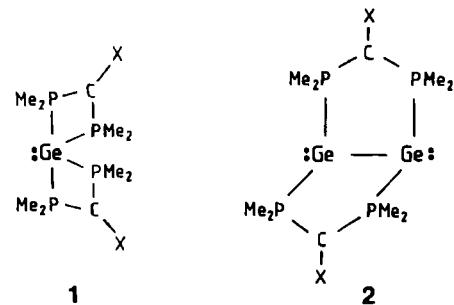


- [7] Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde für $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{GeCl}_4$ auf eine *trans*-oktaedrische Struktur geschlossen: I. R. Beattie, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* 1970, 370.
- [8] N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, O. M. Nefedov, *Izv. 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.

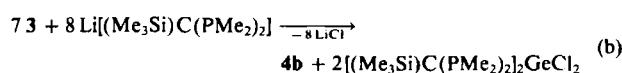
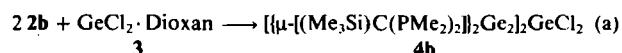
$[\mu\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}_2\text{Cl}_2$,
ein Germandiyldonor-Germandiylaceptorkomplex
mit gemischtkovalenter Ge₅-Kette**

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]; struktur-
rell 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 homonukleare 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 = PMe₂; b, X = SiMe₃)^[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 homonuklearer Komplexe mit GeCl₂ als Acceptor zu nutzen. 1b und GeCl₂-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. [4]).



4b, das aus Ether/Pentan in Form blaßgelber Kristalle erhalten wird, ist der erste homonukleare 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 undissoziertes 4b zu erwarten sind.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] (Abb. 1) bestätigt das Vorliegen eines gemischtkovalenten Donor-Acceptor-Komplexes mit zwei äquatorialen Bisgermandiylliganden 2b an einem nahezu linearen GeCl₂. Daraus ergibt sich eine

