

GeH₃-Substituierte Carbonylmetallate von Cr, W, Mn und Co. Die Kristallstruktur von [PPh₄][Cr(CO)₅GeH₃]

Detlef Melzer und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 16. September 1983

Die Umsetzung von GeH₃K mit Cr(CO)₆ oder W(CO)₆ ergibt K[Cr(CO)₅GeH₃] (1) bzw. K[W(CO)₅GeH₃] (2), welche mit [PPh₄]Cl die Phosphoniumsalze 3 bzw. 4 liefern. Die Röntgenstruktur von [PPh₄][Cr(CO)₅GeH₃] (3) wurde bestimmt. Analog wurden die Verbindungen K[(η⁵-C₅H₅)-Mn(CO)₂GeH₃] (5), K[Co₂(CO)₇GeH₃] (7) und [PPh₄][Co₂(CO)₇GeH₃] (8) dargestellt und charakterisiert.

GeH₃-Substituted Carbonylmetallates of Cr, W, Mn and Co.

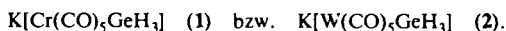
The Crystal Structure of [PPh₄][Cr(CO)₅GeH₃]

The reaction of GeH₃K with Cr(CO)₆ or W(CO)₆ gives K[Cr(CO)₅GeH₃] (1) and K[W(CO)₅GeH₃] (2), resp. Further reaction with [PPh₄]Cl yields the phosphonium salts 3 and 4. The X-ray structure of [PPh₄][Cr(CO)₅GeH₃] (3) has been determined. The compounds K[(η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₂GeH₃] (5), K[Co₂(CO)₇GeH₃] (7) and [PPh₄][Co₂(CO)₇GeH₃] (8) have been prepared and characterized analogously.

Vor kurzem fanden wir, daß die Umsetzung von Germylkalium mit der Mangan-carbonyl-Verbindung (η⁵-CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃ zum GeH₃-substituierten Metallat [K(η⁵-CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂GeH₃] führt¹⁾. Hieraus wurden neuartige Verbindungen, u. a. mit dem Mn≡Ge≡Mn-²⁾ und dem cyclischen Mn₄Hg₄-Gerüst³⁾ zugänglich. Weitere anionische Komplexe mit der GeH₃-Gruppe waren bisher unbekannt. Mit diesen sich durch die Manganverbindung eröffnenden Synthesemöglichkeiten erschien die Untersuchung weiterer Germylmetallate von Interesse. Wir berichten hier über diesbezügliche Arbeiten an Chrom-, Wolfram-, Mangan- und Cobaltcarbonylverbindungen.

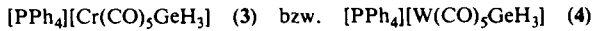
Präparative und röntgenographische Ergebnisse

Das aus GeH₄ und Kalium in Dimethoxyethan (DME) leicht darstellbare KGeH₃⁴⁾ wurde zunächst mit Hexacarbonylchrom und -wolfram umgesetzt. Dabei entstehen unter CO-Substitution blaßgelbe Lösungen der Verbindungen



Sie werden nach Abdunsten des Lösungsmittels als luftempfindliche, feinkristalline Salze erhalten. Für röntgenographische Untersuchungen sind sie ungeeignet. Daher

wurden sie aus ihren wäßrigen Lösungen mit Tetraphenylphosphoniumchlorid als schwerlösliche Verbindungen (**3**, **4**) gefällt:



Von **3** konnten aus einer CH₂Cl₂-Lösung Einkristalle erhalten werden. Deren röntgenographische Untersuchung ergab folgende Ergebnisse:

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **3**

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Cr – Ge	222.3(3)	C(1) – Cr – C(2)	91.6(4)
Cr – C(1)	182.6(11)	Ge – Cr – C(2)	90.6(3)
Cr – C(2)	189.7(9)	Ge – Cr – C(1)	87.5(4)
Cr – O(Ge)	312.1(25)		

