

## Komplexe von Germanium(II)-chlorid mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan: Ein Halb-Chelat und ein Doppel-Ylid

Norbert Bruncks, Wolf-Walther du Mont<sup>\*,\*)</sup>, Joachim Pickardt und Gero Rudolph

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 6. März 1981

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) reagiert mit dem Germanium(II)-chlorid-Dioxankomplex je nach Mengenverhältnis zu einem dppe-verbrückten Bis(germylen)-Komplex (**1**) oder zu einem 1:1-Komplex (**2**), der sich durch die Äquivalenz der Phosphanfunktionen in Lösung (<sup>31</sup>P-NMR) auszeichnet. **2** kristallisiert mit  $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> monoklin mit acht Einheiten der Formel dppe-GeCl<sub>2</sub> ·  $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in der Elementarzelle, Raumgruppe *A* 2/a-C<sub>2h</sub><sup>6</sup>. Die verzerrt Ψ-trigonal-bipyramidale Koordination von Ge<sup>II</sup> mit ungewöhnlich langem Abstand Ge–P(apikal) weist **2** als Komplex mit halb-chelierendem dppe-Liganden aus (Zwischenstellung zwischen Chelatkomplex und einfachem P<sup>+</sup>–Ge<sup>-</sup>-Ylid).

### Complexes of Germanium Dichloride with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane: A Semi-Chelate and A Double-Ylide

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) reacts with the germanium dichloride dioxane complex depending on the stoichiometric ratio to give a 1:2 dppe-bridged bis(germylene) complex (**1**) or a 1:1 complex (**2**) that shows equilibration of both phosphorus atoms in <sup>31</sup>P-NMR. The crystal structure of **2** has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with 8 units dppe-GeCl<sub>2</sub> ·  $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in a unit cell of symmetry *A* 2/a-C<sub>2h</sub><sup>6</sup> in a monoclinic system. The dppe-GeCl<sub>2</sub> molecules contain a novel semi-chelating type of coordination of the dppe ligand [distorted Ψ-trigonal bipyramidal coordination at Ge<sup>II</sup> with an exceptionally long distance Ge–P(apical)]. **2** thus represents an intermediate structure between chelate complex and phosphorus ylid.

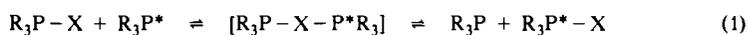
Tertiäre Phosphane reagieren mit Germanium(II)-chlorid oder entsprechenden Germylenquellen unter Bildung der Triorganophosphan-dichlorgermylene R<sub>3</sub>P–GeCl<sub>2</sub><sup>1)</sup>. Diese Verbindungen verdienen besonderes Interesse als Germylen-Analoga der Wittig-Ylide, sie verhalten sich jedoch reaktiv eher wie (kinetisch) labile Germylenkomplexe mit Lewisbasen. Diese Eigenschaft wird durch den von uns gefundenen raschen GeCl<sub>2</sub>-Transfer zwischen Phosphanen belegt<sup>1)</sup>.

Dieser Reaktionstyp (Gl. 1) stellt den ersten Fall eines in der NMR-Zeitskala raschen Ligandenaustausches an phosphanstabilierten carbenanalogen Elektronensextett-

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Univ. Oldenburg, Ammerländer Heerstr. 67–69, D-2900 Oldenburg.

Teilchen dar. Eine entsprechende Reaktivität kennt man von den Wittig-( $\overset{+}{P}-\overset{-}{C}$ )Yliden nicht.

Mechanistisch ist der Phosphaustausch an Carbenanalogen verwandt dem kürzlich gefundenen Transfer von  $\text{Te}^{0,2)}$ ,  $\text{Se}^{0,3)}$ ,  $\text{I}^{+2)}$  und  $\text{Br}^{+4)}$  zwischen Phosphanen („fluktuierende Redoxsysteme“). Die von uns<sup>2)</sup> und Cowley<sup>5)</sup> vorgeschlagene Zwischenstufe solcher Reaktionen (Gl. 1) mit Elektronendezett am „Zentralatom“ X konnte bisher in keinem Fall gefaßt werden.

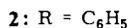
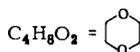
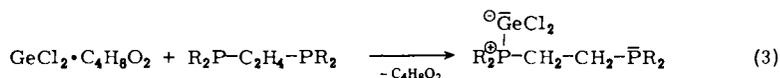
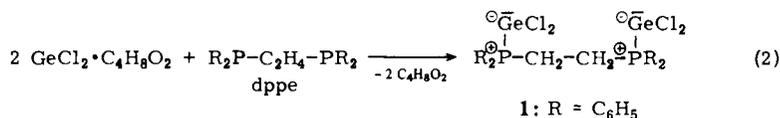


So liegen in 1:1-Addukten von Diazadiphosphetidinen mit Tellur diskrete  $\text{P}^{\text{III}}$ - und  $\text{P}^{\text{V}}$ -Einheiten vor, es besteht keine nennenswerte sekundäre intra- oder intermolekulare P-Te-Wechselwirkung<sup>6)</sup>. Von dem 2:1-Addukt von Triphenylphosphan mit Tellur (äußerst labil) liegt noch keine vollständige Kristallstrukturanalyse vor<sup>7)</sup>.

