

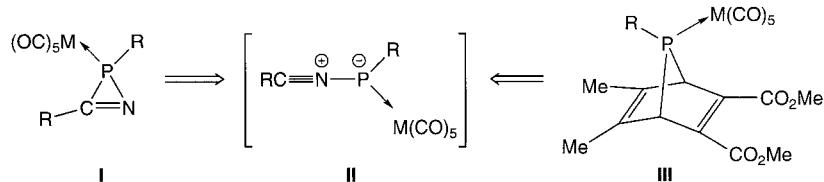
- [8] O. Jürgens, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, C. Sporer, B. Bildstein, H. Schottenberger, P. Jaitner, J. Veciana, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4547.
- [9] Kristallstrukturanalyse von  $C_{68}H_{70}F_{24}Mn_2N_8O_{14}Ru_2 \cdot 2C_7H_{16}$ ,  $M_r = 2191.7$ ; blaues Prisma mit den Abmessungen  $0.8 \times 0.4 \times 0.3$  mm; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 12.883(5)$ ,  $b = 14.113(5)$ ,  $c = 15.274(5)$  Å,  $\alpha = 101.63(2)$ ,  $\beta = 113.55(2)$ ,  $\gamma = 91.78(2)^\circ$ ,  $V = 2474.2(15)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.471$  g cm $^{-3}$ ,  $T = 218$  K. Bruker-P4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71703$  Å). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans); es wurden 7937 unabhängige Reflexe gemessen (insgesamt 8042), von denen 6747 mit  $I > 2\sigma(I)$  in der Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL 93) berücksichtigt wurden. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 93); Schweratome mit anisotropen Temperaturparametern; das Wasserstoffatom an N(2) wurde gefunden und isotrop verfeinert; die anderen Wasserstoffatome wurden berechnet. Drei CF $_3$ -Gruppen zeigen eine Orientierungsfehlordnung der Fluoratome. Verfeinerung mit 681 Variablen mit GOF = 1.033,  $R_1 = 0.0349$  (gegen  $|F|$ ) und  $wR_2 = 0.0864$  (gegen  $|F^2|$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142644“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Z.-H. Jiang, B.-W. Sun, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, B. Donnadieu, J.-P. Tuchages, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 76; M. D. Carducci, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2492; A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Launier, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1969.
- [11] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365, zit. Lit.
- [12] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.
- [13] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48.
- [14] Die experimentellen magnetischen Daten von **1** bei 2 K stimmen mit dem theoretischen Ausdruck aus der Van-Vleck-Gleichung und Gleichung (3) unter Anwendung der  $J$ -,  $J_{13^-}$ ,  $\theta$ - und  $g$ -Werte überein und bestätigen die vorgeschlagene magnetische Wechselwirkung in **1**.
- [15] a) D. N. Hendrickson, *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. J. O'Connor), World Scientific, Singapore, **1993**, S. 87; b) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3486; c) J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.
- [16] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3314.
- [17] Die magnetische Kopplung  $J$  zwischen zwei  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Radikalen in Verbindungen vom Typ  $[M(NIT)]_2$  im festen Zustand liegen zwischen  $-2.2$  und  $-6.1$  cm $^{-1}$  (siehe Lit. [8]). Diese Werte sind deutlich kleiner als der Wert von  $J = -31.8$  cm $^{-1}$  für die Kopplung zwischen den Mn-Ionen und den NIT-Radikalen in **1**. Dies bestätigt die wichtige Rolle der IMH-Einheit und der starken Wasserstoffbrückenbindung H(2n)…O(4) bei der magnetischen Austauschwechselwirkung durch Spinpolarisation.
- [18] M. Tanaka, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 810.
- [19] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 143.

