentan in monoklinen Platten mit rhombusförmiger Grundfläche.

In Lösung erleiden ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O und ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>S keine Zersetzung, während Lösungen von ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Se bei Feuchtigkeitszutritt leicht zu ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O hydrolysieren und bei Luftzutritt zu Octaphenyl-1,3,5,7-tetroxa-2,4,6,8-tetragermocan ( $\text{Ph}_2\text{GeO}$ )<sub>4</sub> [5] oxidieren.

Der Strukturbeweis erfolgte durch Analyse, Massen-, <sup>13</sup>C-NMR- und Schwingungsspektren; von ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>S wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Vom ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Te konnten auf Grund seiner Instabilität keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden, das Massenspektrum ergab nur den Molekülpeak des Hydrolyseprodukts ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>O; ein eindeutiger Nachweis für das Vorliegen des Heterocyclen ( $\text{Ph}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub>Te steht demnach noch aus.

## Spektroskopische Untersuchungen

### Massenspektrum

Von  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ ,  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  und  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$  konnten Molekülpeaks erhalten werden, deren ausgeprägte Isotopenverteilung sich gut rechnerisch simulieren liess (Programm PEEKS [6]). Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung der Hauptbruchstücke, die bei der Fragmentierung der drei Heterocyclen auftreten. Von besonderem Interesse sind die intensiven Bruchstücke  $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^+$  und  $\text{GePh}_3^+$ , die durch Phenylgruppenwanderung entstanden sein müssen; die gleichen Bruchstücke werden auch bei der Fragmentierung des 6-gliedrigen Homocyclus  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  beobachtet [1] (vgl. [7]).

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Heterocyclen  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  treten getrennte Signale für die C-Atome der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylgruppen auf. Tabelle 2 enthält die gefundenen chemischen Verschiebungen zusammen mit den  $^{13}\text{C}$ -Phenylsignalen der Homocyclen  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$  und  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  [1] sowie von  $\text{GePh}_4$  [8] und  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  [8]. In Fig. 1 sind die chemischen Verschiebungen für die 5-Ringe  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  aufgetragen. In der Reihenfolge  $\text{X} = \text{GePh}_2, \text{Se}, \text{S}$  und  $\text{O}$  ergeben sich stetige Kurven, die eine Unterscheidung nach  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenyl ermöglichen. Für C(1) ist die  $\alpha/\beta$ -Aufspaltung gross, für die *ortho*- und *para*-C-Atome deutlich und für die *meta*-C-Atome nur noch gerade erkennbar. Substituenten haben in der Regel kaum Einfluss auf die zu ihnen *meta*-ständigen Phenyl-C-Atome [9].

Die Zuordnung  $\alpha/\beta$  legt die Annahme einer geringen Verschiebung  $\Delta\delta$  für  $\beta$ -Phenyl beim Übergang vom Homocyclus zu den Heterocyclen zu Grunde. Dies ist eindeutig für C(1) (Tiefeldverschiebung der  $\alpha$ -Phenylsignale) und C(2,6) (Hochfeldverschiebung der  $\alpha$ -Phenylsignale). Die Verschiebungsrichtungen von C(1) und C(2,6) stimmen mit den Verschiebungen in den Monohalogenbenzolen (I, Br, Cl, F) überein [9]. Für die *meta* und *para*-C-Atome ist eine mögliche Umkehrung der  $\alpha/\beta$ -Zuordnung nicht auszuschliessen.

Die auf der Abszisse von Fig. 1 miteingetragenen Elektronegativitäten von Ge, Se, S und O (Allred-Rochow-Skala) zeigen, dass der induktive Effekt von X nur wenig zu den beobachteten Verschiebungen  $\Delta\delta$  beiträgt. Von stärkerem

TABELLE 1

HAUPTBRUCHSTÜCKE IM MASSENSPEKTRUM DER HETEROCYCLEN  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ . ELEKTRONENSTOSS 25 eV, IONENQUELL 175°C; ANGEGEBEN IST JEWEILS DIE HÄUFIGSTE MASSE DES ISOTOPENMUSTERS

