

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); $^{31}P[^{1}H]$ -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]

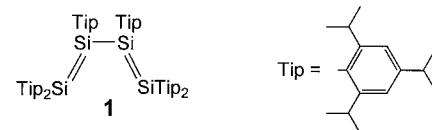
- R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549–1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492–1493.
- R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 2127–2128.
- a) U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, 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.
- 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.
- G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 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.
- 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.
- 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.
- A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- 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.
- 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 °C auf einem Bruker-SMART-1000-CCD montiert. Die Intensitäten wurden bis $2\theta_{\text{max.}} = 60$ ° 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).
- H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **1998**, 1529–1530.
- 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**

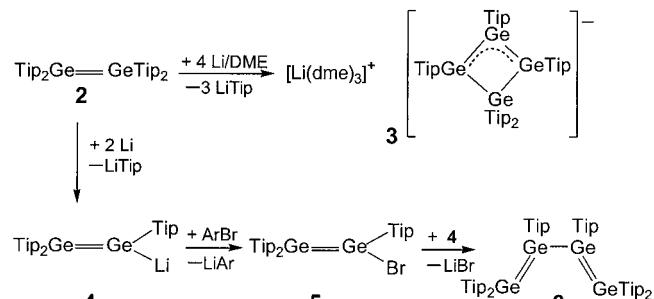
Helmut Schäfer, Wolfgang Saak und Manfred Weidenbruch*

Mit der unlängst geglückten Isolierung der ersten Diplumbene, Verbindungen mit einer kurzen Pb-Pb-Doppelbindung,^[1,2] sind nunmehr homonucleare Mehrfachbindungen des Typs $R_2E=ER_2$ (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) von allen Elementen der Gruppe 14 bekannt.^[3] 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.^[3]

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,^[4] 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-Me₃C₆H₂ (Mes), 2,4,6-iPr₃C₆H₂ (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.

Als Ausgangsverbindung wählten wir das Tetraaryldigermen **2**, dessen strukturelle Integrität nach bisherigen Untersuchungen auch in Lösung erhalten bleibt^[5, 6] und für das wir kürzlich eine in akzeptabler Ausbeute ablaufende Synthese fanden.^[7] Die Umsetzung von **2** mit Lithium im Überschuss lieferte allerdings entgegen Literaturhinweisen^[5] nicht die Digermenyllithiumverbindung **4**, vielmehr wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten, der wegen seiner Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit nur durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Abbildung 1).^[8]

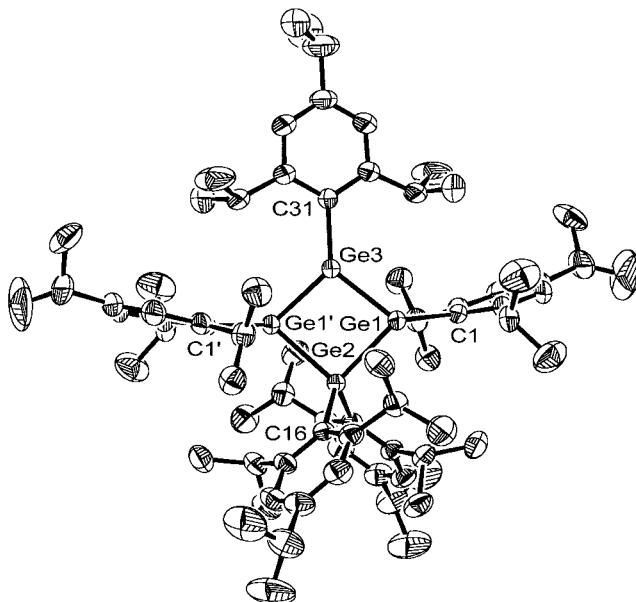


Abbildung 1. Struktur des Anions von **3** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ge1-Ge2 251.16(6), Ge1-Ge3 236.79(6), Ge1-C1 202.2(5), Ge2-C16 203.2(4), Ge3-C31 200.3(6); Ge1-Ge3-Ge1' 97.71(3), Ge3-Ge1-Ge2 85.93(2), Ge1-Ge2-Ge1' 90.44(3).

