

Bei Zugabe von AlCl_3 zu **2** in Benzol bildet sich schnell $[\text{Al}(\text{I})_2][\text{AlCl}_4] \text{ 3}^{[9]}$, das zunächst als flüssiges Clathrat der Zusammensetzung $3 \times (\text{C}_6\text{H}_6)_{14}$ ($^1\text{H-NMR}$) isoliert wurde. Obwohl die SiMe_3 -Gruppen laut Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[10] nicht äquivalent sind, wurde in Benzol $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die dynamische Äquivalenz dieser Gruppen festgestellt. Verbindung **3** entstand auch als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Synthese von **2**.

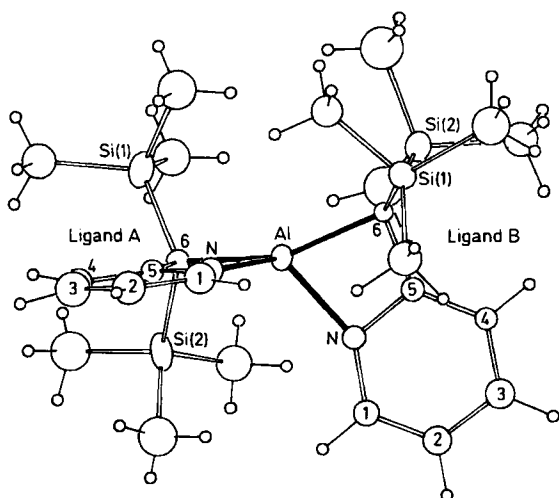


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (thermische Ellipsoide 20%). Die Radien der Wasserstoffatome wurde auf 0.1 Å festgesetzt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Al-N(A) 1.91(2), Al-C(A6) 1.98(2), Al-N(B) 1.93(2), Al-C(B6) 2.01(2); N(A)-Al-C(A6) 72.7(9), N(A)-Al-N(B) 114.6(10), C(A6)-Al-N(B) 123.9(6), N(A)-Al-C(B6) 123.2(8), C(A6)-Al-C(B6) 152.2(10), N(B)-Al-C(B6) 73.2(7).

Das Metallzentrum im Kation von **3** ist verzerrt tetraedrisch umgeben, was auf den geringen Abstand zwischen den beiden „Zähnen“ des zweizähligen Liganden zurückzuführen ist. Die Al-C-Abstände sind mit 1.99 Å typisch für terminale Al-C-Bindungen. In $[\text{Al}(\text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3]$ beispielsweise beträgt dieser Abstand 1.995(8) Å^[11] und in $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ 1.982(6)–1.997(6) Å^[12]. Die Al-N-Abstände liegen mit 1.92 Å deutlich unter den Werten, die für andere Addukte aus Stickstoff-Lewis-Basen und Organoaluminium-Komplexen gefunden wurden. Sie spiegeln die starke Polarisierung der N-Elektronenwolke durch das elektropositive Aluminium-Ion in $[\text{AlI}_2]^+$ wider; jedoch ist einschränkend darauf hinzuweisen, daß in den zum Vergleich herangezogenen Komplexen, z. B. $[\text{AlI}(\text{Me}_2\text{NMe}_3)]$ mit einem Al-N-Abstand von 2.02 Å^[13], die N-Donoratome sp^3 -hybridisiert sind. Die Struktur des Anions $[\text{AlCl}_4]^-$ zeigt keine Besonderheiten.

Arbeitsvorschriften

Es wurde immer unter Ausschluß von Luft und Wasser gearbeitet.

2: Zu 20 mL $n\text{BuLi}$ in Hexan (1.71 M, 34.2 mmol) wurden zunächst 20 mL Et_2O , dann 7.3 g (30 mmol) **1-H** gegeben. Nachdem die gebildete orange Lösung 1 h gerührt worden war, wurden innerhalb 1 h 2.0 g (14.7 mmol) frisch sublimiertes AlCl_3 in 40 mL Et_2O zugegeben. Anschließend wurde die Mischung ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und auf -30°C gekühlt. Das dabei erhaltene **2** wurde aus Benzol umkristallisiert: 4.3 g (54%) farblose Nadeln.

