

Preliminary communication

Komplexe mit Phosphinomethan- und methanidliganden

**XIV. $\{[\mu-(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_3\text{Ge}_4\text{Cl}_2\}^+ [\text{GeCl}_3]^-$,
 ein di-spirocyclischer Germylen-Kationkomplex
 mit gewinkelter Ge_4 -Kette**

Hans Heinz Karsch*, Brigitte Deubelly, Jürgen Riede und Gerhard Müller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. September 1987)

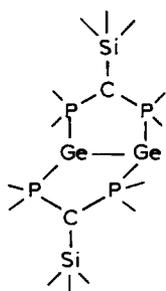
Summary

The complex $\{[\mu-(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_3\text{Ge}_4\text{Cl}_2\}^+ [\text{GeCl}_3]^-$ (**3**) is formed in the reaction of $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ with $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]$ in the presence of magnesium. X-ray crystallography shows it to contain discrete GeCl_3 anions and cationic chains of four germanium atoms with terminal Cl and bridging diphosphinomethanide ligands. Complex **3** is therefore a member of a novel class of homonuclear mixed valency main group element compounds.

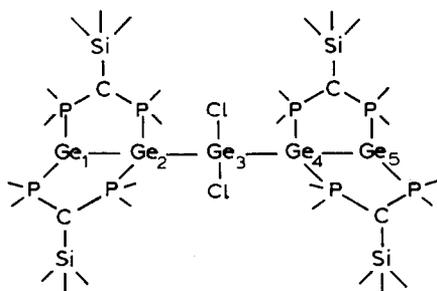
Im Rahmen unseres Konzepts, niedervalente ("weiche") Hauptgruppenelementkoordinationszentren durch elektronenreiche, weiche Liganden zu stabilisieren, konnten kürzlich die Diphosphinomethanidverbrückten Verbindungen **1** (Ge^I-Ge^I) und **2** dargestellt und charakterisiert werden [1,2], deren Germanium-Germaniumbindungen ein neues Strukturelement bei niedervalenten Gruppe-14-Elementen darstellen.

Zur Beantwortung der naheliegenden Frage, ob sich durch Auffinden weiterer vergleichbarer Verbindungen die allgemeine Tendenz niederwertiger Germaniumverbindungen zur Ausbildung von Germaniumketten bestätigen lässt, haben wir zunächst geprüft, ob die doppelte Ligandüberbrückung wie in **1** und **2** für die Stabilität dieser ungewöhnlichen Verbindungen entscheidend ist.

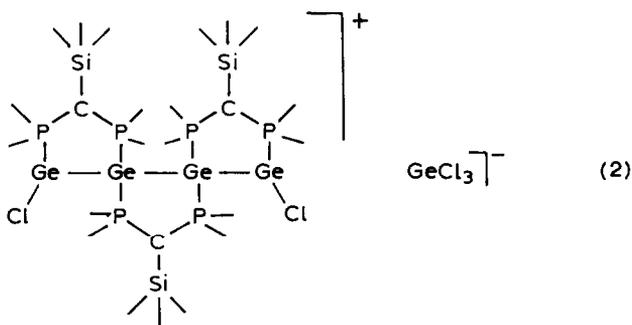
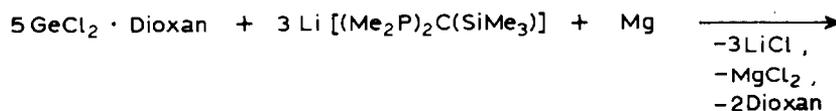
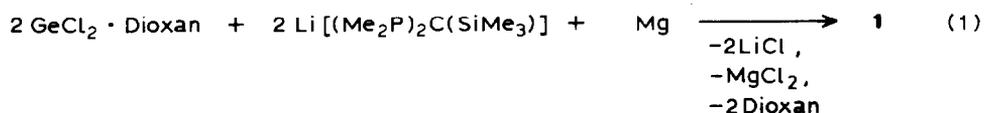
Wir haben deshalb die beschriebene Synthese für **1** nach Gl. 1 [1] dahingehend modifiziert, dass weniger Ligand pro Germanium zur Verfügung steht und damit die erforderliche Reduktion nicht vollständig erfolgt. Damit sollte auch sichergestellt werden, dass die durch das geringe Ligandangebot ggf. freibleibenden Koordinationsstellen am Germanium durch (einzähnige) Cl^- -Liganden besetzt werden



(1)



(2)



(2)

(3)

können. Dies sollte einen gezielte Kettenabbruch und eine Funktionalisierung der gebildeten Einheiten gewährleisten.