Wir berichten im folgenden über die Koordinationsverbindungen von  $\text{GeCl}_2$  mit dem Chelatliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und besonders über Struktur und dynamisches Verhalten von dppe- $\text{GeCl}_2$ , einer Modellverbindung für mechanistische Untersuchungen des Transfers von Elektronensextett-Teilchen zwischen Phosphanliganden<sup>8)</sup>.

## Darstellung und Eigenschaften

Versetzt man eine Suspension von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <sup>9)</sup> in Toluol mit einem halben Äquivalent an dppe, so erhält man nach einigen Minuten eine klare Lösung, die neben dem 2:1-Komplex **1** noch Dioxan enthält. Die in quantitativer Ausbeute entstehende Verbindung **1** wird als farbloses Pulver erhalten und ist thermisch recht stabil (Zers. oberhalb 230°C). Sie liegt in Benzol monomer vor, offenbar sind beide Phosphanfunktionen an  $\text{GeCl}_2$ -Einheiten koordiniert (Gl. 2).



Bringt man in entsprechender Weise den Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex mit einem Äquivalent dppe zur Reaktion, so läßt sich der farblose 1:1-Komplex **2** in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Auch diese Verbindung ist in Benzol monomer löslich und thermisch sehr stabil. **2** ist ebenso wie **1** empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff, bei Hydrolyse entsteht gelbes Germanium(II)-hydroxid. Die Schwingungs-

spektren beider Verbindungen zeigen die charakteristischen Banden des dppe-Liganden und der  $\text{GeCl}_2$ -Einheit (Tab. 1). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** geben neben den Signalen der aromatischen Protonen der  $\text{PPh}_2$ -Gruppen noch unaufgelöste Multipletts vom  $(\text{AX}_n)_2$ -Typ für die Protonen der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gruppen (Tab. 1).

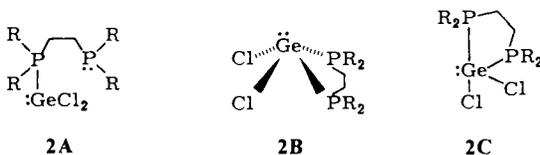
Tab. 1. Spektroskopische Daten von **1** und **2**<sup>a)</sup>

	$^1\text{H-NMR } \delta$		$^{31}\text{P-NMR } \delta$	$\text{IR } \nu(\text{P} - \text{GeCl}_2)(\text{cm}^{-1})$
	$-\text{C}_2\text{H}_4-$	$\text{C}_6\text{H}_5$		
$\text{dppe}(\text{GeCl}_2)_2$ <b>1</b>	2.2 (breit)	7.27 (m)	- 7	295, 330
$\text{dppe}(\text{GeCl}_2)_2$ <b>2</b>	2.0 (breit)	7.3 (m)	- 10.2 (breit)	270, 335

<sup>a)</sup> NMR: Lösungen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , Standard TMS ext. in  $\text{CHCl}_3$  bzw. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . – IR: Nujol/CsI.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Der Ligand dppe gibt im  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulettsignal bei  $-13.5$  ppm. Bei Koordination beider Phosphanfunktionen an  $\text{GeCl}_2$ -Acceptoren (Bildung des Doppel-Ylids **1**) erhält man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-7$  ppm, der Betrag der Koordinationsverschiebung ist also (ähnlich wie bei  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$ <sup>1)</sup>) recht gering. Wird nur *eine* Phosphanfunktion von dppe mit  $\text{GeCl}_2$  koordiniert (Bildung von **2**), so beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein stark verbreitertes Singulettsignal bei  $-10.2$  ppm (Halbwidthbreite bei Raumtemp. etwa  $50 - 100$  Hz, konzentrationsabhängig). Dieses breite Singulett tritt auch auf, wenn man zur Lösung von **2** noch etwas nichtkoordiniertes dppe gibt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wird etwas schärfer, wenn man das Spektrum bei höherer Temperatur ( $+80^\circ\text{C}$ ) aufnimmt. Bemerkenswerterweise wird das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **2** auch dann schärfer, wenn das Spektrum bei niedrigeren Temperaturen gemessen wird. Bei  $-50$  bis  $-80^\circ\text{C}$  findet man gegenüber dppe oder Eichsubstanzen überhaupt keine merkliche Signalverbreiterung mehr.