3: Zu einer Lösung von 0.81 g (1.40 mmol) **2** in 10 mL Benzol wurden 0.25 g (1.87 mmol) AlCl_3 gegeben. Augenblicklich bildeten sich zwei flüssige Phasen. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und das Produkt **3** aus 5 mL Tetrahydrofuran umkristallisiert: 0.74 g (83%) farblose Plättchen.

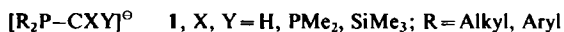
Eingegangen am 30. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 23. März 1987 [Z 2038]

- [1] E. Bonitz, *Chem. Ber.* 88 (1955) 742; *Angew. Chem.* 67 (1955) 525; *Z. Anal. Chem.* 186 (1962) 206.
- [2] H. Lehmkuhl, H.-D. Kobs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 11.
- [3] D. G. Tuck, H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 712ff. und 732ff.
- [4] D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708.
- [5] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1419.
- [6] **2:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , rel. TMS): $\delta = -0.27, -0.67$ (2s, 36H; SiMe_3), 5.9 (m, 2H), 6.6 (m, 4H), 7.5 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.2, 4.3$ (s), 31.6 (m), 118.9, 125.1, 139.3, 143.9, 173.3 (s). – MS (EI): m/z 534 (M^+ , 20%), 222 (100). IR (Nujol): $\nu(\text{Al-Cl}) = 441 \text{ cm}^{-1}$ (s).
- [7] U. Kynast, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, unveröffentlicht.
- [8] M. J. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 672.
- [9] **3:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = -0.37$ (s, 36H; SiMe_3), 6.6 (m, 4H), 7.2 (m, 4H). – IR (Nujol): $\nu(\text{Al-Cl}) = 480 \text{ cm}^{-1}$ (s).
- [10] Kristallstrukturbestimmung von **3**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 15.638(9)$, $b = 15.714(8)$, $c = 18.02(1)$ Å, $\beta = 122.94(4)^\circ$, $V = 3717(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1408$, $\mu = 5.1 \text{ cm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$, 3133 Reflexe (1153 mit $I > 2\sigma(I)$) (sehr wenige und schwache Daten), $R = 0.081$, $R_w = 0.072$. Verfeinerung mit der vollen Matrix; Al, Si und Cl wurden anisotrop verfeinert. [Syntex P1 Diffraktometer, monochromatische MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.7106$ Å.] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52368, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilseley, J. P. Oliver, *Organometallics* 5 (1986) 1812.
- [12] A. F. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* 1 (1982) 881.
- [13] J. L. Atwood, P. A. Milton, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) 275.

Redox-Disproportionierung von Ge^{II} -Verbindungen: Synthese und Struktur von $[(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{GeCl}_2$ und $[\mu-(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}_2^{2+}$

Von Hans H. Karsch*, Brigitte Deubelly, Jürgen Riede und Gerhard Müller

Niederwertige, monomere Germaniumverbindungen sind bekannt; über spontane Redoxreaktionen von Germanium(II)-Verbindungen unter Normalbedingungen wurde aber unseres Wissens bisher nicht berichtet. Wir haben bereits gezeigt, daß sich die Stabilisierung von Hauptgruppenelement-Phosphan-Komplexen durch anionische Phosphanliganden, z. B. Phosphinomethanide **1**, auch auf niederwertige Elemente (z. B. Ge^{II} , Sn^{II} , Pb^{II})^[1] ausdehnen läßt.



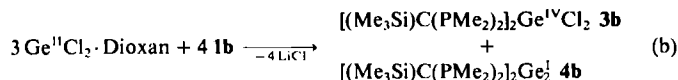
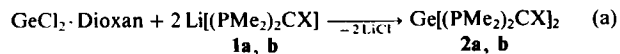
Nun zeigen wir am Beispiel von Germanium, daß derartige Liganden auch Redoxreaktionen von Phosphan-Komplexen niederwertiger Elemente einleiten können, die zu neuartigen Produkten mit Element-Element-Bindungen führen.