In Übereinstimmung mit den beobachteten Eigenschaften liegt die salzartige Verbindung **3** vor, deren Anion ein endocyclisches allylartiges Ge_3 -Ion im viergliedrigen Ring enthält. Innerhalb des planaren Rings (Winkelsumme 360°) sind die Ge-Ge-Mehrfachbindungen (236.79(6) pm) und die Ge-Ge-Einfachbindungen (251.16(6) pm) deutlich in ihrer Länge unterschieden. Die in der Germaniumchemie ungewöhnliche Bindungssituation des Anions von **3** ähnelt am ehesten dem acyclischen, allylartigen Ge_3 -Anion, das von Power et al. bei der Spaltung eines Cyclotrigermethyl-Radikals mit KC_8 erhalten wurde.^[10]

Unklar ist bisher der Bildungsweg von **3**, der nicht nur die Spaltung von Ge-C-Bindungen in **2**, sondern auch die Knüpfung von Ge-Ge-Bindungen beinhaltet. Um die möglichen Folgereaktionen der primär erwarteten Verbindung **4** zu unterdrücken, wurde die Reaktionszeit für die Umsetzung von **2** mit Lithium derart verkürzt, dass zwar das Digermen **2** weitgehend abreagiert, die Bildung von **3** aber noch nicht zur dominierenden Reaktion wird. Tatsächlich konnte auf diese Weise die Verbindung **4** erhalten werden, die durch nachfolgende Umsetzung mit einem Arylbromid wahrscheinlich das

Bromderivat **5** lieferte, dessen intermolekulare Kupplung unter LiBr-Eliminierung die Verbindung **6** gab.

Die Röntgenstrukturanalyse^[8] der dabei resultierenden, grünschwarzen Kristalle (Abbildung 2) sicherte nicht nur die Konstitution des Tetragermabutadiens **6**, sondern zeigte auch

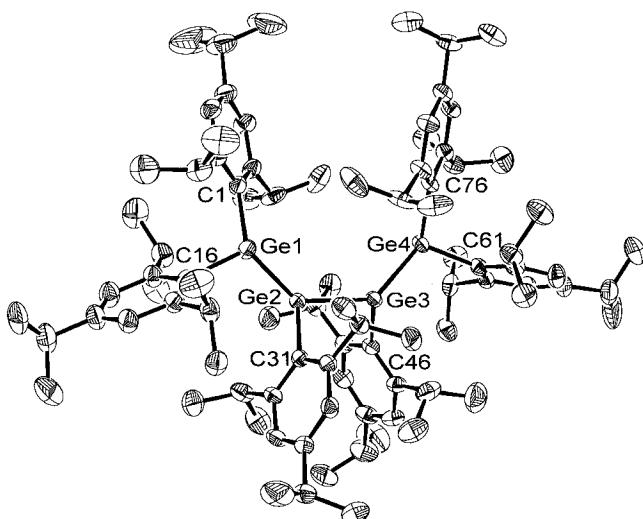


Abbildung 2. Struktur von **6** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ge1-Ge2 235.68(6), Ge2-Ge3 245.81(5), Ge3-Ge4 234.39(5), Ge1-C1 198.5(4), Ge1-C16 199.6(4), Ge2-C31 200.3(3), Ge3-C46 199.7(4), Ge4-C61 193.3(4), Ge4-C76 198.6(3); Ge1-Ge2-Ge3 136.18(2), Ge2-Ge3-Ge4 134.99(2), Ge2-Ge1-C1 126.0(1), Ge2-Ge1-C16 109.8(1), Ge1-Ge2-C13 108.9(1), Ge4-Ge3-C46 101.25(10), Ge3-Ge4-C61 112.56(10), Ge3-Ge4-C76 126.2(1).

einige bemerkenswerte Details auf. Ähnlich wie **1** liegt auch **6** in der *s-cis*-Form vor, wobei der Diederwinkel für das Ge_4 -Gerüst mit 22.5° merklich kleiner ist als für die analoge Si_4 -Einheit in **1** (51°). Mit einem Mittelwert von 235 pm sind die Ge-Ge-Doppelbindungen gegenüber denen im Digermen **2** (221.3(1) pm) deutlich aufgeweitet, liegen jedoch noch im für Digermene typischen Bereich.^[3, 11] Die Länge der formalen Ge-Ge-Einfachbindung in **6** von 245.81(5) pm entspricht der Normalbindungslänge. Vergleicht man sie allerdings mit der analogen Bindung in **3**, so ist eine merkliche Verkürzung zu verzeichnen. Analog zu den Winkeln in **1** sind auch in **6** die Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel mit einem Mittelwert von 135.5° stark aufgeweitet.

