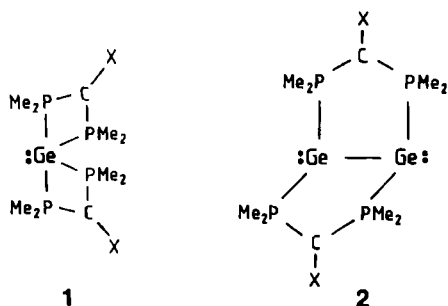


- [7] Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde für $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{GeCl}_2$ auf eine *trans*-oktaedrische Struktur geschlossen: I. R. Beattie, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* 1970, 370.
- [8] N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, *Izv. 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.

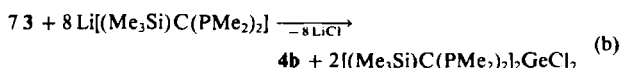
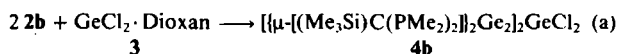
$[\{\mu\text{--}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}_2\}_2\text{GeCl}_2]$, ein Germandiyl-donor-Germandiyl-acceptor-Komplex mit gemischtvalenter Ge_5 -Kette**

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

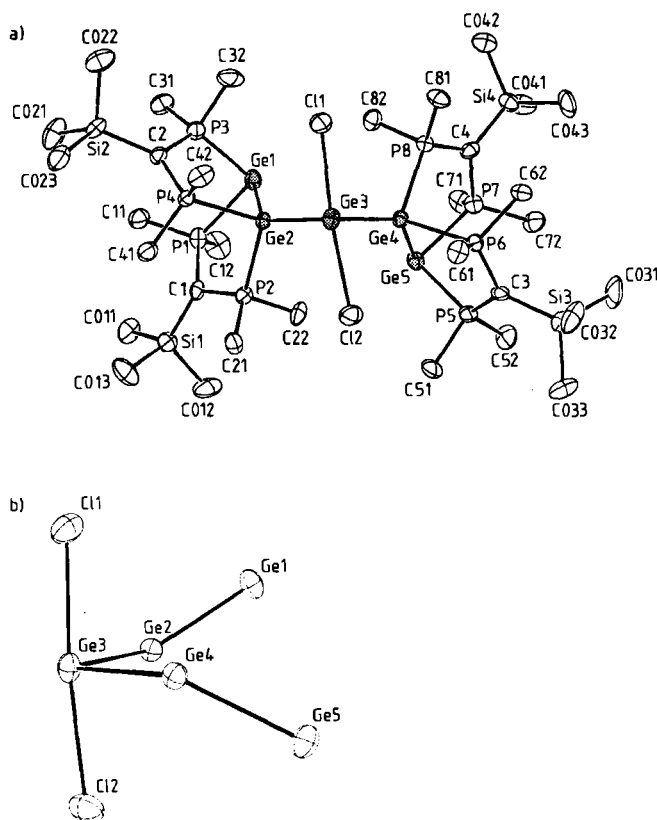


Abb. 1. a) Struktur von **4b** im Kristall. b) $\text{GeCl}_2(\text{Ge}_2)_2$ -Teilstruktur in **4b**. ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ge}_3\text{--Cl}_1$ 2.596(2), $\text{Ge}_3\text{--Cl}_2$ 2.644(2), $\text{Ge}_3\text{--Ge}_2$ 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].

