

## ÜBER POLYGERMANE

### XVII \*. $\text{Ph}_3\text{Ge}-(\text{GePh}_2)_3-\text{GePh}_3$ , EIN PERGERMA-ANALOGON ZU n-PENTAN

STEFAN ROLLER \*\* 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 18. Juni 1986)

#### Summary

Reaction of  $\text{LiGePh}_2\text{GePh}_3$  with  $\text{Cl}_2\text{GePh}_2$  at  $-65^\circ\text{C}$  in ether yields  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  as the main product, in addition to shorter-chained polygermanes. The analysis of the resulting products and the isolation of the pentagermane was done by HPLC. The crystal structure was determined ( $R = 0.095$ ). The conformation of the  $\text{Ge}_5$  chain is antiperiplanar-anticlinal ( $-179.3$  and  $+114.4^\circ$ ) with mean Ge–Ge distances of 247.6 (central) and 244.3 pm (terminal).

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{LiGePh}_2\text{GePh}_3$  mit  $\text{Cl}_2\text{GePh}_2$  bei  $-65^\circ\text{C}$  in Ether liefert neben kürzerkettigen Polygermanen  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  als Hauptprodukt. Die Analyse des Produktgemisches und die Isolierung des Pentagermans erfolgte durch HPLC. Die Kristallstruktur wurde bestimmt ( $R = 0.095$ ). Die Konformationen der  $\text{Ge}_5$ -Kette ist antiperiplanar-anticlinal ( $-179.3$  und  $+114.4^\circ$ ) bei Ge–Ge-Abständen um 247.6 (zentral), bzw. 244.3 pm (terminal).

#### Einleitung

Zur Darstellung von perphenylierten Polygermanen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ge}_n\text{Ph}_{2n+2}$  mit  $n < 5$  liegen seit längerem Synthesen vor [2–4]. Dagegen gelang für  $n = 5$  bislang nur die Synthese des neo-Pentan-analogen  $\text{Ge}(\text{GePh}_3)_4$  [5]. Röntgenstrukturanalysen dieser Substanzen beweisen den Alkan-analogen Bau der zugrundeliegenden  $\text{Ge}_n$ -Ketten [6,7].

\* Mitteilung. Für XVI siehe Lit. 1.

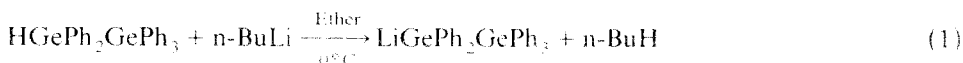
\*\* Mit Teilen der geplanten Dissertation von Stefan Roller.

Bei der Darstellung eines bestimmten Polygermans stellt man fest, dass als Nebenprodukte andere Polygermane gleichfalls anfallen, interessanterweise auch längerkettige als projiziert [7]. Identifizierungen gelingen u. a. mit Hilfe der analytischen HPLC.

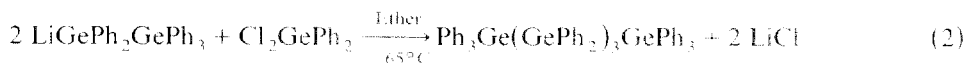
Das Problem bei der gezielten Synthese eines längerkettigen Polygermans liegt in den beschriebenen Gemischen. Durch klassische Methoden wie Umkristallisation oder Sublimation lassen sich die höheren Homologen nicht mehr abtrennen. Eine gute Methode ist die präparative HPLC.

## Synthese

Zur Synthese des  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  wird zunächst eine Lösung des  $\text{LiGe}_2\text{Ph}_3$  hergestellt, das als kettenverlängernde Einheit dient (Gl. 1):



Die entstandene Lösung wird mit einer etherischen Lösung von  $\text{GePh}_3\text{Cl}_2$  bei tiefer Temperatur umgesetzt (Gl. 2):



Das gelbliche Produktgemisch wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Kieselgel elutiert, um vorhandene, polare Begleitstoffe zu entfernen. Die farbigen Substanzen (mindestens drei) werden weitgehend irreversibel adsorbiert. Die Möglichkeit, dass gleiches mit funktionellen oder noch längerkettigen Polygermanen geschieht, muss in Kauf genommen werden, da der weitere Aufarbeitungsweg für derlei Produkte ohnehin nicht geeignet ist; für  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  ist eine solche Adsorption nicht zu erwarten. Die nach dem Abrotieren des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorliegende farblose ölige Substanz erstarrt erst im Verlauf mehrerer Tage zu einem Festkörper und zeigt nur ansatzweise Neigung zu kristallisieren.

