

# Das Bis(pentafluorethyl)germylen-Trimethylphosphan-Addukt, $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$ – Charakterisierung, Ligandeigenschaften und Reaktivität

Stefanie Pelzer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammmer, Nikolai Ignat'ev und Berthold Hoge\*

Professor Reint Eujen zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Wir beschreiben hier die Synthese des Germyle-Phosphan-Adduktes  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  ausgehend von  $(C_2F_5)_3GeH$ ; dabei wurde dieses in überschüssigem  $PMe_3$  erhitzt, was zur reduktiven Eliminierung von  $C_2F_5H$  führte. Die Molekülstruktur des Addukts im Festkörper wurde röntgenographisch bestimmt und mit Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen verglichen. Die Eigenschaften als Ligand wurden mithilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen des CO-Bereichs von  $[Ni^0(CO)_3(Ge(C_2F_5)_2(PMe_3))]$  abgeleitet. Damit wurde  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  anhand des elektronischen Parameters nach Tolman als ein mit  $PMe_3$  vergleichbarer  $\pi$ -Akzeptorligand eingeordnet. Des Weiteren wurden eine [2+4]-Cycloaddition mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien sowie Insertionsreaktionen in  $\sigma$ -Bindungen beobachtet. Ein Beispiel für die letztgenannten Reaktionen ist die Aktivierung der C-Cl-Bindung in Dichlormethan unter Bildung des Phosphoniumylidkomplexes  $[(C_2F_5)_2Cl_2Ge \cdot CH_2PMe_3]$ , der vollständig röntgenographisch charakterisiert wurde.

Die Chemie von Organogermylenen – den schweren Homologen von Carbenen – wird seit den 1970er Jahren untersucht, wobei Lappert et al. 1974 die Isolierung der ersten stabilen Organogermylene –  $Ge[NiBu(SiMe_3)]_2$  und  $Ge[N(SiMe_3)_2]$  – gelang, die in Lösung und in der Gasphase eine monomere, im Festkörper dagegen eine dimere Struktur zeigen.<sup>[1]</sup> Das erste stabile Organogermyle, das auch im Festkörper eine Germylestruktur aufweist, wurde 1991 von Jutzi et al. isoliert.<sup>[2]</sup>

Die bedeutendsten Germaniumhalogenide sind die in den Oxidationsstufen IV und II. Während die Tetrahalogenide  $GeX_4$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) tetraedrische Molekülgeometrien aufweisen, bestehen die zweiwertigen Spezies aus  $Ge-X-Ge-X-\dots$ -Ketten ( $X=F$ ) oder kristallisieren in einem verzerrten ( $X=Br$ ) sowie nichtverzerrten  $CdI_2$ -Kristallgitter ( $X=I$ ). Die Festkörperstruktur von  $GeCl_2$  ist bisher unbekannt, al-

lerdings gelang eine Strukturaufklärung in der Gasphase durch Millimeterwellenspektroskopie oder ein kombiniertes Hochtemperaturelektronenbeugungs/Quadrupol-Massen-spektrometrie-Experiment.<sup>[3]</sup>  $GeCl_2$  bildet mit 1,4-Dioxan einen löslichen und leicht handhabbaren Komplex, der aus unendlichen Ketten alternierender  $GeCl_2$ -Einheiten besteht, wobei jedes Germaniumatom zusätzlich durch zwei 1,4-Dioxanmoleküle koordiniert vorliegt.<sup>[4]</sup>