Das bedeutet: Bei diesen Temperaturen sind die P-Kerne entweder strukturell äquivalent (Chelatstruktur **2B**), oder der  $\text{GeCl}_2$ -Transfer (**2A**) bzw. die Pseudorotation am Chelatkomplex **2C** sind sehr rasche Prozesse gemessen an der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Zeitskala. Auch zufällig gleiche Chemische Verschiebung von freiem und koordiniertem Phosphor ist nicht völlig auszuschließen. Die Signalverbreiterungen bei Raumtemperatur sind offenbar auf *intermolekulare* Austauschvorgänge wie die Äquilibrierung von **2** mit **1** und nicht-koordiniertem dppe zurückzuführen (Gl. 4).



Da die Kernresonanzspektren keine Entscheidung zwischen den Strukturalternativen **2A**–**C** zuließen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **2** durchge-

führt. Zur Vermessung kamen Kristalle, die sich in einem NMR-Rohr nach längerer Zeit aus Toluol/Benzol abgeschieden hatten. Unter diesen Bedingungen kristallisierte **2** mit  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Benzol.

### Kristallstruktur von **2**\*)

*Kristalldaten und Intensitätsmessung:* **2** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $A 2/a-C_{2h}^6$ , Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe  $C 2/c$ , Nr. 15, mit den Gitterkonstanten  $a = 3391.1$  (18) pm,  $b = 1183.2$  (7) pm,  $c = 1418.0$  (8) pm und  $\beta = 101.37$  (5)°. Die Elementarzelle enthält 8 Einheiten der Formel  $\text{GeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ . Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Diffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der  $\omega$ -Scan-Methode. Es wurden insgesamt 4087 Reflexe mit  $2\Theta \leq 45^\circ$  gemessen, von denen 3046 unabhängige Reflexe mit Intensitäten  $I \geq 2\sigma(I)$  ( $\sigma$  = Standardabweichung) für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur erfolgte die Umrechnung der Daten in relative Strukturamplituden  $|F|_0$ . Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der schlecht ausgebildeten Flächen des in einem Markröhrchen eingeschlossenen Kristalls nicht durchgeführt.

*Strukturbestimmung und Verfeinerung:* Die Phasenbestimmung für die Verbindung gelang mit Hilfe direkter Methoden, sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX 76<sup>(10)</sup> durchgeführt. Es konnten die Positionen des Germaniumatoms, der Phosphor-, Chlor- und einiger Kohlenstoffatome ermittelt werden. Aus weiteren Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, gekoppelt mit Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen, wurden die restlichen Atomlagen des Moleküls erhalten.

Der Gütefaktor lag in diesem Stadium bei  $R = 0.12$ , jedoch wurden noch hohe Restelektronendichten nahe dem Symmetriezentrum gefunden, die als drei Kohlenstoffatome eines Benzolmoleküls identifiziert werden konnten (die drei anderen C-Atome sind über das Inversionszentrum symmetrieäquivalent). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und die Atome mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor von  $U = 1112 \text{ pm}^2$  dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome (anisotrop, H-Atome festgehalten, Benzol-C-Atome isotrop) ergab einen endgültigen  $R$ -Wert von 0.068. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigt keine weiteren Anomalien.

*Beschreibung der Struktur:* Abb. 1 zeigt die Ansicht einer  $[\text{GeCl}_2(\text{dppe})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ -Einheit, die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. In Abb. 2 ist die Koordinationssphäre um das Germaniumatom vergrößert dargestellt. Tab. 2 enthält die Atomparameter, auch hier sind die Daten der Wasserstoffatome weggelassen. C11, C12, ... bezeichnen die Atome des Phenylrings 1 mit dem an Phosphor gebundenen Atom C10 (Abb. 1), C21, C22, ... bezeichnen die C-Atome des Phenylrings 2 mit dem Atom C20, usw. In Tab. 3 sind die  $U_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt, das  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Molekül wurde nur isotrop verfeinert. In den Tab. 4 und 5 sind wichtige Bindungslängen und Winkel zusammengestellt.

Die Koordination um das Germaniumatom ist idealisiert trigonal-pyramidal (Ge, P1, Cl1, Cl2). Sehr ähnliche Abstände und Winkel sind von Dichlorgermynkomplexen mit einzähnigen Liganden bekannt.

