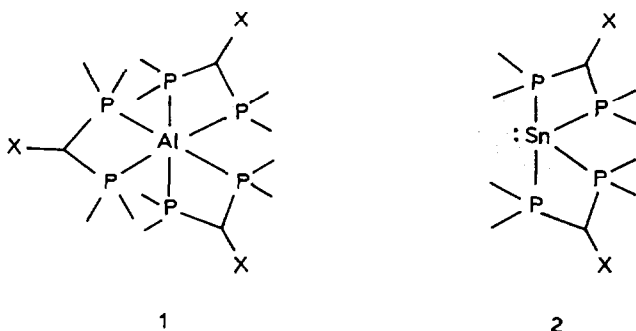
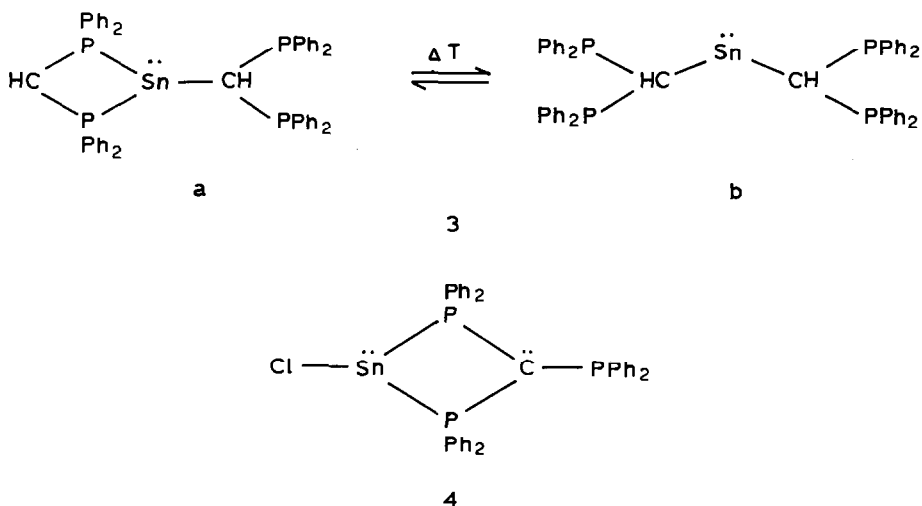


penelementen ist so z.B. erstmals die Darstellung neutraler, homoleptischer Phosphankomplexe wie z.B. **1** [4] und **2** [5] gelungen:



Den tetrakoordinierten Zinn(II)-verbindungen **2** konnten dabei auch trikoordinierte Verbindungen **3** und **4** an die Seite gestellt werden [5a,b].



Dabei ist vor allem das fluktuierende Verhalten von **3** in Lösung bemerkenswert, das sich am besten im ^{31}P -Spektrum zu erkennen gibt: Während bei sehr tiefer Temperatur (-90°C) ein Einfrieren der Rotation um die P-C Einfachbindung zu unterschiedlich orientierten PR_2 -Gruppen und damit unterschiedlichen ^{31}P -Signalen im C-gebundenen Liganden führt ($\Delta G_{-70^\circ\text{C}}^\ddagger$ 9.2 kcal/mol), wird bei hoher Temperatur ($+70^\circ\text{C}$) eine Äquilibrierung aller 4 P-Atome gefunden ($\Delta G_{50^\circ\text{C}}^\ddagger$ 15.0 kcal/mol), so dass eine zweifach koordinierte Zinnverbindung (**3b**) als Zwischenstufe anzunehmen ist.

Es wurde gezeigt, dass die Koordinationszahl weitgehend von sterischen Einflüssen (Inter-/Intra-Ligandabstossung) kontrolliert wird. Durch Einbeziehung des grösseren Zentralmetalls Blei und des kleineren Zentralmetalls Germanium können nun diese Gegebenheiten weiter verdeutlicht werden. Dies ist auch vor allem deshalb wünschenswert, weil Monoorgano-germanium(II)- und -blei(II)-verbindungen u.W. bisher ebensowenig bekannt waren wie Chelatphosphankomplexe dieser Elemente (Form **a**), d.h. es sind so erstmals intern phosphan-stabilisierte Organo-

TABELLE 1

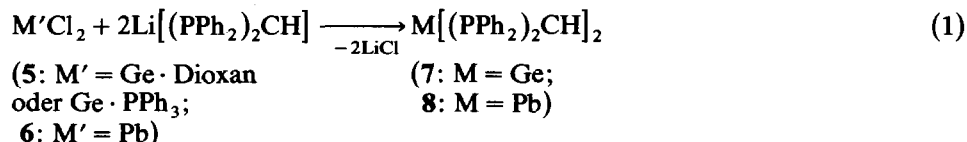
(¹H)-³¹P-NMR-DATEN, TOLUOL-*d*₈, (δ, ppm) DER KOMPLEXE M[(Ph₂P)₂CH]₂ (7: M = Ge; 3: M = Sn; 8: M = Pb) BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN ^a