Durch den Einsatz des stärker donierenden und sterisch anspruchsvoller Liganden Triphenylphosphan ergibt sich eine monomere Struktur des Germaniumdichloridadduktes  $Cl_2Ge \cdot PPh_3$  ohne intermolekulare  $Ge \cdots Cl$ -Wechselwirkungen. Monomere Germylene repräsentieren Elektronen-sextettspezies in einem Singulettspinzustand mit einem Elektronenpaar in einem Orbital mit überwiegendem s-Orbitalcharakter und einem freien 4p-Orbital. Somit sind Germylene Lewis-Säuren, die häufig Donormoleküle mittels ihres freien 4p-Orbitals addieren können. Dies konnte mithilfe der strukturellen und theoretischen Untersuchungen des bereits erwähnten Adduktes  $Cl_2Ge \cdot PPh_3$  bestätigt werden, das einen Cl-Ge-Cl-Bindungswinkel von  $97.42(2)^\circ$  und einen Cl-Ge-P-Bindungswinkel um  $90^\circ$  zeigt, was auf einen hohen p-Orbitalcharakter der Ge-P-Bindung schließen lässt.<sup>[4]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Perfluororganylelementverbindungen der Hauptgruppelemente haben wir Bis(pentafluorethyl)germylen als ein stabiles und isolierbares Trimethylphosphanaddukt,  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$ , synthetisiert. Erste Versuche zur Synthese des donorstabilisierten Bis(pentafluorethyl)germylens umfassten die Umsetzung von  $(C_2F_5)_3GeH$ <sup>[5]</sup> mit Donormolekülen, angelehnt an die Synthese von  $(C_2F_5)_2Sn \cdot Do$  ( $Do=THF, 4$ -Dimethylaminopyridin),<sup>[6]</sup> jedoch waren diese Reaktionen nicht zielführend.

1989 gelang der Gruppe um Eujen die Synthese des Germyle-Phosphan-Adduktes  $(CF_3)_2Ge \cdot PMe_3$ , das mittels Thermolyse von  $(CF_3)_3GeH$  in einem Überschuss an  $PMe_3$  hergestellt wurde.<sup>[7]</sup> Unter Anwendung dieser Reaktionsbedingungen konnte auch  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  synthetisiert werden [Gl. (1)].



Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nach Zusammengabe der Reaktanten konnte die direkte Bildung von  $[HPMe_3][Ge(C_2F_5)_3]$  nachgewiesen werden. Die Erwärmung des Reaktionsgemisches in einem Kolben mit Young-

[\*] Dr. S. Pelzer, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer, Prof. Dr. B. Hoge  
Centrum für Molekulare Materialien, Fakultät für Chemie  
Anorganische Chemie, Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
E-Mail: b.hoge@uni-bielefeld.de

Dr. N. Ignat'ev  
Consultant, Merck KGaA  
Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601468> zu finden.

Hahn über zwei Tage führte zur quantitativen Umsetzung des salzartigen Zwischenprodukts  $[\text{HMe}_3][\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  zur Zielverbindung  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ . Im Unterschied zu  $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ , das nur in einem Überschuss an  $\text{PMe}_3$  stabil ist und bei Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum polymerisiert, kann  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  als ein orangefarbenes Öl isoliert werden, das bei Raumtemperatur stabil ist.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  in  $\text{CDCl}_3$  zeigt bei  $23^\circ\text{C}$  zwei Singulett-ähnliche Signale bei  $\delta = -83.1$  ( $\text{CF}_3$ ) und  $-110.6$  ppm ( $\text{CF}_2$ ), wobei das zweitgenannte deutlich verbreitert ist. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ebenfalls ein breites Singulett-ähnliches Signal bei  $\delta = -16.9$  ppm auf. NMR-Messungen zeigen bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung des  $\text{CF}_2$ -Signals zu einem AB-System (Abbildung 1, oben rechts), wie aus der Festkörperstruktur, die zwei diastereotope Fluoratome für die jeweiligen  $\text{CF}_2$ -Gruppen zeigt, gefolgt werden kann (Abbildung 1). Auch das Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -14.3$  ppm kann nun als ein breites Quintett mit einer  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplungskonstante von  $27$  Hz (Abbildung 1, oben links) beschrieben werden.