kürzer (ca. 0.07 Å). Bemerkenswerterweise sind sie auch signifikant kürzer als in unkomplexiertem **2b** (2.540(1) Å)^[4]. Die P-Ge-P-Winkel an Ge2/Ge4 (101.5(1)/99.7(1)°), deren Elektronenpaare als Donoren für Ge3 fungieren, sind gegenüber denen an Ge1/Ge5 (95.3(1)/96.3(1)°) deutlich aufgeweitet. Letztere stimmen gut mit denen in **2b**^[4] überein. Die Bindungsverkürzung und Winkelaufweitung scheint damit den Verhältnissen bei der Komplexbildung von Phosphanen R₃P analog zu sein. Aufschlußreich ist auch ein Vergleich von **4b** mit dem Koordinationspolymer GeCl₂·Dioxan **3**, bei dem lineare C₄H₈O₂-Ge-C₄H₈O₂-Ketten vorliegen^[8]. Der Winkel Cl-Ge-Cl ist in **3** ähnlich klein wie der Winkel Ge2-Ge3-Ge4 in **4b**. In Übereinstimmung mit den Erwartungen besetzen also in beiden Komplexen die jeweils elektronegativeren Donoratome (**3**: O; **4b**: Cl) die axialen Positionen des pseudotbp Gerüsts, und die Ge-Cl-Bindungen sind dementsprechend in **3** kürzer als in **4b**.

Insgesamt ergibt sich für **4b** eine gewinkelte Ge₅-Kette; damit ist es unter Berücksichtigung der (formalen) Oxidationsstufen als gemischtvalente Verbindung (Ge^I-Ge^I-Ge^{II}-Ge^I-Ge^I) aufzufassen. Eine „Kettenverlängerung“ zu einem Koordinationspolymer mit Ge-Ge-Ketten erscheint attraktiv, da die terminalen Ge-Atome der Bisgermandiyl-liganden prinzipiell ebenfalls als Donoratome für GeCl₂ fungieren können.

Eingegangen am 10. März 1987 [Z 2132]

- [1] W. Petz, *Chem. Rev.* **86** (1986) 1019.
 [2] J. J. Zuckerman, *XIII Int. Conf. Organomet. Chem.* 1983 (Callaway Gardens, GA, USA), Abstr. S. 167.
 [3] a) M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **97** (1985) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 223; b) S. J. Archer, K. R. Koch, S. Schmidt, *Inorg. Chim. Acta* **126** (1987) 209, zit. Lit.
 [4] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) Nr. 7.
 [5] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, unveröffentlicht.
 [6] Kristallstrukturbestimmung: Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -40^\circ\text{C}$; monoklin, $P2_1/n$, $a = 21.886(3)$, $b = 11.977(1)$, $c = 22.339(3)$ Å, $\beta = 96.47(1)^\circ$, $V = 5818.4$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.442$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 29.3$ cm⁻¹, 8058 unabhängige Reflexe, davon 6222 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ „beobachtet“ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $+h$, $+k$, $\pm l$, $(\sin 9/\lambda)_{\text{max}} = 0.549$). Lösung durch automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86), $R = 0.044$, $R_w = 0.045$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 460 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, GFMLX). $\Delta\rho_{\text{fin}} = 0.60$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] Vgl. z. B. $d(\text{Ge-Ge}) = 2.541$ Å in $[\{\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\}_2\text{Ge}]_3$: S. Masamune, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6136.
 [8] V. I. Kulishov, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, B. L. Perl'mutter, *Zh. Strukt. Khim.* **11** (1970) 71.

Kristallstruktur der η^1 -Allyl-Grignard-Verbindung Bis(allylmagnesiumchlorid-TMEDA)**

Von Michael Marsch, Klaus Harms, Werner Massa und Gernot Boche*

Während Allylübergangsmetall-Komplexe^[1] und neuerdings auch Allyllithium-Verbindungen^[2-4] im Festkörper-

[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. K. Harms, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert. – TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin.

untersucht worden sind, stand die Kristallstrukturbestimmung einer Allyl-Grignard-Verbindung aus. Im folgenden berichten wir über diejenige von Bis(allylmagnesiumchlorid-TMEDA) **1**.

Allylmagnesiumchlorid-TMEDA kristallisiert – wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Abb. 1) – als Dimer **1** aus einer Tetrahydrofuran(THF)-Lösung, die mit TMEDA versetzt wurde^[5,6]. Die beiden Allylmagnesiumchlorid-TMEDA-Einheiten sind über einen Mg-Cl-Mg-Cl-Vierling verknüpft, wobei die Abstände Mg-Cl (240.0(1) pm) und Mg-Cl' (269.4(1) pm) deutlich voneinander abweichen.

