

Die Hydrohalogenierung von Hexaphenyldigerman und die Schwingungsspektren einiger $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}_{6-n}$ -Verbindungen

Von

Friedrich Höfler und Ernst Brandstätter*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz, Österreich

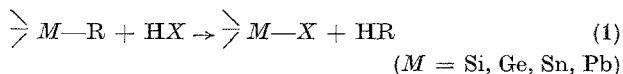
(Eingegangen am 8. April 1975)

Hydrohalogenation of Hexaphenyldigermene and Vibrational Spectra of Some $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}_{6-n}$ Compounds

The reactions of $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ with HCl and HBr lead in nearly quantitative yields to the 1,1,2,2-tetrahalo derivatives $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (I) and $\text{Br}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II), resp. The Si—Ge bond of $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ is cleaved under the conditions of hydrohalogenation. The vibrational spectra of Ge_2Br_6 , $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, I, and II are reported. The influence of vibrational coupling on νGeGe in these compounds is discussed in detail, including vibrational calculations.

Einführung

Wasserfreie Halogenwasserstoffe spalten unter bestimmten Voraussetzungen metallorganische Verbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe des PSE gemäß Gl. (1):



Arylverbindungen reagieren hierbei stets wesentlich bereitwilliger als Alkylverbindungen. Die Hydrohalogenierung von Silicium—Phenyl-Bindungen hat, beginnend mit den Untersuchungen von *Fritz* und *Kummer*^{1–3}, beträchtliche präparative Bedeutung erlangt^{4–6}; kürzlich durchgeführte Druckversuche mit flüssigem HCl bei Raumtemperatur⁷ dürften weitere interessante Möglichkeiten eröffnen⁸. Auch über die Entarylierung und Entalkylierung von Zinn- und Blei-Verbindungen mit Halogenwasserstoffen (vornehmlich HCl) liegen eine Reihe von

* Mit Auszügen aus der Dissertation *E. Brandstätter*, Technische Hochschule in Graz, 1975.

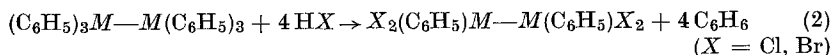
Ergebnissen vor⁹. Am wenigsten untersucht ist zweifellos die Hydrohalogenierung von Organogermaniumverbindungen^{10, 11}: Tetraphenylgerman wurde mit HBr in CCl₄-Lösung zu Bromtriphenylgerman¹², Triäthylphenylgerman mit wäßriger 48proz. HBr zu Triäthylbromgerman umgesetzt¹³. Da unser Interesse speziell Systemen mit *M*—*M*-Bindungen gilt, untersuchten wir das Reaktionsverhalten von Hexaphenyldigerman, Triphenylsilyltriphenylgerman und Hexaphenyldisilan^{7, 8} gegenüber HCl und HBr, vor allem hinsichtlich einer Synthesemöglichkeit für Hexahalogendigermene bzw. -silylgermane. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ferner ausführlich mit der Zuordnungsproblematik der GeGe-Valenzschwingung in phenylsubstituierten Digermanen und in Ge₂Br₆.

Hydrohalogenierungen

Zum Unterschied von den beiden vorliegenden Literaturangaben führten wir die Hydrohalogenierungen in den flüssigen Halogenwasserstoffen (HX = HCl, HBr, HJ) durch; diese Verfahrensweise hatte sich auch bei Di-^{5, 7, 8} und Cyclosilanen^{4, 6} bewährt.

Auf Hexaphenyldigerman bzw. Triphenylsilyltriphenylgerman wurde in Glas-Einschlußrohren HX aufkondensiert; danach wurde abgeschmolzen und, gegebenenfalls unter Schütteln, auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Nach Verbesserungen in handwerklichen und apparativen Details bereitete auch das Arbeiten in flüss. HCl keine Schwierigkeiten mehr (die Dampfdrucke betragen bei 25 °C für HCl 52,8 bar, für HBr 25,8 bar und für HJ 7,7 bar). Die Reaktion ist im allgemeinen beendet, wenn alles Festprodukt gelöst ist.

Die Phenylabspaltung erfolgt bei Hexaphenyldigerman und Hexaphenyldisilan ähnlich, es können keine niedriger halogenierten Stufen als die 1,1,2-Tetrahalogenderivate isoliert werden:



Die für den Ablauf nach Gl. (2) erforderliche Zeit beträgt bei Ge₂(C₆H₅)₆/HCl etwa 10 Stdn., bei Ge₂(C₆H₅)₆/HBr etwa 10 Min., bei Si₂(C₆H₅)₆/HCl hingegen etwa 48 Stdn. und bei Si₂(C₆H₅)₆/HBr etwa 20 Stdn. Der elektrophile Angriff des Halogenwasserstoffs verläuft demnach an einer Ge—C₆H₅-Gruppierung wesentlich leichter, allerdings treten zu den elektronischen Einflüssen auch sterische Effekte hinzu.