$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ (X = O) masse (rel. Int.)	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ (X = S) masse (rel. Int.)	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ (X = Se) masse (rel. Int.)	Zuordnung
923 (25)	939 (100)	986 (100)	$\text{Ge}_4\text{Ph}_8\text{X}^+ (M^+)$
—	745 (49)	—	$\text{Ge}_4\text{-Einheit}^+$
620 (100)	636 (11)	683 (9)	$\text{Ge}_3\text{Ph}_5\text{X}^+$
531 (19)	531 (77)	531 (21)	$\text{Ge}_2\text{Ph}_5^+$
—	454 (47)	454 (30)	$\text{Ge}_2\text{Ph}_4^+$
393 (4)	—	—	$\text{Ge}_2\text{Ph}_3\text{X}^+$
305 (84)	305 (41)	305 (7)	$\text{GePh}_3^+$

TABELLE 2

 $^{13}\text{C}$ -NMR-PHENYLSIGNALE VON Ph-Ge-VERBINDUNGEN IN  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  (ppm) gegen TMS)

Verbindung	C(1)	C(2,6) (ortho)	C(3,5) (meta)	C(4) (para)
$\text{GePh}_4$ [8]	136.1	135.4	128.2	129.1
$\text{Ge}_2\text{Ph}_6$ [8]	137.8	136.1	128.7	129.2
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ [1]	138.9	137.6	128.3	128.7
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	137.7	136.6	127.8	128.1
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$	138.3	134.8	128.1	128.9
$\beta$	135.6	136.1	128.0	128.5
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	$\alpha$ 139.0	134.6	128.2	128.9
$\beta$	135.4	136.2	128.0	128.5
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	$\alpha$ 140.5	134.0	128.1	129.1
$\beta$	135.4	136.2	128.0	128.4

Einfluss ist die in der unterschiedlichen Entfernung der freien Elektronenpaare von X zum Ausdruck kommende magnetische Anisotropie in der Umgebung der Phenyl-C-Atome.

### Schwingungs-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren der Heterocyclen  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  werden beherrscht von den Schwingungen der Phenylsubstituenten und sind demnach weitgehend ähnlich. Nach Eliminierung der Phenylschwingungen (Vergleich mit den zuge-

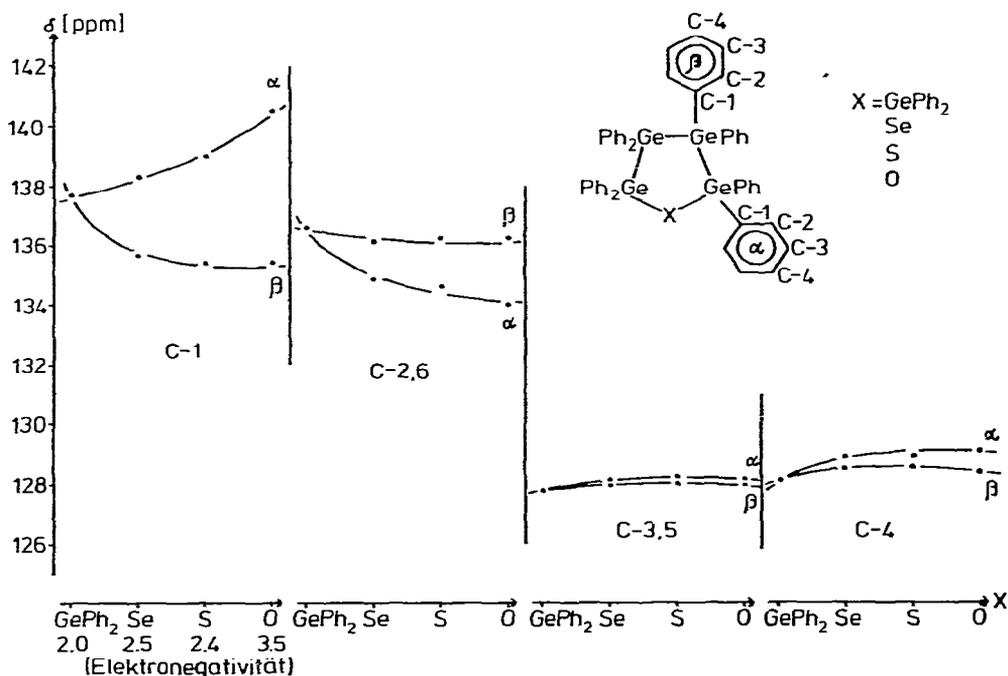


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen  $\delta$  in den 5-Ringen  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  als Funktion von X =  $\text{GePh}_2$ , Se, S und O.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER EINHEITEN Ge—Ge—Ge UND Ge—X—Ge IN DEN HETEROCYCLEN  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$  (MITTELWERTE AUS IR- UND RAMAN-SPEKTRUM)