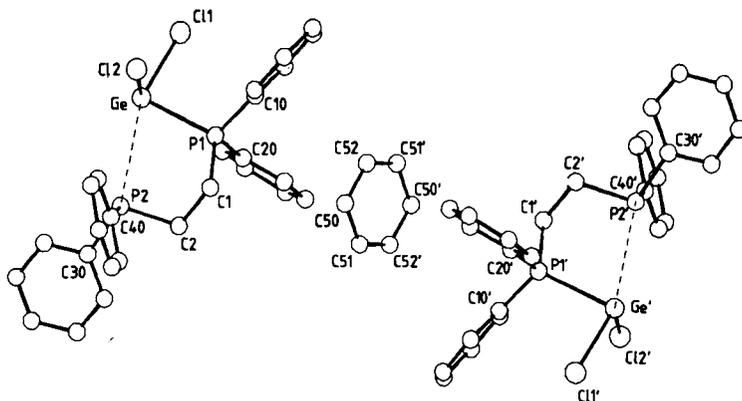
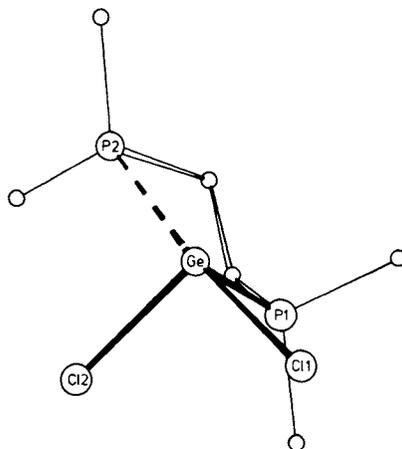
\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50015, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Ortsparameter der Atome im kristallisierten **2**. Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c
Ge	0.1424 (1)	0.7370 (1)	0.3906 (1)
P1	0.1003 (1)	0.7469 (2)	0.5177 (1)
P2	0.1710 (1)	0.9653 (2)	0.5254 (1)
C11	0.1053 (1)	0.5802 (2)	0.3245 (2)
C12	0.1894 (1)	0.6407 (2)	0.4918 (2)
C1	0.1198 (2)	0.8427 (6)	0.6165 (5)
C2	0.1262 (2)	0.9637 (6)	0.5806 (5)
C10	0.0934 (2)	0.6123 (6)	0.5721 (5)
C11	0.1213 (2)	0.5742 (7)	0.6522 (6)
C12	0.1170 (3)	0.4687 (8)	0.6904 (6)
C13	0.0862 (3)	0.3976 (7)	0.6487 (6)
C14	0.0587 (3)	0.4343 (7)	0.5701 (6)
C15	0.0622 (2)	0.5413 (6)	0.5319 (5)
C20	0.0503 (2)	0.8001 (6)	0.4669 (5)
C21	0.0224 (2)	0.8173 (7)	0.5239 (5)
C22	-0.0156 (3)	0.8595 (7)	0.4858 (6)
C23	-0.0259 (2)	0.8824 (7)	0.3893 (6)
C24	0.0017 (3)	0.8646 (7)	0.3326 (6)
C25	0.0402 (2)	0.8243 (7)	0.3693 (5)
C30	0.1724 (2)	0.1124 (6)	0.4838 (5)
C31	0.1958 (3)	0.1304 (7)	0.4155 (6)
C32	0.1996 (3)	0.2391 (9)	0.3800 (7)
C33	0.1796 (3)	0.3269 (8)	0.4119 (7)
C34	0.1560 (3)	0.3091 (8)	0.4781 (7)
C35	0.1524 (3)	0.2021 (7)	0.5155 (7)
C40	0.2114 (2)	0.9627 (6)	0.6345 (5)
C41	0.2133 (3)	1.0429 (6)	0.7072 (6)
C42	0.2441 (3)	1.0361 (8)	0.7874 (6)
C43	0.2714 (3)	0.9509 (8)	0.7958 (6)
C44	0.2700 (3)	0.8708 (7)	0.7255 (6)
C45	0.2394 (2)	0.8760 (6)	0.6431 (6)
C50	0.4538 (4)	0.7499 (12)	0.2009 (9)
C51	0.4844 (4)	0.8402 (12)	0.2125 (9)
C52	0.4777 (4)	0.6572 (12)	0.2467 (9)

Tab. 3.  $U_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome (mit Standardabweichungen) in **2** [ $\times 10^2 \text{ pm}^2$ ]