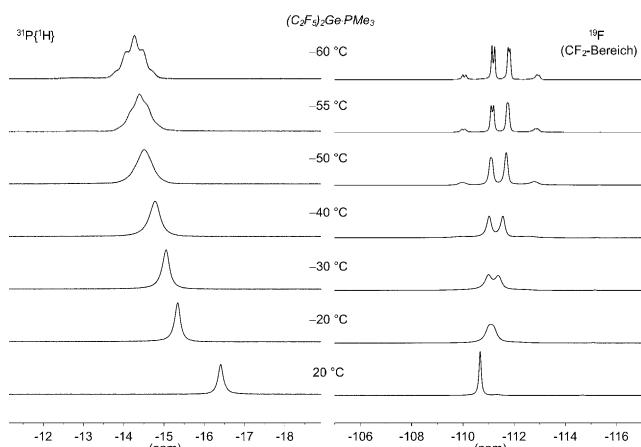


Abbildung 1. Tieftemperatur-NMR-Experimente mit  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch In-situ-Kristallisation des orangefarbenen, ölichen Produkts in einer Glaskapillare erhalten. Ein Kristallisationskeim wurde manuell kurz unterhalb des Schmelzpunkts von  $21^\circ\text{C}$  generiert, gefolgt von langsamem Abkühlen auf  $-73^\circ\text{C}$ . Der erhaltene Kristall war ein Inversionszwillling (Verhältnis 60:40). Das Germyleenaddukt  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , wobei eine  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppe im Verhältnis von 1:1 fehlgeordnet ist. In Abbildung 2 ist nur ein Konformer abgebildet.

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  weist die Geometrie einer pseudotrigonalen Pyramide auf, mit dem Germaniumatom in deren Mitte.  $\text{PMe}_3$  koordiniert nahezu orthogonal an die von den Atomen C1, Ge und C3A aufgespannte Ebene, was durch die C-Ge-P-Bindungswinkel zwischen  $87.0(5)^\circ$  und  $100.3(5)^\circ$  belegt wird. Diese Bindungswinkel lassen auf einen hohen p-Orbitalcharakter in der Ge-P-Bindung schließen. Folglich sollte das freie Elektronenpaar am Germaniumatom in einem Orbital mit hohem s-Orbitalcharakter lokalisiert sein. Dies

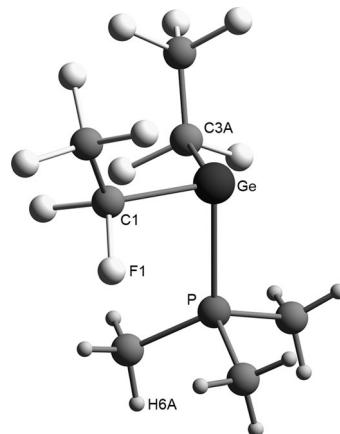
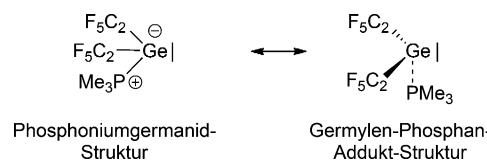


Abbildung 2. Molekülstruktur im Festkörper von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ , gezeigt im Kugel-Stab-Modell. Nur Konformer A ist dargestellt. Alle  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen wurden mit Restraint-Anweisungen gleichgesetzt, daher sind ihre Bindungsparameter mit Vorsicht zu betrachten. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge-P 239.9(2), Ge-C1 206.3(8), Ge-C3A 21(2), Ge-C3B 209(2); C1-Ge-C3A 105.1(5), C1-Ge-C3B 87.0(5), C1-Ge-P 91.7(2), C3A-Ge-P 88.7(4), C3B-Ge-P 100.3(5).

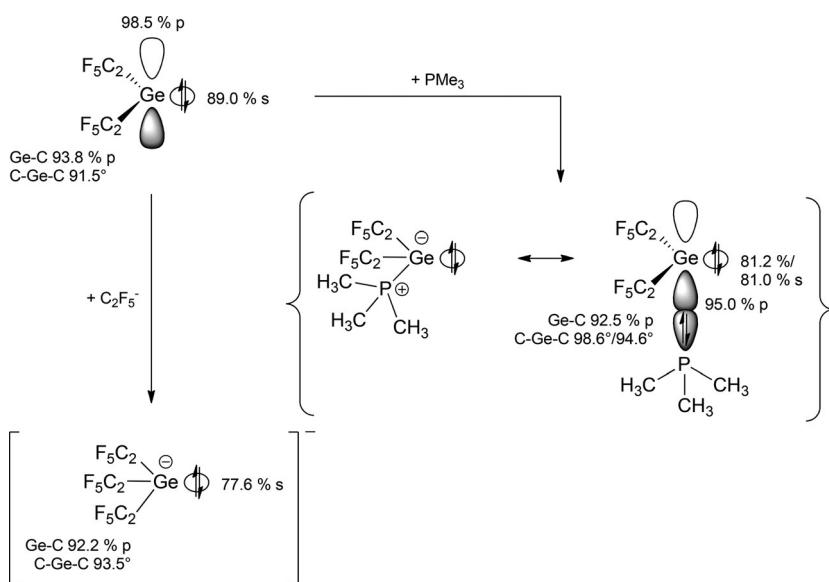
stimmt gut mit der Bent'schen Regel überein,<sup>[8]</sup> der zufolge elektronenziehende Substituenten, wie  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen, p-Orbitalcharakter induzieren, was sich auch in den C-Ge-C-Bindungswinkeln von  $105.1(5)^\circ$  (Konformer A) und  $87.0(5)^\circ$  (Konformer B) widerspiegelt. Die Ge-P-Bindungslänge von 239.9(2) pm ist erheblich kleiner als in  $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{PPh}_3$  (250.84(7) pm).<sup>[4]</sup> Dies ist erklärbar durch die stärker donierenden Eigenschaften von  $\text{PMe}_3$  gegenüber  $\text{PPh}_3$  und die höhere Lewis-Acidität des Germaniumatoms, das von den stark elektronenziehenden  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen umgeben ist.