Schwingung	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ (X = O)	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ (X = S)	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ (X = Se)
$\nu_s(\text{Ge—Ge—Ge})$	235	235	231
$\nu_{as}(\text{Ge—Ge—Ge})$	270	270	275
$\nu_s(\text{Ge—X—Ge})$	512	385	231
$\nu_{as}(\text{Ge—X—Ge})$	796,820	400	275

ordneten Spektren des Homocyclus  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  [1]) verbleiben die in Tabelle 3 zusammengefassten Schwingungsfrequenzen der Gruppen Ge—Ge—Ge und Ge—X—Ge. Die Schwingungen der Ge—Se—Ge-Einheit koppeln vollständig mit den entsprechenden Ge—Ge—Ge-Schwingungen.

Die Bereiche von  $\nu_s(\text{Ge—Ge—Ge})$  ( $225\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{as}(\text{Ge—Ge—Ge})$  ( $265\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ ) stimmen mit den Frequenzlagen im Homocyclus  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  ( $220\text{--}235$  und  $245\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ ) [1] überein. Die Frequenzlagen der Ge—S—Ge-Einheit können verglichen werden mit ähnlichen Lagen im  $\text{Ph}_3\text{Ge—S—GePh}_3$  ( $\nu_s$  380,  $\nu_{as}$  416  $\text{cm}^{-1}$ ) [10].

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

$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda$  70.926 pm):  $a$  1092.1(3) pm,  $b$  1119.4(3) pm,  $c$  1909.6(5) pm,  $\alpha$  76.59(5)°,  $\beta$  75.59(5)°,  $\gamma$  75.07(5)°,  $V$  2149  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Mol.-Masse 939.3 ( $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{S}$ ),  $Z = 2$ ,  $d_{\text{rönt}}$  1.46 g cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{exp}}$  1.49(3) g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  27.9 cm<sup>-1</sup>.

Die Struktur wurde bis  $R = 0.051$  verfeinert. Tabelle 4 enthält die gefundenen Lageparameter mit Standardabweichungen. Fig. 2 zeigt das  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Molekül mit Ph(1) (C(1)—C(6)) und Ph(2) (C(7)—C(12)) an Ge(1), Ph(3) (C(13)—C(18)) und Ph(4) (C(19)—C(24)) an Ge(2), Ph(5) (C(25)—C(30)) und Ph(6) (C(31)—C(36)) an Ge(3), Ph(7) (C(37)—C(42)) und Ph(8) (C(43)—C(48)) an Ge(4).

Der 5-Ring  $\text{Ge}_4\text{S}$  besitzt Briefumschlag-Konformation. Die vier Atome S, Ge(1), Ge(2) und Ge(3) liegen nahezu in einer Ebene (mittlere Abweichung 1.5 pm), aus der Ge(4) um 96.6 pm herausragt. Die sechs Substituenten an Ge(1), Ge(2) und Ge(3) (Ph(1) bis Ph(6)) stehen isoklin, die Phenylsubstituenten an Ge(4) axial (Ph(8)) und äquatorial (Ph(7)). Die Anordnung der Phenylsubstituenten ist symperiplanar für die isoklinen Phenylgruppen untereinander (jeweils Ph(1), Ph(4) und Ph(5), bzw. Ph(2), Ph(3) und Ph(6)) und synklin für das axial/äquatoriale Paar Ph(8)/Ph(7) relativ zum isoklinen Paar Ph(6)/Ph(5).

Tabelle 5 enthält Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel im 5-Ring  $\text{Ge}_4\text{S}$ . Der mittlere Ge—Ge-Abstand von 244.8 pm liegt zwischen den Ge—Ge-Abständen im  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  (243.7 pm [8]) und im  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  (245.7 pm [1]). Der mittlere Ge—S-Abstand von 224 pm liegt im Normalbereich von 218—228 pm für Ge—S—Ge-Brückenbindungen [10,11].