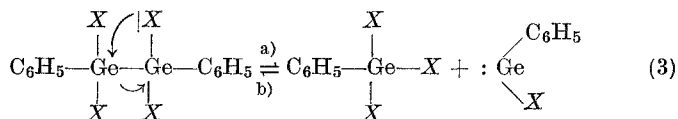
Während bei den Disilanen längere Reaktionszeiten oder größere HX-Überschüsse ohne Auswirkung bleiben, beobachtet man bei den

Digermanen eine Spaltung der Ge—Ge-Bindung. So ergeben Umsetzungen von $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ mit HCl dann auch kleine Mengen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{GeCl}_2\text{H}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{GeCl}_3$.

Bei der Hydrobromierung von $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ soll der HBr-Überschuß, bez. auf Gl. (2), nicht mehr als 20% betragen. Die Umsetzung muß nach der angegebenen Zeit abgebrochen werden, will man eine Spaltung der Digerman-Bindung vermeiden; als Monogermane treten hier hauptsächlich GeBr_4 und HGeBr_3 auf.

HJ reagiert mit $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ noch heftiger, es tritt sogleich Spaltung der Ge—Ge-Bindung ein.

Hexahalogendigermane konnten somit nach diesem Verfahren nicht synthetisiert werden. Als ihr einziger Vertreter ist bisher Ge_2Br_6 bekannt, das durch eine Einschiebung von GeBr_2 in GeBr_4 erhalten wird¹⁴; es zersetzt sich bei Halogenaustauschversuchen; Einschiebungen von GeBr_2 in GeCl_4 oder GeJ_4 bzw. von GeJ_2 in GeBr_4 und GeJ_4 gelangen nicht. Hingegen bietet die Hydrohalogenierung von $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ mit ihrer praktisch quantitativen Ausbeute einen bequemen Zugang zu 1,1,2,2-Tetrachlordiphenyldigerman und 1,1,2,2-Tetrabromdiphenyldigerman. Diese beiden Verbindungen sind, ebenso wie Ge_2Br_6 , nach unseren Erfahrungen im festen Zustand über Monate hinweg stabil. In Lösung, vor allem in polaren Lösungsmitteln, kommt es relativ rasch ($\text{Br} > \text{Cl}$) zu einer Disproportionierung nach Gl. (3a), die auch die Ergebnisse der Hydrohalogenierungen verständlich macht:



Für diese auffallende Instabilität von teil- oder perhalogenierten Di- und auch Oligogermanen im Gegensatz zu den analogen Siliciumverbindungen wurde von *Satgé*¹⁸ der Mechanismus einer α -Eliminierung formuliert.

Der Zerfall nach Gl. (3a) macht die Tetrahalogendiphenyldigermane als Phenylhalogengermylen-Quellen wertvoll.

Die bisher bekannten Synthesen nach Gl. (3b)¹⁷, durch Halogenierung von $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$ mit CCl_4 ^{18, 19} bzw. CBr_4 ²⁰ oder durch Umsetzung von Dibromphenylmethoxygerman mit Dibromphenylgerman¹⁸ sind präparativ wesentlich aufwendiger.

Bei Umsetzungen von Triphenylsilyltriphenylgerman $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit HCl oder HBr bildete sich zwar Benzol, doch konnten wir immer nur eine Spaltung der Si—Ge-Bindung feststellen. Als Reaktionsprodukte traten teilhalogenierte Phenylsilane und Hydridogermane (HGeBr_3) auf; dies deutet auf eine intermediäre

Germolenbildung über eine Gl. (3a) entsprechende α -Eliminierung. Silylgermane mit Germanium—Halogen-Bindungen scheinen nach diesen Befunden äußerst instabil zu sein, die Existenz Si-halogenierter Silylgermane erscheint hingegen möglich, da Silyleneliminierungen energetisch weit ungünstiger liegen.

Schwingungsspektren

Eine eingehende Behandlung der Schwingungsspektren von Digermanen über Normalkoordinatenanalysen liegt erst für Ge_2H_6 ²¹ und $\text{Ge}_2(\text{CH}_3)_6$ ²² vor. In beiden Verbindungen ist die GeGe-Valenzschwingung bei 268 bzw. 273 cm^{-1} praktisch frei von Kopplungseinflüssen; die GeGe-Valenzkraftkonstante beträgt 1,61 bzw. 1,54 N/cm.