## Ein neuer und einfacher Zugang zur Nitriliumporphosphan-Ylid-Komplexchemie durch Verwendung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen\*\*

Rainer Streubel,\* Udo Schiemann, Peter G. Jones, Ngoc Hoa Tran Huy und François Mathey\*

*Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet*

Es ist bekannt, dass Nitriliumporphosphan-Ylid-Komplexe **II** durch thermisch<sup>[1]</sup> oder photochemisch<sup>[2]</sup> induzierte Ringöffnungsreaktionen von 2*H*-Azaphosphiren-Komplexen **I** (Schema 1) gebildet und durch elektronisch aktivierte  $\pi$ -Systeme wie Alkine,<sup>[3]</sup> Nitrile<sup>[4]</sup> oder Phosphaalkine<sup>[5]</sup> abgefangen



Schema 1. 2*H*-Azaphosphiren- **I** und 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **III** als Ausgangsverbindungen für Nitriliumporphosphan-Ylid-Komplexe **II** (R = Alkyl, Aryl; M = Metallkomplexfragment).

werden können. Das Potential dieser Methode – letztlich zur Synthese ungesättigter N,P-Heterocyclen – war jedoch durch den Zwang, 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe als Ausgangsverbindungen verwenden zu müssen, deutlich eingeschränkt. Also galt es, einen neuen Zugang zu Nitriliumporphosphan-Ylid-Komplexen **II** zu finden, wodurch dann auch N,P-Heterocyclen mit „einfachen“ Substituenten am Phosphoratom wie Methyl, Phenyl oder auch solche mit funktionellen Gruppen herstellbar sein sollten. Obgleich seit vielen Jahren 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **III** als effiziente Vorstufe für in situ gebildete terminale Phosphandiyl-Komplexe Verwendung finden und diese mit einer großen Vielfalt an  $\pi$ -Systemen<sup>[6]</sup> unter Bildung von Cycloadditionsprodukten reagieren, wurden bislang keine Reaktionen von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen **III** mit Nitrilen beschrieben. Dennoch gibt es Hinweise, dass in Reaktionen von **III** mit Carbonylverbindungen intermedial 1,3-Dipolsysteme vom Typ der Phosphacarbonyl-Ylid-Komplexe gebildet werden können.<sup>[7-9]</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Schiemann, Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5387  
E-mail: r.streubel@tu-bs.de

Prof. Dr. F. Mathey, Dr. N. H. Tran Huy  
Laboratoire Hétéroéléments et Coordination  
UMR 7653 CNRS, DCPH, Ecole Polytechnique  
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 169-33-39-90  
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten danken wir Andreas Weinkauf.

Wir beschreiben hier die Darstellung von *P*-Methyl- und *P*-Phenyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen unter Dreikomponenten-Reaktionsbedingungen und Verwendung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen, 1-Piperidinonitril und Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAD) sowie die Struktur eines *P*-Methyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexes.

Die thermische Zersetzung der 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **1a, b**<sup>[10]</sup> in Toluol bei 120°C in Gegenwart von DMAD und 1-Piperidinonitril lieferte selektiv und in Rohausbeuten von über 80 % (<sup>31</sup>P-NMR) die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **5a, b** (Schema 2); zwei Nebenprodukte ( $\leq 5\%$ ) konnten <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch detektiert (Reaktion zu **5a**:  $\delta = 124.4$ ,  $|^1J(^{31}P, ^{183}W)| = 262.6$  Hz; Reaktion zu **5b**:  $\delta = 125.3$ ,  $|^1J(^{31}P, ^{183}W)| = 270.1$  Hz), aber nicht isoliert werden. Die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **5a, b** wurden mittels Tieftemperaturchromatographie gereinigt und aus *n*-Pentan/Toluol kristallisiert. Die Strukturvorschläge für **5a, b** basieren auf ihren Lösungs-NMR- und MS-Daten;<sup>[11]</sup> die Molekülstruktur von **5a** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> bestimmt.

Die Produktbildung lässt sich mit der Annahme von intermediiär aus den terminalen Phosphandiyl-Komplexen **2a, b** und 1-Piperidinonitril gebildeten Nitriliumporphanylid-Komplexen **4a, b** und deren [3+2]-Cycloadditionsreaktion mit DMAD zu **5a, b** erklären. Diese Interpretation wird durch frühere Beobachtungen von Nitrit/Nitrit-Austauschprozessen von Nitriliumporphanylid-Komplexen gestützt.<sup>[4b]</sup> Ein besonders interessanter Nebenaspekt ist, dass Cycloadditionen der Komplexe **4a, b** an das C-O- $\pi$ -System von DMAD, die zu  $\Delta^3$ -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexen führen würden,<sup>[4b]</sup> in diesem Fall nicht auftraten. Die Komplexe geben <sup>31</sup>P-NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 75 - 80$  mit  $|^1J(^{31}P, ^{183}W)|$ -Werten von ca. 250 Hz und charakteristische <sup>13</sup>C-NMR-Signale für die Ringkohlenstoffatome des fünfgliedrigen Ringsystems im Bereich von  $\delta = 140 - 160$ .<sup>[1, 3]</sup>

