

## Spirocyclische, $\psi$ -tbp-konfigurierte Phosphan-Germolenkomplexe $[\text{XC}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}$ ( $\text{X} = \text{PMe}_2, \text{SiMe}_3$ ): Darstellung, Struktur und Moleküldynamik

Hans H. Karsch<sup>\*</sup>, Brigitte Deubelly, Gerhard Hanika, Jürgen Riede und Gerhard Müller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. September 1987)

### Abstract

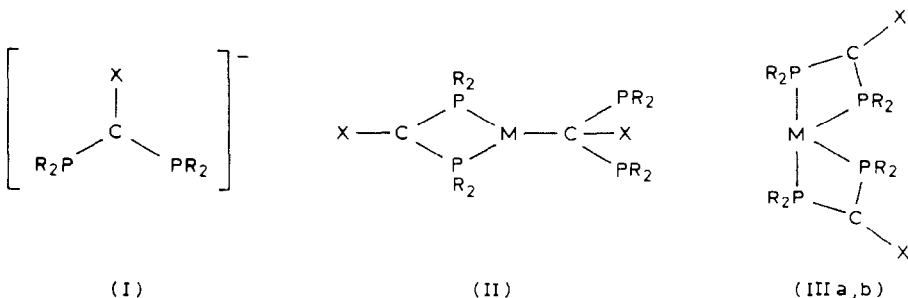
The preparation and spectroscopic properties of the compounds  $[\text{XC}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}$  ( $\text{X} = \text{PMe}_2, \text{SiMe}_3$ ) are reported and compared with those of the tin homologues. The dynamic behavior of the germanium compounds in solution is completely different from that of the tin complexes. An X-ray structure determination of  $[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2\text{Ge}$  (**1a**) reveals that it has an overall molecular structure which is very similar to that of the tin complex. The central atom is four-coordinated by P atoms in a distorted  $\psi$ -tbp configuration with the presumed lone pair in the third equatorial position. One drastically elongated axial Ge–P “bond” (2.926(2) Å) results from the reluctance of  $\text{Ge}^{\text{II}}$  to accommodate more than four electron pairs as compared to the tin complex. The structural differences also may account for the observed differences in dynamic behavior in solution.

### Zusammenfassung

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen  $[\text{XC}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}$  ( $\text{X} = \text{PMe}_2, \text{SiMe}_3$ ) werden mitgeteilt und mit denen der entsprechenden Zinn(II)-Komplexe verglichen. Das dynamische Verhalten der Germanium- und Zinnverbindungen in Lösung ist völlig verschieden. Gemäss einer Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2\text{Ge}$  (**1a**) ist die Molekülstruktur im festen Zustand derjenigen der Zinn-Verbindung sehr ähnlich. Das Zentralmetall ist von vier P-Atomen in einer verzerrten  $\psi$ -tbp-Konfiguration umgeben, wobei das freie Elektronenpaar in der dritten äquatorialen Position anzunehmen ist. Eine im Vergleich zum Sn-Komplex drastisch verlängerte axiale Ge–P-“Bindung” (2.926(2) Å) spiegelt die Schwierigkeiten von  $\text{Ge}^{\text{II}}$  wieder, von mehr als vier Elektronen-Paaren koordiniert zu sein. Die Strukturunterschiede können auch zur Erklärung des unterschiedlichen dynamischen Verhaltens in Lösung herangezogen werden.

## Einleitung

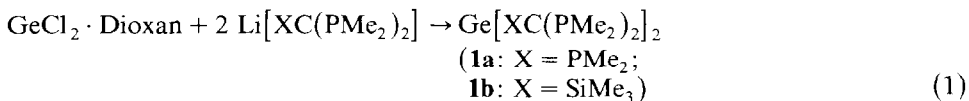
Als weiche, ambidente, anionische Ligandsysteme eignen sich Diphosphinmethanide I u.a. auch zur Stabilisierung monomerer Germylen-, Stannylene-, und Plumbilen-Phosphankomplexe, z.B. II (M = Ge, Sn, Pb; R = Ph; X = H) [1] und III (M = Sn; R = Me; X = PMe<sub>2</sub> (a); X = SiMe<sub>3</sub> (b)) [2].