Ge_2Br_6 : Im Anschluß an Berechnungen von Halogendisilanen²³ führten wir nun eine Schwingungsanalyse von Ge_2Br_6 durch, um den Einfluß elektronegativer Substituenten auf die GeGe-Bindung zu untersuchen. Tab. 1 zeigt das Schwingungsspektrum von Ge_2Br_6 , das sich auf der Basis von D_{3d} -Symmetrie zuordnen läßt.

Die von uns gemessenen Frequenzlagen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Angaben von Curtis und Wolber¹⁴ überein; die von diesen Autoren getroffenen Zuordnungen mehrerer Raman-Banden erwiesen sich jedoch als nicht haltbar. Eine genaue Messung des Polarisationszustandes der beiden oberhalb 300 cm^{-1} liegenden schwachen Banden zeigte klar, daß die A_{1g} - über der E_g -Schwingung liegt. Im Bereich der Deformationsschwingungen werden im festen Zustand zwei Banden bei 68 und 78 cm^{-1} gefunden, in Lösung nur eine verbreiterte, teilpolarisierte Linie bei 75 cm^{-1} . Vergleiche mit den Spektren von C_2Br_6 und Si_2Br_6 ²³ und Schwingungsberechnungen ergeben, daß die A_{1g} - tiefer als die E_g -Deformation liegt. Bei vertauschten Zuordnungen erhält man in den Rechnungen entweder keine Frequenzanpassung oder unvernünftige Kraftkonstantenwerte.

Im einzelnen legten wir der Schwingungsanalyse nach der FG-Methode einen Abstand der tetraedrisch konfigurierten Ge-Atome von 2,41 Å und eine gestaffelte Anordnung der Br-Atome mit einem GeBr-Abstand von 2,30 Å zugrunde. Der Einfluß der Nebendiagonalkraftkonstanten wurde in Bereichsrechnungen untersucht, bei denen die Werte des Si_2Br_6 als obere Grenze, null oder der Minimalwert des reellen Lösebereiches als untere Grenze eingesetzt wurden. In A_{1g} wurde eine weitere Eingrenzung über die GeBr-Valenz- und die BrGeBr-Deformationskraftkonstante vorgenommen, die in Ge_2Br_6 nicht größer sein sollten als in GeBr_4 .

In A_{2u} , E_g und E_u wurde das Auswahlprinzip einer charakteristischen Potentialenergieverteilung²⁴ angewendet. Es ergaben sich die Symmetriekraftkonstanten von Tab. 2 und die in Tab. 1 angeführten Potentialenergieverteilungen. Für die nicht aufgefundenen tiefen IR-Banden wurden in Tab. 1 berechnete Frequenzen eingesetzt.

Aus den Werten von Tab. 2 entnimmt man eine GeGe-Valenzkraftkonstante von 1,73 N/cm; die leichte Erhöhung gegenüber dem Wert in Ge_2H_6 erscheint durch induktive Effekte erklärbar. Die GeBr-Valenzkraftkonstante beträgt 2,05 N/cm (in GeBr_4 2,14 N/cm), die Wechselwirkungskraftkonstante GeBr/GeBr 0,08 N/cm. Die in den

Tabelle 1. Raman- und IR-Spektrum von Ge_2Br_6 [$\bar{\nu}$ in cm^{-1}]

		Raman	Zuordnung (PEV-Anteile)
A_{1g}	ν_1	339 w, p	ν GeGe (0,61) + ν_s GeBr ₃ (0,36) + δ_s GeBr ₃ (0,12)
	ν_2	196 vs, p	ν_s GeBr ₃ (0,64) + ν GeGe (0,27)
	ν_3	68 s, p	δ_s GeBr ₃ (0,82) + ν GeGe (0,13)
E_g	ν_6	315 w	ν_{as} GeBr ₃ (1,00)
	ν_7	111 s	δ_{as} GeBr ₃ (0,50) + ρ GeBr ₃ (0,40)
	ν_8	78 s	ρ GeBr ₃ (0,52) + δ_{as} GeBr ₃ (0,43)
		IR	Zuordnung (PEV-Anteile)
A_{2u}	ν_4	251 m	ν_s GeBr ₃ (1,00)
	ν_5	133 (ber.)	δ_s GeBr ₃ (0,92)
E_u	ν_9	327 s	ν_{as} GeBr ₃ (1,00)
	ν_{10}	93 (ber.)	δ_{as} GeBr ₃ (0,97)
A_{1u}	ν_{11}	45 (ber.)	ρ GeBr ₃ (1,01)
	ν_{12}	verboten	τ