Formal kann  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  als ein Germyleen-Phosphan-Addukt oder als ein Phosphoniumgermanid mit einer Ylidstruktur betrachtet werden (Schema 1).<sup>[9]</sup> In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur im Festkörper scheint die Beschreibung von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  als Germyleen-Phosphan-Addukt zutreffender, was zusätzlich durch quantenmechanische Rechnungen untersucht wurde.



Schema 1. Resonanzstrukturen von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ .

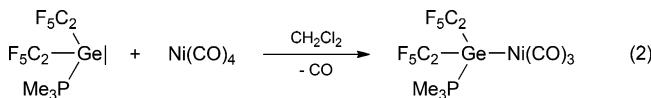
Ergänzend zur Struktur des Germyleen-Phosphan-Adduktes wurden auch die Strukturen des freien Germyleens  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$  und des Germanidions  $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  durch quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase untersucht.<sup>[10]</sup> Nach der Strukturoptimierung und Frequenzanalyse wurde eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse<sup>[11]</sup> angeschlossen. Die Ergebnisse sind in Schema 2 dargestellt. Auf Grundlage der quantenmechanischen Rechnungen kann keine eindeutige Aussage in Bezug auf die tatsächliche Bindungssituation



**Schema 2.** Quantenmechanische Ergebnisse (B3LYP/6-311++G(2d,p), NBO 6.0)<sup>[10,11]</sup>. Die angegebenen Orbitalcharaktere beziehen sich auf das Germaniumatom.

getroffen werden. Auch wenn der s-Orbitalcharakter von freiem Germylem (89.0% s) zum Germylem-Phosphan-Addukt (81.2/81.0% s) hin abnimmt, ist der s-Orbitalanteil in  $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  mit 77.6% noch geringer. Der p-Orbitalanteil von 95% der Ge-P-Bindung in  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  zeigt nur einen geringfügigen Unterschied zum unbesetzten p-Orbital im freien Germylem (98.5% p) und zum p-Orbital der Ge-C-Bindung in  $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$  (92.2% p).

Phosphoniumylide sind in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle als starke Donorliganden bekannt. Um die Eigenschaften von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  als Ligand abzuschätzen, wurde nach Gleichung (2) ein Tricarbonylnickel(0)-Komplex



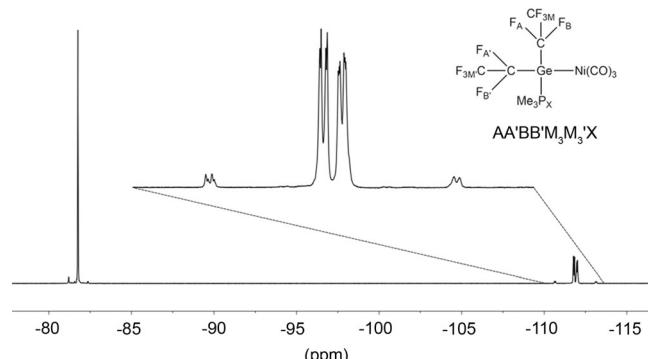
in 80% Ausbeute hergestellt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der leicht orangefarbenen Kristalle von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  zeigt ein Singulett-ähnliches Signal für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe und ein AB-Aufspaltungsmuster mit einer Pseudo-Dublettaufspaltung für die  $\text{CF}_2$ -Gruppen (Abbildung 3).