Tabelle 6 enthält Bindungslängen und Bindungswinkel der Phenylsubstitu-

TABELLE 4

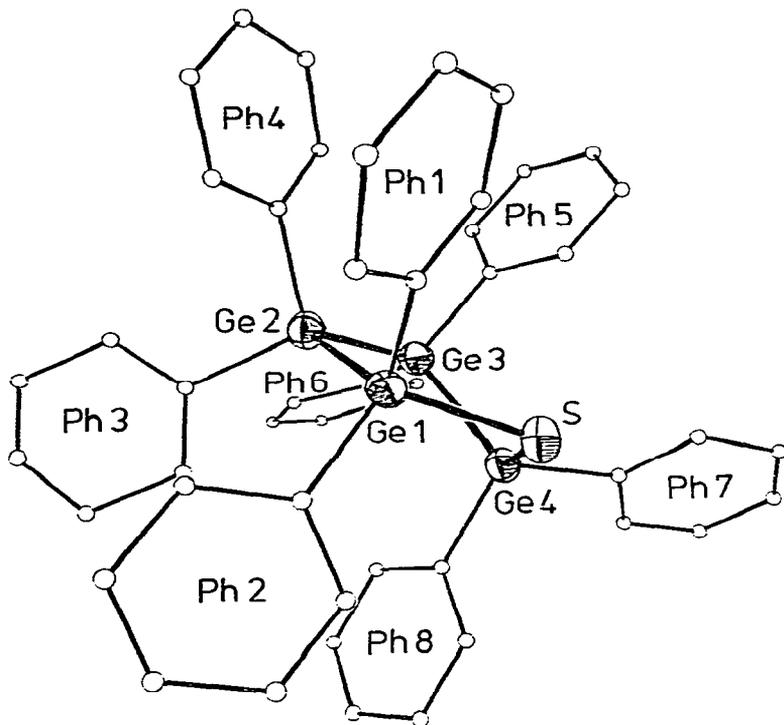
LAGEPARAMETER DES  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	X	Y	Z
Ge(1)	0.6382 (1)	0.16782 (9)	0.27583 (6)
Ge(2)	0.5299 (1)	0.3515 (1)	0.19843 (6)
Ge(3)	0.3171 (1)	0.3057 (1)	0.21288 (6)
Ge(4)	0.3074 (1)	0.15783 (9)	0.32959 (6)
S	0.5065 (2)	0.0338 (2)	0.3235 (1)
C(1)	0.2116 (9)	0.9218 (8)	0.7855 (5)
C(2)	0.0867 (10)	0.9268 (9)	0.7774 (5)
C(3)	0.0227 (11)	0.0212 (10)	0.1721 (6)
C(4)	0.0053 (11)	0.9745 (10)	0.1143 (6)
C(5)	0.1191 (13)	0.0233 (11)	0.8927 (6)
C(6)	0.2270 (11)	0.9694 (9)	0.8414 (6)
C(7)	0.3116 (9)	0.7886 (8)	0.6432 (5)
C(8)	0.3621 (11)	0.8326 (10)	0.5706 (6)
C(9)	0.6722 (13)	0.2049 (12)	0.4857 (7)
C(10)	0.8058 (12)	0.3345 (10)	0.3964 (7)
C(11)	0.7540 (13)	0.2895 (12)	0.4676 (7)
C(12)	0.2295 (11)	0.7039 (10)	0.6606 (6)
C(13)	0.4703 (10)	0.4964 (9)	0.7645 (6)
C(14)	0.5723 (13)	0.6012 (12)	0.1830 (7)
C(15)	0.5838 (15)	0.7110 (14)	0.2111 (9)
C(16)	0.5564 (14)	0.7025 (13)	0.2803 (8)
C(17)	0.5114 (15)	0.6141 (14)	0.3360 (8)
C(18)	0.4959 (13)	0.4999 (12)	0.3103 (7)
C(19)	0.3586 (9)	0.6442 (9)	0.8998 (5)
C(20)	0.4007 (12)	0.6545 (11)	0.9600 (7)
C(21)	0.6888 (15)	0.3346 (13)	0.9721 (8)
C(22)	0.8153 (13)	0.3412 (12)	0.9670 (7)
C(23)	0.8564 (13)	0.3560 (11)	0.0265 (7)
C(24)	0.7684 (11)	0.3615 (10)	0.0946 (6)
C(25)	0.6829 (10)	0.7824 (9)	0.8645 (5)
C(26)	0.6241 (11)	0.9116 (10)	0.8597 (6)
C(27)	0.3759 (13)	0.0222 (11)	0.0847 (7)
C(28)	0.3179 (13)	0.0917 (12)	0.0266 (7)
C(29)	0.2618 (13)	0.2151 (12)	0.0185 (7)
C(30)	0.2571 (12)	0.2843 (11)	0.0749 (7)
C(31)	0.1685 (10)	0.4497 (9)	0.2173 (5)
C(32)	0.0508 (12)	0.4326 (10)	0.2106 (6)
C(33)	0.9379 (13)	0.5356 (13)	0.2163 (7)
C(34)	0.9528 (12)	0.6464 (11)	0.2298 (6)
C(35)	0.0693 (12)	0.6641 (11)	0.2342 (6)
C(36)	0.1806 (11)	0.5641 (10)	0.2271 (6)
C(37)	0.7995 (9)	0.9657 (8)	0.6507 (5)
C(38)	0.7500 (10)	0.0813 (9)	0.6757 (5)
C(39)	0.1710 (12)	0.8290 (10)	0.3432 (6)