Ebenso wie Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-dimethylamino-2*H*-1,2-azaphosphol- $\kappa P$ ]wolfram(0) **6**<sup>[13]</sup> weist auch der Komplex **5a** (Abbildung 1) einen planaren Fünfring (größte Abweichung 3 pm) mit sehr ähnlichen Atomabständen für die Bindungen N1-C8

und C7-C6 von 131.9(2) bzw. 135.0(2) pm auf (**6**: N-C 131.2(5), C-C 133.8(6) pm<sup>[13]</sup>). Die sterisch unterschiedliche Situationen der (OC)<sub>5</sub>WPR-Struktureinheiten in **5a** (*R* = Me) und **6**

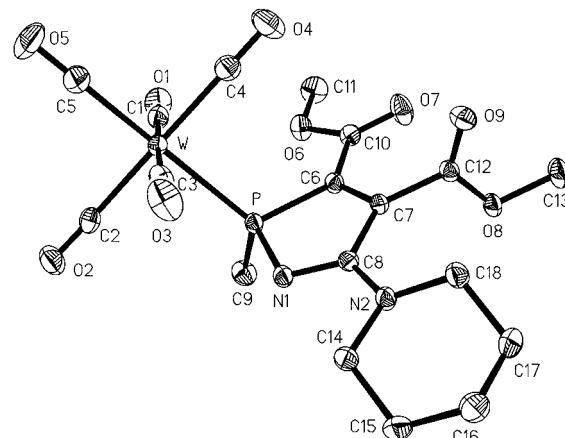


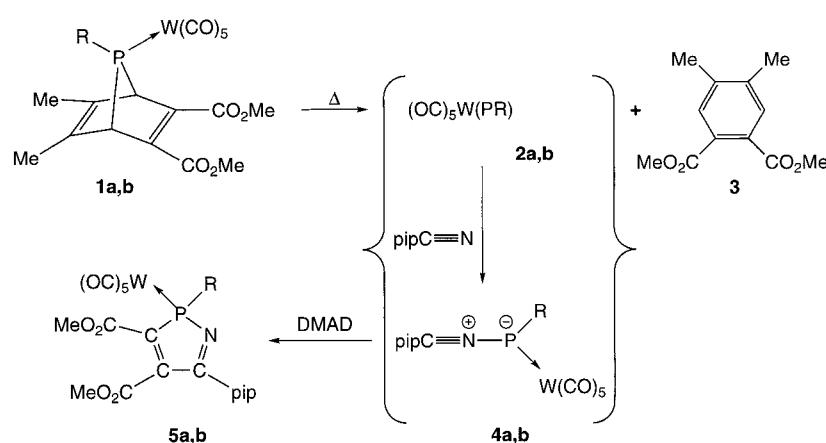
Abbildung 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall (die Schwingungsellipsoide geben 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeiten wieder; H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: W-P 249.96(5), P-N1 168.22(15), N1-C8 131.9(2), C8-C7 151.3(2), C7-C6 135.0(2), C6-P 181.51(17), C9-P 181.4(2); N1-P-C6 93.6(2), P-C6-C7 108.36(12), C6-C7-C8 111.10(14), C7-C8-N1 114.74(15), C8-N1-P 111.60(12).

(*R* = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) gehen einher mit deutlich kürzeren Bindungen in **5a** (W-P 249.96(5), C9-P 181.4(2) pm; **6**: W-P 252.37(11), C-P 183.6(4) pm<sup>[13]</sup>) und einem signifikant verengten W-P-C6-Bindungswinkel in **5a** von 114.97(6) $^\circ$  gegenüber 119.26(14) $^\circ$  in **6**.<sup>[13]</sup>