Tabelle 2. Symmetriekraftkonstanten von Ge_2Br_6 (N/cm)

F_{11}	1,73	F_{44}	2,12	F_{77}	0,119	$F_{10,10}$	0,110
F_{12}	0,05	F_{45}	0,085	F_{78}	0,003	$F_{10,11}$	0,0
F_{13}	—0,04	F_{55}	0,135	F_{88}	0,105	$F_{11,11}$	0,090
F_{22}	2,29	F_{66}	1,87	F_{99}	2,06		
F_{23}	0,03	F_{67}	—0,06	$F_{9,10}$	—0,06		
F_{33}	0,124	F_{68}	0,06	$F_{9,11}$	0,05		

Potentialenergieverteilungen (Tab. 1) zum Ausdruck kommende Koppelung der Valenzschwingungen in A_{1g} ist erwartungsgemäß stärker als in Si_2Br_6 ²³. Sie ist eine Folge der engen energetischen Nachbarschaft der ungekoppelten Schwingungsformen ν GeGe und ν_s GeBr₃ (273 cm^{-1} in HGeBr_3).

$\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$: Zur Diskussion typischer Schwingungen des Hexaphenyldigermans muß die große Zahl der möglichen Grundschwingungen zunächst durch ein Ordnungsprinzip überschaubar gemacht werden. In einer $M-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppierung ist die $M-\text{C}$ -Valenzschwingung in

gewissem Ausmaß mit je einer gleichrassigen Valenz- und Deformationsschwingung der Phenylringe (ν R, δ R) verkoppelt; diese drei symmetrischen, von der Natur von M abhängigen, daher „ M -sensitiven“, Schwingungsformen werden nach *Whiffen*²⁵ mit den Buchstaben t, r und q bezeichnet. Daneben existieren noch drei nicht-ebene M -sensitive Schwingungen, die mit den Benennungen u, x und y versehen werden. Die genannten Schwingungen liegen für $M = \text{Ge}$ in folgenden Bereichen²⁶: t 270—340, r 665—685, q 1080—1095, u 230 bis 260, x 170—200 und y 430—480 cm^{-1} . Die übrigen 24 Schwingungen einer $M-\text{C}_6\text{H}_5$ -Anordnung liegen über 600 cm^{-1} und sind praktisch lagenkonstant. Besitzt ein Molekül [wie $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$] mehrere $M-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bindungen, so wird die Zahl der beobachtbaren M -insensitiven Banden wegen zufälliger Entartungen nicht erhöht. Die M -sensitiven Schwingungen sind nach den Symmetrieeigenschaften des Moleküls zu klassifizieren und auf die verschiedenen Rassen aufzuteilen. Allerdings kommt es bei schweren Zentralatomen M mehrfach zu zufälligen Entartungen oder nur geringen Aufspaltungen (Schwingungsformen q, r und y), so daß die Spektren, gemessen an der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, relativ linienarm werden.

Hexaphenyldigerman kann in seinem Schwingungsverhalten als quasi- D_{3d} -Molekül angesehen werden, obwohl die Phenylringe nicht in den GeGeC -Ebenen, sondern am ehesten in einer propellerartigen Anordnung vorliegen werden. Seine Gerüstvalenzschwingungen liegen sehr ähnlich wie jene von Ge_2Br_6 (Tab. 3).

Tabelle 3. Gerüstvalenzschwingungen von $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ [cm^{-1}]

Raman		Zuordnung (PEV-Anteile)	
A_{1g}	ν_1 347 m	ν GeGe (0,59) + ν_s $\text{GeC}_3(t_1)$ (0,19) + δ_s GeC_3 (0,13) + r (0,13)	
	ν_2 200 m	ν_s $\text{GeC}_3(t_1)$ (0,49) + ν GeGe (0,21) + r (0,26)	
E_g	ν_6 332 m	ν_{as} $\text{GeC}_3(t_{2,3})$ (0,60) + r (0,35)	
IR		Zuordnung (PEV-Anteile)	
A_{2u}	ν_4 265 vs	ν_s $\text{GeC}_3(t_4)$ (0,60) + r (0,37)	
E_u	ν_9 319 s	ν_{as} $\text{GeC}_3(t_{5,6})$ (0,65) + r (0,30)	