Proben in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst dienen zur analytischen HPLC. Durch Vergleich mit Referenzsubstanz werden als Beiprodukte wie erwartet  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{Ph}_8$  und  $n\text{-Ge}_4\text{Ph}_{10}$  identifiziert. Neben einer Reihe kleinerer Signale, die sich bislang nicht sicher zuordnen liessen, tritt ein Hauptsignal auf, das dem erwarteten  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  zuerkannt wird. Mit den optimierten Trennbedingungen werden im halbpräparativen Massstab auf einer one inch-Säule Fraktionen dieser Substanz gewonnen, die man auskristallisieren lässt.

Auf Kieselgel neigen die perphenylierten Polygermane mit den üblichen Elutionsmitteln bei wachsendem unpolarem Anteil zur vermehrten Verschleppung ("tailing"). Daher führt es zu keinem Erfolg, mit höherem Heptananteil eine bessere Trennung erzwingen zu wollen oder das Trennverfahren zu wiederholen. Die Auslese der Kristalle unter dem Mikroskop liefert bei weniger Arbeitsaufwand Substanz gleicher Reinheit.

## Struktur

$n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_1 2_1 2_1$  (Nr. 19) mit den Kristalldaten (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  70,926 pm):  $a$  1448,2(4),  $b$  1945,5(5),  $c$

TABELLE 1

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON DODECAPHENYLPENTAGERMAN  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$   
MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Ge(1)	0.1854(2)	0.0478(1)	0.5865(1)	
Ge(2)	0.0289(1)	0.0934(1)	0.5984(1)	
Ge(3)	-0.1000(2)	0.0160(1)	0.5684(1)	
Ge(4)	-0.1993(2)	-0.0187(1)	0.6565(1)	
Ge(5)	-0.3266(2)	-0.0957(1)	0.6311(1)	
C(1)	0.2695(13)	0.1088(10)	0.6323(9)	0.032(6)
C(2)	0.2560(13)	0.1796(10)	0.6368(9)	0.048(8)
C(3)	0.3168(13)	0.2196(10)	0.6718(9)	0.066(10)
C(4)	0.3912(13)	0.1888(10)	0.7022(9)	0.075(12)
C(5)	0.4048(13)	0.1180(10)	0.6977(9)	0.062(10)
C(6)	0.3439(13)	0.0780(10)	0.6627(9)	0.062(10)
C(7)	0.2147(15)	0.0559(8)	0.4981(9)	0.039(7)
C(8)	0.1905(15)	0.0046(8)	0.4556(9)	0.060(9)
C(9)	0.2128(15)	0.0119(8)	0.3927(9)	0.069(11)
C(10)	0.2594(15)	0.0705(8)	0.3722(9)	0.060(10)
C(11)	0.2837(15)	0.1217(8)	0.4146(9)	0.058(9)
C(12)	0.2614(15)	0.1144(8)	0.4776(9)	0.049(9)
C(13)	0.2042(13)	-0.0452(9)	0.6140(8)	0.028(6)
C(14)	0.2714(13)	-0.0865(9)	0.5862(8)	0.039(7)
C(15)	0.2887(13)	-0.1522(9)	0.6094(8)	0.061(10)
C(16)	0.2387(13)	-0.1767(9)	0.6604(8)	0.064(10)
C(17)	0.1715(13)	-0.1355(9)	0.6882(8)	0.057(9)
C(18)	0.1542(13)	-0.0697(9)	0.6649(8)	0.057(9)
C(19)	0.0084(11)	0.1277(10)	0.6810(8)	0.027(6)
C(20)	0.0709(11)	0.1176(10)	0.7296(8)	0.035(7)
C(21)	0.0514(11)	0.1432(10)	0.7890(8)	0.070(11)
C(22)	-0.0306(11)	0.1789(10)	0.7996(8)	0.064(10)
C(23)	-0.0931(11)	0.1890(10)	0.7510(8)	0.080(13)
C(24)	-0.0735(11)	0.1634(10)	0.6917(8)	0.036(7)
C(25)	0.0264(15)	0.1728(9)	0.5422(6)	0.026(6)
C(26)	0.0174(15)	0.2393(9)	0.5659(6)	0.041(7)
C(27)	0.0072(15)	0.2948(9)	0.5252(6)	0.066(11)
C(28)	0.0061(15)	0.2839(9)	0.4609(6)	0.051(9)
C(29)	0.0151(15)	0.2174(9)	0.4372(6)	0.054(9)
C(30)	0.0253(15)	0.1619(9)	0.4779(6)	0.042(8)
C(31)	-0.0457(17)	-0.0636(11)	0.5273(10)	0.054(9)
C(32)	-0.0406(17)	-0.0679(11)	0.4624(10)	0.053(9)
C(33)	-0.0031(17)	-0.1263(11)	0.4344(10)	0.090(14)
C(34)	0.0291(17)	-0.1803(11)	0.4712(10)	0.085(13)
C(35)	0.0240(17)	-0.1760(11)	0.5360(10)	0.068(11)
C(36)	-0.0134(17)	-0.1176(11)	0.5641(10)	0.052(9)
C(37)	-0.1845(16)	0.0605(9)	0.5074(10)	0.029(6)
C(38)	-0.1945(16)	0.1318(9)	0.5053(10)	0.067(11)
C(39)	-0.2543(16)	0.1617(9)	0.4620(10)	0.072(11)
C(40)	-0.3040(16)	0.1203(9)	0.4209(10)	0.084(13)
C(41)	-0.2941(16)	0.0490(9)	0.4231(10)	0.081(12)
C(42)	-0.2343(16)	0.0191(9)	0.4663(10)	0.046(8)
C(43)	-0.1215(12)	-0.0618(9)	0.7198(8)	0.026(6)
C(44)	-0.1163(12)	-0.1330(9)	0.7266(8)	0.039(8)
C(45)	-0.0592(12)	-0.1615(9)	0.7722(8)	0.051(9)
C(46)	-0.0073(12)	-0.1188(9)	0.8110(8)	0.050(9)
C(47)	-0.0125(12)	-0.0476(9)	0.8042(8)	0.045(8)