Auch die Auflösung des Spinsystems im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Nickel(0)-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  war deutlich höher als die des nichtkoordinierten Adduktes  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ . Dies weist auf eine fixiertere Struktur im Nickel(0)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  hin. Basierend auf einem AA'BB'M<sub>6</sub>X-Spinsystem (A, B =  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CF}_2$ ), M =  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CF}_3$ ), X =  $^{31}\text{P}$ ) wurde das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum simuliert (Abbildung 4). Es konnten zwei verschiedene  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplungskonstanten ( $^3J(\text{P},\text{F}_A) = ^3J(\text{P},\text{F}_A) = 17.39 \text{ Hz}$  und  $^3J(\text{P},\text{F}_B) = ^3J(\text{P},\text{F}_B) = 16.69 \text{ Hz}$ ) sowie die  $^4J(\text{P},\text{F})$ -Kopplungskonstante von 2.60 Hz bestimmt werden.

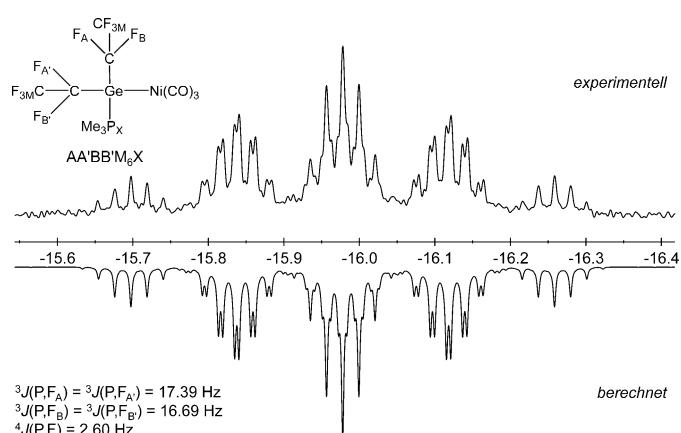
Die Molekülstruktur im Festkörper von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  wurde mittels Röntgendiffraktometrie er-

mittelt. Der vermessene Kristall war nichtmeroedrisch verzwilligt mit einer Rotation von 180° um [001] mit einem Verhältnis von 95:5.  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Germaniumatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Tetraeders (Abbildung 5). Die Bindungswinkel C-Ge-C (97.0(1)°) und C-Ge-P (94.51(7)° und 98.21(7)°) sind deutlich gestaucht gegenüber den C-Ge-Ni-Bindungswinkeln (124.52(8)° und 122.24(7)°) und dem P-Ge-Ni-Bindungswinkel von 114.11(2)°. Die Ge-P-Bindungslänge (228.29(6) pm) ist geringfügig kleiner als im nicht koordinierten  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  (239.9(2) pm). Die Ge-Ni-Bindungslänge ist mit 229.59(3) pm vergleichbar mit der angenommenen P-Ni-Bindungslänge von 228 pm, die zur Bestimmung des Tolman-Kegelwinkels für Phosphanliganden angewendet wird. Damit konnte unter Einbeziehung von H6C, F4 und F8 und den Van-der-Waals-Radien für

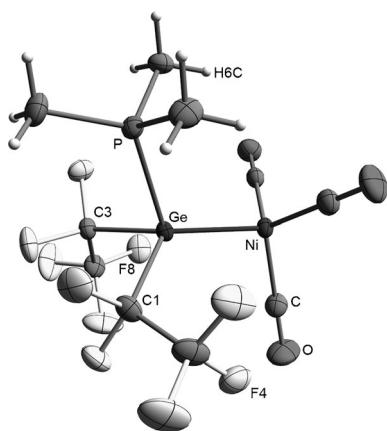
Wasserstoff (100 pm)<sup>[12]</sup> und Fluor (135 pm)<sup>[12]</sup> der Tolman-Kegelwinkel auf einen Wert von 168° bestimmt werden.



**Abbildung 3.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (mit einer Vergrößerung des  $\text{CF}_2$ -Bereichs) des Nickel(0)-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$ .