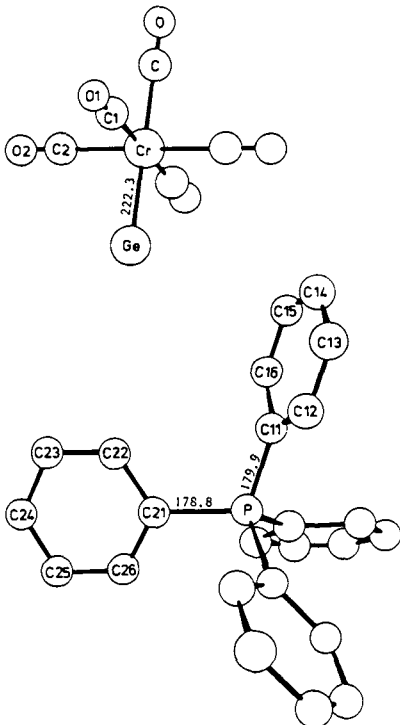


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeH}_3] \quad (\mathbf{3})$

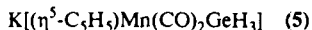
Tab. 2. Atomparameter mit Standardabweichungen und äquivalente isotrope Temperaturparameter von **3**. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) \times 10^3$ mit $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ge	0.2146(1)	0.0326(4)	0.0741(2)	106.0
Cr	0.2500	0.2500	0.0000	89.7
C1	0.2774(4)	0.3826(17)	0.0844(6)	93.7
O1	0.2956(3)	0.4606(13)	0.1383(5)	131.7
C2	0.3238(4)	0.1139(14)	0.0021(5)	71.7
O2	0.3652(3)	0.0456(11)	0.0047(3)	98.3
O	0.1969(8)	-0.0673(26)	0.0957(12)	403.7
P	0.0000	-0.1695(4)	0.2500	51.7
C11	-0.0080(4)	-0.0177(12)	0.1688(4)	53.3
C12	-0.0559(4)	-0.0280(15)	0.1153(5)	65.3
C13	-0.0606(5)	0.0934(17)	0.0552(6)	83.3
C14	-0.0168(6)	0.2251(17)	0.0467(7)	87.3
C15	0.0295(7)	0.2400(15)	0.0990(7)	86.0
C16	0.0366(4)	0.1216(14)	0.1618(6)	71.3
C21	0.0653(3)	-0.3179(11)	0.2500(4)	51.7
C22	0.1052(4)	-0.2971(14)	0.1965(6)	66.0
C23	0.1549(5)	-0.4115(19)	0.2002(8)	90.3
C24	0.1652(4)	-0.5513(16)	0.2538(7)	80.0
C25	0.1254(5)	-0.5718(15)	0.3051(7)	70.8
O26	0.0758(4)	-0.4568(13)	0.3026(5)	67.0
H12	-0.084(3)	-0.125(10)	0.114(4)	56(24)
H13	-0.098(4)	0.098(13)	0.016(5)	91(33)
H14	-0.021(4)	0.340(14)	0.000(5)	113(34)
H15	0.060(4)	0.300(14)	0.099(5)	63(37)
H16	0.067(2)	0.128(7)	0.202(3)	11(14)
H22	0.099(3)	-0.222(12)	0.157(4)	61(30)
H23	0.174(4)	-0.421(13)	0.169(5)	72(34)
H24	0.199(3)	-0.616(11)	0.251(4)	62(26)
H25	0.137(4)	-0.623(12)	0.341(4)	67(31)
H26	0.047(3)	-0.478(11)	0.336(4)	59(24)

Die monokline Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten entspr. der Abb. 1. Als getrennte Ionen liegen $[\text{PPh}_4]^+$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeH}_3]^-$ vor. H-Lagen konnten nicht direkt bestimmt werden. Außerdem ist das Anion fehlgeordnet, indem das Ge-Atom und die dazu *trans*-ständige CO-Gruppe statistisch mit gleicher Besetzung vorliegen. Dies äußert sich dadurch, daß in der gewählten Raumgruppe $C 2/c$ das Cr-Atom auf ein Symmetriezentrum zu liegen kommt. Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Winkel. Einzelheiten hierzu finden sich im Exp. Teil.

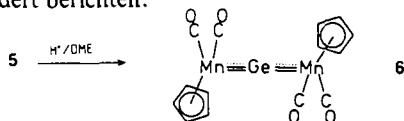
IR-Spektren. Die negative Ladung in den Verbindungen 1–4 bewirkt erwartungsgemäß eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden. Im gleichen Frequenzbereich liegen die $\nu(\text{GeH})$ -Banden und führen durch Überlagerung zu starken Bandenverbreiterungen. Daher ist eine Zuordnung im einzelnen nicht möglich. Zudem sind breite $\nu(\text{GeH})$ -Banden charakteristisch für anionische GeH_3 -Verbindungen⁵⁾.

Wie bereits erwähnt, reagiert KGeH_3 mit $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3)$ zu $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3)]$ ¹⁾. Analog wurde nun auch die methylfreie Verbindung

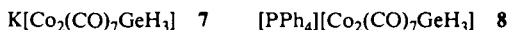


erhalten. Sie ist gleichfalls hellgelb, im festen Zustand pyrophor und hat ähnliche Lösungseigenschaften wie die Methylverbindung. Deren Kristallstruktur wurde von uns bereits früher beschrieben¹⁾.