### Experimentelles

**5a, b:** Zu 0.80 g (1.3 mmol) **1a** oder 0.90 g (1.3 mmol) **1b**, gelöst in 10 mL Toluol, gibt man 0.5 mL (3 mmol) DMAD, 0.5 mL (4.7 mmol) 1-Piperidinonitril und erwärmt unter ständigem Rühren 3.5–4 h auf 120°C; das Reaktionsende wird durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Lösung wird im Vakuum (ca. 0.1 mbar) bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand bei tiefer Temperatur an Kieselgel chromatographiert (−32 °C, Petrolether(40/60)/Diethylether 9/1). Die Fraktionen werden bis zur Trockene eingeengt und die Komplexe **5a, b** aus *n*-Pentan/Toluol (9/1) umkristallisiert. Ausgewählte physikalische und NMR-Daten (das Res-

tronensignal des deuterierten Lösungsmittels wurde als interner und 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard verwendet; es sind nur Kopplungskonstantenbeiträge angegeben). **5a:** gelbes Pulver, Ausbeute 180 mg (34 %), Schmp. 113 °C (Zersetzung); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 20.3$  (d,  $^1J(P,C) = 27.1$  Hz; PCH<sub>3</sub>), 24.2 (s; NCCCH<sub>2</sub>), 25.7 (s; NCCCH<sub>2</sub>), 48.5 (s; NCCCH<sub>2</sub>), 52.3 (s; OMe), 52.8 (s; OMe), 141.6 (d,  $^{2+3}J(P,C) = 21.1$  Hz; PCC), 159.7 (d,  $^{1+4}J(P,C) = 8.4$  Hz; PCC), 160.2 (d,  $^{2+3}J(P,C) = 5.4$  Hz; PNC), 161.4 (d,  $J(P,C) = 11.1$  Hz; CO<sub>2</sub>Me), 165.6 (d,  $J(P,C) = 15.4$  Hz; CO<sub>2</sub>Me), 196.5 (d,  $^2J(P,C) = 7.6$  Hz; cis-CO), 199.8 (d,  $^2J(P,C) = 21.7$  Hz; trans-CO); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 76.0$  (s,  $^1J(P, ^{183}W) = 248.7$  Hz). **5b:** hellgelber Feststoff, Ausbeute: 80 mg (13 %), Schmp. 124 °C (Zersetzung); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 24.3$  (s; NCCCH<sub>2</sub>), 25.9 (s; NCCCH<sub>2</sub>), 48.9 (s; NCCCH<sub>2</sub>), 52.8 (s; OMe), 53.4 (s; OMe), 128.7 (d,  $^2J(P,C) = 10.6$  Hz; o-Ph), 130.8 (d,  $^3J(P,C) = 14.1$  Hz; m-Ph), 131.2 (d,  $^4J(P,C) = 2.9$  Hz; p-Ph), 131.9 (d,  $^1J(P,C) = 42.1$  Hz; i-Ph), 140.0 (d,  $^{2+3}J(P,C) = 20.4$  Hz; PCC), 159.3 (d,  $^{1+4}J(P,C) =$



Schema 2. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **5a, b**. *R* = Me (**a**), Ph (**b**); pip = 1-Piperidino; DMAD = MeO<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>Me.

7.6 Hz; PCC), 160.9 (d,  $^{(2+3)}J(P,C) = 5.4$  Hz; PNC), 161.4 (d,  $J(P,C) = 10.8$  Hz;  $CO_2Me$ ), 165.6 (d,  $J(P,C) = 15.3$  Hz;  $CO_2Me$ ), 196.0 (d,  $^2J(P,C) = 6.4$  Hz; cis-CO), 199.0 (d,  $^2J(P,C) = 22.8$  Hz; trans-CO);  $^{31}P[{}^1H]$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta = 78.8$  (s,  $^1J(P, {}^{183}W) = 254.0$  Hz).