	M = Ge (7)		M = Sn (3)			M = Pb (8)		
Temp. (°C)	-70	+50	90	-15	+70	-60	-20	+25
δ(P _A)	-9.1m,br	-9.7 ^b	-9.5t,br ^c	-12.5 ^b	-14.5s,br	-5.1m,br	12.6 ^b	-7.5s,br
δ(P _{A'})	-13.7br		-16.1br			-16.0br		
δ(P _B)	-8.8m,br ^d		-11.1 ^b			-15.7m,br ^e		

^a Alle Signale unterliegen einer Temperaturverschiebung und sind deshalb auf Ph₂PCH₂PPh₂ (δ(P) -22.4 ppm) als int. Standard bezogen; 7: 109.4 MHz; 3, 8: 36.4 MHz. ^b A₂B₂-Spinsystem; J(P_AP_B): 7: 36 Hz; 3: 24 Hz; 8: 26 Hz. ^c J(PP) 33 Hz. ^d Teilweise Signalüberlagerung mit P_A. ^e Teilweise Überlagerung mit P_{A'}.

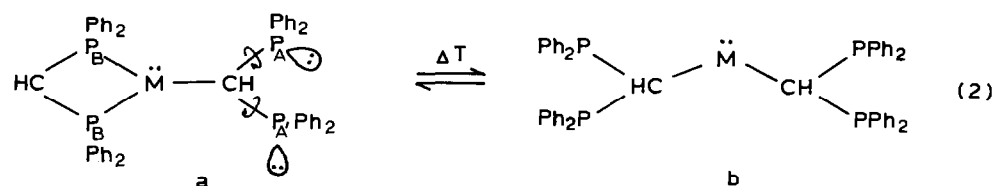
germylen- und -plumbylenverbindungen zugänglich. Auch für mononucleare Diorgano-germylene und -plumbylene (Form **b**) gibt es bisher kaum Beispiele [6].

Die Element(II)halogenide **5** und **6** reagieren mit Li[(PPh₂)₂CH] [7] glatt zu den zu **3** analogen Komplexen **7** und **8**. Sie werden wie **3** als gelbe Feststoffe isoliert (Gl. 1).



Entscheidend für die Strukturzuordnung ist bei **7** und **8** wieder jeweils das ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 1).

Für beide Verbindungen wird dabei ein zu **3** weitgehend analoges Lösungsverhalten gefunden: in allen Fällen liegen bei tiefer Temperatur dreifach koordinierte Metallzentren vor, wobei der Rotation um die P_{A/A'}-C-Bindung in allen Fällen eine sehr ähnliche Aktivierungsbarriere zukommt (Tab. 2).



3 : M = Sn

8 : M = Pb

Der beim Erwärmen der Lösungen beobachteten Äquilibrierung von P_A und P_{A'}, schliesst sich bei weiteren Erwärmen eine Äquilibrierung aller Phosphorkerne im Falle von **3** und **8** an, die wir auf das Wirksamwerden des Gleichgewichts (2) zurückführen. Die zweifachkoordinierte Form **b** ist dabei den Disilylmethylverbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis [6] an die Seite zu stellen. Für **7** (M = Ge)

TABELLE 2

AKTIVIERUNGSENERGIEN ΔG^* (kcal/mol) FÜR DIE ROTATION UM DIE $P_{A/A'}$ -C-BINDUNG (ΔG_{Rot}^*) UND DAS LÖSUNGSGLEICHGEWICHT ZWISCHEN ZWEI- UND DREIFACHKOORDINIERTEN METALLZENTREN IN **7**, **3** UND **8** ($\Delta G_{3 \rightarrow 2}^*$) GEMÄSS GL. 2 IN TOLUOL- d_8

	7 (M = Ge)	3 (M = Sn)	8 (M = Pb)
ΔG_{Rot}^*	10.3	9.2	9.8
$\Delta G_{3 \rightarrow 2}^*$	> 16.7 ^a	15.0	13.2

^a Bis +80°C keine Äquilibrierung von P_A/P_B festzustellen.

lässt sich dagegen ein zu Gl. 2 analoges Gleichgewicht nicht feststellen: selbst beim Erwärmen auf +80°C findet sich kein Anzeichen für eine entsprechende Äquilibrierung. Der dabei offensichtliche Trend für die Tendenz zur Ausbildung der Koordinationszahl zwei (Pb > Sn > Ge) entspricht dabei den Erwartungen und lässt sich zwanglos mit dem in der gleichen Reihenfolge abnehmenden Kovalenzradius und damit der zunehmenden M-P-Bindungsstärke erklären. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte sind nur bei der Bleiverbindung **8** "normal" in dem Sinne, dass die koordinierten Phosphoratome P_B bei tieferem Feld erscheinen als die "freien" P_A -Phosphorkerne. Die Umkehrung dieser Verschiebungssequenz bei der Zinnverbindung **3** haben wir auf das Wirksamwerden des einsamen Elektronenpaares im dreifachkoordinierten Komplex zurückgeführt. Dabei lassen sich die Signale für $P_{A/A'}$ und P_B in **3** und **8** problemlos zuordnen. Im Falle der Germaniumverbindung **7** ist eine solche Zuordnung nicht so leicht möglich: die Verschiebungsdifferenz von $\delta(P_{A/A'})$ und $\delta(P_B)$ ist sehr klein und ausserdem beträchtlich temperaturabhängig. So wird bei +30°C und 36.4 MHz nur ein (leicht verbreitertes) Singulett für alle Phosphorkerne gefunden. Erhöhte Auflösung lässt jedoch zusätzliche "Satelliten" erkennen. Die Annahme, dass es sich um eine besondere Erscheinungsform eines (mangelhaft aufgelösten) A_2B_2 -Spektrums handelt, wird durch das Spektrum bei 109.4 MHz bestätigt, das sich bei +30°C problemlos in diesem Sinne zu erkennen gibt.