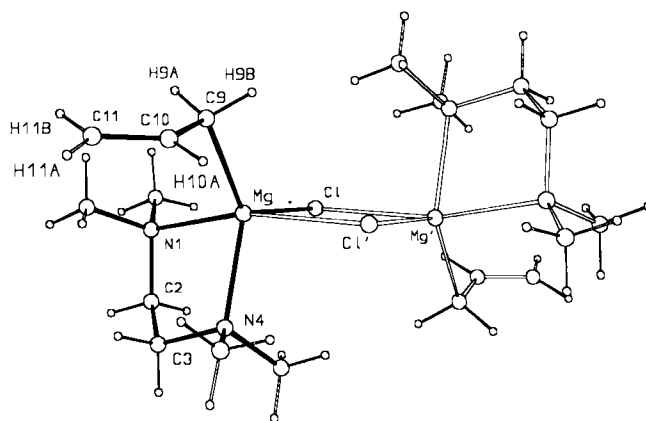


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg-Cl 240.0(1), Mg-Cl' 269.4(1), C9-Mg 217.9(3), C10-Mg 300.5(3), Mg-N1 228.5(2), Mg-N4 221.1(2), C9-C10 144.2(4), C10-C11 133.5(4); Mg-C9-C10 110.5(2), C9-C10-C11 130.2(3), H9A-C9-H9B 109(2), H11A-C11-H11B 119(2), C9-C10-H10A 114(1), C11-C10-H10A 115.5(15), C10-C11-H11A 123.6(16), C10-C11-H11B 117.3(16), Cl-Mg-Cl' 84.69(3), Mg-Cl-Mg' 95.32(3), Cl-Mg-C9 125.29(7), N1-Mg-C9 99.26(8), N1-Mg-N4 80.28(7), Cl-Mg-N4 107.18(6), Cl'-Mg-N4 87.84(5); Torsionswinkel [°]: C11-C10-C9-Mg – 109.2(3), C11-C10-C9-H9A 14(1), C11-C10-C9-H9B 138(1).

Das besondere Merkmal von **1** ist die η^1 -Allyl-Magnesium-Bindung. So beträgt der Abstand C9-Mg 217.9(3) pm und liegt damit im Bereich von C-Mg-Abständen in Allyl-Grignard-Verbindungen^[7]. Zwischen C10 und Mg (300.5(3) pm) sollte keine Bindung bestehen. Dem Winkel C10-C9-Mg (110.5(2)°) und dem Torsionswinkel C11-C10-C9-Mg (– 109.2(3)°) kann man entnehmen, daß das Mg-Atom deutlich aus dem Allyl-CCC-Teil hinausragt. Dementsprechend werden H9A und H9B „nach innen“ verdreht.

In vielen Allylübergangsmetall-Komplexen^[1] sowie in (1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether)_n **2**^[3] findet man dagegen η^3 -Strukturen; Allyllithium-Pentamethyldiethylentriamin **3** weist zumindest eine stark unsymmetrische η^3 - (wenn nicht eine η^2 -)Allyllithium-Bindung auf^[4]. Der η^1 -Struktur von **1** entsprechend sind die C-C-Abstände im Allylteil verschieden: C10-C11 133.5(4) pm und C9-C10 144.2(4) pm. Der Winkel C9-C10-C11 ist mit 130.2(3)° deutlich aufgeweitet, so daß er in die Nähe des CCC-Winkels in den Allyllithium-Verbindungen **2** (131(1)°)^[3] und **3** (131.5(3)°)^[4] kommt. Die Bindungswinkel an C9 entsprechen der tetraedrischen und diejenigen an C11 der trigonalen Geometrie (siehe Legende zu Abb. 1). Die Wasserstoffatome H10A, H11A und H11B liegen in der Ebene C9-C10-C11.

Schon früher war für Allyl-Grignard-Verbindungen in Lösung eine η^1 -Struktur gefunden worden. Klassische