Sie vermögen dabei als ein-, zwei- oder auch potentiell dreizählige, chelatisierende oder verbrückende Liganden auftreten. Diese neuartigen Komplexe zeichnen sich durch dynamisches Verhalten in Lösung aus. Bei den dreifach koordinierten Komplexen II kommt es dabei zur Äquilibrierung der Phosphoratome, und zwar umso leichter, je grösser die Radien der Koordinationszentren sind, d.h. Ge < Sn < Pb. Auch bei den tetrakoordinierten Zinn-Verbindungen III, die im Festzustand  $\psi$ -tbp-konfiguriert sind, tauschen die axialen und äquatorialen P-Donoratome aus; ihre NMR-spektroskopische Unterscheidung bei tiefer Temperatur ist nicht möglich. Bei IIIa nehmen bei höherer Temperatur auch die exocyclischen P-Atome am Austausch teil (Fig. 3a) [2]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auch bei den Verbindungen III mit die Achterschale überschreitender Elektronenzahl Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede von analogen Stannylene- und Germylenverbindungen zu untersuchen und tiefere Einblicke in die Moleküldynamik von  $\psi$ -tbp-konfigurierten Hauptgruppenelementverbindungen zu gewinnen. Da tetrakoordinierte Germylenkomplexe mit Ge-P-Bindungen u.W. bisher nicht bekannt sind, sollte insbesondere auch geprüft werden, wie sich die geringere Neigung des Germaniums zur Überschreitung der Achterschale auf die Struktur und Moleküldynamik auswirkt.

## Darstellung

Die zu den Stannylenekomplexen IIIa,b analogen Germylenkomplexe **1a,b** sind gem. Gl. 1 in guten Ausbeuten darstellbar und erweisen sich als erstaunlich stabil: Während IIIa,b sich in Lösung langsam unter Zinnabscheidung zersetzen [3], sind Lösungen von **1a,b** wochenlang haltbar.



Beide lösen sich sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln. **1a** lässt sich aus Pentan in Form farbloser Kristalle erhalten, während wir **1b** nur als gelbes Öl erhielten.

## Struktur von 1a im Kristall

Die Ge- und Sn-Komplexe **1a** und IIIa [2] kristallisieren nicht isomorph, zeigen aber grosse strukturelle Ähnlichkeiten in ihren Molekülgeometrien (Fig. 1,2). Beide Verbindungen kristallisieren jedoch in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen als Inversionszwillinge, wobei für **1a** das Enantiomeren-Verhältnis nicht 50/50 sondern 65/35 beträgt. Einzelheiten finden sich in einer eigenen Arbeit [4]. Für die Strukturdiskussion ist die Verzwilligung ohne Bedeutung, es soll lediglich festgehalten werden, dass im Kristall nicht nur die in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Strukturen, sondern auch die jeweils dazu inversionssymmetrischen vorliegen.

Das Ge-Atom ist annähernd pseudo-trigonal-bipyramidal ( $\psi$ -tbp) von vier Phosphoratomen umgeben. Axiale P(2)/P(5) und äquatoriale P-Atome P(1)/P(4) weisen deutlich unterschiedliche Ge-P Abstände auf (Tab. 1,2). Die Ge-P-Bindungen sind dabei "im Schnitt" deutlich kürzer als beim Sn-Analogon (vergl. Tab. 2). Es fällt jedoch sofort auf, dass die bereits bei der Sn-Verbindung beobachteten Unterschiede bei den axialen Bindungen beim Ge-Komplex besonders stark ausgeprägt sind (Ge-P(2)/P(5) 2.546(2)/2.926(2) Å, vergl. Tab. 2). Gerade bei letzterem Wert kann daher nur noch mit Vorbehalt von einer "Bindung" gesprochen werden. Vielmehr entspricht die gefundene Anordnung eher dem Bild eines "eingefrorenen" Übergangszustands bei der nukleophilen Substitution am Germaniumatom, ähnlich wie es im allg. bei  $S_N$ -Reaktionen am Siliciumatom postuliert wird [5]. Strukturelle Hinweise in dieser Richtung gibt es u.W. bisher beim Germanium nicht. Diese Situation lässt erwarten, dass auch **1a** ein ausgeprägtes fluktuierendes Verhalten in Lösung zeigt, was auch tatsächlich gefunden wird (s.u.).