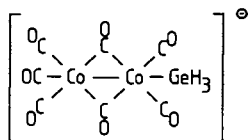
5 zeigt bei der Einwirkung von Essigsäure das bereits von der Methylverbindung beobachtete überraschende Reaktionsverhalten²⁾. Unter Gasentwicklung entsteht die rote Verbindung 6 mit einem linearen Mn-Ge-Mn-Mehrfachbindungs-System. Hierüber werden wir gesondert berichten.



Als Beispiel einer Cobaltverbindung wurde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit KGeH_3 in DME umgesetzt. Unter CO-Entwicklung entsteht der zweikernige Komplex 7.



Das in DME und Wasser lösliche Salz kann gleichfalls in die schwerlösliche Tetraphenylphosphonium-Verbindung 8 übergeführt werden. Auch in 7 und 8 sind die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{GeH})$ -Absorptionsbanden im Bereich von 2000 bis 1800 cm^{-1} wenig strukturiert. Daher lassen sich hieraus keine sicheren Strukturinformationen entnehmen. Vermutlich liegen – übereinstimmend mit der Festkörperstruktur von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – zwei CO-Brücken vor. Auch in der Neutralverbindung $\text{Ge}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$ ⁶⁾ enthält jedes der beiden an das zentrale Ge-Atom gebundenen $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Fragmente gleichfalls noch eine CO-Brücke. Wir nehmen daher für das Anion in 7 und 8 folgende Struktur an:

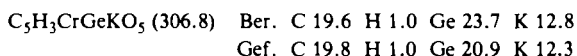


Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

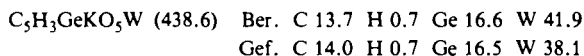
Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter N₂-Schutz und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – Germylkalium wurde aus GeH₄ (Firma Matheson Gas Products) und Kalium in 1,2-Dimethoxyethan dargestellt⁴⁾.

Kalium-pentacarbonylgermylchromat, K[Cr(CO)₅GeH₃] (1): Die Lösung von 2.3 g (20 mmol) GeH₃K in 100 ml DME tropft man unter Rühren und Eiskühlung zur Lösung von 5.0 g (23 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml DME. Unter Gasentwicklung färbt sich der Ansatz rotbraun. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. filtriert man von wenig Rückstand ab und engt bei verm. Druck zur Trockene ein. Aus dem Rückstand entfernt man verbliebenes Cr(CO)₆ durch Vakuumsublimation unter schwachem Erwärmen. Der Rückstand wird mit Ether gewaschen und in DME gelöst. Bei Zugabe von Hexan fällt das Produkt als gelbes pyrophores Kristallpulver aus. Ausb. 3.9 g (67%), löslich in Dichlormethan, DME und Wasser (Zersetzung), unlöslich in Ether, Hexan und Toluol. Schmp. 170°C (Zers.). – IR (KBr): ν_{GeH/CO} 2008 m, ca. 1870 cm⁻¹ s, sehr breit.



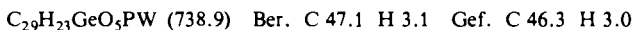
Kalium-pentacarbonylgermylwolframat, K[W(CO)₅GeH₃] (2): Analog werden 1.2 g (10 mmol) GeH₃K in 50 ml DME mit 3.4 g (10 mmol) W(CO)₆ in 100 ml DME zur Reaktion gebracht. Dabei färbt sich der Ansatz intensiv gelb und wird trübe, zugleich geht restliches W(CO)₆ in Lösung; die Gasentwicklung setzt verzögert ein und ist nach 2 h beendet. Die Aufarbeitung wie oben liefert 2.4 g (45%) hellgelbes Kristallpulver. Lösungseigenschaften wie 1. – IR (KBr): ν_{GeH/CO} 2031 m, 1980 s, sh, ca. 1900 s, sh, ca. 1890 cm⁻¹ s, sehr breit.



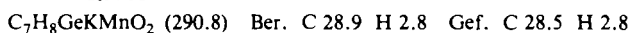
Tetraphenylphosphonium-pentacarbonylgermylchromat, [PPh₄][Cr(CO)₅GeH₃] (3): Aus der wäßrigen Lösung von 1 fällt 3 mit einer äquimolaren Menge Tetraphenylphosphoniumchlorid praktisch quantitativ aus. Wegen der Zersetzlichkeit von 1 in wäßriger Lösung ist zügig zu arbeiten. Blaugelbes Kristallpulver, löslich in Dichlormethan und DME. – IR (KBr): ν_{GeH/CO} 2025 m, ca. 1900 cm⁻¹ s, sehr breit.



Tetraphenylphosphonium-pentacarbonylgermylwolframat, [PPh₄][W(CO)₅GeH₃] (4): Darstellung und Eigenschaften analog 3.