enten im  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Molekül. Der mittlere Ge—C-Abstand von 195.9 pm liegt im Normalbereich für diese Bindung ( $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  195.8 pm [8],  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$  197.2 pm [1],  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{S}$  194.4 pm [10]). Die Koordination um die Ge-Atome ist die eines verzerrten Tetraeders.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeitsergebnisse erfolgten unter getrocknetem,  $\text{O}_2$ -freien Ar und (wenn nicht anders angegeben) in getrockneten  $\text{O}_2$ -freien Lösungsmitteln. C-

Fig. 2.  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Molekül.

H- und S-Analysen führte das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durch; Ge-, I- und Se-Bestimmungen erfolgten durch Neutronenaktivierungsanalyse im Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz. Thermische-Analyse: Thermowaage TG-750 der Fa. Stanton Redcroft, London. Massenspektrum: Gerät CH4 der Fa. Varian MAT, Bremen (Elektronenstoss 25 eV, Ionenquelle 175°C).  $^{13}\text{C}$ -NMR: Spektrometer WH-90 der Fa. Bruker, Karlsruhe. Schwingungsspektren: IR 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  Infrarotspektrograph III/G der Fa. Leitz, Wetzlar (KBr-Presslinge); IR 650–100  $\text{cm}^{-1}$  FIR-Gerät IFS113 der Fa. Bruker, Karlsruhe (Polyethylen-Presslinge); Raman 3500–40  $\text{cm}^{-1}$  Spektrometer T800 der Fa. Coderg, Paris (gemörserte Reinsub-

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN (pm), BINDUNGSWINKEL ( $^\circ$ ) UND TORSIONSWINKEL ( $^\circ$ ) MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN IM 5-RING  $\text{Ge}_4\text{S}$  DES  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -MOLEKÜLS

Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ge(1)—Ge(2)	245.4 (3)	Ge(1)—Ge(2)—Ge(3)	102.5 (1)	Ge(1)Ge(2)—Ge(3)Ge(4)	-22.3 (1)
Ge(2)—Ge(3)	244.3 (3)	Ge(2)—Ge(3)—Ge(4)	100.1 (1)	Ge(2)Ge(3)—Ge(4)S	+40.9 (1)
Ge(3)—Ge(4)	244.6 (3)	Ge(3)—Ge(4)—S	105.4 (1)	Ge(3)Ge(4)—SGe(1)	-43.8 (2)
		Ge(4)—S—Ge(1)	103.8 (1)	Ge(4)S—Ge(1)Ge(2)	+28.0 (2)
Ge—Ge	244.8	S—Ge(1)—Ge(2)	109.5 (1)	SGe(1)—Ge(2)Ge(3)	-2.0 (1)
Ge(1)—S	223.0 (4)				
Ge(4)—S	225.0 (4)				

TABELLE 6

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER PHENYLSUBSTITUENTEN IM (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>S-MOLEKÜL