Eingegangen am 14. April 2000 [Z14994]

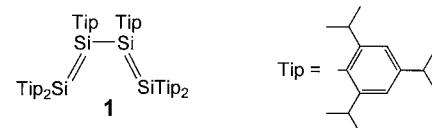
- [1] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549–1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492–1493.
- [2] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 2127–2128.
- [3] a) U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 215–217; b) H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627–5642.
- [4] a) H. Wilkens, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **1997**, 2317–2318; b) H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542–1553; c) R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475–481.
- [5] G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Übersichten: a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, S. 14–39.
- [7] a) Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1996**, 1903–1904; b) Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 83–86.
- [8] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409–413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378–381.
- [9] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [10] Ausgewählte Daten für **5a**, **b**: **5a**: MS (EI, 70 eV,  ${}^{184}W$ ):  $m/z$ : 622 [ $M^+$ ]; **5b**: MS (EI, 70 eV,  ${}^{184}W$ ):  $m/z$ : 684 [ $M^+$ ]; zufriedenstellende C,H-Analysen.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5a**:  $C_{18}H_{19}N_2O_9PW$ ,  $M_r = 622.17$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1046.17(10)$ ,  $b = 993.21(10)$ ,  $c = 2167.5(2)$  pm,  $\beta = 97.627(3)$ °,  $V = 2.2322(4)$  nm $^3$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.851$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 143$  K. Der Kristall ( $0.27 \times 0.20 \times 0.17$  mm) wurde in Perfluorpolyether bei  $-130^\circ\text{C}$  auf einem Bruker-SMART-1000-CCD montiert. Die Intensitäten wurden bis  $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$  gesammelt. Von insgesamt 40121 Reflexen waren 6787 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0524$ ). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (SADABS) wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Die Wasserstoffpositionen wurden nach dem Riding-Modell mit frei drehbaren Methylgruppen um ihre dreizähligen Achsen verfeinert. Endgültiger Gütefaktor  $wR2 = 0.0461$ , basierend auf  $F^2$  für alle Daten, konventioneller  $R(F)$ -Wert  $R1 = 0.0206$ , 283 Parameter; max. Restelektronendichte  $722$  e nm $^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-143302“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **1998**, 1529–1530.
- [13] R. Streubel, H. Wilkens, U. Rohde, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1567–1579.

## Hexaaryltetragermabuta-1,3-dien: eine Verbindung mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen\*\*

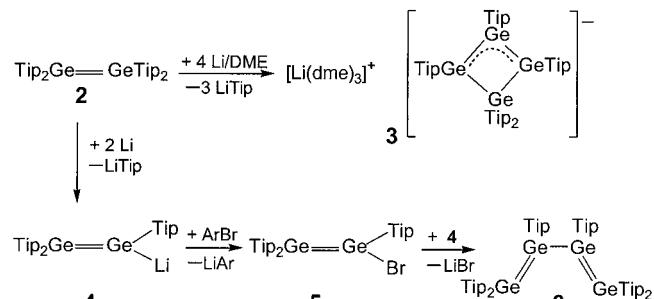
Helmut Schäfer, Wolfgang Saak und  
Manfred Weidenbruch\*

Mit der unlängst geglückten Isolierung der ersten Diplumbene, Verbindungen mit einer kurzen Pb-Pb-Doppelbindung,<sup>[1,2]</sup> sind nunmehr homonucleare Mehrfachbindungen des Typs  $R_2E=ER_2$  (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) von allen Elementen der Gruppe 14 bekannt.<sup>[3]</sup> Die von Silicium zu Blei stark abnehmende Bindungsdissoziationsenergien dieser Doppelbindungen führen zu einem unterschiedlichen Verhalten im festen Zustand und in Lösung. Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit sind im Kristall alle Verbindungen beständig. In Lösung gilt dies auch für die überwiegende Zahl der Disilene, wohingegen Digermene teilweise schon zur Dissoziation in Germylene  $R_2Ge$ : neigen. Distannene und Diplumbene schließlich liegen in Lösung fast ausschließlich als Stannylene  $R_2Sn$ : und Plumbylene  $R_2Pb$ : vor.<sup>[3]</sup>

Kürzlich erhielten wir mit dem Tetrasilabuta-1,3-dien **1** die erste und bisher einzige Verbindung mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen. Bemerkenswertes Merkmal der braunro-



ten Kristalle von **1** ist das Vorliegen in der s-cis-Form,<sup>[4]</sup> die auch in Lösung dominiert. Wir haben nun geprüft, ob unter ähnlichen Reaktionsbedingungen auch die zu **1** analogen Germaniumverbindungen **6** zugänglich ist (Schema 1).



Schema 1. Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Mes), 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Tip).

[\*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. H. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 441-798-3352  
E-mail: Manfred.Weidenbruch@Univ.Oldenburg.de

[\*\*] Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 36. Mitteilung: F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2835–2836.