

Synthese und Struktur von neuen Germanium-Phosphor-Heterocyclen mit einem Ge_2P_2 -Ringgerüst

Matthias Drieß*, Hans Pritzkow und Uwe Winkler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 27. Januar 1992

Key Words: 1,3,2,4-Diphosphadigermetanes, 1,3-bis(*tert*-butylmercurio)- / Inversion at phosphorus / 1,3-Diphospha-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butanes

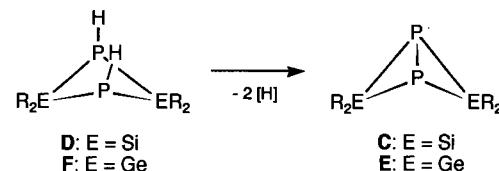
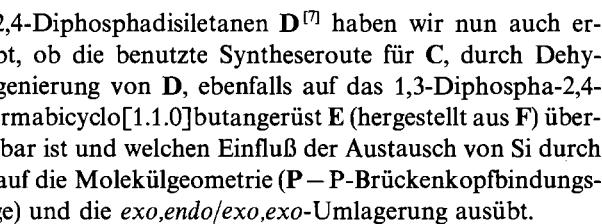
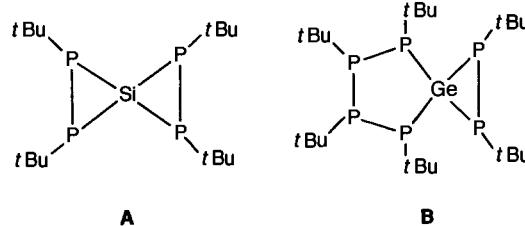
Synthesis and Structure of New Germanium-Phosphorus Heterocycles Containing a Ge_2P_2 -Framework

$\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeF}_2$ ($\text{Mes} = 2,4,6$ -trimethylphenyl) reacts with two equivalents of $[\text{LiPH}_2 \cdot \text{dme}]$ ($\text{dme} = \text{dimethoxyethane}$) to give the 1,3,2,4-diphosphadigermetane **1** which was characterized by an X-ray structure analysis. Surprisingly, only the *trans*-configured isomer (with regard to the *t*Bu groups at germanium) is formed. In solution at 25°C the latter compound exists as a 1:1 mixture of *cis* and *trans* isomers (with regard to the H atoms at phosphorus). Lithiation at phosphorus with

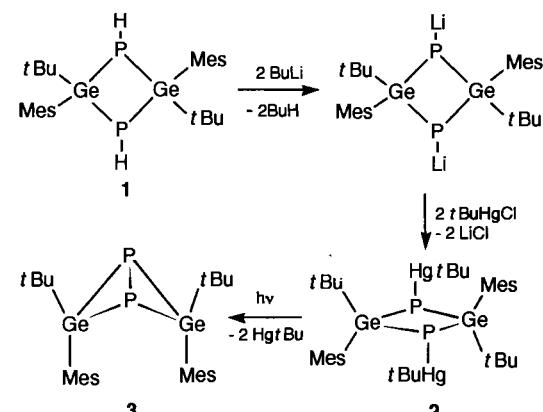
*t*BuLi gives the corresponding 1,3-dilithio derivative which reacts with *t*BuHgCl to form the 1,3-dimercurio derivative **2**. Photolysis of **2** with visible light leads to **3**, the first derivative of a 1,3-diphospho-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butane with *t*Bu/*t*Bu-*exo,exo* configuration. As another product of the photolysis the trimercurio compound **5** is isolated and characterized by an X-ray structure analysis.

Als erste Organogermanium-Phosphor-Verbindung wurde $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{PPh}_2$ 1963 beschrieben^[1]. In der Folgezeit gelang es, auch cyclische Germaphosphane mit Sechs-, Fünf-, Vier- und Dreiringgerüst^[2] zu synthetisieren, die sich von analogen Ringsystemen mit Silicium^[3] (Cyclophosasilanen) ableiten lassen. Allerdings sind Germaphosphane im Vergleich zu Silaphosphanen weit weniger untersucht. Über ihre Reaktivität und Molekülstrukturen liegen nur einige systematische Kenntnisse vor. Eine Schwierigkeit bei der gezielten Darstellung von Germaphosphanen, die vorzugsweise durch Kondensation und Salz-Eliminierung von Organogermmylhalogeniden mit Alkalimetallphosphiden erfolgt, liegt in der im Vergleich zu Silicium starken Reduktions-Oxidations-, „Anfälligkeit“ von Germanium begründet. Entsprechend häufig wird die Entstehung einer Vielzahl von Nebenprodukten bei nucleophilen Substitutionsreaktionen beobachtet. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Germanium und Silicium werden auch am Beispiel der Umsetzung der Tetrachloride mit 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-1,2-diphosphandiid deutlich: im Falle von SiCl_4 wird Verbindung A^[4] mit Spiro-[2.2]pentangerüst, im Falle von GeCl_4 aber das Spiro-[2.4]heptangerüst B^[5] erhalten.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese von 1,3-Diphospho-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen C^[16] aus



Entsprechend wurde zunächst das *t*Bu/*t*Bu-*trans*-konfigurierte 2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadigermetan **1** dargestellt, das im Unterschied zur homologen Si-Verbindung nicht aus Mes(*t*Bu)GeCl₂ sondern über das

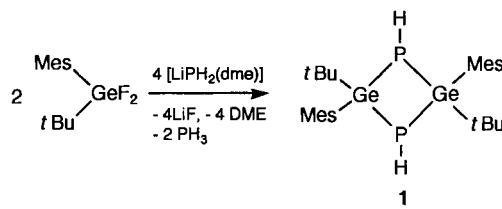


Difluorid leicht zugänglich ist. Durch Lithiierung am Phosphor und anschließende Organomercurierung mit *t*Bu–HgCl gelingt die Synthese des 1,3-Bis(*tert*-butylmercurio)-Derivats **2**, das durch Photolyse in das *t*Bu/*t*Bu-*exo,exo*-1,3-Diphospha-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butan **3** umgewandelt wird.

Darstellung, Struktur und Eigenschaften von 2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadigermetan (1)

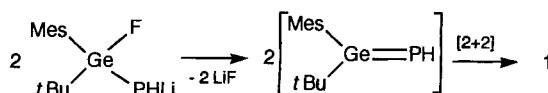
Bisher waren nur zwei Derivate organosubstituierter 1,3,2,4-Diphosphadigermetane der allgemeinen Formel $[R^1P - GeR^2R^3]_2$ ($R^1 = R^2 = R^3 = Ph$; $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = Me$)^[21] bekannt, von denen jedoch keines strukturell charakterisiert wurde. Zur Synthese von **1** haben wir das Difluorid Mes(*t*Bu)GeF₂ als Ausgangsmaterial benutzt, das im Kontext der Untersuchungen von Satgé et al.^[8] für unsere Zwecke am geeignetsten schien, da Fluoride im Gegensatz zu Chloriden keine Tendenz zum Halogen-Metall-Austausch aufweisen und dadurch unkontrollierte Redoxprozesse minimiert werden.

Mes(*t*Bu)GeF₂ wird bei $-78^{\circ}C$ in THF mit zwei Äquivalenten $[LiPH_2(dme)]$ umgesetzt. Nach der Aufarbeitung lässt sich **1** als farbloser, kristalliner Feststoff isolieren, der, gelöst in Benzol bei $20^{\circ}C$, als Diastereomerengemisch (*cis,trans*-Isomerie der H-Atome am Phosphor) vorliegt. Seine Zusammensetzung ist massenspektrometrisch sowie durch Elementaranalyse gesichert. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung und eine Röntgenstrukturanalyse belegen, daß die *t*Bu-Gruppen an den Germanium-Atomen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind.



Die Bildung von **1** verläuft wahrscheinlich stufenweise: zunächst entsteht das Monosubstitutionsprodukt Mes(*t*Bu)Ge(PH₂)F, das durch LiPH₂ zum Lithiophosphan Mes(*t*Bu)Ge(PHLi)F deprotoniert wird. Im Gegensatz zu analogen Derivaten des Siliciums^[7,9] ist das Lithiophosphan bei $25^{\circ}C$ in Lösung nicht beständig. Es ist naheliegend anzunehmen, daß durch LiF-Eliminierung das Phosphanylidengerman Mes(*t*Bu)Ge=PH als kurzlebiges Intermediat entsteht, aus dem durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung der Monocyclus **1** gebildet wird. Die Existenz von Verbindungen mit einer Ge–P-Doppelbindung^[8] ist bereits durch Untersuchungen von Satgé et al. zweifelsfrei belegt.

In noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen erproben wir zur Zeit die Nutzung des Lithiophosphans Mes(*t*Bu)-



Ge(PHLi)F zum Aufbau von stabilen, aktivierten Phosphanylidengermanen, was kürzlich überraschend einfach für analoge Phosphanylidensilane ($R_2Si=PR$)^[10a] und ein Arsanylidensilan-Derivat ($R_2Si=AsR$)^[10b] gelang.

Für das Ge₂P₂-Heterocyclobutanderivat **1** sind mehrere Konfigurationen möglich (Abb. 1). Es wird jedoch nur das Diastereomerengemisch **1a**, **1b** im Verhältnis 1:1 gefunden.

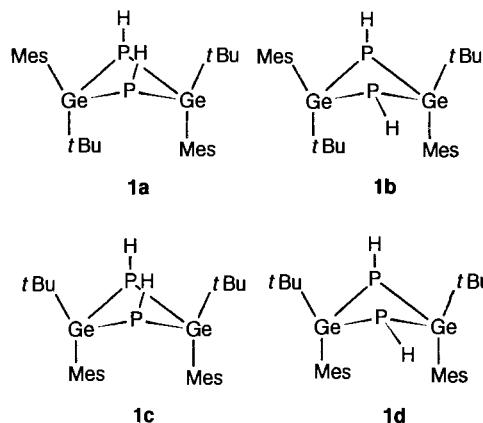


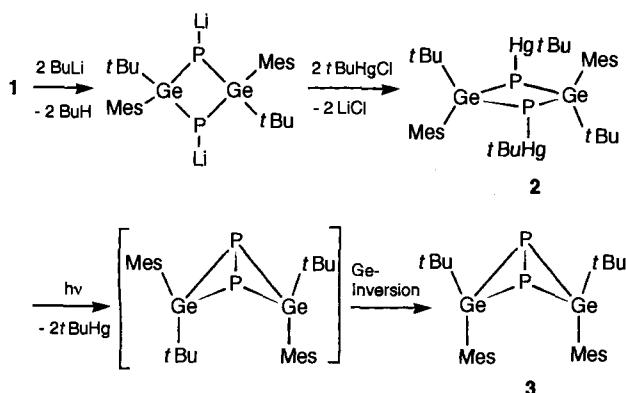
Abb. 1. Konfigurationsisomere von **1**

Das ¹H-NMR-Spektrum des Gemisches **1a**, **1b** ist temperaturvariant. Laut Spektrenanalyse bei verschiedenen Temperaturen ist dies auf zwei unabhängige dynamische Prozesse zurückzuführen. Bei tiefer Temperatur (< 300 K) ist die freie Rotation der Mesitylsubstituenten eingeschränkt, und bei erhöhter Temperatur (330 K) wird die rasche, gegenseitige Umwandlung von **1a** und **1b** durch Phosphor-Inversion beobachtet. Bei 298 K werden für die aromatischen Protonen ein Multiplett, für die *o*-Methylgruppen zwei Singulets, für die *p*-Methylprotonen ein Singulett sowie für die *t*Bu-Protonen drei Singulets im Verhältnis 1:2:1 gefunden. Die Protonen am Phosphor zeigen im ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets. Aus der Koaleszenztemperatur für die P-Inversion (330 K) lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie für diesen Prozeß zu $68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abschätzen. Ein ähnlicher Wert ergibt sich für das kürzlich synthetisierte 2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diphosphadistannetan^[11]. Auch die Ergebnisse der ³¹P-NMR-Spektroskopie sind mit **1a**, **1b** vereinbar. Im ¹H-entkoppelten Spektrum werden zwei Singulets bei $\delta = -144.5$ und -109.3 beobachtet. Das Resonanzsignal bei tieferem Feld ist vermutlich dem Diastereomeren **1a** zuzuordnen^[7].

Synthese und Struktur von *exo,exo*-2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3-diphospha-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butan (3)

Durch Reaktion von **1** mit 2 Äquivalenten *t*BuLi und *t*Bu–HgCl in THF entsteht in einer Eintopfreaktion quantitativ das 1,3-Bis(*tert*-butylmercurio)-Derivat **2**. Das korrespondierende 1,3-Dilithioderivat lässt sich anhand seines ³¹P-NMR-Signals bei $\delta = -84.3$ nachweisen. Eine ³¹P-⁷Li-Spin-Spin-Kopplung wird bei $28^{\circ}C$ nicht beobachtet. Verbindung **2** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei

$\delta = -68.0$ mit ^{199}Hg -Satelliten. In **2** sind entsprechend der analogen Si-Verbindung^[6] die *tBu*-Gruppen *trans* angeordnet.



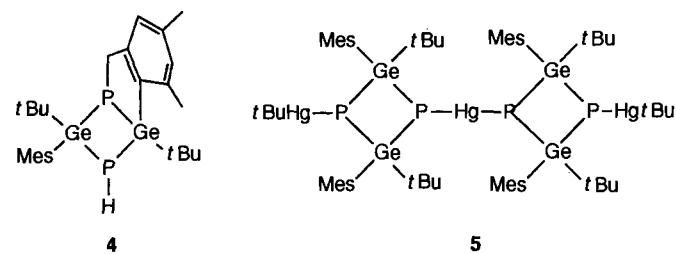
Durch Photolyse mit Licht einer Glühlampe (150 W) scheidet sich aus einer $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von **2** in Benzol elementares Hg ab. Der Reaktionsfortschritt ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch Zunahme des neuen Resonanzsignals bei $\delta = -365.0$ unter gleichzeitiger Abnahme des Signals von **2** erkennbar. Nach Bestrahlungsdauer von 24 h ist **2** nicht mehr nachzuweisen. Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Produkts und eine Kristallstrukturanalyse belegen, daß das *tBu/tBu-exo,exo*-konfigurierte Ge_2P_2 -Bicyclo[1.1.0]butan **3** entstanden ist.

Obwohl **3** ^{31}P -NMR-spektroskopisch zunächst als einziges Produkt gebildet wird, nimmt nach 48 h die Konzentration von **3** auch bei -15°C (Reinigung durch Kristallisation) allmählich ab. Diese „Dunkelreaktion“ ist vermutlich auf noch vorhandene Radikale zurückzuführen. Ein Folgeprodukt, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte, ist das bicyclische Insertionsprodukt **4**. Verbindung **3** konnte mit nur 1.5% Ausbeute isoliert werden; jedoch ist in der Mutterlauge noch weiteres **3** vorhanden.

Bemerkenswert ist auch, daß das zunächst erwartete *endo,exo*-Derivat, im Gegensatz zum P_2Si_2 -Analogon^[6], im Verlauf der Photolyse *nicht* nachgewiesen werden konnte. Untersuchungen zur *endo,exo* \rightarrow *exo,exo*-Umlagerung von P_2Si_2 -Bicyclo[1.1.0]butanen^[6] in Abhängigkeit von der Größe der Organogruppen am Si-Atom haben ergeben, daß die Triebkraft dieses Prozesses von ungünstigen sterischen Wechselwirkungen der Substituenten in der *endo*-Position herröhrt. Allerdings wird bei ungefähr gleich großen Gruppen in der *endo*- und *exo*-Position (beispielsweise mit 2,4,6-Triisopropylphenyl- und *tert*-Butyl- bzw. Mesityl- und 2,4-Dimethylphenylgruppen) NMR-spektroskopisch keine Umlagerung beobachtet. Umfangreiche quantenchemische Rechnungen führten zu dem Ergebnis, daß die Si-Inversion am Stammkörper nicht stattfinden sollte^[6]. Diese Voraussage der Theorie steht nicht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden, wenn reine Substituenteneffekte für die Inversion verantwortlich gemacht werden. Nicht zuletzt belegen die Ab-initio-Rechnungen auch, daß es sich hier um Heterobicyclo[1.1.0]butane mit bislang beispielsloser Elektronenstruktur handelt^[6]. Es ist naheliegend, daß **3** und sein Stammkörper auf gleiche Weise hinsichtlich einer Inversion

des Germaniums inkommensurabel sind. Offensichtlich verläuft die Konfigurationsumkehr am Germanium schneller als am Silicium, obwohl die Stabilität einer Ge – P-Bindung (es müssen Ge – P-Bindungen gebrochen und neue geknüpft werden!) höher ist als eine P – Si-Bindung. Hiermit in Einklang stände die Vorstellung, daß die Konfigurationsumkehr des peripheren Atoms möglicherweise über einen Übergangszustand verläuft, in dem formal ein Carben-analoges Fragment R_2E : ($\text{E} = \text{Ge, Si}$) im Singulettzustand an das dreigliedrige Molekülfragment R_2EP_2 gebunden ist. Ob diese, vermutlich zu einfache, Vorstellung zutrifft, müssen jedoch weitere Untersuchungen zeigen.

Bei der Synthese von **3** aus **2** wird für konzentrierte Proben ($> 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) die Entstehung von **3** unmittelbar zugunsten von Nebenprodukten teilweise oder ganz zurückgedrängt. Dieses Verhalten ist in erster Linie auf hohe Radikalkonzentrationen zurückzuführen. So läßt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung ($6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) die Bildung des bereits erwähnten bicyclischen Insertionsprodukts **4** nachweisen [$\delta = -81.9$ (dd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 51.3$, $^1J(\text{PH}) = 168.6 \text{ Hz}$), 102.9 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 51.3 \text{ Hz}$)].



Als ein weiteres Produkt der Photolyse von **2** wurde die Tri-Quecksilberverbindung **5** isoliert und NMR-spektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert. Die Ausbeute von **5** liegt bei 1%, d. h. ebenso niedrig wie im Falle der isostrukturellen Silicium-Verbindung^[6], die auf gleiche Weise erhalten wurde. Die *cis*-Konfiguration der *tBu*-Gruppen am Germanium belegt, daß **5** ein Folgeprodukt aus **3** und *tBu* – Hg-Radikalen sein muß.

Molekülstrukturen von **1**, **3** und **5**

1 und **3** sind isotyp zu den entsprechenden Si_2P_2 -Verbindungen^[6,7]. Die Verfeinerung von **1** in P^1 ergibt einen zentrosymmetrischen und damit planaren Vierring. Für das Phosphoratom ist der Temperaturfaktor senkrecht zur Ringebene erheblich größer als in der Ringebene, was auf eine Fehlordnung hindeutet. Eine Erklärung hierfür ist, daß der Ring gefaltet ist und die beobachtete planare Struktur nur die Mittelung der beiden Anordnungen des gefalteten Rings wiedergibt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel im Ring ist daher nicht möglich; die Strukturanalyse ergibt aber, daß die *tert*-Butylgruppen am Germanium *trans* angeordnet sind (Abb. 2).

3 besitzt eine kristallographisch bedingte, zweizählige Achse durch die Mittelpunkte der Linien $\text{P}1 - \text{P}1'$ und $\text{Ge}1 - \text{Ge}1'$. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß ein gefaltetes Ringsystem mit extrem langer P – P-Bindung [2.383(3) Å] vorliegt (Abb. 3).

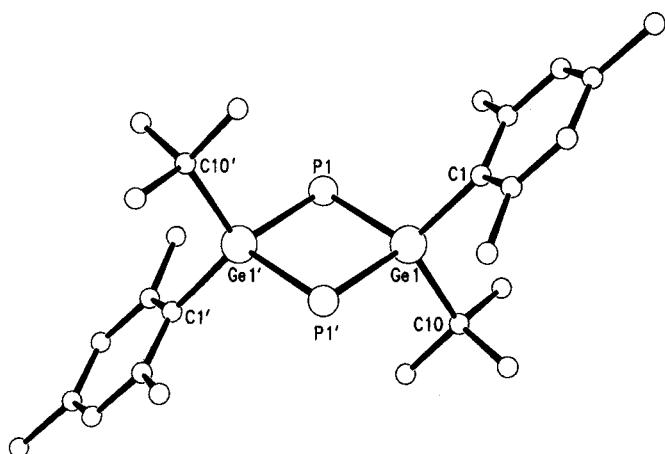


Abb. 2. Molekülstruktur von 1

Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ge1—P1 2.346, 2.348(1), Ge1—C1 1.980(3), Ge1—C10 2.008(3); P1—Ge1—P1' 95.3(1), Ge1—P1—Ge1' 84.8(1)

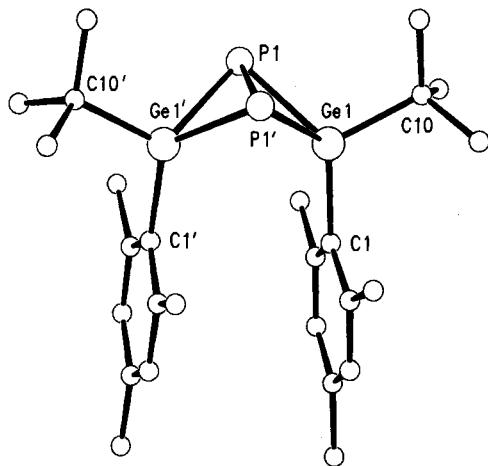


Abb. 3. Molekülstruktur von 3

Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ge1—P1 2.312, 2.310(2), P1—P1' 2.383(3), Ge1—C1 1.972(5), Ge1—C10 1.990(5); P1—Ge1—P1' 62.1(1), Ge1—P1—Ge1' 86.8(1)

Der ungewöhnlich lange P—P-Abstand (0.17 \AA länger als in normalen Diphosphanen) ist in Analogie zum P_2Si_2 -Bicyclus wie auch im Falle eines 1,3-Dibora-2,4-diphosphabicyclo[1.1.0]butans^[6] auf die Ringspannung und die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen Germanium und Phosphor zurückzuführen. Aufgrund von Ab-initio-Berechnungen lässt sich zeigen, daß die P—P-Wechselwirkung im gefalteten P_2Si_2 -Bicyclus am ehesten zu beschreiben ist als eine Wechselwirkung zweier Phosphid-P-Atome in einem viergliedrigen Ring, die an Si-Atomen mit relativ hoher positiver Partialladung gebunden sind^[6]. Nach diesem Modell ist die P—P-Einfachbindung im gefalteten Bicyclus erheblich geschwächt!

Die Ge—P-Bindungslängen in 3 sind mit 2.312(1) und 2.310(1) \AA geringfügig länger als in $(\text{tBuP})_2\text{GeEt}_2$ ^[2] [2.299(3) \AA] und in $\text{P}(\text{GeH}_3)_3$ ^[12] [2.30(3) \AA]. Der P—Ge—P'-Winkel ist mit 62.1(1) $^\circ$ etwas größer als der Ge—P—P'-Winkel mit 58.9(1) bzw. 59.0 $^\circ$. Ein weiteres Merkmal der Molekülstruktur von 3 ist die durch die Ring-

faltung bedingte „Stapelung“ der Mesitylgruppen in der *endo*-Position, die zu einer Überlappung der beiden π -Systeme führt, wie das auch für *syn*-Sesquibenzobicyclo[2.2.2]octen beobachtet wird^[13].

5 besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum in Hg1, das die zwei Ge_2P_2 -Vierringe mit *cis*-Konfiguration der *t*Bu-Gruppen am Germanium miteinander verknüpft; die endständigen P-Atome binden jeweils eine Hg*t*Bu-Gruppe (Abb. 4).

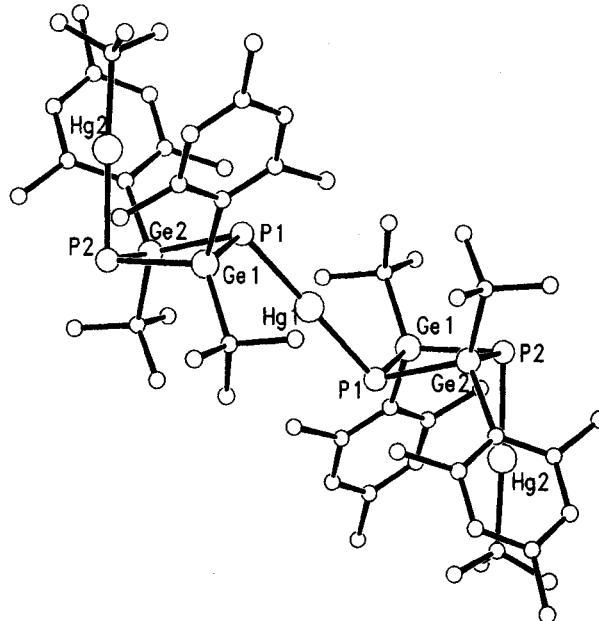


Abb. 4. Molekülstruktur von 5

Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Hg1—P1 2.414(5), Hg2—P2 2.440(4), Ge1—P1 2.343(5), Ge2—P1 2.342(4), Ge1—P2 2.368(4), Ge2—P2 2.364(5); P1—Hg1—P1' 180.0, P2—Hg2—C27 177.3(5), Ge1—P1—Ge2 87.4(1), Ge1—P2—Ge2 86.4(1), P1—Ge1—P2 91.6(1), Ge1—P2—Ge2 91.7(1)

Die Ge—P1-Bindungen sind mit 2.343(4) \AA geringfügig länger als die Ge—P2-Bindungen mit 2.368(4) \AA .

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. W. Siebert (Heidelberg) großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 (^1H , ^{31}P), Standard Me_4Si (extern), 85proz. H_3PO_4 (extern). — **MS:** Finnigan MAT 8230, 70 eV. — Alle Untersuchungen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadigermetan (1): Eine Suspension von 3.83 g (29.5 mmol) [$\text{LiPH}_2(\text{dme})$] in 60 ml THF wird auf -60°C gekühlt und anschließend eine Lösung von 4.22 g (14.7 mmol) Mes(*t*Bu)GeF₂ in 4 ml THF zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort gelb färbt. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur 3 h bei -30°C gehalten und innerhalb 6 h auf 25°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. (10^{-2} Torr) entfernt und der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert. Die vereinigten Fraktionen werden zur Trockne eingeengt, und der erhaltene Feststoff wird aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (2.85 mmol);

39%), Schmp. 176°C. — ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈, 365 K): δ = 1.14 (s, 18H, *t*Bu), 2.12 (s, 6H, *p*-Me), 2.57 (s, 12H, *o*-Me), 3.31 (m, 1H, PH), 4.10 [m, 1H, PH, ¹J(PH) = 158, ²J(PP) = 45 Hz], 6.74 (s, 4H, aromat. H). — ³¹P-NMR (81 MHz, C₇D₈, 365 K): δ = -144.6 [d, ¹J(PH) = 160 Hz], -109.3 [d, ¹J(PH) = 151 Hz]. — MS (EI): *m/z* (%) = 562 [M⁺] (60), 505 [M - *t*Bu⁺] (89), 193 [C₉H₁₁Ge⁺] (100), 57 [*t*Bu⁺] (51).

C₂₆H₄₂Ge₂P₂ (561.7) Ber. C 55.59 H 7.54 Gef. C 55.67 H 7.45

2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-bis(*tert*-butylmercurio)-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadigermetan (2): 1.86 g (3.33 mmol) **1** werden bei -78°C in 30 ml THF gelöst. Es wird mit 3.91 ml einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Pentan (6.66 mmol) versetzt, wobei sofort eine gelbe, klare Lösung entsteht. Nach 15 min bei -78°C und 30 min bei 25°C wird auf -40°C abgekühlt und eine Lösung von 1.95 g (6.66 mmol) *t*BuHgCl in 4 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe ist die Lösung gelbgrün. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der feste Rückstand in 40 ml Benzol aufgenommen und das LiCl über eine G-4-Fritte abgetrennt. Nach Abkondensieren von Benzol bleibt ein grünlicher Feststoff zurück, der mindestens zu 95% (¹H-NMR) aus **2** besteht; Ausb. 6.48 g (6 mmol; 91%). — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.28 (s, 18H, *t*BuHg), 1.32 (s, 18H, *t*BuGe), 1.35 (s, 6H, *o*-Me), 2.12 (s, 6H, *p*-Me), 2.27 (s, 6H, *o*-Me), 6.80 (s, 4H, aromat. H). — ³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆): δ = -68.0 [s, *J*(³¹P, ¹⁹⁹Hg) = 1101 Hz]. — MS (EI): identisch mit **3**. — C, H-Bestimmungen ergaben wegen Hg-Abscheidung keine befriedigenden Ergebnisse.

2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3-diphospha-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butan (3): Eine Lösung von 6.4 g (6 mmol) **2** in 150 ml Benzol wird 24 h bei 25°C mit einer 150-W-Glühlampe bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird ³¹P-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Vom abgeschiedenen Hg wird dekantiert, das Benzol i. Vak. ent-

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	1	3	5
Formel	C ₂₆ H ₄₂ Ge ₂ P ₂	C ₂₆ H ₄₀ Ge ₂ P ₂	C ₆₆ H ₁₀₄ Ge ₄ Hg ₃ P ₄
Molmasse	561.8	559.7	1913.6
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P1	C2/c	C2/c
a [Å]	8.284(4)	19.689(14)	22.801(14)
b [Å]	8.452(4)	12.029(7)	11.195(6)
c [Å]	11.254(6)	12.440(9)	31.457(22)
α [°]	82.72(4)	90.0	90.0
β [°]	89.22(4)	108.06(5)	113.18(5)
γ [°]	65.84(3)	90.0	90.0
Zellvolumen [Å ³]	712.5	2801	7381
Z	1	4	4
ρ _{ber} [g cm ⁻³]	1.31	1.33	1.72
μ(Mo-Kα) [cm ⁻¹]	21.5	21.9	76.6
Kristallgröße [mm]	0.2 · 0.5 · 0.5	0.2 · 0.2 · 0.5	0.1 · 0.3 · 0.3
Transmissionsber.	0.44-1.00	0.45-0.56	0.13-0.80
2θ _{max} [°]	55.0	57.0	48.0
Reflexe gemessen	3267	3729	6110
beobachtet (I > 2σ _I)	2741	1798	3452
anisotrop	Ge, P, C	Ge, P, C	Hg, Ge, P, C
isotrop	H	H	H
Variable	164	164	402
R	0.039	0.046	0.056
R _w	0.048	0.048	0.054
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.4	0.3	1.0

fernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und die Lösung bei 4°C zur Kristallisation stehengelassen; Ausb. 50 mg (0.09 mmol; 1.4%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 167°C. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.25 (s, 18H, *t*Bu), 1.97 (s, 6H, *p*-Me), 2.43 (s, 12H, *o*-Me), 6.29 (s, 4H, aromat. H). — ³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆): δ = -365.0 (s). — MS (EI): *m/z* (%) = 560 [M⁺] (53), 503 [M - *t*Bu⁺] (44), 193 [C₉H₁₁Ge⁺] (100), 119 [C₉H₁₁⁺] (56), 57 [C₄H₉⁺] (62).

Bis[2,4-di-*tert*-butyl-3-(*tert*-butylmercurio)-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadigermetan-1-yl]quecksilber (5): Aus einem entsprechenden Ansatz zur Darstellung von **3** wird das Rohprodukt in Hexan nicht bei 4°C, sondern bei 25°C 5 d stehengelassen. Es werden farblose Kristalle von **5** erhalten; Ausb. ca. 1%, Schmp. 187°C. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.00 (s, 18H, *t*BuHg), 1.51 (s, 36H, *t*BuGe), 2.11 (s, 12H, *p*-Me), 2.55 (s, 12H, *o*-Me), 2.73 (s, 12H, *o*-Me), 6.77 (s, 8H, aromat. H). — ³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆): δ = -74.7 (s, 2P), -88.6 (s, 2P). — MS (EI): identisch mit **3**.

Kristallstrukturanalysen von 1, 3 und 5^[14]: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen, Tab. 2-4 geben die Atomparameter wieder. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω-scan) gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome wurden zum Teil in gefundenen Lagen (in **1** und **3**) verfeinert, ansonsten in

Tab. 2. Atomparameter von **1**. \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
Gel	0.11571(4)	0.45262(4)	0.12051(3)	0.043
P1	0.18966(11)	0.44981(18)	-0.08161(8)	0.076
C1	0.2350(4)	0.2284(4)	0.2267(3)	0.048
C2	0.1475(5)	0.1788(4)	0.3232(3)	0.058
C3	0.2368(6)	0.0257(5)	0.3999(4)	0.069
C4	0.4102(6)	-0.0842(5)	0.3856(4)	0.072
C5	0.4953(6)	-0.0366(5)	0.2913(4)	0.069
C6	0.4136(4)	0.1174(4)	0.2120(3)	0.058
C7	0.0448(6)	0.2879(6)	0.3494(4)	0.082
C8	0.5066(8)	-0.2521(6)	0.4709(5)	0.109
C9	0.5243(5)	0.1586(5)	0.1158(4)	0.075
C10	0.1594(5)	0.6414(4)	0.1876(3)	0.055
C11	0.0871(6)	0.6579(6)	0.3116(4)	0.080
C12	0.3580(5)	0.5905(6)	0.1939(4)	0.079
C13	0.0700(7)	0.8133(6)	0.1067(5)	0.105