Bindungslängen		Bindungswinkel			
Ge(1)—C(1)	195,2 (10)	C(1)—Ge(1)—C(7)	110,9 (4)	C(37)—Ge(4)—C(43)	108,6 (4)
Ge(1)—C(7)	195,8 (10)	C(1)—Ge(1)—S	105,9 (3)	C(37)—Ge(4)—S	101,4 (3)
Ge(2)—C(13)	198,7 (10)	C(1)—Ge(1)—Ge(2)	109,1 (3)	C(37)—Ge(4)—Ge(3)	118,5 (3)
Ge(2)—C(19)	196,4 (10)	C(7)—Ge(1)—S	108,2 (3)	C(43)—Ge(4)—S	108,7 (3)
Ge(3)—C(25)	195,9 (10)	C(7)—Ge(1)—Ge(2)	113,0 (3)	C(43)—Ge(4)—Ge(3)	113,2 (3)
Ge(3)—C(31)	197,1 (10)				
Ge(4)—C(37)	194,7 (10)	C(13)—Ge(2)—C(19)	108,4 (4)	C(25)—Ge(3)—C(31)	109,4 (5)
Ge(4)—C(43)	193,7 (10)	C(13)—Ge(2)—Ge(1)	107,7 (3)	C(25)—Ge(3)—Ge(2)	110,3 (3)
		C(13)—Ge(2)—Ge(3)	115,3 (3)	C(25)—Ge(3)—Ge(4)	108,7 (3)
$\overline{\text{Ge}-\text{C}}$	195,9	C(19)—Ge(2)—Ge(1)	105,1 (3)	C(31)—Ge(3)—Ge(2)	116,5 (4)
		C(19)—Ge(2)—Ge(3)	116,8 (3)	C(31)—Ge(3)—Ge(4)	111,4 (3)
$\overline{\text{C}-\text{C}}$	139,9				

stanz, Ar-Laser, Anregungslinie 488 nm). Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland.

#### *Darstellung von 1,4-Dijodooctaphenyltetragerman I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I*

Nach Neumann und Kühlein [3] tropft man zu 600 mg (0,66 mmol) Octaphenylcyclotetragerman eine eingestellte benzolische Jodlösung (15,737 g I<sub>2</sub>/l, 0,062 molar) bis diese nicht mehr entfärbt wird (Verbrauch 10,7 ml, 0,66 mmol I<sub>2</sub>). Die so gewonnene Lösung von I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I wird direkt zur Synthese von (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>Se und (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>Te eingesetzt. Zur Isolierung des I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I wird Benzol im Vakuum abgesaugt, und der Rückstand mit Ether gewaschen. Nach Aufnahme in Benzol werden mit Ether 720 mg (94%, Lit. [3] 82%) reines I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I ausgefällt (Fp.: 210°C, Lit. [3] 210–212°C). Analyse: gef.: C, 64,09; H, 3,43; Ge, 24,8; I, 21,4. C<sub>48</sub>H<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>I<sub>2</sub> (1161,01) ber.: C, 49,66; H, 3,47; Ge, 25,01; I, 21,86%.

#### *Darstellung von Octaphenyl-oxatetragermacyclopentan (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>O*

Entsprechend einer Arbeitsvorschrift von Neumann und Kühlein [3] werden 500 mg (0,43 mmol) I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I in einer Lösung von 2 ml Äthanol, 2 ml Anilin und 3 ml Wasser 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach gibt man 10 ml Wasser hinzu und saugt den Niederschlag ab. Umkristallisation aus Äthanol liefert 290 mg (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>O (73%, Lit. [3] 65%) (Fp.: 220°C, Lit. [3] 206–208°C). Analyse: gef.: C, 62,82; H, 4,85. C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>Ge<sub>4</sub>O (923,20) ber.: C, 62,45; H, 4,37%. Umkristallisation aus Cyclopentan liefert (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>O · 1 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (Abgabe des Cyclopentans bei 87°C, TG: gef. 6,4, ber. 7,0% Gewichtsabnahme). Analyse: gef.: C, 65,39; H, 5,30; Ge, 29,3. C<sub>53</sub>H<sub>50</sub>Ge<sub>4</sub>O (993,34) ber.: C, 64,09; H, 5,07; Ge, 29,23%.

#### *Darstellung von Octaphenyl-thiatetragermacyclopentan (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>S*

In eine Lösung von 200 mg (0,172 mmol) I(Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>I in 10 ml Äthanol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 51 mg (0,21 mmol) Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in 10 ml Äthanol getropft und anschliessend 1 h unter Rückfluss gekocht. Von ausgefallenem NaI wird heiss abfiltriert. Der beim Abkühlen gebildete Niederschlag

wird aus Äthanol umkristallisiert und liefert 104 mg (65%)  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$  (Fp.:  $179^\circ\text{C}$ ). Analyse: gef.: C, 61.15; H, 4.25; Ge, 30.6; S, 3.61.  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{S}$  (939.26) ber.: C, 61.38; H, 4.29; Ge, 30.91; S, 3.41%.