fortgesetzt

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U'
C(48)	-0.0696(12)	-0.0191(9)	0.7586(8)	0.042(7)
C(49)	-0.2659(16)	0.0612(11)	0.6946(7)	0.025(6)
C(50)	-0.2993(16)	0.1149(11)	0.6579(7)	0.063(10)
C(51)	-0.3453(16)	0.1699(11)	0.6857(7)	0.067(11)
C(52)	-0.3578(16)	0.1713(11)	0.7502(7)	0.067(11)
C(53)	-0.3243(16)	0.1176(11)	0.7869(7)	0.076(12)
C(54)	-0.2783(16)	0.0625(11)	0.7591(7)	0.080(13)
C(55)	-0.2845(14)	-0.1870(10)	0.6119(8)	0.032(7)
C(56)	-0.3126(14)	-0.2399(10)	0.6515(8)	0.049(8)
C(57)	-0.2841(14)	0.3072(10)	0.6401(8)	0.098(15)
C(58)	-0.2275(14)	0.3216(10)	0.5891(8)	0.066(10)
C(59)	-0.1993(14)	-0.2687(10)	0.5496(8)	0.071(11)
C(60)	-0.2278(14)	-0.2014(10)	0.5610(8)	0.063(10)
C(61)	-0.4074(17)	-0.0975(13)	0.7059(9)	0.052(8)
C(62)	-0.5030(17)	-0.0920(13)	0.6998(9)	0.089(13)
C(63)	-0.5587(17)	-0.0889(13)	0.7528(9)	0.100(16)
C(64)	-0.5188(17)	-0.0913(13)	0.8120(9)	0.094(14)
C(65)	-0.4232(17)	-0.0968(13)	0.8181(9)	0.056(9)
C(66)	-0.3675(17)	-0.0999(13)	0.7651(9)	0.057(9)
C(67)	-0.4078(15)	-0.0643(9)	0.5640(8)	0.025(6)
C(68)	0.4516(15)	-0.0007(9)	0.5687(8)	0.048(8)
C(69)	-0.5147(15)	0.0196(9)	0.5232(8)	0.062(10)
C(70)	-0.5340(15)	-0.0235(9)	0.4729(8)	0.071(11)
C(71)	-0.4901(15)	-0.0871(9)	0.4681(8)	0.096(15)
C(72)	-0.4270(15)	-0.1075(9)	0.5137(8)	0.069(11)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	0.018(1)	0.029(1)	0.041(1)	0.004(1)	0.005(1)	0.001(1)
Ge(2)	0.020(1)	0.025(1)	0.034(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.002(1)
Ge(3)	0.019(1)	0.035(1)	0.032(1)	0.005(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
Ge(4)	0.020(1)	0.039(1)	0.027(1)	0.002(1)	0.005(1)	0.000(1)
Ge(5)	0.021(1)	0.042(1)	0.035(1)	-0.004(1)	-0.000(1)	-0.003(1)