Dies geht zum Teil auf die ähnlichen Gruppenmassen zurück. Die Kraftkonstanten von $\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bindungen sind zwar größer als jene von $\text{Ge}-\text{Br}$ -Bindungen, doch wird dies durch die erwähnten Schwingungskopplungen mit den Phenylschwingungen r und q weitgehend

kompensiert. Die wechselseitigen Kopplungen können durch Verwendung eines einfachen Modells für eine Phenylgruppe rechnerisch gut erfaßt werden²⁷. Wie bei Ge_2Br_6 ist auch hier die höchste Gerüst-Valenzschwingung am ehesten als νGeGe anzusprechen; die total-symmetrische GeC_3 -Valenzschwingung (t_1) wird durch die Kopplungseffekte stark erniedrigt und liegt bei 200 cm^{-1} . Die in diesen Rechnungen verwendeten Valenzkraftkonstanten betragen $1,65 \text{ N/cm}$ für $f(\text{GeGe})$ und $2,65 \text{ N/cm}$ für $f(\text{GeC})$. Mit einer CGeC -Deformationskonstante von $0,12 \text{ N/cm}$ errechnet sich $\delta_s \text{ GeC}_3$ in A_{1g} zu 66 cm^{-1} , wo tatsächlich eine Raman-Linie beobachtet wird. Allerdings ist zu sagen, daß die Gerüstdeformationen über das gemeinsame Ge- bzw. C-Atom mit den Schwingungsformen u und x gekoppelt sind.

Aus ähnlichen Überlegungen und Berechnungen ergibt sich, daß die gekoppelte SiGe -Valenzschwingung in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ der Raman-Linie bei 422 cm^{-1} zuzuordnen ist; $\nu_s \text{ SiC}_3$ dürfte bei 282 cm^{-1} , $\nu_s \text{ GeC}_3$ bei 229 cm^{-1} liegen, wobei auch diese beiden Valenzschwingungen mäßig verkoppelt sind. Die vollständigen Schwingungsspektren der beiden Verbindungen sind im experimentellen Teil angegeben.

$\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$ und $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$: Bei der Behandlung der Spektren dieser gemischt substituierten Digermane soll ebenfalls wieder die höchstmögliche Symmetrie mit einer *trans*-ständigen Anordnung der Phenylgruppen zugrundegelegt werden, obwohl das Alternativgebot bei mehreren Banden durchbrochen ist. Dies kann durch das Vorliegen verschiedener Rotamerer, durch eine verdrillte Stellung der Phenylgruppen, aber auch durch intermolekulare Wechselwirkungen bedingt sein. Beschränkt man sich auf die Gerüstvalenzschwingungen, so ergibt sich folgende Aufteilung auf die vier Rassen der Punktgruppe C_{2h} :

A_g (Ra, p)	B_u (IR)	B_g (Ra)	A_u (IR)
---------------	------------	------------	------------

$\nu \text{ GeGe}$

$\nu \text{ Ge}-\text{C}_6\text{H}_5(t_1)$ i. ph. $\nu \text{ Ge}-\text{C}_6\text{H}_5(t_2)$ o. ph. $\nu_{as} \text{ GeX}_2$ i. ph. $\nu_{as} \text{ GeX}_2$ o. ph.
 $\nu_s \text{ GeX}_2$ i. ph. $\nu_s \text{ GeX}_2$ o. ph.

Zur Beschreibung der Kopplungsbeziehungen wurden wiederum vereinfachte Modellrechnungen mit weitgehend übertragenen Kraftkonstanten durchgeführt. Danach sind die GeCl -Valenzschwingungen in $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$ als charakteristisch zu bezeichnen. Eine beträchtlich starke Kopplung liegt in A_g zwischen $\nu \text{ GeC}(t_1)$ und $\nu \text{ GeGe}$ vor, hinzu kommen noch Anteile der Ringdeformation r (Tab. 4).

Die Schwingungsformen r der Phenylgruppen steuern wie in $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ihren Hauptenergieanteil zu den bei $670\text{--}685 \text{ cm}^{-1}$ liegenden Schwingungen bei.

Die nun vorliegenden Daten erlauben eine Vorausberechnung der totalsymmetrischen Schwingungen des umstrittenen Hexachlordigermans; $\nu_s \text{GeCl}_3$ sollte bei 410 cm^{-1} , νGeGe bei 280 cm^{-1} und $\delta_s \text{GeCl}_3$ bei 115 cm^{-1} liegen. Es sind schwache Kopplungen zwischen den beiden letzteren Koordinaten zu erwarten.