Diese geringe Verschiebungsdifferenz $\Delta(\delta(P_{A/A'}) - \delta(P_B))$ und deren Temperaturabhängigkeit sorgen dabei dafür, dass das Erscheinungsbild des Spektrums (abhängig von $J_{AB}/(\nu_A - \nu_B)$ [8]) sehr stark mit der Temperatur variiert: im Bereich von -10 bis +60°C variiert $J_{AB}/(\nu_A - \nu_B)$ von 0.6 bis 0.2. Eine Signalzuordnung lässt sich aber auch für **7** treffen: das Tieffeld-Teilspektrum des A_2B_2 -Spinsystems verbreitert sich beim Übergang zu tieferen Temperaturen deutlich rascher als das Hochfeldsignal. Wir werten dies als Hinweis auf das beginnende "Einfrieren" der $P_{A/A'}$ -C-Rotation, das sich beim $P_{A/A'}$ -Signal rascher bemerkbar machen sollte als beim P_B -Signal. Damit ist auch bei der Germaniumverbindung **7** das Tieffeldsignal wie bei **3** dem "freien" Phosphor $P_{A/A'}$ zugeordnet. Die nicht gleichförmige Abstufung aller Verschiebungswerte in der Reihe **7/3/8** macht im übrigen deutlich, dass mehrere, und vermutlich zum Teil gegenläufige, Effekte zu berücksichtigen sind.

Präparative Vorschrift

Präparative Arbeitstechnik und Geräte sind in Ref. [9] näher beschrieben.

Bis-[bis-(diphenylphosphino)methanido]blei(II) und -germanium(II). Eine Lösung von 1 g $\text{Li}[(\text{PPh}_2)_2\text{CH}]$ (2.56 mmol) und 357 mg PbCl_2 (1.28 mmol) bzw. 397 mg

$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ [10] (1.28 mmol) oder 520 mg $\text{GeCl}_2 \cdot \text{PPh}_3$ [11] (1.28 mmol) wird bei -40°C 1 h gerührt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird bei $60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr von geringen Spuren PPh_3 bzw. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ befreit. **7**: Ausbeute: 1000 mg (93%) Zers. $90^\circ\text{C}/\text{Gef.}$: C, 72.00; H, 4.88. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{GeP}_4$ ber.: C, 71.61; H, 5.05%. **8**: Ausbeute: 1060 mg (85%) Zers. $85^\circ\text{C}/\text{Gef.}$: C, 60.91; H, 3.98. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{P}_4\text{Pb}$ ber.: C, 61.70; H, 4.35%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. W.-W. DuMont (Oldenburg) danken wir für die freundliche Überlassung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und $\text{GeCl}_2 \cdot \text{PPh}_3$.

Literatur

- 1 Beispiele hierzu in der *s/p*-Elementreihe: (a) H.H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese und G. Müller, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1518 und dort zit. Literatur; (b) H.H. Karsch, A. Appelt, F.H. Köhler und G. Müller, Organometallics, 4 (1985) 231; (c) siehe Ref. 4 und 5
- 2 Beispiele hierzu in der *d*-Elementreihe: (a) H.H. Karsch, Chem. Ber., 117 (1984) 783; (b) H.H. Karsch, G. Müller und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 273 (1984) 195 und jeweils zitierte Literatur
- 3 Beispiele hierzu in der *f*-Elementreihe: H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Angew. Chem., im Druck.
- 4 (a) H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede und G. Müller, Organometallics, im Druck; (b) H.H. Karsch und A. Appelt, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1083.
- 5 (a) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Organometallics, im Druck; (b) H.H. Karsch, XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna 1985, Abstr. p. 542; (c) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Angew. Chem., 97 (1985) 404; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 402.
- 6 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 2268; (b) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Miles und A.J. Thorne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 480.
- 7 K. Issleib und H.P. Abicht, J. Prakt. Chem., 312 (1974) 456.
- 8 siehe z.B.: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 5, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1971, p. 106f.
- 9 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Organometallics, 4 (1985) 1624.
- 10 S.P. Kolesnikov, V.I. Shiryayev und O.M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 3 (1966) 584 (Bull. Acad. Sci. USSR, 3 (1966) 562)
- 11 W.-W. duMont und G. Rudolph, Chem. Ber., 109 (1976) 3419.