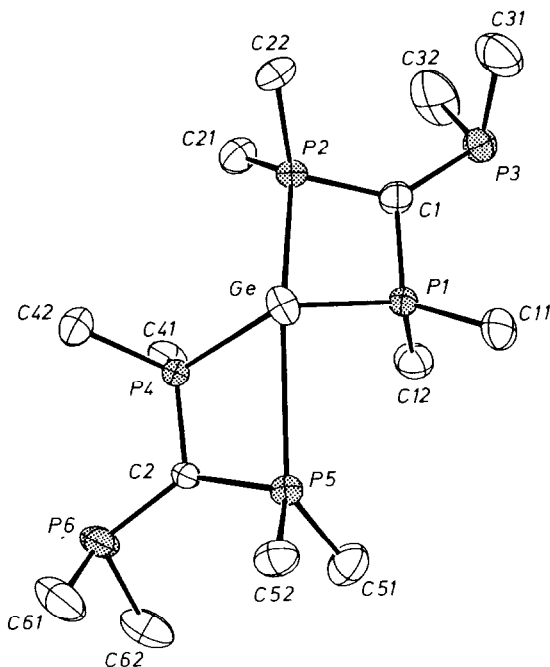


Fig. 1. Struktur von **1a** im Kristall. (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome).

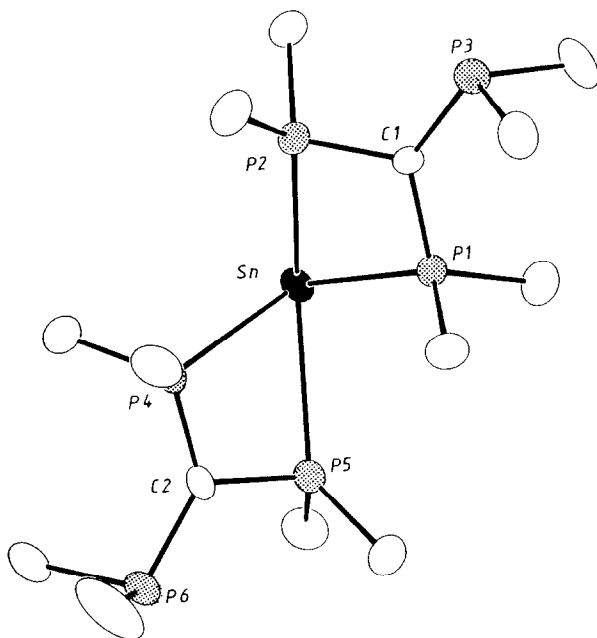


Fig. 2. Struktur von IIIa im Kristall [2].