Tabelle 4. Gerüstvalenzschwingungen von $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{GeGeC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ [cm^{-1}]

Rasse	$\bar{\nu}$	Zuordnung (PEV-Anteile)
A_g	406	$\nu_s \text{GeCl}_2$ (0,93)
(Raman)	343	$\nu \text{GeC}(t_1)$ (0,40) + νGeGe (0,37) + r (0,29)
	239	νGeGe (0,56) + $\nu \text{GeC}(t_1)$ (0,21) + r (0,13)
B_u	412	$\nu_s \text{GeCl}_2$ (0,96)
(IR)	287	$\nu \text{GeC}(t_2)$ (0,60) + r (0,40)
B_g	343	$\nu_{as} \text{GeCl}_2$
(Raman)		
A_u	334	$\nu_{as} \text{GeCl}_2$
(IR)		

Tabelle 5. Gerüstvalenzschwingungen von $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{GeGeC}_6\text{H}_5\text{Br}_2$ [cm^{-1}]

Rasse	$\bar{\nu}$	Zuordnung
A_g	345	} $\nu_s \text{GeBr}_2$ + νGeGe + $\nu \text{GeC}(t_1)$ + r
(Raman)	304	
	212	
B_u	314	} $\nu_s \text{GeBr}_2$ + $\nu \text{GeC}(t_2)$ + r
(IR)	255 (ber.)	
B_g	314	$\nu_{as} \text{GeBr}_2$
(Raman)		
A_u	330	$\nu_{as} \text{GeBr}_2$
(IR)		

In $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$ sind nach den Erfahrungen bei den Endgliedern der Reihe, Ge_2Br_6 und $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, besonders starke Mischungen von Schwingungsformen zu erwarten. Eine eindeutige Bandenzuordnung im Bereich zwischen 300 und 350 cm^{-1} ist auch unter Zuhilfenahme von Modellrechnungen schwierig.

In A_g sind die PEV-Anteile der drei Koordinaten $\nu_s \text{GeBr}_2$, νGeGe und $\nu \text{GeC}(t_1)$ an den drei beobachteten Schwingungen nahezu gleich, ähnlich stark sind $\nu_s \text{GeBr}_2$ und $\nu \text{GeC}(t_2)$ in B_u verkoppelt. Die Anteile der Ringkoordinate r betragen wie in der Chlorverbindung $0,15$ — $0,30$. Die Zuordnung der IR-Banden bei 330 und 314 cm^{-1} nach A_u bzw. B_u

könnte auch vertauscht werden. Eine Liste aller gemessenen Frequenzen findet sich ebenfalls im exper. Teil.

Bei weiterer Erhöhung der Substituentenmassen, also etwa in Joddigermanen, erwartet man eine Abnehmen der Kopplungseffekte. Für das noch nicht dargestellte Ge_2J_6 lassen sich die drei totalsymmetrischen Schwingungen νGeGe , $\nu_s \text{GeJ}_3$ und $\delta_s \text{GeJ}_3$ mit den Frequenzlagen 310, 140 und 50 cm^{-1} vorausberechnen; die Potentialenergieanteile der Valenzkoordinaten in den beiden höheren Schwingungen betragen wechselweise rund 0,80 : 0,20.

Experimenteller Teil

HJ und HBr wurden durch Auftropfen der konz. wäßr. Säuren auf P_4O_{10} , Durchströmen eines P_4O_{10} -Turmes und Ausfrieren der letzten Feuchtigkeitsspuren in wasserfreier Form erhalten, HCl wurde aus einer Stahlflasche entnommen und in analoger Weise feingetrocknet.

Hexaphenyldigerman (Schmp. 331—333 °C)

wurde nach *Harris, Nebergall* und *Johnson*²⁸ aus GeCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 43% Ausb. erhalten.

Wir fanden, daß bei Verwendung von Gemischen von GeCl_4 und GeBr_4 bzw. GeBr_4 und GeJ_4 die Ausbeute auf 60—70% ansteigt.

Schwingungsspektrum (cm^{-1}):

Raman: 66 vw, 89 s, 171 vs, 200 m, 227 m, 238 w, 332 m, 347 m, 470 vw, 623 m, 671 s, 707 w, 747 w, 920 w, 1002 vvs, 1030 s, 1091 m, 1164 w, 1191 w.

IR: 265 vs, 319 s, 458 s, 675 w, 700 m, 735 m, 918 vw, 998 m, 1028 m, 1087 s, 1100 s, 1188 m.

*Triphenylsilyltriphenylgerman*²⁹⁻³²

wird vorteilhaft aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$ hergestellt, da die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ hohe Anteile an den symmetrischen Produkten $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ und $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ liefert.