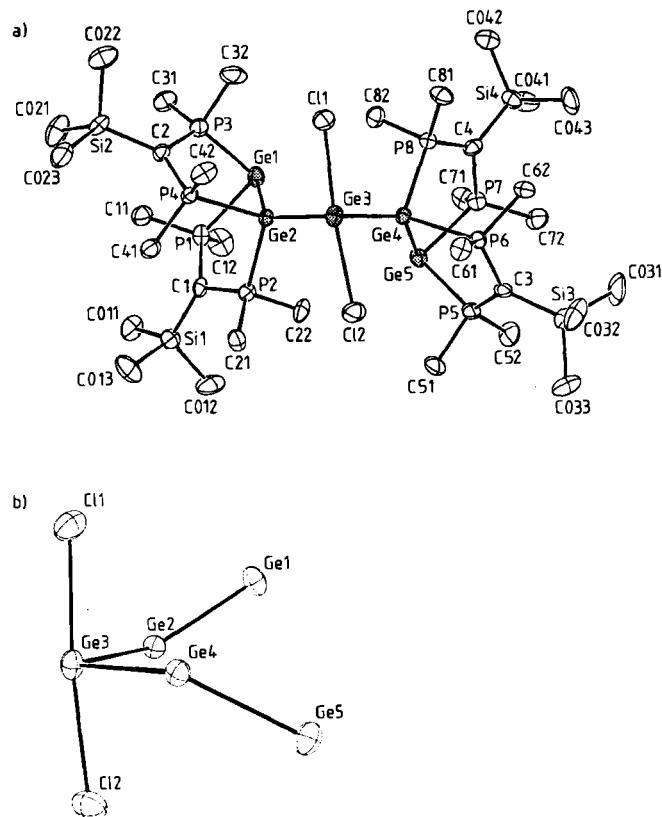


Abb. 1. a) Struktur von 4b im Kristall. b) GeCl₂-(Ge₂)₂-Teilstruktur in 4b. ORTEP, Schwingungselipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge3-Cl1 2.596(2), Ge3-Cl2 2.644(2), Ge3-Ge2 2.554(1), Ge3-Ge4 2.562(1), Ge1-Ge2 2.492(1), Ge4-Ge5 2.485(1), Ge1-PI 2.433(2), Ge1-P3 2.378(2), Ge5-P5 2.389(2), Ge5-P7 2.435(2), Ge2-P2 2.351(2), Ge2-P4 2.391(2), Ge4-P6 2.401(2), Ge4-P8 2.367(2); Cl1-Ge3-Cl2 172.3(1), Ge2-Ge3-Ge4 94.8(1), Ge1-Ge2-Ge3 133.7(1), Ge3-Ge4-Ge5 136.3(1).

pseudo-trigonal-bipyramidale (tbp) Koordination für das zentrale Ge3-Atom (mit dem freien Elektronenpaar in der dritten äquatorialen Position). Die koordinativen Bindungen Ge3-Ge2 (2.554(1) Å) und Ge3-Ge4 (2.562(1) Å) sind unseres Wissens die bisher längsten Ge-Ge-Bindungen^[7] und weisen auf die lose Koordination der Bisgermandiylliganden hin; die Ge-Ge-Bindungen der Bisgermandiylliganden 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 Phosphanomethan- 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 Winkelauflaufweitung scheint damit den Verhältnissen bei der Komplexierung 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 gemischtsvalente Verbindung (Ge¹-Ge¹-Ge^{II}-Ge¹-Ge¹) 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, *XIth 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, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda=0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T=-40^\circ\text{C}$; monoklin, P2₁/n, $a=21.886(3)$, $b=11.977(1)$, $c=22.339(3)$ Å, $\beta=96.47(1)^\circ$, $V=5818.4$ Å³, $\rho_{\text{theor.}}=1.442$ g cm⁻³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha)=29.3$ cm⁻¹, 8058 unabhängige Reflexe, davon 6222 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ „beobachtet“ (ω -Scan, $\Delta\omega=0.8^\circ$, $+h, +k, \pm l$, $(\sin\theta/2)_{\text{max}}=0.549$). Lösung durch automatisierte Patterson-Methode (SHELXS-86), $R=0.044$, $R_w=0.045$, $w=1/\sigma^2(F_0)$ für 460 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, GFMLX), $\Delta\rho_{\text{fin.}}=0.60$ eÅ⁻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 $[(\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2)_2\text{Ge}]_n$; 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'*-Tetramethylethylendiamin.

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-Vierring verknüpft, wobei die Abstände Mg-Cl (240.0(1) pm) und Mg-Cl' (269.4(1) pm) deutlich voneinander abweichen.

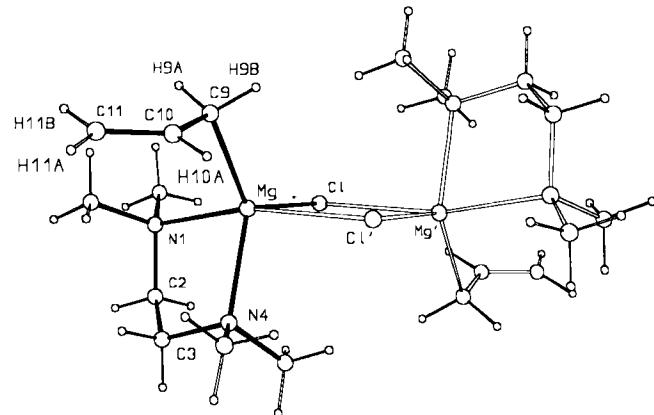


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg-Cl 240.0(1), Mg-Cl' 269.4(1), C9-Mg 217.9(3), C10-Mg 300.5(3), Mg-N1 228.5(2), Mg-N4 221.1(2), C9-C10 144.2(4), C10-C11 133.5(4); Mg-C9-C10 110.5(2), 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(1.5), C10-C11-H11A 123.6(1.6), C10-C11-H11B 117.3(1.6), 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-Pentamethyldiethylethertriamin **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