SnCl_2 läßt sich mit $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CX}]$ (**1a**, $\text{X} = \text{PMe}_2$; **1b**, $\text{X} = \text{SiMe}_3$) glatt zu pseudo-trigonal-bipyramidal-konfigurierten Sn^{II} -Phosphan-Komplexen umsetzen^[2]. Eine analoge Reaktion [Gl. (a)] ist auch mit GeCl_2 -Dioxan durchführbar; es werden die Zinnkomplexen entsprechenden Germaniumkomplexe **2** gebildet. Die farblosen

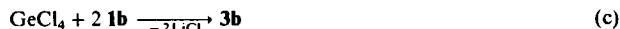
[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Deubelly, J. Riede, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

Kristalle von **2a**, **b**^[3] sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Mit dem Phosphinomethanid **1b** im Unterschub jedoch wird – vermutlich über die Zwischenstufe $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]\text{GeCl}$ – ein Redoxprozeß eingeleitet, der sich bei optimierter Stöchiometrie gemäß Gleichung (b) formulieren läßt^[4].



Das Oxidationsprodukt **3b** läßt sich auch aus GeCl_4 und **1b** darstellen [Gl. (c)]; dies belegt seine Formulierung als



Ge^{IV} -Komplex^[5]. Für seine *trans*-oktaedrische Struktur (Abb. 1)^[6] mit 4P- und 2Cl-Donoren am Germaniumzentrum gab es bisher kein Beispiel^[7].

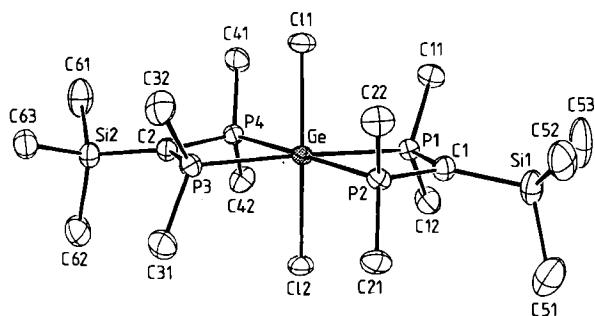
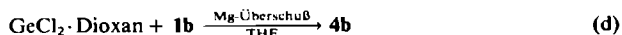


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-Cl1 2.386(1), Ge-Cl2 2.434(1), Ge-P1 2.410(1), Ge-P2 2.412(1), Ge-P3 2.415(1), Ge-P4 2.411(1), C1-P1 1.727(5), C1-P2 1.725(4), C1-Si1 1.838(5), C2-P3 1.722(4), C2-P4 1.734(4), C2-Si2 1.829(4), C11-Ge-Cl2 178.7(1), P1-Ge-P2 69.9(1), P3-Ge-P4 69.8(1), P1-Ge-P4 109.5(1), P2-Ge-P3 110.7(1).

Auf der Suche nach dem Reduktionsprodukt haben wir die zweite bei den Reaktionen nach Gleichung (b) erhaltene, ebenfalls gelbe Kristallfraktion näher untersucht. Eine Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanzen dieser Fraktion nach niedrigen Frequenzen verglichen mit denen von **3a**, **b** deutet auf eine reduzierte Spezies hin^[5]. In reiner Form und nahezu quantitativ erhält man **4b** unter reduktiven Bedingungen nach Gleichung (d) (THF = Tetrahydrofuran).



Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] der aus Pentan erhaltenen Kristalle zeigt eine doppelt phosphinomethanidverbrückte $[\text{Ge}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{I}}]^{2-}$ -Einheit (Abb. 2). Die Ge-Atome sind pseudo-tetraedrisch von je einem Elektronenpaar, zwei P-Atomen und einem Ge-Atom umgeben; dies bedingt einen gewinkelten Achtring-Perimeter mit angenäherter $C_2(2)$ -Symmetrie. Die Ge-P-Abstände, die deutlich kleiner als z.B. in $(\text{Ph}_3\text{P})\text{GeCl}_2$ (2.51(1) Å)^[8] sind, und die praktisch planare Umgebung der carbanionoiden C-Atome der Liganden stimmen mit den Befunden an **3b** (Abb. 1) überein. Die zentrale Ge-Ge-Bindung ist mit 2.540(1) Å ca. 0.1 Å länger als in Polygermanen^[9]. Dies bedeutet zugleich, daß sich das „Bisgermandiyl“ **4b** auch deutlich von den durch

Germandiyl-Dimerisierung abzuleitenden Digermenen mit (formaler) Ge-Ge-Doppelbindung^[10] unterscheidet.