#### *Darstellung von Octaphenyl-selenatetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$*

In eine Lösung von 500 mg (0.431 mmol)  $\text{I}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{I}$  und 1 ml Triäthylamin in 20 ml Benzol wird ein Gasgemisch aus Ar und  $\text{H}_2\text{Se}$  eingeleitet bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Nach Abfiltrieren des Niederschlages ( $\text{NHEt}_3\text{I}$ ), Einengen der Lösung und Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol erhält man 289 mg (68%) (Fp.:  $189^\circ\text{C}$ , Zers. ab  $100^\circ\text{C}$ ). Analyse: gef.: C, 58.42; H, 4.01; Ge, 30.1; Se, 8.2.  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{Se}$  (986.16) ber.: C, 58.46; H, 4.09; Ge, 29.44; Se, 8.01%.

#### *Darstellung einer äthanolischen NaHTe-Lösung*

Eine Suspension aus 0.8 g (20 mmol)  $\text{NaBH}_4$  und 1.3 g (10 mmol) Te in 100 ml  $\text{O}_2$ -freiem, aber ungetrockneten Äthanol wird 1.5 h am Rückfluss gekocht. Danach besitzt die Lösung eine tief rotbraune Farbe.

#### *Darstellung von Octaphenyl-telluratetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$*

Zu einer Lösung von 1 g (0.862 mmol)  $\text{I}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{I}$  in 15 ml Benzol wird solange äthanolische NaHTe-Lösung direkt aus dem Reaktionskolben über eine Glasfritte hinzuge tropft, bis die Rotbraunfärbung gerade nicht mehr verschwindet. Nach Absaugen der ausgeschiedenen Feststoffe, Einengen der Lösung und Aufnahme des Rückstandes in Benzol wird Ether hinzugefügt, bis  $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$  auskristallisiert. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Abscheidung von elementarem Te; beim Erhitzen unter Ar erfolgt ab  $50^\circ\text{C}$  Zersetzung ebenfalls unter Te-Abscheidung.

#### *Kristallvermessung von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$*

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein trikliner Kristall mit den Abmessungen  $0.25 \times 0.28 \times 0.10$  mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer im  $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm). Der Reflexverlauf der Standardreflexe (Messinstabilität des Diffraktometers 0.011) zeigte einen Intensitätsabfall um 3.2%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen (Absorptionskorrektur mit  $\mu$   $27.9 \text{ cm}^{-1}$ ) und Absolutierung durch K-Kurve resultierten 7122 unabhängige  $|F|^2$ -Werte; 3753 davon waren  $< 2\sigma(I)$  (Kennung "unmessbar schwach") und wurden ausser zu den statistischen Tests nicht weiter verwendet.

#### *Kristallstrukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$*

Die E-Statistik zeigte eindeutig das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson- und drei Fourier-Synthesen. Verfeinert (Vollmatrix) wurde in 9 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und anisotropen Temperaturfaktoren für Ge und S bis zu einem R-Wert von 0.051 (gewichteter R-Wert 0.062). Im letzten Verfeinerungszyclus waren alle Parameteränderungen  $< 0.1\sigma$  (Streufak-

toren nach [12], Dispersionsfaktoren nach [13], Gewichtssetzung gemäss  $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$  mit  $g = 0.001034$ ). Versuche zur Lokalisierung von H-Positionen wurden nicht unternommen. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [14] und lokalen Programmen [15] auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der 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. Der Firma Getac Instrumentebau GmbH, Mainz-Finthen, gilt unser Dank für eine Spende elementaren Germaniums.

## Literatur

- 1 M. Dräger, L. Ross und D. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 M. Dräger und L. Ross, 18. GDCh-Hauptversammlung Berlin, Referateband. (1979) 73.
- 3 W.P. Neumann und K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem., 683 (1965) 1.
- 4 D.L. Klayman und T.S. Griffin, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 197.
- 5 W. Metlesics und H. Zeiss, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3324.
- 6 B. Mattson und E. Carberry, J. Chem. Educ., 50 (1973) 511.
- 7 J.J. de Ridder und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 20 (1969) 287.
- 8 M. Dräger und L. Ross, Z. Anorg. Allg. Chem., 460 (1980) 207.
- 9 E. Breitmaier und W. Voelter,  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974, S. 170.
- 10 B. Krebs und H.-J. Korte, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 13.
- 11 M. Dräger, Chem. Ber., 108 (1975) 1723.
- 12 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr. A, 24 (1968) 321.
- 13 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 14 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 15 M. Dräger und G. Gattow, Acta Chem. Scand., 25 (1971) 761.