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge	6.28 (6)	7.24 (6)	4.72 (5)	1.48 (4)	1.26 (4)	0.61 (4)
P1	4.61 (11)	4.41 (11)	3.84 (10)	0.73 (9)	0.29 (8)	-0.34 (9)
P2	4.98 (11)	4.28 (11)	5.57 (12)	-0.37 (9)	0.80 (9)	-0.12 (9)
C11	7.78 (15)	8.57 (16)	5.61 (12)	-1.80 (12)	-0.65 (11)	0.35 (13)
C12	5.60 (13)	6.67 (14)	7.10 (14)	-0.06 (11)	-0.44 (10)	1.10 (10)
C1	5.72 (48)	5.21 (46)	4.36 (40)	0.04 (36)	0.38 (34)	-0.68 (38)
C2	5.06 (47)	4.40 (44)	6.42 (49)	0.18 (38)	0.65 (38)	-0.34 (36)
C10	4.95 (46)	4.26 (41)	4.45 (42)	0.61 (34)	1.32 (35)	0.45 (35)
C11	6.26 (54)	6.12 (51)	6.02 (51)	1.93 (42)	0.35 (42)	0.12 (42)
C12	8.09 (66)	7.63 (64)	7.21 (58)	3.57 (51)	0.92 (49)	0.06 (54)
C13	9.08 (68)	5.16 (50)	7.73 (63)	2.44 (47)	3.83 (54)	0.02 (49)
C14	6.56 (57)	5.52 (53)	8.01 (59)	-0.18 (46)	1.99 (47)	-1.00 (44)
C15	6.21 (52)	4.64 (47)	5.72 (48)	0.42 (39)	0.64 (39)	-0.68 (39)
C20	4.41 (43)	3.87 (39)	4.77 (41)	0.37 (33)	0.30 (34)	-0.37 (32)
C21	4.92 (51)	6.82 (53)	5.00 (45)	0.58 (40)	0.54 (39)	0.18 (40)
C22	6.25 (57)	8.54 (63)	6.40 (54)	1.07 (47)	1.72 (44)	1.26 (47)
C23	5.10 (51)	5.90 (50)	6.80 (55)	-0.34 (42)	-0.69 (42)	0.52 (40)
C24	7.44 (62)	7.50 (59)	4.99 (48)	0.53 (43)	-0.70 (45)	1.61 (48)
C25	7.25 (57)	8.26 (60)	4.38 (45)	0.66 (42)	0.75 (40)	2.23 (48)
C30	5.37 (49)	4.84 (45)	4.84 (43)	0.26 (36)	0.69 (37)	-0.32 (37)
C31	7.86 (62)	5.57 (53)	8.87 (64)	0.49 (47)	3.54 (52)	0.54 (45)
C32	11.50 (83)	7.75 (70)	9.76 (72)	1.80 (59)	5.07 (63)	-0.19 (62)
C33	10.27 (76)	5.96 (60)	8.98 (68)	1.17 (53)	1.72 (58)	-1.20 (56)
C34	12.24 (86)	5.15 (60)	9.77 (73)	-0.57 (53)	3.56 (65)	1.03 (55)
C35	9.38 (70)	5.33 (54)	9.08 (67)	0.09 (49)	3.62 (55)	0.43 (43)
C40	4.33 (45)	5.22 (46)	5.43 (44)	-0.17 (38)	0.21 (34)	-0.59 (37)
C41	6.71 (59)	7.34 (61)	7.88 (60)	-2.16 (50)	-0.04 (48)	-0.11 (48)
C42	6.49 (60)	9.43 (71)	7.17 (59)	-2.46 (53)	-0.16 (48)	0.08 (54)
C43	5.62 (56)	7.56 (60)	6.85 (57)	0.27 (49)	-0.52 (43)	-1.08 (48)
C44	6.05 (56)	6.14 (54)	7.85 (61)	0.78 (48)	0.39 (47)	-0.21 (43)
C45	5.53 (50)	4.89 (46)	6.35 (48)	-0.20 (38)	1.36 (39)	-0.39 (38)
C50	13.12 (43)					
C51	12.06 (40)					
C52	12.69 (43)					

Abb. 1. Ansicht einer  $[\text{GeCl}_2(\text{dppe})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ -Einheit von **2** ohne H-AtomeAbb. 2. Koordinationssphäre um das Germaniumatom in **2**

Der Winkel  $\text{Cl1} - \text{Ge} - \text{Cl2}$  beträgt  $96.5^\circ$  bei **2**,  $96.4^\circ$  in Benzothiazol-dichlorgermylen<sup>11)</sup>,  $97.7^\circ$  in Triphenylphosphan-dichlorgermylen<sup>12)</sup>, die Winkel  $\text{Cl1} - \text{Ge} - \text{P1}$  ( $89.3^\circ$ ) und  $\text{Cl2} - \text{Ge} - \text{P1}$  ( $89.8^\circ$ ) sind in **2** geringfügig kleiner als in den Komplexen mit einzähligen Liganden ( $91.6$  bis  $92.2^\circ$ <sup>11,12)</sup>). Auch der Abstand  $\text{Ge} - \text{Cl2}$  bei **2** unterscheidet sich nur wenig von den  $\text{Ge} - \text{Cl}$  Abständen der beiden vergleichbaren Komplexe (etwa  $225 \text{ pm}$ <sup>11,12)</sup>), der zweite  $\text{Ge} - \text{Cl}$ -Abstand ist bei **2** aber merklich aufgeweitet ( $233.2 \text{ pm}$ ). Diese Beobachtung wird verständlich, wenn man auch die zweite Diphenylphosphanfunktion (P2) des dppe-Liganden in die Koordinationssphäre um das Germaniumatom mit einbezieht: Cl1 besetzt dann eine der apikalen Positionen bei  $\Psi$ -trigonalbipyramidaler Koordination am  $\text{Ge}^{\text{II}}$ . Der relativ geringen Aufweitung von  $\text{Ge} - \text{Cl1}_{(\text{ap})}$  gegenüber  $\text{Ge} - \text{Cl2}_{(\text{eq})}$  um  $10 \text{ pm}$  entspricht eine extreme Aufweitung von  $\text{Ge} - \text{P2}_{(\text{ap})}$  ( $334 \text{ pm}$ ) gegenüber  $\text{Ge} - \text{P1}_{(\text{eq})}$  ( $251 \text{ pm}$ ) von über  $80 \text{ pm}$ . Die Distanz zwischen Germa-