Beide Ge-Ge-Doppelbindungen zeigen eine erhebliche *trans*-Abwinkelung der Substituenten vom jeweiligen Ge=Ge-Vektor. Mit 35.4 und 31.1° für die Ge1-Ge2-Bindung und 33.3 und 31.1° für die Ge3-Ge4-Bindung gehören diese Werte zu den größten *trans*-Pyramidalisierungen, die bisher bei Digermenen beobachtet wurden.^[3, 11] Zusätzlich liegt eine Verdrehung beider Doppelbindungen vor, die mit Werten von 22.4° (Ge1-Ge2) und 21.3° (Ge3-Ge4) jedoch gering ausfällt.

Die Struktur von **6** im Kristall zeigt zwar das Vorliegen zweier Ge-Ge-Doppelbindungen an, vermittelt jedoch kaum Informationen über eine mögliche Konjugation zwischen diesen Bindungen. Eine deutlichere Sprache spricht das Elektronenspektrum der tiefblauen Lösung von **6** in *n*-Hexan, dessen längstwellige Absorption bei 560 nm um 140 nm

gegenüber den entsprechenden Banden der gelben oder orangefarbenen Digermene^[11] bathochrom verschoben ist und selbst die Absorptionen von Tetrasilyldigermen^[12] noch fast um 100 nm übertrifft.

Mit der Verbindung **6** gelang erstmals, wenn auch nur in geringer Ausbeute, der Nachweis eines thermisch stabilen, allerdings außerordentlich luftempfindlichen Moleküls mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen. Ob dieses Resultat auf die schweren Homologe Zinn und Blei übertragbar ist, muss allerdings wegen der in Lösung nahezu vollständig ablaufenden Dissoziation von Distannenen und Diplumbenen in Stannylene und Plumbylene bezweifelt werden.

Experimentelles

Zu einer Lösung von **2** (1.23 g, 1.28 mmol) in DME (70 mL) wurde Lithiumpulver (0.100 g, 14.4 mmol) gegeben und das zunächst schwarze, später rote Gemisch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert und die verbleibende Lösung bei -18°C mit 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol (0.220 g, 0.78 mmol) versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur aufgetaut, DME abdestilliert und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) gelöst. Nach erneuter Filtration, Einengen auf ein Volumen von 3 mL und Abkühlen auf -30°C wurden grünschwarze Kristalle von **6** (0.103 g, 11 % Ausbeute) erhalten. Schmp. 175–182 °C; ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 0.02–0.10 (m, 6 H), 0.19 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 0.29 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 0.35 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 1.05–1.17 (m, 48 H), 1.21 (d, 12 H, J = 6.6 Hz), 1.42 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 1.51 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 1.56 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 1.60 (d, 6 H, J = 6.6 Hz), 2.70 (sept, 4 H), 2.75 (sept, 2 H), 2.84 (sept, 2 H), 3.09 (sept, 2 H), 3.24 (sept, 2 H), 3.35 (sept, 2 H), 4.11 (sept, 2 H), 4.27 (sept, 2 H), 6.55 (s, 2 H), 6.76 (s, 2 H), 6.78 (s, 2 H), 6.80 (s, 2 H), 6.94 (s, 2 H), 7.11 (s, 2 H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 14.39, 23.49, 23.93, 24.11, 24.20, 24.28, 24.36, 24.51, 27.07, 32.51, 32.51, 34.99, 35.04, 35.27, 35.39, 37.99, 39.93, 122.14, 122.33, 122.64, 122.76, 123.52, 123.69, 142.00, 144.52, 148.05, 149.41, 150.47, 151.21, 152.45, 153.58, 154.12, 154.59; UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)$ = 405 (10450), 560 nm (12750); C,H-Analyse: gef. (ber.): C 71.30 (71.56), H 9.03 (9.21).