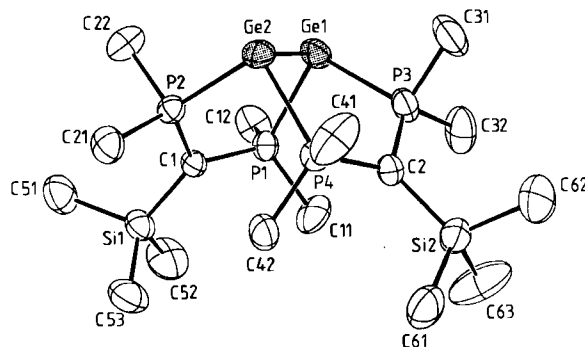


Abb. 2. Struktur von **4b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 2.540(1), Ge1-P1 2.420(1), Ge1-P3 2.370(1), Ge2-P2 2.368(1), Ge2-P4 2.420(1), C1-P1 1.734(3), C1-P2 1.741(3), C1-Si1 1.840(4), C2-P3 1.740(4), C2-P4 1.731(4), C2-Si2 1.845(4), Ge2-Ge1-P1 95.1(1), Ge2-Ge1-P3 86.7(1), P1-Ge1-P3 96.9(1), Ge1-Ge2-P2 87.6(1), Ge1-Ge2-P4 95.0(1), P2-Ge2-P4 96.1(1).

4b repräsentiert somit eine neue Verbindungsklasse niederwertiger Hauptgruppenelemente mit Element-Element-Bindung. Seine hohe Stabilität (Zers. bei $T > 190^\circ\text{C}$) und Bildungstendenz wird durch die ebenfalls neuartige Redoxreaktion nach Gleichung (b) belegt und beruht sicherlich zum Teil auf der bisher bei Hauptgruppenelementen nicht beobachteten Brückenfunktion von Diphosphinomethanidliganden. Durch die Phosphan-Donoren sollten die freien Elektronenpaare der Germaniumzentren aktiviert sein, was zusammen mit der reaktiven Ge-Ge-Bindung ein interessantes Reaktionsverhalten erwarten läßt.

Eingegangen am 10. März 1987 [Z 2131]

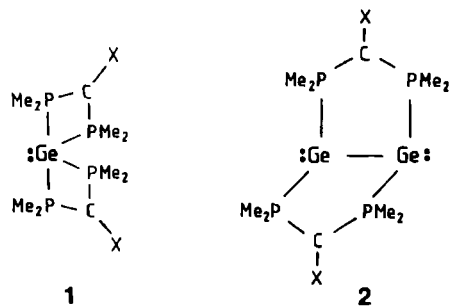
- [1] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C1, zit. Lit.
- [2] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1664.
- [3] Bildung, Eigenschaften, Struktur und Lösungsdynamik von **2a**, **b**: H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, unveröffentlicht.
- [4] Arbeitsvorschrift: Reaktion (b): 926 mg (4 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 1285 mg (6 mmol) $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]$ werden bei -78°C in 40 mL Ether suspendiert. Unter Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 60 mL Pentan aufgenommen und die gelbe Lösung filtriert. Langsames Abkühlen liefert mehrere gelbe Kristallfraktionen. Zuerst kristallisiert **3b**, nach weiterem Abkühlen, gegebenenfalls auch Einengen der Mutterlauge erhält man **4b**. (Ausbeuten stark abhängig von den Kristallisationsbedingungen; reine Produkte erhält man quantitativ nach den Gleichungen (c) bzw. (d), die analog durchzuführen sind.)
- [5] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): **3b**: $\delta = 76.4$ (s); **4b**: $\delta = 18.0$ (s).
- [6] Kristallstrukturbestimmungen: **3b**: Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -40^\circ\text{C}$. Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.578(1)$, $b = 11.723(1)$, $c = 23.721(3)$ Å, $\beta = 94.97(1)^\circ$, $V = 2930.5$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.265$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.1$ cm⁻¹. 4542 unabhängige Reflexe, davon 3732 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ „beobachtet“ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $+h$, $+k$, $\pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$). Lp und empirische Absorptionskorrektur, Lösung durch Patterson-Methoden, $R = 0.040$, $R_w = 0.046$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 268 verfeinerte Parameter (anisotrop, CH_3 als starre Gruppen, SHELX-76), $\Delta\rho_{\text{fin}} = 0.42/-0.48$ e Å⁻³. **4b**: Enraf-Nonius-CAD4, $T = 23^\circ\text{C}$. Monoklin, $P2_1/c$, $a = 16.531(2)$, $b = 11.352(1)$, $c = 16.838(1)$ Å, $\beta = 117.41(1)^\circ$, $V = 2805.1$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.325$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.2$ cm⁻¹. 5473 unabhängige Reflexe, davon 3567 „beobachtet“ ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.617$). Direkte Methoden, $R = 0.033$, $R_w = 0.028$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 259 verfeinerte Parameter, $\Delta\rho_{\text{fin}} = 0.33/-0.39$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52418, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde für $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{GeCl}_2$ auf eine *trans*-oktaedrische Struktur geschlossen: I. R. Beattie, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* 1970, 370.
 [8] N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1975, 812.
 [9] M. Dräger, L. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 476 (1981) 95, zit. Lit.
 [10] a) S. Masamune, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6136; b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.