2143.7(5) pm,  $V$  6040  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Molmasse 1288.23 (C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>Ge<sub>5</sub>),  $Z = 4$ ,  $d_{\text{rönt}}$  1.42,  $d_{\text{exp}}$  1.39(3) g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  24.4 cm<sup>-1</sup>.

Die Struktur liess sich bis  $R = 0.095$  verfeinern. Tabelle 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter von Ge und C, Tabelle 2 alle relevanten Bindungslängen, -winkel und -torsionswinkel. Zur Lösung der Struktur wurden die Phenylgruppen als ebene Sechsecke mit C-C-Abständen von 139.5 pm und reitenden H-Atomen mit C-H-Abständen von 100.0 pm ( $U_{\text{iso}}$  0.08) eingeführt. Trotz 67% als unmessbar schwach eingestufte Reflexe konnte so ein vernünftiges Reflex/Parameter-Verhältnis von 16 erzielt werden.

Pro Kristallindividuum ist, bedingt durch die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe, nur eines der beiden möglichen Enantiomeren vertreten. Da die Molekel selbst nicht optisch aktiv ist, hat die Berücksichtigung des richtigen Enantiomeren nur für die Qualität der Lösung Bedeutung. Nach Vergleichsrechnungen ergab sich mit dem beschriebenen Enantiomeren (dargestellt in Fig. 1) ein mässig besserer  $R$ -Wert. Innerhalb des Ge<sub>5</sub>-Gerüsts findet man mit beiden enantiomeren Molekülen die gleiche Schwankungsbreite der Bindungslängen.

TABELLE 2

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IM  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$ 