Tab. 4. Bindungslängen (mit Standardabweichungen) in 2

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
Ge - P1	251.4 ( 2 )	C1o - C11	140.3 ( 10 )
Ge - P2	334.0 ( 2 )	C11 - C12	138.1 ( 12 )
Ge - C11	233.2 ( 2 )	C12 - C13	138.0 ( 12 )
Ge - C12	223.6 ( 2 )	C13 - C14	137.4 ( 12 )
		C14 - C15	139.1 ( 11 )
P1 - C1	182.2 ( 7 )	C1o - C15	138.3 ( 10 )
P1 - C1o	180.5 ( 7 )	C2o - C21	137.6 ( 11 )
P1 - C2o	181.8 ( 7 )	C21 - C22	138.6 ( 11 )
P2 - C2	184.0 ( 8 )	C22 - C23	137.1 ( 12 )
P2 - C3o	184.1 ( 8 )	C23 - C24	136.4 ( 13 )
P2 - C4o	185.4 ( 7 )	C24 - C25	138.9 ( 12 )
		C2o - C25	138.9 ( 10 )
Mittelwert	183.0 ( 8 )	C3o - C31	138.4 ( 13 )
		C31 - C32	139.7 ( 13 )
C1 - C2	154.9 ( 10 )	C32 - C33	136.6 ( 15 )
		C33 - C34	136.4 ( 16 )
C5o - C51	147.6 ( 20 )	C34 - C35	138.6 ( 13 )
C5o - C52	144.0 ( 19 )	C3o - C35	138.1 ( 12 )
C51 - C52'	130.2 ( 20 )	C4o - C41	139.3 ( 12 )
		C41 - C42	138.7 ( 11 )
Mittelwert	141.6 ( 20 )	C42 - C43	135.9 ( 13 )
		C43 - C44	137.0 ( 13 )
		C44 - C45	140.3 ( 10 )
		C4o - C45	138.6 ( 10 )
		Mittelwert	138.2 ( 14 )

Tab. 5. Wichtige Bindungswinkel (mit Standardabweichungen) in 2

Bindung	Winkel [Grad]	Bindung	Winkel [Grad]
P1 - Ge - P2	72.2 ( 1 )	C11 - C1o - C15	118.6 ( 7 )
P1 - Ge - C11	89.3 ( 1 )	C1o - C11 - C12	120.1 ( 7 )
P1 - Ge - C12	89.8 ( 1 )	C11 - C12 - C13	120.9 ( 8 )
P2 - Ge - C11	161.0 ( 1 )	C12 - C13 - C14	119.3 ( 8 )
P2 - Ge - C12	87.5 ( 1 )	C13 - C14 - C15	120.5 ( 8 )
C11 - Ge - C12	96.5 ( 1 )	C1o - C15 - C14	120.6 ( 7 )
		C21 - C2o - C25	119.4 ( 7 )
Ge - P1 - C1	114.1 ( 3 )	C2o - C21 - C22	121.2 ( 7 )
Ge - P1 - C1o	113.9 ( 3 )	C21 - C22 - C23	119.7 ( 8 )
Ge - P1 - C2o	110.4 ( 2 )	C22 - C23 - C24	119.2 ( 7 )
C1 - P1 - C1o	106.2 ( 3 )	C23 - C24 - C25	122.3 ( 7 )
C1 - P1 - C2o	105.0 ( 3 )	C2o - C25 - C24	118.3 ( 8 )
C1o - P1 - C2o	106.6 ( 3 )	C31 - C3o - C35	119.7 ( 8 )
		C3o - C31 - C32	120.0 ( 9 )
C2 - P2 - C3o	102.8 ( 3 )	C31 - C32 - C33	119.6 ( 10 )
C2 - P2 - C4o	100.4 ( 3 )	C32 - C33 - C34	120.4 ( 9 )
C3o - P2 - C4o	102.8 ( 3 )	C33 - C34 - C35	120.8 ( 10 )
		C3o - C35 - C34	119.5 ( 9 )
P1 - C1 - C2	112.1 ( 5 )	C41 - C4o - C45	120.6 ( 6 )
P2 - C2 - C1	109.3 ( 5 )	C4o - C41 - C42	118.9 ( 8 )
		C41 - C42 - C43	120.4 ( 9 )
		C42 - C43 - C44	121.6 ( 8 )
C51 - C5o - C52	100.4 ( 11 )	C43 - C44 - C45	119.3 ( 8 )
C5o - C51 - C52'	134.4 ( 11 )	C4o - C45 - C44	119.1 ( 7 )
C5o - C52 - C51'	128.7 ( 12 )		
Mittelwert	121.2 ( 12 )	Mittelwert	120.0 ( 10 )