Zur Darstellung von Triphenylgermylkalium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}^{30}$

werden 2,4 g (4 mMol) Hexaphenyldigerman in 15 ml *THF* suspendiert und mit 0,7 ml Na/K-Legierung (1 : 5) über Nacht heftig gerührt. Das Anspringen der Reaktion wird dabei durch leichtes Erwärmen begünstigt. Sobald alles Hexaphenyldigerman gelöst ist, dekantiert man über trockener Glaswolle ab und wäscht mit wenig *THF* nach.

2,3 g (6,7 mMol) Triphenylchlorsilan werden in 15 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird solange frisch bereitetes Triphenylgermylkalium zuge tropft, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Dann wird mit verd. HCl hydrolysiert, filtriert und mit 50proz. Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen ergibt sich ein feinkristallines Produkt; man kocht mit 100 ml Toluol und filtriert heiß. Schmp. nach Trocknen bei $100 \text{ }^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$: 354—356 °C, Ausb. 3,8 g (85%).

Schwingungsspektrum (cm^{-1}):

Raman: 80 s, 179 vs, 204 s, 229 s, 237 sh, 326 w, 422 m, 620 m, 668 s, 678 sh, 708 vw, 739 m, 1000 vvs, 1029 s, 1102 m, 1161 m.

IR: 282 m, 290 sh, 325 m, 435 m, 455 vs, 477 s, 617 vw, 673 w, 735 s, 1000 w, 1030 w, 1090 s, b, 1185 m.

*Hexabromdigerman*¹⁴

25 g (64 mMol) GeBr_4 , 3 g (12,9 mMol) GeBr_2 werden in 15 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. hat sich das GeBr_2 gelöst; man läßt abkühlen, filtriert und kondensiert das Toluol und den Großteil des überschüss. GeBr_4 im Ölpumpenvak. ab. Nun gibt man 30 ml n-Pentan hinzu und kühlt auf -60°C ; weiße Kristalle von Ge_2Br_6 . Die überstehende Flüssigkeit wird mit einer Spritze abgezogen, das Ge_2Br_6 im Vak. bei Raumtemp. scharf getrocknet. Ausb. 2 g (25%), Schmp. 106°C (im abgeschmolzenen Röhrechen bei schnellem Aufheizen).

Massenspektrum (17 eV): M^+ (um m/e 626) fehlt; Ge_2Br_5^+ (um 545; rel. Int. 49%), GeBr_4^+ (um 392; 11%), GeBr_3^+ (um 313; 74%), GeBr_2^+ (um 232; 100%), GeBr^+ (um 153; 60%); $\text{GeBr}_3^+ \rightarrow \text{GeBr}^+ + \text{Br}_2$.

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenyldigerman

1 g Hexaphenyldigerman wird mit einem etwa doppelten Überschuß an wasserfr. HCl im Bombenrohr bis zur vollständigen Auflösung des Digermans reagieren gelassen (etwa 10 Stdn.). Danach werden gebildetes Benzol und überschüss. HCl abgezogen. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenyldigerman, Schmp. 107°C (aus n-Hexan), Ausb. praktisch quantit. Destillation oder Sublimation der Substanz ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht möglich.

$\text{Ge}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$. Ber. C 32,66, H 2,28, Cl 32,14, *MG* 441,20.
Gef. C 32,71, H 2,37, Cl 31,80, *MG* 432.

(osmometr.)

Schwingungsspektrum (cm^{-1}):

Raman: 116 vs, 150 s, 180 s, 239 s, 254 m, 343 w, 392 sh, 406 m, 622 w, 685 m.

IR: 287 w, 334 vw, 394 m, 412 s, 446 m, 452 m, 520 vw, 685 m, 730 m.

Massenspektrum (17 eV): Base peak $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^+$.

1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-diphenyldigerman

4,3 g (7 mMol) Hexaphenyldigerman werden im Bombenrohr mit wenig mehr als der stöchiometrischen Menge an wasserfr. HBr bei Zimmertemp. bis zur vollständigen Auflösung des Digermans reagieren gelassen (etwa 10 Min.). Dann wird die Reaktion sofort durch Eintauchen des Bombenrohres in flüss. N_2 gestoppt. Nach Abkondensieren von Benzol und überschüss. HBr erhält man praktisch quantitativ 1,1,2,2-Tetrabromdiphenyldigerman, das aus n-Hexan umkristallisiert werden kann (Schmp. 118°C).