Ge(1)–Ge(2)	244.7(4)	Ge(1)–Ge(2)–Ge(3)	116.7(2)	Ge(1)–Ge(2)–Ge(3)–Ge(4)	114.4(2)
Ge(2)–Ge(3)	248.5(4)	Ge(2)–Ge(3)–Ge(4)	114.0(2)	Ge(2)–Ge(3)–Ge(4)–Ge(5)	–179.3(2)
Ge(3)–Ge(4)	246.8(4)	Ge(3)–Ge(4)–Ge(5)	116.0(2)		
Ge(4)–Ge(5)	243.9(4)				
		$\overline{\text{Ge-Ge-Ge}}$	115.6		
$\overline{\text{Ge-Ge}}$	246.0				
Ge(1)–C(1)	196(2)	Ge(2)–Ge(1)–C(1)	107.6(6)	C(1)–Ge(1)–C(7)	107.6(8)
Ge(1)–C(7)	195(2)	Ge(2)–Ge(1)–C(7)	105.9(6)	C(1)–Ge(1)–C(13)	109.1(8)
Ge(1)–C(13)	193(2)	Ge(2)–Ge(1)–C(13)	116.1(6)	C(7)–Ge(1)–C(13)	110.1(7)
Ge(2)–C(19)	191(2)	Ge(1)–Ge(2)–C(19)	111.5(5)	C(19)–Ge(2)–C(25)	106.9(8)
Ge(2)–C(25)	196(2)	Ge(1)–Ge(2)–C(25)	103.8(6)	C(31)–Ge(3)–C(37)	107.3(9)
Ge(3)–C(31)	194(2)	Ge(3)–Ge(2)–C(19)	109.4(5)	C(43)–Ge(4)–C(49)	109.1(7)
Ge(3)–C(37)	199(2)	Ge(3)–Ge(2)–C(25)	107.8(6)	C(55)–Ge(5)–C(61)	110.1(10)
Ge(4)–C(43)	195(2)	Ge(2)–Ge(3)–C(31)	107.2(7)	C(55)–Ge(5)–C(67)	108.8(8)
Ge(4)–C(49)	200(2)	Ge(2)–Ge(3)–C(37)	111.6(6)	C(61)–Ge(5)–C(67)	104.2(9)
Ge(5)–C(55)	192(2)	Ge(4)–Ge(3)–C(31)	111.3(7)		
Ge(5)–C(61)	199(2)	Ge(4)–Ge(3)–C(37)	105.3(7)	$\overline{\text{C-Ge-C}}$	108.1
Ge(5)–C(67)	196(2)	Ge(3)–Ge(4)–C(43)	108.2(6)		
		Ge(3)–Ge(4)–C(49)	112.3(6)		
$\overline{\text{Ge-C}}$	196	Ge(5)–Ge(4)–C(43)	109.1(5)		
		Ge(5)–Ge(4)–C(49)	101.8(7)		
		Ge(4)–Ge(5)–C(55)	112.1(6)		
		Ge(4)–Ge(5)–C(61)	106.0(7)		
		Ge(4)–Ge(5)–C(67)	115.3(6)		
		$\overline{\text{Ge-Ge-C}}$	109.0		

In der zugrundeliegenden  $\text{Ge}_5$ -Kette wird keine der drei Normalkonformationen des  $n$ -Pentan (*anti-anti*, *anti-gauche* und *gauche-gauche* [8]) verwirklicht. Während der eine Torsionswinkel sehr gut der antiperiplanaren Konformation gehorcht ( $-179.3(2)^\circ$ ), zeigt der zweite fast ideal anticlinale Anordnung ( $+114.4(2)^\circ$ ). Hierin spiegelt sich der Einfluss der sperrigen Phenylgruppen wider. Figur 2 zeigt die Schweratomkette.

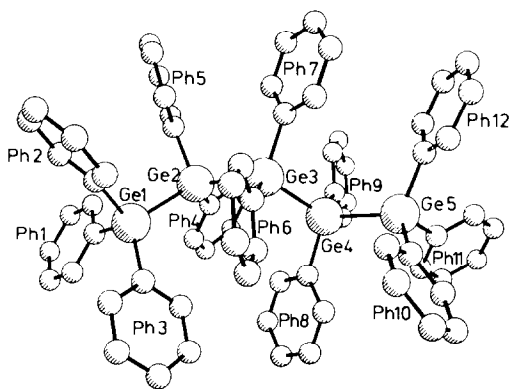


Fig. 1. Gefundenes  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$ -Molekül (Ph(1): C(1) bis C(6), Ph(2): C(7) bis C(12), usw.).

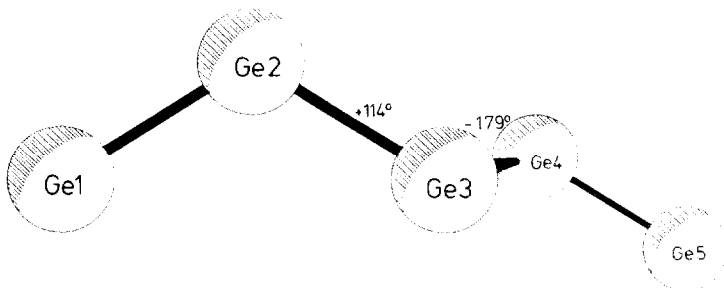


Fig. 2. Zentrale Schweratomkette  $Ge_n$  mit Torsionswinkeln.