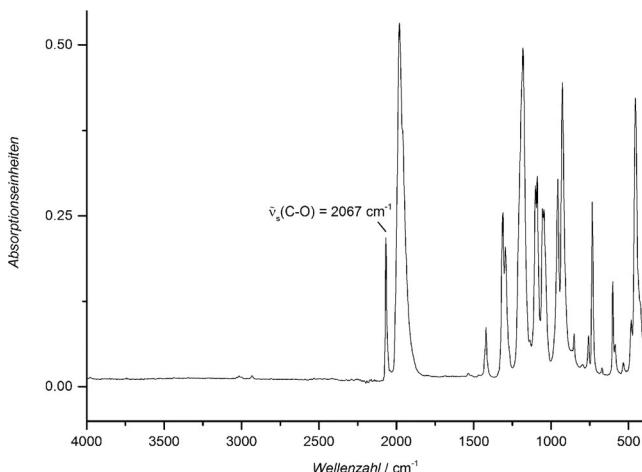
**Abbildung 4.** Experimentelles und berechnetes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\cdot\text{PMe}_3\}]$ , betrachtet als ein AA'BB'M<sub>6</sub>X-Spinsystem.



**Abbildung 5.** Molekülstruktur im Festkörper von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PMe}_3\}]$  (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge-Ni 229.59(3), Ge-P 238.29(6); P-Ge-C1 98.21(7), P-Ge-C3 94.51(7), P-Ge-Ni 114.11(2), C1-Ge-C3 97.0-(1), C1-Ge-Ni 124.52(8), C3-Ge-Ni 122.24(7).

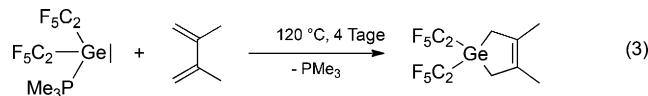
Damit ist der Ligand  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  sterisch vergleichbar mit  $\text{PCy}_3$  ( $\text{Cy}=\text{Cyclohexyl}$ ) mit einem Tolman-Kegelwinkel von  $170^\circ$ .<sup>[12]</sup>

Außer sterischen Effekten können auch elektronische Effekte, d. h. die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften eines Liganden, mit einem Konzept von Tolman bestimmt werden. Tolmans elektronischer Parameter ist als die Wellenzahl der höchsten CO-Streckschwingung eines  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur definiert. Auch wenn das IR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PMe}_3\}]$  nicht in Lösung, sondern im Festkörper aufgenommen wurde, kann eine Abschätzung über die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften getroffen werden. Die Bande der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum des kristallinen  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PMe}_3\}]$  liegt bei  $\tilde{\nu}=2067\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6), womit die Ligandenstärke von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  mit der von  $\text{PMe}_3$  ( $\tilde{\nu}=2064\text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar ist.<sup>[12]</sup> Allerdings kann es als ein besserer  $\pi$ -Akzeptor als  $\text{PCy}_3$  ( $\tilde{\nu}=2056\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> und als ein deutlich schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als  $\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  in  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  ( $\tilde{\nu}=2114\text{ cm}^{-1}$ ) betrachtet werden.<sup>[13]</sup>

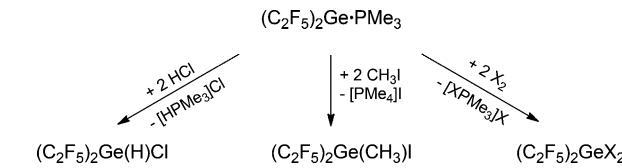


**Abbildung 6.** IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PMe}_3\}]$ .

Analog zu Silylenen<sup>[14]</sup> und einigen Germylenen,<sup>[7,15]</sup> die oxidative 1,4-Additionen mit ungesättigten 1,3-Dienen eingehen, wirkt auch das Addukt  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  als Germylenenquelle, was anhand der glatten [2+4]-Cyloaddition an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu 1-Germacyclopent-3-en [Gl. (3)] NMR-spektroskopisch belegt wurde. Im  $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum konnten Fernkopplungen zwischen den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen und den Methylenkohlenstoffatomen, die an das Germaniumatom gebunden sind, nachgewiesen werden.