Ein eingegangen am 13. Juni 2000 [Z15259]

- [1] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145–147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187–189.
- [2] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579–582.
- [3] Neuere Übersichten: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3502; b) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373–381.
- [4] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *106*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504.
- [5] J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39–45.
- [6] W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, *Organometallics* **1989**, *8*, 2759–2766.
- [7] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **1999**, *18*, 3159–3163.
- [8] Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS-Flächenzähler, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, $T = 193(2)$ K. Die Strukturlösungen erfolgten mit Direkten Methoden und wurden mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert.^[9] Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. **6**: C₉₀H₁₃₈Ge₄·DME, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1576.46(7)$, $b = 1579.47(5)$, $c = 1991.89(6)$ pm, $\alpha = 78.570(4)$, $\beta = 72.713(4)$, $\gamma = 79.400(5)$ °, $Z = 2$, $V = 4600.2(3) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.155$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 52$ °. Von 56147 gemessenen Reflexen waren 16544 unabhängig und 10596 wurden beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. $R1 = 0.0460$, $wR2 = 0.1007$ (alle Daten) für 901 Parameter. **3**: C₈₇H₁₄₅Ge₄·LiO₆, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2116.74(5)$, $b = 1800.15(7)$, $c = 2537.82(6)$ pm, $\beta = 113.395(2)$ °, $Z = 4$, $V = 8875.2(5) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.186$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 52$ °. Von 32739 gemessenen Reflexen waren 8135 unabhängig und 4949 wurden beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. $R1 = 0.0538$, $wR2 = 0.1553$ (alle Daten) für 429 Parameter. Die

kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145476 (6) und -145477 (3) 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).

- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] M. M. Olmstead, L. Pu, R. S. Simons, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1997**, 1595–1595.
- [11] Übersicht: K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 275–324.
- [12] M. Kira, T. Iwamoto, T. Maruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1996**, *15*, 3767–3769.

In-situ-Transfer von Parawasserstoff-induzierter Kernspinpolarisation – strukturelle Charakterisierung von Hydrierintermediaten**

Patrick Hübner und Joachim Bargon*

Kürzlich berichteten wir über die In-situ-Detektion von Produktmolekülen während der homogenkatalysierten Hydrierung von Styrolderivaten, welche intermedial an einen kationischen Rh¹-Diphosphan-Katalysatorkomplex angebunden waren.^[1, 2] Die Detektion dieser in sehr geringer Konzentration auftretenden Hydrierintermediate gelang mit Hilfe der großen Signalverstärkung in NMR-Experimenten, die durch den PHIP-Effekt verursacht wird (PHIP = Parahydrogen-Induced Polarization).^[3, 4] Der PHIP-Effekt entsteht durch paarweisen Transfer von para-angereichertem Wasserstoff. Die intermedialen Produkt-Katalysator-Komplexe weisen bei Raumtemperatur eine Lebensdauer in der Größenordnung von einigen Sekunden auf.^[2] Verschiedene Fakten führten in indirekter Weise zum Schluss, dass der Arenring des Produktmoleküls für eine kurze Zeit am Rh¹-Zentrum über eine η^6 -Koordination angebunden bleibt.^[1] Es konnte jedoch bislang kein direkter Beweis für die intermedialen Anbindung erbracht werden. Ausgehend vom PHIP-Effekt präsentieren wir die ersten NMR-Experimente, die intra- und intermolekulare Kreuzrelaxation (NOE)^[5] während der Lebensdauer eines Hydrierintermediates detektieren. Wir stellen hierfür zwei NMR-Pulssequenzen vor, die es erlauben, in einer von vielen möglichen Anwendungen einen Polarisationstransfer von hydriertem [D₈]Styrol auf die *o*-Phenylprotonen der aktiven Katalysatorspezies [Rh(dppb)]⁺ zu detektieren.

[*] Prof. Dr. J. Bargon, Dr. P. Hübner

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-739424
E-mail: bargon@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Wir danken Prof. Dr. S. J. Glaser (Technische Universität München) für wertvolle Diskussionen.