Tabelle 1

Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren für **1a** ( $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ge	0.8602(1)	0.8132(1)	1.0000	0.032
P(1)	0.8367(1)	0.5896(2)	0.8780(1)	0.027
P(2)	0.7809(1)	0.5929(2)	1.0386(1)	0.028
P(3)	0.7261(1)	0.4274(2)	0.8491(1)	0.037
P(4)	0.9216(1)	0.6351(2)	1.0923(1)	0.025
P(5)	0.9675(1)	0.8198(2)	0.9349(1)	0.028
P(6)	1.0362(1)	0.6668(3)	1.1138(1)	0.039
C(1)	0.7752(2)	0.5371(9)	0.9211(4)	0.030
C(2)	0.9800(2)	0.711(1)	1.0445(4)	0.027
C(11)	0.8352(2)	0.733(1)	0.7711(4)	0.042
C(12)	0.8719(2)	0.356(1)	0.8445(4)	0.044
C(21)	0.7782(2)	0.358(1)	1.1088(4)	0.044
C(22)	0.7259(2)	0.736(1)	1.0856(4)	0.042
C(31)	0.6713(2)	0.603(1)	0.8617(5)	0.059
C(32)	0.7015(3)	0.204(1)	0.9143(6)	0.066
C(41)	0.9177(2)	0.3560(8)	1.1145(4)	0.037
C(42)	0.9110(2)	0.740(1)	1.2071(4)	0.041
C(51)	1.0032(2)	0.672(1)	0.8471(4)	0.046
C(52)	1.0010(2)	1.072(1)	0.9225(4)	0.039
C(61)	1.0677(2)	0.923(3)	1.1262(5)	0.053
C(62)	1.0840(2)	0.543(1)	1.0378(5)	0.051

Tabelle 2

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **1a**. Die entsprechende Werte der Sn-Verbindung **IIIa** sind z. Vergl. mitaufgeführt [2]

	<b>1a</b> (M = Ge)	<b>IIIa</b> (M = Sn) [2]
M–P(1)	2.359(2)	2.602(2)
M–P(4)	2.368(2)	2.598(2)
M–P(2)	2.546(2)	2.790(2)
M–P(5)	2.926(2)	2.839(2)
C(1)–P(1)	1.738(6)	1.733(6)
C(1)–P(2)	1.754(6)	1.754(6)
C(1)–P(3)	1.787(6)	1.792(6)
C(2)–P(4)	1.730(6)	1.735(6)
C(2)–P(5)	1.770(6)	1.765(6)
C(2)–P(6)	1.789(6)	1.791(6)
P(1)–M–P(2)	68.0(1)	62.9(1)
P(4)–M–P(5)	63.8(1)	62.8(1)
P(2)–M–P(5)	147.1(1)	142.5(1)
P(1)–M–P(4)	107.9(1)	105.9(1)
P(1)–M–P(5)	90.5(1)	92.9(1)
P(2)–M–P(4)	98.4(1)	95.1(1)
C(1)–P(1)–M	94.5(2)	95.7(2)
C(2)–P(4)–M	102.7(2)	97.8(2)
C(1)–P(2)–M	87.9(2)	88.8(2)
C(2)–P(5)–M	82.8(2)	88.8(2)
P(1)–C(1)–P(2)	103.7(3)	107.8(3)
P(1)–C(1)–P(3)	120.7(4)	132.9(4)
P(2)–C(1)–P(3)	135.3(3)	119.0(4)
P(4)–C(2)–P(5)	108.3(3)	108.6(3)
P(4)–C(2)–P(6)	115.7(3)	132.6(4)
P(5)–C(2)–P(6)	136.0(3)	118.8(3)

Weitere Unterschiede zwischen **1a** und **IIIa** bestehen in der Orientierung der  $P_{exo}$ -ständigen Methylgruppen (an P(3)/P(6)) (Fig. 1,2) relativ zu den axialen und äquatorialen M–P-Bindungen.