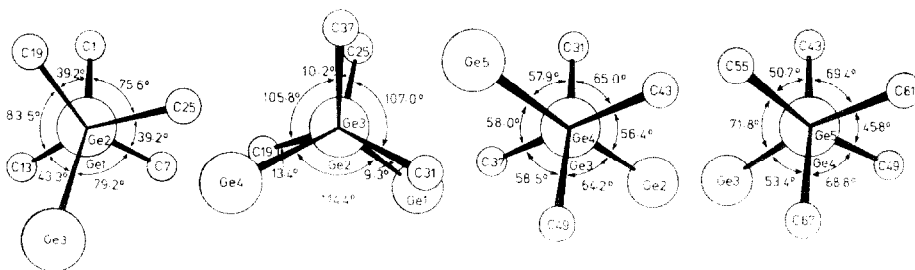


Fig. 3. Quantitative Analyse der Kettenkonformation im  $n-Ge_5Ph_{12}$ -Molekül

Die Konformationen entlang der einzelnen Ge-Ge-Bindungsachsen (Fig. 3) weichen ebenfalls teilweise erheblich vom gestaffelten Idealzustand ab. Am besten wird er noch an der Ge(3)-Ge(4)-Achse verwirklicht, wo die  $Ge_5$ -Kette *anti*-ständig ist.

Die Ge-Ge-Bindungslängen sind deutlich verschieden: Die beiden zentralen Bindungen liegen um 247,6 pm; aus Platzgründen ist die zur antichinalen Konformation gehörende Bindung die längere. Die terminalen Abstände bewegen sich um 244,3 pm, Ausdruck der geringeren sterischen Spannung in den peripheren Molekülteilen. Die Ge-Ge-Ge-Winkel sind durchweg grösser als der ideale Tetraederwinkel.

Im Kristall ordnen sich die Moleküle in einer – entsprechend ihrer rotationselptischen Form verzerrten – hexagonal dichtesten Kugelpackung an.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter trockener und  $O_2$ -freier Argon-Atmosphäre durchgeführt. Diethylether wurde über K/Benzophenon gekocht und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert. HPLC-Ausrüstung: Pumpen 6000A (präp. Ausführung), M-45; Injektor U6K; Säulen  $\mu$ -Porasil 27477 (analytisch) und one-inch SemiPREP Column 84980, gefüllt mit preparative silica 37-55  $\mu m$  51921; Detektor Lambda-Max 481, Fa. Millipore (Waters), Eschborn/Taunus. C/H-Analysen im mikrochemischen Labor des Inst. für Org. Chemie der Univ. Mainz. UV-Spektrum: Verdünnungsreihe in  $CH_2Cl_2$ , Gerät Zeiss DM4, Frankfurt/Main. Massen-

spektrum: Spektrometer CH4, Fa. Varian MAT;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Aspekt 3000, 100 MHz, Fa. Bruker. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit MULTAN-78 [9], SHELX-76 [10] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung in Thouletscher Lösung.

#### *Ausgangsverbindungen und Referenzsubstanzen*

n-Butyllithium (15%ige Lösung in n-Hexan), Merck Art.-Nr. 818874;  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  [2];  $\text{Ge}_3\text{Ph}_8$  [6]; n- $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$  [6];  $\text{GePh}_2\text{Cl}_2$  [11];  $\text{HGe}_2\text{Ph}_5$  [12]; Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm (70–230 mesh ASTM), Merck Art. Nr. 7734.

#### *Lösung von $\text{LiGe}_2\text{Ph}_5$*

5 g (9.4 mmol)  $\text{HGe}_2\text{Ph}_5$  werden in 50 ml Diethylether bei  $0^\circ\text{C}$  gelöst, bzw. suspendiert. Dann tropft man 6 ml (9.4 mmol) n-BuLi-Lösung im Verlauf von 5 min zu. Der ungelöste Anteil  $\text{HGe}_2\text{Ph}_5$  geht sehr schnell in Lösung, die eine gelbe Farbe annimmt. Man rührt noch 15 min bei Raumtemperatur nach. Die Lösung wird für die folgende Reaktion sofort weiterverwendet.