Kalium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)germylmanganat, K[(η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₂GeH₃] (5): Eine Lösung von 1.2 g (10 mmol) GeH₃K in 50 ml DME tropft man unter Rühren bei 0°C zur Lösung von 2 g (10 mmol) (η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₃ in 100 ml DME. Es erfolgt Gasentwicklung; nach 3 h wird filtriert und das Filtrat bei verm. Druck zur Trockene eingengt. Überschüssiges (η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₃ entfernt man durch zweimaliges Waschen mit 150 ml Hexan. Den Rückstand löst man in DME und fällt 5 durch Zugabe von Hexan als hellgelbes, pyrophores Pulver aus. Ausb. 1.75 g (60%), löslich in Dichlormethan, DME und Wasser, wenig in Ether, kaum in Hexan und Toluol. Zers. ab ca. 230°C. – IR (KBr): ν_{GeH/CO}: 2009 s, 1934 s, 1911 cm⁻¹ s.



Kalium-heptacarbonylgermyldicobaltat, K[Co₂(CO)₇GeH₃] (7): Zu 3.4 g (10 mmol) Co₂(CO)₈, gelöst in 100 ml DME, tropft man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 1.2 g (10 mmol) GeH₃K in 50 ml DME. Nach anfänglicher Gasentwicklung und Erwärmen auf 20°C ist die Reaktion nach 3 h beendet. Die filtrierte Lösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand mit Wasser auf-

genommen und von wenig unumgesetztem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ abfiltriert. Das Filtrat ergibt beim Einengen graues **7**. Ausb. 2.2 g (52%), löslich in DME und Wasser, kaum in Methylenchlorid, Chloroform, Diethylether und Hexan. Zers. ca. 200°C. – IR (KBr): $\nu_{\text{GeH/CO}}$ 2011 m, breite intens. Bande mit Maxima bei 1955, 1948, 1902, 1847, 1821 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_3\text{Co}_2\text{GeKO}_7$ (428.7) Ber. C 19.6 H 0.7 Co 27.5 Gef. C 19.2 H 0.6 Co 27.1

Tetraphenylphosphonium-heptacarbonylgermyldicobaltat, $[\text{PPh}_4][\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{GeH}_3]$ (**8**): Aus der wäßrigen Lösung von **7** erhält man mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in quantitativer Ausbeute **8**. Löslich in Dichlormethan und DME. – IR (KBr): $\nu_{\text{GeH/CO}}$ 2000 m, ca. 1870 cm^{-1} s, sehr breit.

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{GeO}_7\text{P}$ (729.0) Ber. C 51.1 H 3.2 Gef. C 51.1 H 3.3

Röntgenstrukturanalyse von **3***

Ein Kristall ($0.1 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$) wurde mit einem automatisierten Diffraktometer vermessen.

Kristalldaten: $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{CrGeO}_5\text{P}$, monokline Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 2230.1(9)$, $b = 698.9(4)$, $c = 1800.2(2)$ pm, $V = 2.7885 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_c = 1.45 \text{ gcm}^{-3}$.

Die Vermessung ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung) bis zu einem Beugungswinkel von $\Theta = 23^\circ$ ergab 2549 Reflexe, von denen 1974 symmetrieunabhängig und signifikant ($|F| > 3\sigma(|F|)$) waren. Die Struktur wurde mit Direktmethoden (Programm MULTAN 80⁷⁾) und durch dreidimensionale Fouriersynthesen (Programm SHEL X⁸⁾) gelöst. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome mit berechneten Lagen isotrop verfeinert bis $R = 0.064$ (ungew.).

*¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50570, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ *W. Gäde* und *E. Weiss*, Chem. Ber. **114**, 2399 (1981).

²⁾ *W. Gäde* und *E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **213**, 451 (1981).

³⁾ *W. Gäde* und *E. Weiss*, Angew. Chem. **93**, 796 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 803 (1981).

⁴⁾ *G. Thirase*, *E. Weiss*, *H. J. Hennig* und *H. Lechert*, Z. Anorg. Allg. Chem. **417**, 221 (1975).

⁵⁾ *T. Birchall* und *J. Drummond*, J. Chem. Soc. A **1971**, 3162; *G. Thirase*, Dissertation, Univ. Hamburg 1974.

⁶⁾ *R. F. Gerlach*, *K. M. Mackay*, *B. K. Nicholason* und *W. T. Robinson*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 80.

⁷⁾ *P. Main*, Programm MULTAN 80, Univ. of York, York, U.K.

⁸⁾ *G. Sheldrick*, Programm SHEL X 76, Cambridge 1975.

[315/83]