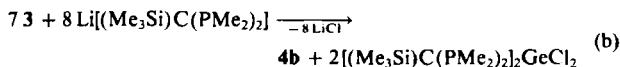
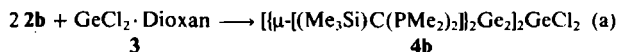
$[\{\mu\text{-(Me}_3\text{Si)C(PMe}_2)_2\}_2\text{Ge}_2\text{GeCl}_2]$, ein Germandiyl-donor-Germandiyl-acceptor-Komplex mit gemischtvalenter Ge_3 -Kette**

Von Hans H. Karsch*, Brigitte Deubelly, Jürgen Riede und Gerhard Müller*

Die carbenanalogen Verbindungen von zweiwertigen Elementen der vierten Hauptgruppe mit Elektronensextett können sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base fungieren. Als Lewis-Säuren bilden sie mit Basen Addukte („Ylide“), die als gute Donoren für Übergangsmetalle zu interessanten Komplexverbindungen führen^[1]. Gegenüber Hauptgruppenelement-Acceptoren scheint die Aktivität des freien Elektronenpaares aber gering zu sein^[2]; strukturell gesicherte Beispiele für entsprechende Addukte sind auf wenige donorstabilisierte Stannandiylkomplexe beschränkt^[3]. Donor-Acceptor-Komplexe, in denen das gleiche Element zweiwertig im Donor und im Acceptor vorliegt, und die folglich eine homonucleare Element-Element-Bindung haben, fehlten bisher völlig.



Gemäß den Röntgen-Strukturanalysen liegen bei den von uns kürzlich hergestellten „Germandiylen“ **1** und „Bisgermandiylen“ **2** (a, X = PMe_2 ; b, X = SiMe_3)^[4,5] stereochemisch wirksame freie Elektronenpaare vor. Wir haben nun versucht, das durch die (anionischen) Phosphanliganden stark erhöhte Donorvermögen von **1** und **2** zur Synthese homonuclearer Komplexe mit GeCl_2 als Acceptor zu nutzen. **1b** und GeCl_2 -Dioxan **3** bildeten keinen solchen Donor-Acceptor-Komplex. Dagegen erhält man aus **2b** und **3** das 2:1-Addukt **4b** [Gl. (a)], das auch bei einer in-situ-Reaktion [Gl. (b)] entsteht (vgl. ^[4b]).



4b, das aus Ether/Pentan in Form blaßgelber Kristalle erhalten wird, ist der erste homonucleare Donor-Acceptor-Komplex, in dem die Zentralatome von Donor und Acceptor zweiwertige Elemente der vierten Hauptgruppe sind. In Lösung dissoziiert **4b** allerdings nahezu vollständig: Der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von **4b** in Lösung bei Raumtemperatur ist mit dem von **2b**^[4] identisch. Bei -100°C sind dagegen die Signale eines unvollständig aufgelösten ABCD-Spinsystems (vier inäquivalente Phosphoratome) zu beobachten, wie sie für undissoziiertes **4b** zu erwarten sind.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] (Abb. 1) bestätigt das Vorliegen eines gemischtvalenten Donor-Acceptor-Komplexes mit zwei äquatorialen Bisgermandiyl-Liganden **2b** an einem nahezu linearen GeCl_2 . Daraus ergibt sich eine