#### *n- $\text{Ge}_5\text{Ph}_{12}$*

*Herstellung des Rohproduktes.* 1.4 g (4.7 mmol)  $\text{GePh}_2\text{Cl}_2$  wird in 50 ml Diethylether gelöst. Bei  $-65^\circ\text{C}$  tropft man die  $\text{LiGe}_2\text{Ph}_5$ -Lösung im Verlauf von 2 h unter Rühren zu. Nach 2 h Zeit zur Nachreaktion lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Desaktivierung überschüssigen Li-Agens zu und rotiert die Lösung mit Bodenkörper zur Trockne ein. Das entstehende Öl wird in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und filtriert. Das Filtrat wird über eine Säule ( $30 \times 150$  mm, gefüllt mit Kieselgel 60) gegeben. Man wäscht mit 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und rotiert die vereinigten Lösungen ein. Es hinterbleibt eine farblose, zähe Masse, die sich bei längerem Stehen langsam verfestigt.

*Analytische HPLC.* Eine Lösung des Rohprodukts in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lässt sich unter folgenden Bedingungen gut trennen: Eluens n-Heptan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Vol. 95/5; Fluss  $4.5 \text{ ml min}^{-1}$ ; Detektor 240 nm. Bei  $V_r$  36 ml findet sich das stärkste Signal des Chromatogramms (ca. 45% der Fläche; unter Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten, s. u. und [6],  $\leq 37\%$  Substanzanteil), das keiner bislang bekannten Substanz zugeordnet werden kann. In der Annahme, dass es sich um das gesuchte n- $\text{Ge}_5\text{Ph}_{12}$  handelt, zielt die halbpräparative Trennung auf die Isolierung dieser Substanz ab.

Die drei nächst stärksten Signale gehören zu  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$  ( $V_r$  8.6 ml),  $\text{Ge}_3\text{Ph}_8$  ( $V_r$  17.6 ml) und n- $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$  ( $V_r$  23.9 ml).

*Halbpräparative Abtrennung.* 80 mg Rohprodukt, gelöst in 0.4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und mit 0.4 ml n-Heptan versetzt, werden mit der one-inch-Säule unter folgenden Bedingungen aufgetrennt: Eluens n-Heptan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Vol. 92/8; Fluss  $9 \text{ ml min}^{-1}$ ; 100 Fraktionen à 20 ml = 2 l Laufmittel; Detektor wie zuvor. Anschliessend wird die Säule mit 0.5 l  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gespült. Entsprechend dem Chromatogramm fasst man die Fraktionen zu grösseren Einheiten zusammen, rotiert diese Einheiten zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und lässt an der Luft langsam kristallisieren. Aus den ersten Fraktionen können so Kristallindividuen isoliert werden, deren Massenspektren sie in Übereinstimmung mit dem analytischen Chromatogramm als  $\text{Ge}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{Ph}_8$  und n- $\text{Ge}_4\text{Ph}_{10}$  belegen.

Die letzte Fraktion, vereinigt mit den 0.5 l  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vom Nachwaschen, wird einrotiert, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit demselben Volumen Acetonitril versetzt offen zum Kristallisieren gestellt. Innerhalb mehrerer Tage bilden sich schöne Kristallindividuen von meist Einkristallqualität, die sich unter dem Mikroskop von Begleitsubstanz aussortieren lassen. Nach weiterem Umkristallisieren in derselben Weise bleiben 12 mg reine Substanz  $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$  übrig. Fp. 218–220°C (Zersetzung beim Schmelzen). Analyse mit 1 mg Substanz: Gef.: C, 65.33; H, 5.88.  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Ge}_5$  (1288.23) ber.: C, 67.13; H, 4.69; Ge, 28.17%.

UV-Spektrum ( $\lambda$  (nm),  $\log(\epsilon \times \text{mol}/1000 \text{ cm}^2)$ ):  $\lambda_{\text{max}(1)}$  228.5, 4.8;  $\lambda_{\text{max}(2)}$  293, 4.6;  $\lambda_{240}$  4.7;  $\lambda_{254}$  4.5.