nium und apikalem Phosphor kann nurmehr einer Teilbindung entsprechen, der gefundene Wert von 334 pm entspricht größenordnungsmäßig mehr dem van der Waals-Abstand für Ge - P (375 pm<sup>13</sup>) oder den *intermolekularen* Ge - Cl- oder Ge - S-Kontakten im Benzothiazol-dichlorgermylen-Komplex (Jutz<sup>11</sup>) als Ge - P-Einfachbindungslängen. Gleichwohl steht die Geometrie des Komplexes 2 durchaus im Einklang mit den Verzerrungen „klassischer“ Verbindungen mit  $\Psi$ -trigonal-bipyramidaler Koordination am Zentralatom (2: Winkel Cl<sub>(ap)</sub> - Ge - P<sub>(ap)</sub> 161°) entsprechend dem

VSEPR-Modell<sup>14)</sup>. Im polymeren  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan-Komplex werden beide apikalen Positionen durch Sauerstoffatome besetzt, die  $\text{Ge}-\text{O}$ -Abstände sind gegenüber Einfachbindungen aufgeweitet, aber fast äquidistant<sup>15)</sup>. Verzerrungen ähnlich wie bei **2** kennt man nur von (festem)  $\text{GeF}_2$ <sup>16)</sup>, mehr aber aus der Chemie des Zinn(II)<sup>17)</sup>: So treten im  $\text{SnCl}_4^{2-}$ -Anion des Komplexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{Cl})(\text{SnCl}_4)$ <sup>18)</sup> zwei kurze, ein längerer und ein stark aufgeweiteter  $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Kontakt auf, der Winkel zwischen Zinn und den beiden schwächer gebundenen Chloratomen beträgt  $165^\circ$ . Im Fall unseres Germylenkomplexes **2** mit dppe als Semi-Chelatliganden in kristallinem  $[\text{GeCl}_2(\text{dppe})] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$  erlauben die Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$ : unaufgelöstes  $(\text{AX}_n)_2$ -Multipllett,  $^{31}\text{P}$ : Singulett) keine Vorhersage der Aniso-Zweizähigkeit des Chelatliganden, zwischen rascher Übertragung der Ylidfunktion und Pseudorotation (Struktur **2A**, **2C**) kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht unterschieden werden. Die Mobilität des Chelatliganden in Lösung erlaubt immerhin den Schluß, daß die Energiedifferenzen zwischen den diskutierten Strukturalternativen sehr gering sind. Diese Befunde beweisen den bemerkenswert elektrophilen Charakter des formal negativ geladenen Germaniums in Yliden  $\text{R}_3\text{P}^+ - \bar{\text{GeCl}}_2$ . Allgemein bewirkt der elektrophile Charakter der (in Yliden formal anionischen) Heteroatome der 3. und 4. Achterperiode zu einem wesentlichen Teil die Reaktivitätsunterschiede zwischen Yliden mit  $\text{P}^+ - \bar{\text{Ge}}$ -,  $\text{P}^+ - \bar{\text{Sn}}$ -,  $\text{P}^+ - \bar{\text{P}}$ -,  $\text{P}^+ - \bar{\text{Se}}$ - und  $\text{P}^+ - \bar{\text{Te}}$ -Bindungen und den Wittig-Yliden  $\text{R}_3\text{P}^+ - \bar{\text{C}}\text{H}_2$  sowie ihren Nachbarn  $\text{R}_3\text{P}^+ - \bar{\text{N}}\text{H}$  und  $\text{R}_3\text{P}^+ - \bar{\text{O}}$ .

Wir danken Herrn *M. Dettlaff* für die Messung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung.