Auf diese Weise haben wir nun die Titelverbindung **3** erhalten, deren Bildungsgleichung sich nach Gl. 2 formulieren lässt.

Das bei Raumtemperatur in Toluol nur sehr schwer lösliche **3** [3*] lässt sich bei 100 °C in Lösung bringen und durch langsames Abkühlen in Form gelber Kristalle erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse [4*] (Fig. 1) zeigt das Vorliegen diskreter $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_3\text{Ge}_4\text{Cl}_2^+$ -Kationen und GeCl_3^- -Anionen an. Im Kation sind vier

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

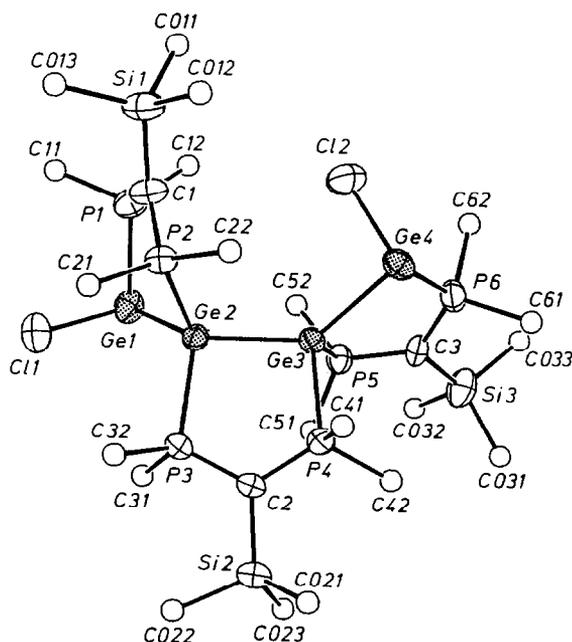


Fig. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ORTEP, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Methyl-C-Atome mit willkürlichen Radien ohne H-Atome). Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°): Ge(1)–Ge(2) 2.491(1), Ge(2)–Ge(3) 2.422(1), Ge(3)–Ge(4) 2.504(1), Ge(1)–Cl(1) 2.302(2), Ge(4)–Cl(2) 2.308(2), Ge(1)–P(1) 2.400(2), Ge(2)–P(2) 2.351(1), Ge(2)–P(3) 2.364(2), Ge(3)–P(4) 2.342(2), Ge(3)–P(5) 2.340(2), Ge(4)–P(6) 2.451(2); Cl(1)–Ge(1)–Ge(2) 90.8(1), Ge(1)–Ge(2)–Ge(3) 126.2(1), Ge(2)–Ge(3)–Ge(4) 133.5(1), Ge(3)–Ge(4)–Cl(2) 91.7(1).

Germaniumatome durch drei Diphosphinomethanidbrücken zu einer offenen Kette verbunden, wobei die beiden endständigen Germaniumatome Ge(1)/Ge(4) zusätzlich mit je einem Chloratom abgesättigt sind. Sie sind damit unter Berücksichtigung der Ge–Ge-Bindungen dreifach koordiniert, während die mittleren Germaniumatome Ge(2)/Ge(3) vier Bindungsnachbarn aufweisen. Auffallend sind die im Vergleich zu **2** (2.596(2)/2.644(2) Å) viel kürzeren Ge–Cl Abstände. Mit 2.422(1) Å ist der zentrale Ge(2)–Ge(3)-Abstand gegenüber den beiden “anderen” Ge–Ge-Bindungen (2.491(1)/2.504(1) Å) deutlich verkürzt. Diese Werte sind mit denen der doppelt Ligand-überbrückten Vergleichsverbindung **1** (2.540(1) Å) und der Bisgermandiyl-Liganden in **2** (2.485(1)/2.492(1) Å) zu vergleichen. Dabei wird klar, dass eine (doppelte) Ligandverbrückung wie in **1** und **2** keine notwendige Voraussetzung zur Ausbildung von Poly-germandiylverbindungen darstellt. Trotz gleicher Vierfach-Koordination durch je zwei Ge- und P-Atome haben die “mittleren” Ge-Atome Ge(2)/Ge(3) in **3** einen nicht völlig übereinstimmenden Bindungszustand mit Ge(2)/Ge(4) in **2** [2]. So weisen insbesondere die langen Ge(2)/Ge(4)–Ge(3)-Bindungen in **2** (2.554(1)/2.562(1) Å) Ge(2)/Ge(4) als komplexierte Donorzentren aus, was für Ge(2)/Ge(3) in **3** nicht zutrifft. Kleinere Unterschiede bei den Ge–P-Bindungen und den entsprechenden Winkeln können der unterschiedlichen Anordnung der Ligandbrücken zugeschrieben werden. Die verschiedenen Diphosphinomethanidbrücken in **3** zeigen keine grösseren Unterschiede zu denen in **1** oder **2**, insbesondere sind die carbanionischen C-Atome in