Massenspektrum (Probenheizung 330°C, Ionisierungsenergie 70 eV; Messobergrenze des Gerätes 1000  $m/e$ ); Ionen ( $m/e$  des intensivsten Peaks im Isotopenmuster [13], % rel. Intensität)  $\text{Ge}_4\text{Ph}_9^+$  (985, 5),  $\text{Ge}_4\text{Ph}_8^+$  (908, 0.5),  $\text{Ge}_3\text{Ph}_7^+$  (757, 20),  $\text{Ge}_3\text{Ph}_6^+$  (680, 2),  $\text{Ge}_2\text{Ph}_5^+$  (531, 10),  $\text{Ge}_2\text{Ph}_4^+$  (454, Spur),  $\text{GePh}_3^+$  (305, 100),  $\text{GePh}_2^+$  (228, 9).

$^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  in ppm rel. gegen TMS):  $\text{Ph}_3\text{Ge}(1.5)$   $\delta(\text{C}(1))$  137.9,  $\delta(\text{C}(2,6))$  135.7,  $\delta(\text{C}(3,5))$  127.8,  $\delta(\text{C}(4))$  128.2;  $\text{Ph}_2\text{Ge}(2.4)$   $\delta(\text{C}(1))$  137.9,  $\delta(\text{C}(2,6))$  136.6,  $\delta(\text{C}(3,5))$  127.7,  $\delta(\text{C}(4))$  128.0;  $\text{Ph}_3\text{Ge}(3)$   $\delta(\text{C}(1))$  137.6,  $\delta(\text{C}(2,6))$  136.7,  $\delta(\text{C}(3,5))$  127.8,  $\delta(\text{C}(4))$  128.0; C(1) von  $\text{Ph}_3\text{Ge}(1.5)$  und  $\text{Ph}_2\text{Ge}(2.4)$  sowie C(3,5) von  $\text{Ph}_3\text{Ge}(1.5)$  und  $\text{Ph}_2\text{Ge}(3)$  jeweils nicht aufgelöst.

#### Röntgenuntersuchung an $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$

Der zur Reflexintensitätsbestimmung verwendete Kristall (eingeschmolzen in Glaskapillare) besass die Ausdehnung  $0.6 \times 0.2 \times 0.18$  mm; die acht Flächen wurden mit  $\{011\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  indiziert (rechteckige Säule mit rhombisch-disphenoidischen Enden wie Bittersalz [14]). Gemessen wurde im  $\omega/2\theta$ -Modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung. An zwei Standardreflexen fand während der Messung kein signifikanter Abfall der Messintensität statt (Messinstabilität 0.015). Nach den üblichen Korrekturen resultierten 9177 unabhängige  $|F^2|$ -Werte (alle Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda$   $0.67 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$ ); davon hatten nur 3019 Reflexe eine Intensität von  $I \geq 2\sigma(I)$ .

#### Kristallstrukturbestimmung von $n\text{-Ge}_5\text{Ph}_{12}$

Die Schweratomlagen wurden mit statistischen Methoden aufgefunden. Im Verlauf mehrerer Fourier-Synthesen, denen jeweils zwei isotrope Verfeinerungszyklen mit den Teillösungen vorangingen, wurden die Kohlenstofflagen bestimmt. Zur Reduzierung der Parameter wurden die Phenylgruppen als starre Sechsringe eingeführt. Die abschliessenden Verfeinerungszyklen fanden mit anisotropem  $\text{Ge}_5$ -Skelett, isotropen starren Phenylgruppen und auf den C-Atomen reitenden H-Atomen statt. Die Konvergenz lag bei  $R = 0.095$  (gewichtetes  $R = 0.125$ , Gewichtssetzung gemäss  $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$  mit  $g = 0.0119$ ) bei einer Parameteränderung  $\leq 0.026\sigma$  im letzten Verfeinerungszyklus. 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 K. Häberle und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 155.
- 2 F. Glockling und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509; *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 31.
- 3 C.A. Kraus und C.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4031.
- 4 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 5 S. Roller, nicht publiziert.
- 6 S. Roller, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 27.
- 7 M. Dräger und D. Simon, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 183.
- 8 J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim New York, 1978, S. 76.
- 9 P. Main, York, 1978.
- 10 G. Sheldrick, Cambridge, 1976.
- 11 K. Kühlein und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 702 (1967) 17.
- 12 A. Castel, P. Riviere, B. Saint-Roch, J. Satgé und J.P. Malrieu, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 149.
- 13 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 14 W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik, Berlin, 4. Aufl. 1961, S. 65, Abb. 66.