Bei beiden Komplexen ist die dritte äquatoriale Koordinationsstelle frei und es erscheint plausibel hier die freien Elektronenpaare von  $Sn^{II}/Ge^{II}$  anzunehmen. Ebenso sind die durch die chelatisierenden Phosphinomethanid-Liganden gebildeten  $MP_2C$ -Vierringe bei beiden Verbindungen nicht exakt planar. Bei **1a** bilden die Ebenen Ge,P(1),P(2) und P(1),P(2),C(1) einen Winkel von  $154.3^\circ$ , die Faltung bei Ge,P(4),P(5)/P(4),P(5),C(2) beträgt  $163.3^\circ$ . Damit weichen die Atome C(1)/C(2) geringfügig (0.47/0.30 Å) von den  $GeP_2$ -Ebenen in Richtung des freien Elektronenpaares ab. Ähnliche Werte werden auch bei der Sn-Verbindung beobachtet. (In Lit. [2b] wird die Abwinkelung irrtümlicherweise als vom freien Elektronenpaar weggerichtet angegeben). Die Ursachen für die Abweichungen von der Planarität sind nicht unmittelbar ersichtlich, dürften jedoch in den geometrischen Gegebenheiten der Zentralatome zu finden sein. Im sechsfach koordinierten Komplex  $Al[(PMe_2)_2CSiMe_3]_3$  wurden dagegen streng planare  $AlP_2C$ -Vierringe beobachtet [6]. Weiterhin soll festgehalten werden, dass bei **1a** und **IIIa** die C(1)/C(2)-P Bindungslängen unmittelbar die unterschiedlichen M–P Bindungslängen widerspiegeln (Tab. 2). Kurze M–P Bindungen gehen mit kurzen

C(1)/C(2)-P-Bindungen einher. Die längsten C(1)/C(2)-P-Bindungen werden bei P(5) und bei den "exo"-ständigen nichtkomplexierten P-Atomen P(3)/P(6) beobachtet. Dies deutet unmittelbar auf einen hohen zwitterionischen Anteil an den C(1)/C(2)-P-Bindungen hin, der für ihre Verkürzung gegenüber "normalen" P-C-Bindungen massgeblich sein dürfte.

### Spektroskopische Untersuchungen und Moleküldynamik

Die Zwischenstellung zwischen Drei- und Vierfachkoordination (d.h. zwischen  $\psi$ -tetraedrisch bzw.  $\psi$ -trigonal-bipyramidal) von **1a,b** sollte eine Pseudorotation, wie sie bei IIIa,b gefunden wurde [2], erschweren. Tatsächlich sind **1a** (Fig. 3) und **1b** gemäss ihren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei  $-100^\circ\text{C}$  starr bezüglich einer Pseudorotation, d.h. axiale und äquatoriale P-Atome [7\*] sind aufgrund des AA'BB'-Spektrentyps voneinander zu unterscheiden. Allerdings sind die beiden  $P_{ax}$ -Atome im Gegensatz zum Festkörper-Strukturbefund in Lösung auch bei  $-100^\circ\text{C}$  äquivalent, d.h. das Germanium-Koordinationszentrum "schwingt" zwischen den beiden axialen P-Atomen. Erwärmen der Lösung von **1a** lässt einen weiteren dynamischen Prozess wirksam werden: Bei  $-80^\circ\text{C}$  verschwindet die  $^2J(P_{ax}P_{äq})$ -Kopplung, bei weiterem Erwärmen werden die  $P_{ax}$ - und  $P_{exo}$ -Signale breit und verschmelzen, während die

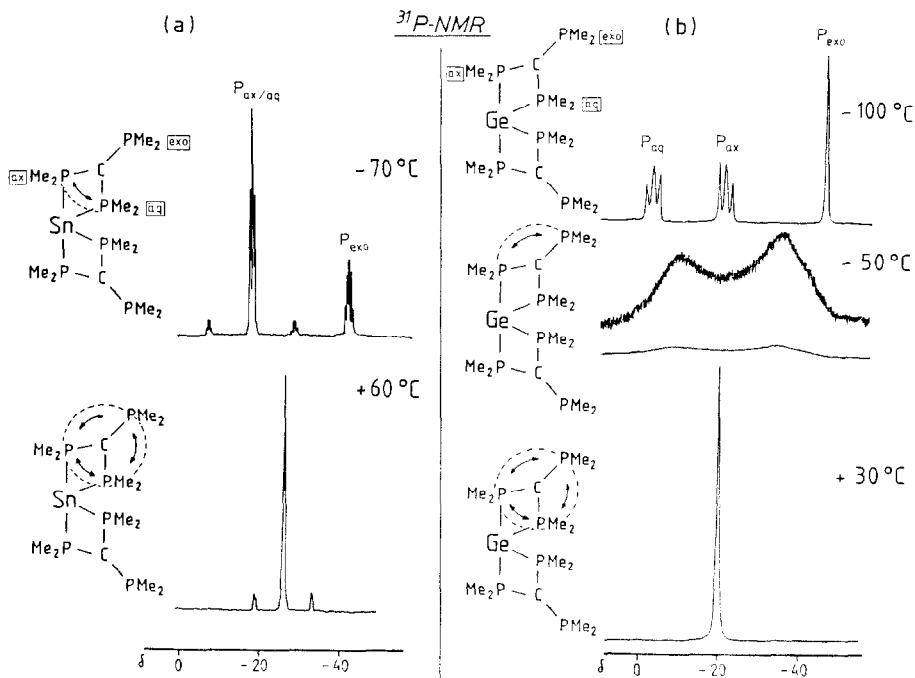


Fig. 3.  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{Toluol-}d_8$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) bei verschiedenen Temperaturen von (a)  $[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2\text{Sn}$  (IIIa); (b)  $[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2\text{Ge}$  (**1a**).

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Verschiebung des Signals der äquatorialen Phosphorkerne  $P_{\ddot{a}q}$  zunächst (nahezu) unbeeinflusst bleibt. Bei  $-50^\circ\text{C}$  sind die  $P_{ax}/P_{exo}$ -Signale verschmolzen,  $P_{\ddot{a}q}$  ist noch als separates Signal zu erkennen (Fig. 3b). Dessen Verbreiterung deutet allerdings darauf hin, dass jetzt ein weiterer dynamischer Prozess wirksam wird, der alle sechs Phosphoratome miteinschliesst und so bei  $+30^\circ\text{C}$  Anlass zu einem einzigen P-Resonanzsignal gibt (Fig. 3b).

Damit wird deutlich, dass zunächst  $P_{ax}$  und  $P_{exo}$  um die vierte Koordinationsstelle in **1a** konkurrieren, was durch "Bindungs"-bruch  $P_{ax}$ -Ge und Rotation um  $\text{Me}_2P_{\ddot{a}q}$ -C ablaufen kann [8 \*]. Dieser Austauschprozess ( $\Delta G_{-58^\circ\text{C}}^\ddagger$  8.7 kcal/mol) ist in der Festkörperstruktur von **1a** quasi "eingefroren": der Lange  $P_{ax}$ -Ge-Abstand macht den leichten "Bindungs"-Bruch klar. Durch seine (zu IIIa verschiedene) Rotationsstellung beweist die  $\text{Me}_2P_{exo}$ -Gruppe zudem ihr "Erinnerungsvermögen" für die notwendige Stellung bei einer Koordination, d.h. die Rotation um die  $\text{Me}_2P_{\ddot{a}q}$ -C-Bindung ist gegenüber der um die  $\text{Me}_2P_{exo}$ -C-Bindung deutlich bevorzugt [9 \*]. Dieser  $P_{ax}/P_{exo}$ -Austausch läuft offensichtlich einem  $P_{ax}/P_{\ddot{a}q}$ -Austausch (wie er bei IIIa gefunden wurde: Fig. 3a) den Rang ab, so dass dieser erst bei höherer Temperatur zum Tragen kommt ( $\Delta G_{-38^\circ\text{C}}^\ddagger$  9.3 kcal/mol). Dies lässt sich im übrigen durch das dynamische Verhalten von **1b** belegen: Durch den Ersatz der  $\text{Me}_2P_{exo}$ -Gruppe durch die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe ist ein  $P_{ax}/P_{\ddot{a}q}$ -Austausch nicht mehr durch einen Konkurrenzprozess behindert und dementsprechend findet jetzt dieser Austausch auch bereits bei der (tiefen) Temperatur ( $-70^\circ\text{C}$ ) statt ( $\Delta G_{-60^\circ\text{C}}^\ddagger$  8.9 kcal/mol), bei der bei **1a** der  $P_{ax}/P_{exo}$ -Austausch einsetzt. Bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  erhält man dementsprechend bei **1b** nur noch eine scharfe Singulettresonanz für  $P_{ax}/P_{\ddot{a}q}$ .

Die exocyclische  $\text{PMe}_2$ -Gruppe bestimmt also das dynamische Verhalten von **1a** wesentlich. Analog hierzu wird auch das dynamische Verhalten des Zinnanalogons IIIa durch die exocyclische  $\text{PMe}_2$ -Gruppe mitbestimmt, wie der Vergleich mit IIIb nachweist [2].

Die zwischen den Germaniumkomplexen **1a,b** und den Zinnanaloga IIIa,b gefundenen Unterschiede im dynamischen Verhalten sind offensichtlich auf die geringere Tendenz der Germaniums zur Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier (Überschreitung der Achterschale) und damit auf die Schwächung der Ge- $P_{ax}$ -Bindung zurückzuführen, in Übereinstimmung mit dem Befund aus den Röntgenstrukturanalysen.

## Experimentelles

### Röntgenstrukturanalyse von $[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2\text{Ge}$ (**1a**)

Kristalldaten:  $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{P}_6\text{Ge}$ ,  $M_r = 462.88$ , orthorhombisch,  $Pna2_1$  (Nr. 33),  $a$  25.779(4),  $b$  6.390(1),  $c$  14.562(2) Å,  $V$  2398.8 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}}$  1.282 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  16.5 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 968$ ,  $T = -35^\circ\text{C}$ , Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  0.71069 Å, Graphit-Monochromator. Bis  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$  wurden zwei Sätze äquivalenter Reflexe ( $hkl$ :  $\pm 29$ ,  $+7$ ,  $+16$ ) gemessen und für Lp-Effekte sowie empirisch für Absorption korrigiert (rel. Transm.: 0.75–1.00). Mittelwert ergab 1969 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.021$ ) von denen 1796 mit  $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$  als "beobachtet" eingestuft wurden. Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome konstant) bis  $R(R_w) = 0.033$  (0.028) verfeinert ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). Enantiopol-

Verfeinerung nach Flack [10] ergab  $x = 0.35(3)$ , d.h. **1a** liegt im Kristall als Inversions-Zwilling (Enantiomeren-Verhältnis: 0.65/0.35) vor. Einzelheiten der Enantiopol-Verfeinerung werden in einer eigenen Arbeit beschrieben [4] Vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt. [11].

### Präparativer Teil

Näheres zu Arbeitsoperationen und -geräten, Lösungsmitteln, Spektrometern und Analysen findet sich in [2b].

$[C(PMe_2)_3]_2Ge$  (**1a**) und  $[(Me_3Si)C(PMe_2)_2]_2Ge$  (**1b**). Zu 1.0 g (4.32 mmol)  $GeCl_2 \cdot$  Dioxan und 2.15 g (10.65 mmol)  $Li[C(PMe_2)_3]$  [12] (**1a**) bzw. 2.22 g (10.36 mmol)  $Li[(Me_3Si)C(PMe_2)_2]$  [13] (**1b**) werden bei  $-78^\circ C$  25 ml Tetrahydrofuran (THF) i. Vak. aufkondensiert. Unter Rühren lässt man im Verlauf von 2 h auf Raumtemperatur kommen. Dann wird das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen. Nach der Filtration wird bei **1a** auf ein kleines Volumen eingeeengt, bis die ersten Kristallnadeln erscheinen. 10-stündiges Stehenlassen der Lösung lässt die Kristalle zu einer für die Strukturbestimmung ausreichenden Grösse wachsen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abziehen des Pentans i. Vak. weiteres reines **1a**, Ausbeute: 1.53 g (76.8%). Im Falle von **1b** wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wodurch ein gelbes Öl zurückbleibt, Ausbeute: 1.40 g (66.5%).

**1a:** Gef.: C, 36.53; H, 7.95.  $C_{14}H_{36}P_6Ge$  ber.: C, 36.33; H, 7.84%.

**1b:** Gef.: C, 39.70; H, 8.94.  $C_{16}H_{42}P_4Si_2Ge$  ber.: C, 39.45; H, 8.69%.

$\{^1H\}^{31}P$ -NMR (Toluol- $d_8$ ):

**1a:**  $-100^\circ C$ :  $\delta(P_{exo}) - 43.25s$ ;  $\delta(P_{ax}) - 19.65$ ;  $\delta(P_{\bar{a}q}) - 1.76$ ;  $^2J(P_{ax}P_{\bar{a}q})$  169 Hz;  $+30^\circ C$ :  $\delta(P) - 21.79s$ .  $\Delta G_{-58^\circ C}^\ddagger(P_{exo}/P_{ax})$  8.7 kcal/mol;  $\Delta G_{-38^\circ C}^\ddagger(P_{exo}/P_{ax}/P_{\bar{a}q})$  9.3 kcal/mol.

**1b:**  $-100^\circ C$ :  $\delta(P_{ax}) - 20.97$ ;  $\delta(P_{\bar{a}q}) - 4.47$ ;  $^2J(P_{ax}/P_{\bar{a}q})$  159 Hz;  $+30^\circ C$ :  $\delta(P) - 14.33$ .  $\Delta G_{-60^\circ C}^\ddagger(P_{ax}/P_{\bar{a}q})$  8.8 kcal/mol.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 H.H. Karsch, A. Appelt, und G. Hanika, J. Organomet. Chem., 312 (1986) C1.
- 2 (a) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Angew. Chem., 97 (1985) 404; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 402; (b) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Organometallics, 5 (1986) 1664.
- 3 Über diese und ähnliche Redoxreaktionen wird in anderem Zusammenhang berichtet: H.H. Karsch und B. Deubelly, Publikation in Vorbereitung.
- 4 G. Müller, Acta Cryst. B, im Druck.
- 5 (a) R.J.P. Corriu und C. Guerin, Adv. Organomet. Chem., 20 (1982) 265; (b) J.A. Deiters und R.R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1686.
- 6 H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede und G. Müller, Organometallics, 6 (1987) 317.
- 7 Die Zuordnung  $P_{ax}$  bzw.  $P_{\bar{a}q}$  erfolgt anhand der unterschiedlichen  $\delta$ -Werte: die Signale der fest gebundenen  $P_{\bar{a}q}$ -Atome (s. Struktur) sollten eine stärkere Koordinationsverschiebung erfahren als die der  $P_{ax}$ -Atome.
- 8 Vgl. "windshield wiper fluxionality" bei einem zweikernigen Aluminiumkomplex: H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und G. Müller, J. Organomet. Chem., 281 (1985) 33.
- 9 Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die rotationsbehindernde Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare am carbanionoiden C-Atom und am  $P_{exo}$ -Atom zurückzuführen. Eine vergleichbare Wechselwirkung existiert wegen der koordinativen Beanspruchung des Elektronenpaares bei  $P_{\bar{a}q}$  nicht. Die  $P_{\bar{a}q}$ -C-Rotation sollte dagegen durch die  $P_{ax}$ -Koordinationsbehinderung sein. Offensichtlich ist aber die genannte "lone-pair"-Wechselwirkung grösser als die  $GeP_{ax}$ -Wechselwirkung.



- 10 H.D. Flack, *Acta Cryst.*, A39 (1983) 876.
- 11 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52625, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- 12 H.H. Karsch, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1171.
- 13 H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly und G. Müller, Publikation in Vorbereitung.