$\text{Ge}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_4$. Ber. C 23,26, H 1,61, Br 51,70, *MG* 619,03.
Gef. C 22,98, H 1,85, Br 51,9, *MG* 604.

(osmometr.)

Schwingungsspektrum (cm^{-1}):

Raman: 114 vs, 183 s, 212 vs, 231 w, 304 sh, 314 m, 345 w, 355 sh, 412 vw, 620 vw, 683 w, 736 vw, 1003 vs, 1028 sh.

IR: 306 sh, 314 vs, 330 sh, 446 s, 685 s, 730 s.

Massenspektrum (17 eV): Base peak $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2^+$.

Dank

Die Autoren sind dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bewilligung von Sach- und Personalmitteln, Herrn Prof. Dr. *E. Hengge*, Graz, für fördernde Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *G. Fritz* und *D. Kummer*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **304**, 322 (1960).
- ² *G. Fritz* und *D. Kummer*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **306**, 191 (1960).
- ³ *G. Fritz* und *D. Kummer*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **308**, 105 (1961).
- ⁴ *E. Hengge* und *H. Marketz*, *Mh. Chem.* **101**, 528 (1970).
- ⁵ *E. Hengge*, *G. Bauer* und *H. Marketz*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **394**, 93 (1972).
- ⁶ *E. Hengge* und *G. Bauer*, *Angew. Chem.* **85**, 304 (1973).
- ⁷ *E. Brandstätter*, Dissertation, Techn. Hochsch. in Graz, 1975.
- ⁸ *E. Hengge*, *G. Bauer*, *E. Brandstätter* und *G. Kollmann*, *Mh. Chem.* **106**, 887 (1975).
- ⁹ *H. C. Clark* und *R. J. Puddephatt* sowie *S. E. Cook*, *F. W. Frey* und *H. Shapiro*, in: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Hrsg.)*, Vol. 2, Part II, S. 71f. bzw. 149f. New York: Marcel Dekker, 1972.
- ¹⁰ *J. J. Zuckerman*, in: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Hrsg.)*, Vol. 2, Part. II, S. 1f. New York: Marcel Dekker, 1972.
- ¹¹ *B. M. Gladshstein*, *V. V. Rode* und *L. Z. Soborovski*, *J. Obsheh. Khim. [russ.]* **29**, 2155 (1959).
- ¹² *J. K. Simons*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1299 (1935).
- ¹³ *M. Lesbre*, *P. Mazerolles* und *J. Satgé*, *The Organic Compounds of Germanium*. London: Wiley, 1971.
- ¹⁴ *M. D. Curtis* und *P. Wolber*, *Inorg. Chem.* **11**, 431 (1972).
- ¹⁵ *W. L. Jolly*, *C. B. Lindahl* und *R. W. Kopp*, *Inorg. Chem.* **1**, 958 (1962).
- ¹⁶ *M. Massol*, *J. Barrau* und *J. Satgé*, *Inorg. nucl. Chem. Lett.* **7**, 895 (1971).
- ¹⁷ *P. Rivière* und *J. Satgé*, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* **1**, 13 (1971).
- ¹⁸ *P. Rivière* und *J. Satgé*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3221.
- ¹⁹ *P. Rivière* und *J. Satgé*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1164 (1972).
- ²⁰ *P. Rivière* und *J. Satgé*, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* **2**, 57 (1972).
- ²¹ *E. A. Clark* und *A. Weber*, *J. Chem. Phys.* **45**, 1759 (1966).
- ²² *B. Fontal* und *T. G. Spiro*, *Inorg. Chem.* **10**, 9 (1971).
- ²³ *F. Höfler*, *W. Sawodny* und *E. Hengge*, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 819 (1970).
- ²⁴ *H. J. Becher* und *K. Ballein*, *Z. physik. Chem. [Frankfurt]* **54**, 302 (1967).
- ²⁵ *D. H. Whiffen*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

- ²⁶ *K. M. MacKay, D. B. Sowerby und W. C. Young*, Spectrochim. Acta **24 A**, 611 (1968).
²⁷ *H. J. Becher und F. Höfler*, Spectrochim. Acta **25 A**, 1703 (1969).
²⁸ *D. M. Harris, W. H. Nebergall und O. H. Johnson*, Inorg. Synth. **5**, 72 (1957).
²⁹ *H. Gilman und C. W. Gerow*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4675 (1955).
³⁰ *H. Gilman und C. W. Gerow*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5509 (1955).
³¹ *H. Gilman und C. W. Gerow*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5485 (1956).
³² *H. Gilman und C. W. Gerow*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5740 (1956).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. F. Höfler
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule in Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich*