

Germynenaddukte

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601468
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601468**Das Bis(pentafluorethyl)germylen-Trimethylphosphan-Addukt, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ – Charakterisierung, Ligandeigenschaften und Reaktivität**

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

Professor Reint Eujen zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir beschreiben hier die Synthese des Germynen-Phosphan-Adduktes $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ ausgehend von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeH}$; dabei wurde dieses in überschüssigem PMe_3 erhitzt, was zur reduktiven Eliminierung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 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 $[\text{Ni}^0(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ abgeleitet. Damit wurde $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ anhand des elektronischen Parameters nach Tolman als ein mit PMe_3 vergleichbarer π -Akzeptorligand eingeordnet. Des Weiteren wurden eine [2+4]-Cycloaddition mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien sowie Insertionsreaktionen in σ -Bindungen beobachtet. Ein Beispiel für die letztgenannten Reaktionen ist die Aktivierung der C-Cl-Bindung in Dichlormethan unter Bildung des Phosphoniumylidkomplexes $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{CH}_2\text{PMe}_3]$, der vollständig röntgenographisch charakterisiert wurde.

Die Chemie von Organogermynen – den schweren Homologen von Carbenen – wird seit den 1970er Jahren untersucht, wobei Lappert et al. 1974 die Isolierung der ersten stabilen Organogermylene – $\text{Ge}[\text{NtBu}(\text{SiMe}_3)]_2$ und $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ – gelang, die in Lösung und in der Gasphase eine monomere, im Festkörper dagegen eine dimere Struktur zeigen.^[1] Das erste stabile Organogermynen, das auch im Festkörper eine Germynenstruktur aufweist, wurde 1991 von Jutzi et al. isoliert.^[2]

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

lerdings gelang eine Strukturaufklärung in der Gasphase durch Millimeterwellenspektroskopie oder ein kombiniertes Hochtemperaturlektronenbeugungs/Quadrupol-Massenspektrometrie-Experiment.^[3] 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.^[4]

Durch den Einsatz des stärker donierenden und sterisch anspruchsvolleren Liganden Triphenylphosphan ergibt sich eine monomere Struktur des Germaniumdichloridadduktes $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{PPh}_3$ ohne intermolekulare $\text{Ge}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen. Monomere Germylene repräsentieren Elektronensextettspezies 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 $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{PPh}_3$ bestätigt werden, das einen Cl-Ge-Cl-Bindungswinkel von $97.42(2)^\circ$ und einen Cl-Ge-P-Bindungswinkel um 90° zeigt, was auf einen hohen p-Orbitalcharakter der Ge-P-Bindung schließen lässt.^[4]

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Perfluororganylelementverbindungen der Hauptgruppenelemente haben wir Bis(pentafluorethyl)germylen als ein stabiles und isolierbares Trimethylphosphanaddukt, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$, synthetisiert. Erste Versuche zur Synthese des donorstabilisierten Bis(pentafluorethyl)germylens umfassten die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeH}$ ^[5] mit Donormolekülen, angelehnt an die Synthese von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Sn}\cdot\text{Do}$ ($\text{Do} = \text{THF}, 4\text{-Dimethylaminopyridin}$),^[6] jedoch waren diese Reaktionen nicht zielführend.

1989 gelang der Gruppe um Eujen die Synthese des Germynen-Phosphan-Adduktes $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$, das mittels Thermolyse von $(\text{CF}_3)_3\text{GeH}$ in einem Überschuss an PMe_3 hergestellt wurde.^[7] Unter Anwendung dieser Reaktionsbedingungen konnte auch $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ synthetisiert werden [Gl. (1)].



Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nach Zusammengabe der Reaktanten konnte die direkte Bildung von $[\text{HPMe}_3][\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ nachgewiesen werden. Die Erwärmung des Reaktionsgemisches in einem Kolben mit Young-

[*] Dr. S. Pelzer, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, 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 $[\text{HPMe}_3][\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 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 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}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ in CDCl_3 zeigt bei 23°C zwei Singulett-ähnliche Signale bei $\delta = -83.1$ (CF_3) und -110.6 ppm (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°C eine Aufspaltung des CF_2 -Signals zu einem AB-System (Abbildung 1, oben rechts), wie aus der Festkörperstruktur, die zwei diastereotope Fluoratome für die jeweiligen CF_2 -Gruppen zeigt, gefolgert 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.

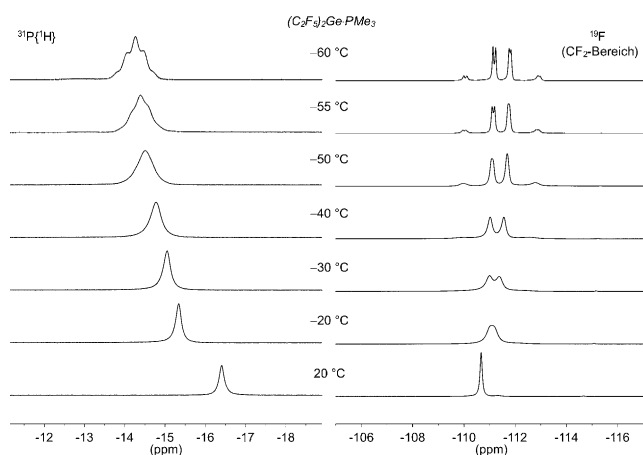


Abbildung 1. Tieftemperatur-NMR-Experimente mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ in CDCl_3 .

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch In-situ-Kristallisation des orangefarbenen, öligen Produkts in einer Glaskapillare erhalten. Ein Kristallisationskeim wurde manuell kurz unterhalb des Schmelzpunkts von 21°C generiert, gefolgt von langsamem Abkühlen auf -73°C . Der erhaltene Kristall war ein Inversionszwilling (Verhältnis 60:40). Das Germlylenaddukt $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, wobei eine C_2F_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. 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

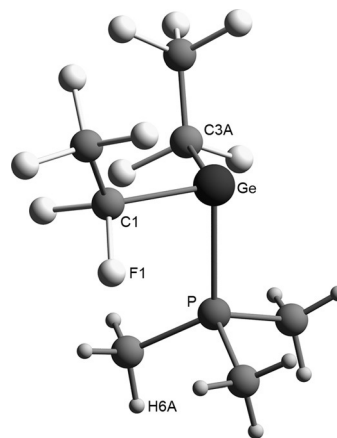
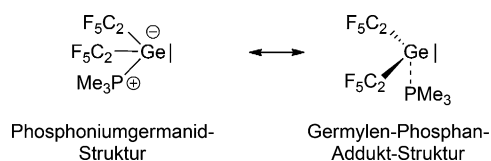


Abbildung 2. Molekülstruktur im Festkörper von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$, gezeigt im Kugel-Stab-Modell. Nur Konformer A ist dargestellt. Alle C_2F_5 -Gruppen wurden mit Restraint-Anweisungen gleichgesetzt, daher sind ihre Bindungsparameter mit Vorsicht zu betrachten. Ausgewählte 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 $100.3(5)$.

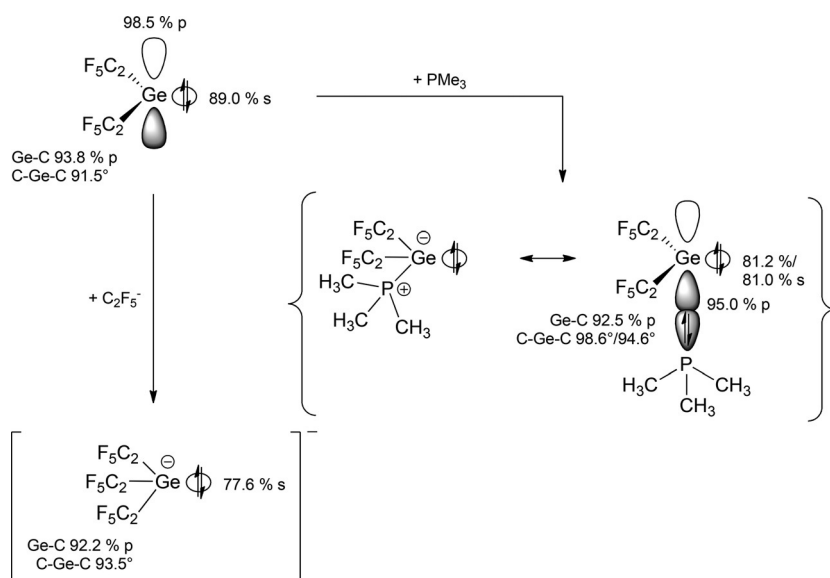
stimmt gut mit der Bent'schen Regel überein,^[8] der zufolge elektronenziehende Substituenten, wie C_2F_5 -Gruppen, p-Orbitalcharakter induzieren, was sich auch in den C-Ge-C-Bindungswinkeln von $105.1(5)^\circ$ (Konformer A) und $87.0(5)^\circ$ (Konformer B) widerspiegelt. Die Ge-P-Bindungslänge von 239.9(2) pm ist erheblich kleiner als in $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{PPh}_3$ (250.84(7) pm).^[4] Dies ist erklärbar durch die stärker donierenden Eigenschaften von PMe_3 gegenüber PPh_3 und die höhere Lewis-Acidität des Germaniumatoms, das von den stark elektronenziehenden C_2F_5 -Gruppen umgeben ist.

Formal kann $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}\cdot\text{PMe}_3$ als ein Germlylen-Phosphan-Addukt oder als ein Phosphoniumgermanid mit einer Ylidstruktur betrachtet werden (Schema 1).^[9] 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 Germlylen-Phosphan-Addukt zutreffender, was zusätzlich durch quantenmechanische Rechnungen untersucht wurde.



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

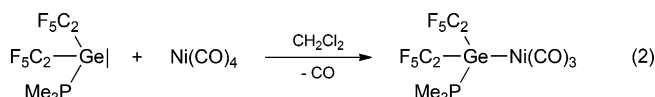
Ergänzend zur Struktur des Germlylen-Phosphan-Adduktes wurden auch die Strukturen des freien Germylens $\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und des Germanidions $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ durch quantenmechanische Rechnungen in der Gasphase untersucht.^[10] Nach der Strukturoptimierung und Frequenzanalyse wurde eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse^[11] 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)^[10,11]. Die angegebenen Orbitalcharaktere beziehen sich auf das Germaniumatom.

getroffen werden. Auch wenn der s-Orbitalcharakter von freiem Germalen (89.0% s) zum Germalen-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 Germalen (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}F -NMR-Spektrum der leicht orangefarbenen Kristalle von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ zeigt ein Singulett-ähnliches Signal für die CF_3 -Gruppe und ein AB-Aufspaltungsmuster mit einer Pseudo-Dublettaufspaltung für die CF_2 -Gruppen (Abbildung 3).

Auch die Auflösung des Spinsystems im ^{31}P -NMR-Spektrum des Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ 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 $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ hin. Basierend auf einem $\text{AA}'\text{BB}'\text{M}_6\text{X}$ -Spinsystem ($\text{A}, \text{B} = ^{19}\text{F}$ (CF_2), $\text{M} = ^{19}\text{F}$ (CF_3), $\text{X} = ^{31}\text{P}$) wurde das ^{31}P -NMR-Spektrum simuliert (Abbildung 4). Es konnten zwei verschiedene $^3\text{J}(\text{P}, \text{F}_\text{A}) = 17.39$ Hz und $^3\text{J}(\text{P}, \text{F}_\text{B}) = 16.69$ Hz sowie die $^4\text{J}(\text{P}, \text{F})$ -Kopplungskonstante von 2.60 Hz bestimmt werden.

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

mittelt. Der vermessene Kristall war nicht-meroeidisch verzwilligt mit einer Rotation von 180° um $[001]$ mit einem Verhältnis von 95:5. $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Germaniumatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Tetraeders (Abbildung 5). Die Bindungswinkel C-Ge-C ($97.0(1)^\circ$) und C-Ge-P ($94.51(7)^\circ$ und $98.21(7)^\circ$) sind deutlich gestauert gegenüber den C-Ge-Ni-Bindungswinkeln ($124.52(8)^\circ$ und $122.24(7)^\circ$) und dem P-Ge-Ni-Bindungswinkel von $114.11(2)^\circ$. 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)^[12] und Fluor (135 pm)^[12] der Tolman-Kegelwinkel auf einen Wert von 168° bestimmt werden.

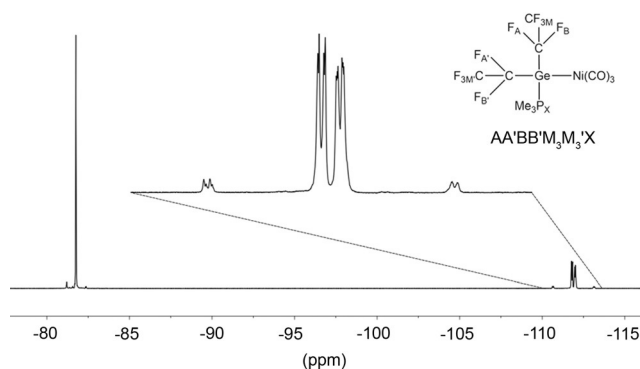


Abbildung 3. ^{19}F -NMR-Spektrum (mit einer Vergrößerung des CF_2 -Bereichs) des Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$.

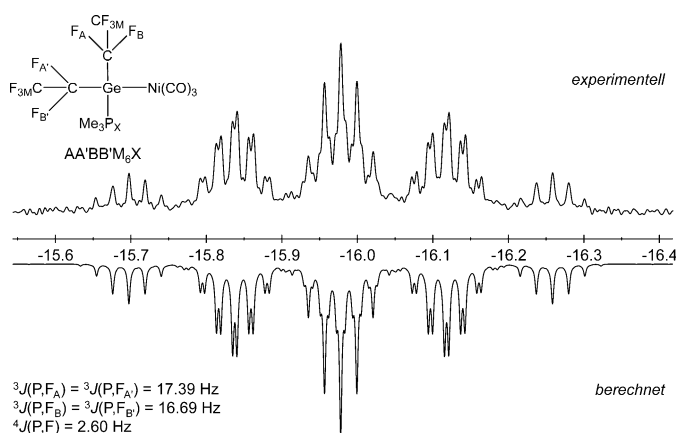


Abbildung 4. Experimentelles und berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$, betrachtet als ein $\text{AA}'\text{BB}'\text{M}_6\text{X}$ -Spinsystem.

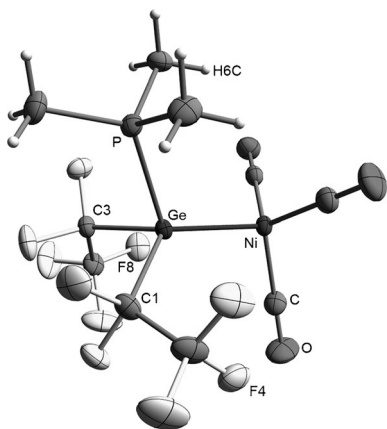


Abbildung 5. Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ge-Ni 229.59(3), Ge-P 238.29(6); P-Ge-C1 98.21(7), P-Ge-C3 94.51(7), P-Ge-Ni 114.11(2),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

Damit ist der Ligand $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ sterisch vergleichbar mit PCy_3 (Cy = Cyclohexyl) mit einem Tolman-Kegelwinkel von 170° .^[12]

Außer sterischen Effekten können auch elektronische Effekte, d. h. die π -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 CH_2Cl_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 π -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 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ mit der von PMe_3 ($\tilde{\nu} = 2064 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar ist.^[12] Allerdings kann es als ein besserer π -Akzeptor als PCy_3 ($\tilde{\nu} = 2056 \text{ cm}^{-1}$)^[12] und als ein deutlich schwächerer π -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.^[13]

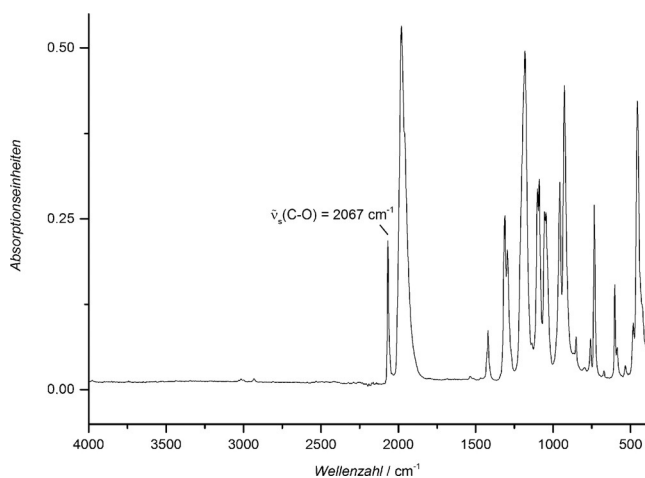
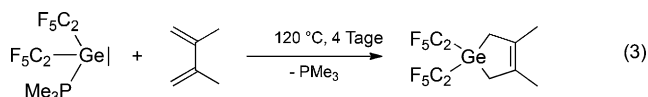
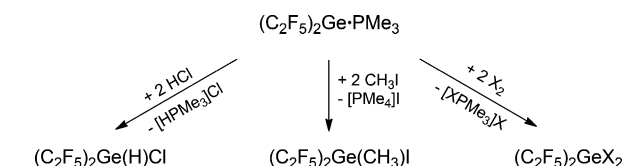


Abbildung 6. IR-Spektrum (ATR) von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$.

Analog zu Silylenen^[14] und einigen Germynen,^[7,15] die oxidative 1,4-Additionen mit ungesättigten 1,3-Dienen eingehen, wirkt auch das Addukt $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ als Germynenquelle, 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 CF_2 - und CF_3 -Gruppen und den Methylenkohlenstoffatomen, die an das Germaniumatom gebunden sind, nachgewiesen werden.



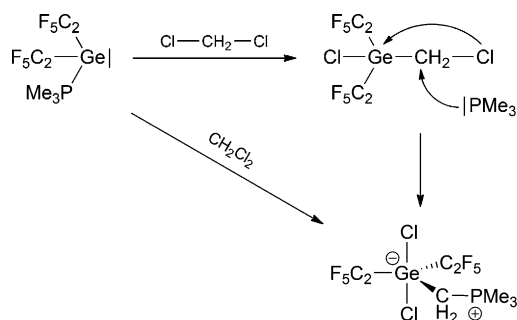
Insertionsreaktionen, die mit der formalen Freisetzung von PMe_3 verbunden sind, konnten für die Reaktionen von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ mit Halogenwasserstoffen, Iodmethan oder elementaren Halogenen beobachtet werden (Schema 3). Diese Reaktionen bieten einen weiteren Zugang zu den kürzlich publizierten Bis(pentafluorethyl)germanen $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeX}_2$,^[5] $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}_3)\text{X}$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{X}$ als funktionalisierbare Pentafluorethylgermane.



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

Eine weitere Insertionsreaktion wurde bei der zweiwöchigen Umsetzung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ mit CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur beobachtet. Offensichtlich aktiviert das Germynenaddukt 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 $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ oder $\{\text{GeMe}_2\}$ gegenüber Dichlormethan. Während $\{\text{GeMe}_2\}$ keinerlei Tendenz zeigt, in die starke Chlor-Kohlenstoff-Bindung des Lösungsmittels zu insertieren,^[16] sind harsche Reaktionsbedingungen bei 180°C im Autoklaven nötig, um $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{GeCl}_2$ ausgehend von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und CH_2Cl_2 zu erhalten.^[17]

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



Schema 4. Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ und Dichlormethan unter Bildung der zwitterionischen Substanz $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeCl}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$.

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 Germaniumatom befindet sich im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, mit den beiden Chloratomen in der axialen Position. Diese Geometrie ist bedingt durch den sterischen Anspruch der Phosphoniumseinheit 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.

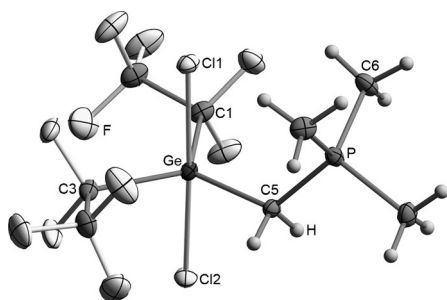


Abbildung 7. Molekülstruktur von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeCl}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$ (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge-Cl1 238.47(4), Ge-Cl2 235.41(4), Ge-C1 204.7(2), Ge-C3 205.2(2), Ge-C5 196.6(1), P-C5 179.6(1), P-C6 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 Germylen-Phosphan-Addukt $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ durch zweitägiges Erhitzen von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeH}$ in einem Überschuss an PMe_3 synthetisieren. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und durch DFT-Rechnungen bestätigt. Gemäß einer NBO-Analyse entspricht die Bindungssituation von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ besser einem Germylen-Phosphan-Addukt als einem Phosphoniumgermanid. Die Ligandeneigenschaften von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ wurden anhand des Tricarbonylnickelkomplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{PMe}_3)\}]$ untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen lassen auf eine ähnliche π -Acidität von

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ zu der von PMe_3 schließen. Die Reaktivität von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ 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 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Ge-PMe}_3$ mit CH_2Cl_2 stellt sich PMe_3 als Non-innocent-Ligand heraus. Es bildet sich formal ein Ylidkomplex von Trimethylphosphoniummethanid, $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeCl}_2$.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Merck KGaA (Darmstadt) unterstützt. Solvay (Hannover) danken wir für die Zurverfügungstellung von Pentafluorethan (Solkane® 125). Wir bedanken 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. Stammer, 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. Bohátka, N. D. Kagramanov, A. K. Mal'tsev, 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. Stammer, 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
-