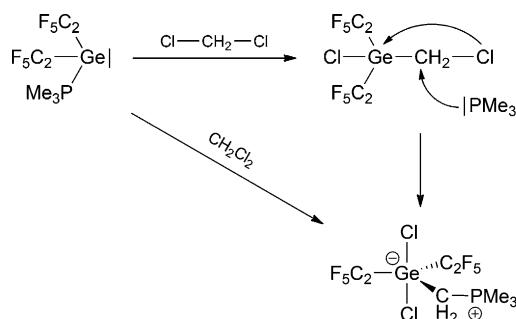
Insertionsreaktionen, die mit der formalen Freisetzung von  $\text{PMe}_3$  verbunden sind, konnten für die Reaktionen von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  mit Halogenwasserstoffen, Iodmethan oder elementaren Halogenen beobachtet werden (Schema 3). Diese Reaktionen bieten einen weiteren Zugang zu den kürzlich publizierten Bis(pentafluorethyl)germanen  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeX}_2$ ,<sup>[5]</sup>  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}_3)\text{X}$  und  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{X}$  als funktionalisierbare Pentafluorethylgermane.



**Schema 3.** Insertion von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  in Halogen-Wasserstoff-, Halogen-Kohlenstoff- sowie Halogen-Halogen-Bindungen ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ).

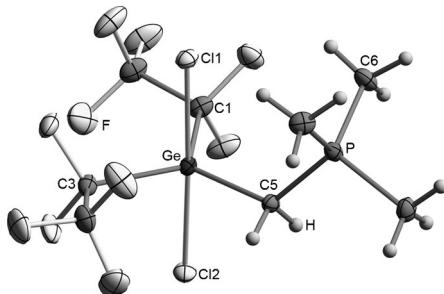
Eine weitere Insertionsreaktion wurde bei der zweiwöchigen Umsetzung von  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur beobachtet. Offensichtlich aktiviert das Germylenaddukt die Chlor-Kohlenstoff-Bindung in Dichlormethan unter Bildung der zwitterionischen Verbindung  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeCl}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$  in Form einer geringen Anzahl an isolierbaren farblosen Kristallen. Diese Reaktion steht in starkem Gegensatz zum Verhalten von  $\text{GeCl}_2\text{-Dioxan}$  oder  $\{\text{GeMe}_2\}$  gegenüber Dichlormethan. Während  $\{\text{GeMe}_2\}$  keinerlei Tendenz zeigt, in die starke Chlor-Kohlenstoff-Bindung des Lösungsmittels zu insertieren,<sup>[16]</sup> sind harsche Reaktionsbedingungen bei  $180^\circ\text{C}$  im Autoklaven nötig, um  $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$  ausgehend von  $\text{GeCl}_2\text{-Dioxan}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu erhalten.<sup>[17]</sup>

Für die Bildung dieses Zwitterions, das eine Chlorogeranat- und eine Phosphoniumeinheit enthält, ist der in Schema 4 formulierte Mechanismus denkbar. Diese Reaktion wird durch die formale Insertion einer freien Germyleneinheit in die Chlor-Kohlenstoff-Bindung eines Dichlormethanmoleküls initiiert. Daraufhin erfolgt ein nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares am Phosphoratom des Trimethylphosphans auf das Kohlenstoffatom der Methylen-einheit, was mit einer Chloridverschiebung auf das Germaniumatom einhergeht. Alternativ könnte die Reaktion des



**Schema 4.** Reaktion von  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  und Dichlormethan unter Bildung der zwitterionischen Substanz  $(C_2F_5)_2GeCl_2(CH_2PMe_3)$ .

Addukts mit  $CH_2Cl_2$  auch mit einem nucleophilen Angriff von  $PMe_3$  auf  $CH_2Cl_2$  beginnen, gefolgt von einer Insertionsreaktion. Das Produkt wurde strukturell durch Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 7). Das Germanium-atom befindet sich im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, mit den beiden Chloratomen in der axialen Position. Diese Geometrie ist bedingt durch den sterischen Anspruch der Phosphoniumeinheit und der elektronenziehenden  $C_2F_5$ -Gruppen, die in der äquatorialen Ebene koordinieren. Die  $Ge-Cl$ -Bindungslänge beträgt durchschnittlich 237 pm, und die  $Cl-Ge-Cl$ -Einheit ist linear.