allen Fällen nahezu planar. Das gemeinsame Strukturelement der $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfringe ist allerdings im Kation von **3** so abgewandelt, dass die beiden zentralen Ge-Atome Spirozentren jeweils zweier Fünfringe bilden. Die Struktur des GeCl_3^- -Anions von **3** ist in guter Übereinstimmung mit den (wenigen) Beispielen für nahezu isolierte GeCl_3^- -Anionen [5]. **3** ist eine denkbare Zwischenstufe der reduktiven Darstellung von **1** [1], weitere Zwischenstufen sind aber ebenfalls denkbar. Jedenfalls ist die Isolierung von **3** ein entscheidender Schritt auf dem Weg zur Entwicklung einer neuen Chemie niederwertiger, kettenförmig verknüpfter Germaniumverbindungen, deren mögliche Strukturvielfalt sich mit den bisher gefundenen Beispielen **1**, **2** und **3** deutlicher abzuzeichnen beginnt. Dabei kommt **3** als möglichem Anfangsglied in einer Reihe von geladenen, überbrückten Oligomer- und Polymerketten niedervalenter Germaniumatome Modellcharakter zu, denn im Kation von **3** ist der erste Fall einer geladenen homoatomaren Kette der Elementgruppe 14 realisiert.

Präparative Vorschrift für **3**

1000 mg $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (4.32 mmol) und 555 mg $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]$ (2.59 mmol) werden mit 30 mg Mg-Spänen (nicht aktiviert) 2 h in THF bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des THF im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in 50 ml siedendem Toluol wird filtriert. Man lässt die Lösung langsam im Verlauf von 4 d auf Raumtemperatur kommen, wobei sich gelbe Kristalle an der Kolbenwand abscheiden. Ausb. 743 mg (64%). Zers. 150°C . Gef.: C, 24.97; H, 5.55; Cl, 15.64. $\text{C}_{24}\text{H}_{63}\text{Cl}_5\text{GeP}_6\text{Si}_3$ ber.: C, 24.81; H, 5.46; Cl, 15.25%.

Literatur

- 1 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 673.
- 2 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 674.
- 3 Auf Grund der Schwerlöslichkeit von **3** war die Aufnahme verlässlicher NMR-Spektren nicht möglich.
- 4 Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator. Triklin, $P\bar{1}$, a 11.324(1), b 13.729(1), c 17.317(2) Å, α 106.72(1), β 89.74(1), γ 103.68(1)°, V 2499.4 Å³, $Z = 2$, d_{ber} 1.544 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 34.8 cm⁻¹. 9738 unabhängige Reflexe, davon 6467 mit $I \geq \sigma(I)$ ($+h, \pm k, \pm l$, $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.595$). Lp-, isotrope Zerfalls- und empirische Absorptionskorrektur, Lösung durch direkte Methoden (MULTAN-82). $R(R_w) = 0.043(0.036)$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$. (anisotrop, H konstant, 385 Parameter, SHELX-76), $\Delta\rho_{\text{fin}}$ 0.88/−0.64 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik-GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 S.W. Ng, J.J. Zuckermann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 29 (1985) 297, zit. Lit.