## Experimenteller Teil

Die Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. –  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$ -Werte gegen TMS bzw. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Spektrometer Varian EM 360 und Bruker WP 80. – IR: Nujolsuspension zwischen CsI-Platten, Perkin-Elmer 457, Bereich  $250 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

*1,2-Ethandiylobis(diphenylphosphan)-bis(dichlorgermylen)[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-bis(dichlorgermylen)]* (**1**): 3.06 g (13.2 mmol)  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}^9$  werden mit 2.63 g (6.6 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) in 50 ml Toluol einige h bei Raumtemp. gerührt. Abziehen von Dioxan und Toluol unter vermindertem Druck liefert praktisch quantitativ (etwa 4.5 g) **1** als farbloses Pulver vom Zers.-P.  $230^\circ\text{C}$ . – IR: 280 Sch, 295 st ( $\nu(\text{P}) - \text{GeCl}_2$ ), 305 Sch, 330 st ( $\nu(\text{P}) - \text{GeCl}_2$ ), 395 Sch, 455 s, 475 m, 508 st, 665 Sch, 690 sst, 705 s, 725 sst, 735 st, 745 st, 752 st, 772 s, 840 s, 920 ss, 932 ss, 970 ss, 995 m, 1025 s, 1065 s, 1095 s, 1105 Sch, 1120 ss, 1155 ss, 1175 m, 1186 ss. – Raman (Cary 82, Bereich  $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ): 60 (10), 88 (10), 109 (5), 155 (7), 180 (2), 215 (2), 260 (1), 295 (1) [ $\nu(\text{GeCl}_2)$ ], 325 (2) [ $\nu(\text{PGeCl}_2)$ ], 375 (1), 410 (1), 455 (1).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Ge}_2\text{P}_2$  (685.4) Ber. C 45.6 H 3.5

Gef. C 47.2 H 3.6 Molmasse (kryoskop. in Benzol) 680 ( $\pm 10\%$ )

*1,2-Ethandiylobis(diphenylphosphan)-dichlorgermylen [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-bis(dichlorgermylen)]* (**2**): Man versetzt 1.25 g (5.4 mmol)  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}^9$  in 30 ml Toluol mit 2.15 g (5.4 mmol) dppe. Nach 1 h werden Lösungsmittel und Dioxan abgezogen. Das bereits recht reine Rohprodukt (2.9 g, 100%) wird zur Züchtung von Kristallen aus Toluol oder Benzol/Toluol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp.  $250^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 250 (Sch), 255 (Sch), 270 st

(vPGeCl<sub>2</sub>), 290 Sch, 305 ss, 335 (vPGeCl<sub>2</sub>), 405 s, 420 s, 470 Sch, 475 st, 510 st, 520 st, 550 ss, 615 ss, 650 st, 670 m, 690 sst, 700 sst, 705 Sch, 715 m, 725 ss, 740 ss, 750 st, 830 m, 835 Sch, 860 m, 915 s, 970 s, 995 st, 1025 st, 1065 st, 1100 sst, 1120 Sch, 1135 ss, 1155 m, 1180 s.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>GeP<sub>2</sub> (541.9) Ber. C 57.6 H 4.5

Gef. C 58.0 H 4.8 Molmasse (kryoskop. in Benzol) 540 (± 10%)

- 1) W.-W. du Mont und G. Rudolph, Chem. Ber. **109**, 3419 (1976); W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph und H. Schumann, Angew. Chem. **88**, 303 (1976), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 308 (1976); O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und I. S. Rogozhin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. **1973**, 2824 [Chem. Abstr. **80**, 77719a (1974)].
- 2) W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. **113**, C35 (1976); D. H. Brown, R. J. Cross und D. Millington, ebenda **125**, 219 (1977); D. Keat und D. G. Thompson, ebenda **141**, C13 (1977); O. J. Scherer und G. Schnabl, Angew. Chem. **89**, 500 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 486 (1977).
- 3) D. H. Brown, R. J. Cross und R. Keat, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 871.
- 4) W.-W. du Mont, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 85 (1979).
- 5) A. H. Cowley und M. C. Cushner, Inorg. Chem. **19**, 515 (1980).
- 6) S. Pohl, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 610 (1978).
- 7) T. Austad, T. Rød, K. Ase, J. Songstad und A. H. Norbury, Acta Chem. Scand. **27**, 1938 (1973).
- 8) W.-W. du Mont, N. Bruncks und G. Rudolph, Angew. Chem. **93**, 472 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 475 (1981), im Druck.
- 9) S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev und O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. **1966**, 584 [Chem. Abstr. **65**, 6705d (1966)].
- 10) G. M. Sheldrick, SHELX Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge (England) 1976.
- 11) P. Jutzi, H. J. Hoffmann, D. J. Brauer und C. Krüger, Angew. Chem. **85**, 1116 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1002 (1973).
- 12) N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin und O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. **1975**, 812 [Chem. Abstr. **83**, 69491s (1975)].
- 13) N. W. Alcock, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15**, 1 (1972).
- 14) R. J. Gillespie, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
- 15) V. I. Kulishov, N. G. Bokii, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und B. M. Mutter, Zh. Strukt. Khim. **11**, 71 (1970).
- 16) J. Trotter, M. Akhtar und N. Bartlett, J. Chem. Soc. A **1966**, 30.
- 17) P. G. Harrison, Coord. Chem. Rev. **20**, 1 (1976).
- 18) H.-J. Haupt, F. Huber und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 97 (1976).

[89/81]