**Abbildung 7.** Molekülstruktur von  $(C_2F_5)_2GeCl_2(CH_2PMe_3)$  (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ge-Cl1 238.47(4), Ge-Cl2 235.41(4), Ge-C1 204.7(2), Ge-C3 205.2(2), Ge-C5 196.6(1), P-C5 179.6(1), P-C6 179.1(2); Cl1-Ge-Cl2 177.88(1), Cl1-Ge-C1 88.04(4), Cl1-Ge-C3 88.63(4), Cl1-Ge-C5 93.62(4), Cl2-Ge-C1 92.52(4), Cl2-Ge-C3 89.31(4), Cl2-Ge-C5 87.87(4), C1-Ge-C3 118.19(6), C1-Ge-C5 120.50(6), C3-Ge-C5 121.31(6).

Zusammenfassend lässt sich das Germyle-Phosphan-Addukt  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  durch zweitägiges Erhitzen von  $(C_2F_5)_3GeH$  in einem Überschuss an  $PMe_3$  synthetisieren. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und durch DFT-Rechnungen bestätigt. Gemäß einer NBO-Analyse entspricht die Bindungssituation von  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  besser einem Germyle-Phosphan-Addukt als einem Phosphoniumgermanid. Die Ligandeneigenschaften von  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  wurden anhand des Tricarbonylnickelkomplexes  $[Ni(CO)_3\{Ge(C_2F_5)_2(PMe_3)\}]$  untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen lassen auf eine ähnliche  $\pi$ -Acidität von

$(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  zu der von  $PMe_3$  schließen. Die Reaktivität von  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  wurde anhand von [2+4]-cheletropen Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dienen sowie Insertionsreaktionen des freien Germylens in Halogen-Halogen-, Halogen-Wasserstoff- und Halogen-Kohlenstoff-Bindungen untersucht. In der Reaktion von  $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$  mit  $CH_2Cl_2$  stellt sich  $PMe_3$  als Non-innocent-Ligand heraus. Es bildet sich formal ein Ylidkomplex von Trimethylphosphoniummethanid,  $Me_3P=CH_2$ , und  $(C_2F_5)_2GeCl_2$ .

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Merck KGaA (Darmstadt) unterstützt. Solvay (Hannover) danken wir für die Zurverfügungstellung von Pentafluorethan (Solkane® 125). Wir danken uns außerdem bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Core Facility GED@BI, Mi477/21-1) für ihre Unterstützung. Wir danken Prof. Dr. Lothar Weber und Dr. Julia Bader für hilfreiche Diskussionen und Florian Uthoff für seine Hilfe im Labor.

**Stichwörter:** Fluor · Fluorierte Liganden · Germanium · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6088–6092  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6192–6197

- [1] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; c) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [2] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stamm, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647–1648.
- [3] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Vol. 102, de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**; b) M. J. Tsuchiya, H. Honjou, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Mol. Struct.* **1995**, 352–353, 407–415; c) G. Schultz, J. Tremmel, I. Hargittai, I. Berecz, S. Bohátká, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, O. M. Nefedov, *J. Mol. Struct.* **1979**, *55*, 207–214.
- [4] L. A. Leites, A. V. Zabula, S. S. Bukalov, A. A. Korlyukov, P. S. Koroteev, O. S. Maslennikova, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 116–122.
- [5] S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stamm, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4758–4763.
- [6] J. Klösener, Dissertation, Universität Bielefeld, **2013**.
- [7] M. Richter, Dissertation, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, **1989**.
- [8] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [9] a) *The Metal-Carbon Bond*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1983**; b) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311–334.
- [10] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [11] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6.0., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013.
- [12] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [13] A. V. Zakharov, Y. V. Vishnevskiy, N. Allefeld, J. Bader, B. Kurscheid, S. Steinhauer, B. Hoge, B. Neumann, H.-G. Stamm

- ler, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3392–3404.
- [14] a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**; b) N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 57–64; c) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, 33, 6141–6148.
- [15] a) J. Koecher, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3861–3862; b) N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, 13, 167–171; c) M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. K. Lermontova, D. Sorokin, T. Linder, J. Sundermeyer, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3712–3724.
- [16] J. Koecher, M. Lehnig, W. P. Neumann, *Organometallics* **1988**, 7, 1201–1207.
- [17] N. A. Viktorov, T. K. Gar, V. F. Mironov, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, 1079.

Eingegangen am 10. Februar 2016  
Online veröffentlicht am 6. April 2016