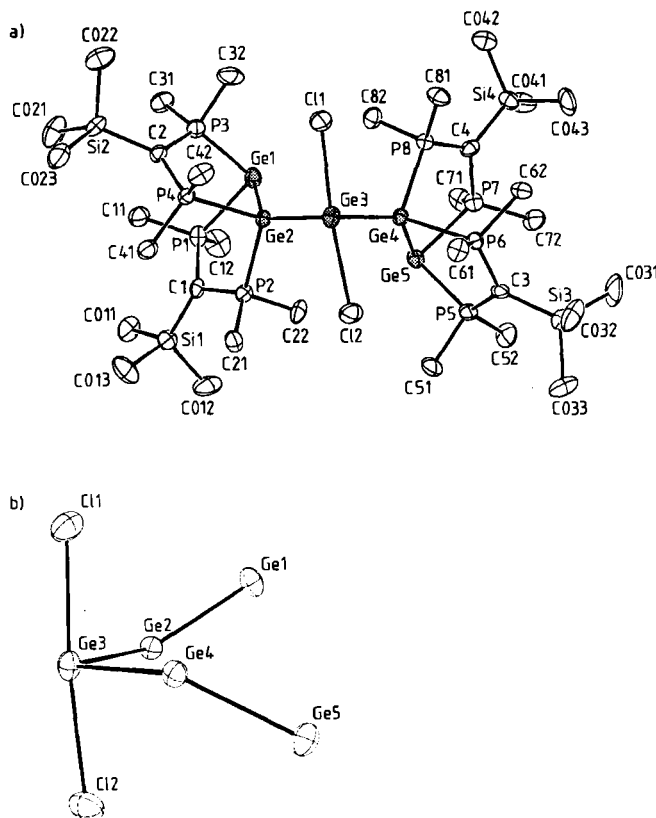


Abb. 1. a) Struktur von **4b** im Kristall. b) $\text{GeCl}_2(\text{Ge}_2)_2$ -Teilstruktur in **4b**. ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ge}_3\text{-Cl}_1$ 2.596(2), $\text{Ge}_3\text{-Cl}_2$ 2.644(2), $\text{Ge}_3\text{-Ge}_2$ 2.554(1), $\text{Ge}_3\text{-Ge}_4$ 2.562(1), $\text{Ge}_1\text{-Ge}_2$ 2.492(1), $\text{Ge}_4\text{-Ge}_5$ 2.485(1), $\text{Ge}_1\text{-P}_1$ 2.433(2), $\text{Ge}_1\text{-P}_3$ 2.378(2), $\text{Ge}_5\text{-P}_5$ 2.389(2), $\text{Ge}_5\text{-P}_7$ 2.435(2), $\text{Ge}_2\text{-P}_2$ 2.351(2), $\text{Ge}_2\text{-P}_4$ 2.391(2), $\text{Ge}_4\text{-P}_6$ 2.401(2), $\text{Ge}_4\text{-P}_8$ 2.367(2); $\text{Cl}_1\text{-Ge}_3\text{-Cl}_2$ 172.3(1), $\text{Ge}_2\text{-Ge}_3\text{-Ge}_4$ 94.8(1), $\text{Ge}_1\text{-Ge}_2\text{-Ge}_3$ 133.7(1), $\text{Ge}_3\text{-Ge}_4\text{-Ge}_5$ 136.3(1).

pseudo-trigonal-bipyramidale (tbp) Koordination für das zentrale Ge_3 -Atom (mit dem freien Elektronenpaar in der dritten äquatorialen Position). Die koordinativen Bindungen $\text{Ge}_3\text{-Ge}_2$ (2.554(1) Å) und $\text{Ge}_3\text{-Ge}_4$ (2.562(1) Å) sind unseres Wissens die bisher längsten Ge-Ge-Bindungen^[7] und weisen auf die lose Koordination der Bisgermandiyl-Einheiten hin; die Ge-Ge-Bindungen der Bisgermandiyl-Liganden sind dagegen mit 2.485(1) und 2.492(1) Å deutlich

[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Deubelly, J. Riede, Dr. G. Müller
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: [4].