Tab. 3. Atomparameter von **3**. \bar{U} siehe Tab. 2

Atom	x	y	z	\bar{U}
Gel	0.41863(3)	0.11244(5)	0.67394(5)	0.051
P1	0.48205(7)	0.01417(13)	0.83308(13)	0.053
C1	0.4091(2)	0.2756(4)	0.6731(5)	0.051
C2	0.4285(3)	0.3393(5)	0.5938(5)	0.058
C3	0.4221(3)	0.4556(6)	0.5972(6)	0.069
C4	0.3964(3)	0.5087(5)	0.6738(6)	0.069
C5	0.3761(3)	0.4438(6)	0.7485(5)	0.066
C6	0.3813(3)	0.3279(5)	0.7514(5)	0.057
C7	0.4547(4)	0.2905(6)	0.5019(5)	0.084
C8	0.3886(5)	0.6335(5)	0.6731(7)	0.104
C9	0.3547(4)	0.2649(6)	0.8362(6)	0.086
C10	0.3297(3)	0.0367(5)	0.5819(5)	0.063
C11	0.2659(3)	0.0769(7)	0.6155(7)	0.108
C12	0.3164(4)	0.0675(8)	0.4583(6)	0.112
C13	0.3376(5)	-0.0884(6)	0.5968(9)	0.138

berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (Me) eingegeben (**1**, **3** und **5**). **5** kristallisiert mit Benzol (1/2 Molekül in der asymmetrischen Einheit). Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86^[15] durchgeführt.

Tab. 4. Atomparameter von **5**. \bar{U} siehe Tab. 2

Atom	x	y	z	\bar{U}
Hg1	0.250	0.250	0.500	0.046
Hg2	0.33429(3)	0.38133(5)	0.34027(2)	0.050
Ge1	0.34409(7)	0.17565(13)	0.42263(6)	0.045
Ge2	0.21070(7)	0.31617(13)	0.37058(6)	0.045
P1	0.29085(19)	0.3260(3)	0.44521(14)	0.045
P2	0.2762(2)	0.2011(3)	0.34380(15)	0.050
C1	0.4336(7)	0.2258(11)	0.4366(5)	0.045
C2	0.4690(7)	0.2904(12)	0.4759(5)	0.048
C3	0.5303(8)	0.3340(12)	0.4832(6)	0.058
C4	0.5589(8)	0.3080(14)	0.4528(7)	0.062
C5	0.5242(8)	0.2419(14)	0.4147(6)	0.065
C6	0.4633(8)	0.1990(13)	0.4058(6)	0.057
C7	0.4466(9)	0.3169(16)	0.5145(6)	0.076
C8	0.6247(8)	0.3564(16)	0.4615(8)	0.086
C9	0.4327(9)	0.1260(16)	0.3629(6)	0.078
C10	0.3490(8)	0.0107(12)	0.4466(6)	0.055
C11	0.3933(10)	0.0125(16)	0.4985(7)	0.102
C12	0.3766(14)	-0.0724(16)	0.4234(9)	0.144
C13	0.2848(9)	-0.0338(15)	0.4442(8)	0.102
C14	0.1957(7)	0.4821(12)	0.3445(5)	0.046
C15	0.1981(7)	0.5808(12)	0.3724(5)	0.047
C16	0.1979(7)	0.6961(14)	0.3562(6)	0.058
C17	0.1912(8)	0.7166(13)	0.3106(7)	0.065
C18	0.1845(7)	0.6216(15)	0.2824(7)	0.069
C19	0.1854(7)	0.5039(14)	0.2975(5)	0.049
C20	0.2003(9)	0.5712(15)	0.4209(6)	0.078
C21	0.1926(11)	0.8472(15)	0.2953(9)	0.108
C22	0.1751(8)	0.4044(14)	0.2626(6)	0.070
C23	0.1270(8)	0.2389(14)	0.3595(7)	0.066
C24	0.1359(10)	0.1177(18)	0.3799()	0.146
C25	0.0918(10)	0.317(2)	0.3796(11)	0.156
C26	0.0869(11)	0.236(3)	0.3082(8)	0.152
C27	0.3855(8)	0.5407(12)	0.3404(7)	0.059
C28	0.3599(14)	0.606(2)	0.2957(9)	0.168
C29	0.4527(11)	0.5115(1)	0.3540(12)	0.180
C30	0.3811(15)	0.625(2)	0.3742(10)	0.174
C31	0.500	0.097(3)	0.250	0.115
C32	0.4674(11)	0.161(3)	0.2101(10)	0.127
C33	0.4653(13)	0.284(3)	0.2078(10)	0.129
C34	0.500	0.348(4)	0.250	0.145

- [¹¹] F. Gocking, K. A. Hooton, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1963**, 146.
 [¹²] K. Issleib, Fr. Krech, E. Lapp, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1977**, 7(3), 253; H. Schumann, H. Benda, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 333; M. Baudler, H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 503, 9; **1983**, 506, 22; K. F. Tebbe, R. Fröhlich, *ibid.* **1983**, 506, 27; C. Couret, J. Satgé, J. Escudie, J. D. Andriamizaka, *J. Org. Chem.* **1978**, 157, C35; $[\text{Ge}_2\text{P}_6]^{10-}$; B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, 40, 886.
 [¹³] Übersicht in D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley, New York, **1989**, part 2, S. 1379.
 [¹⁴] M. Baudler, Th. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 27.
 [¹⁵] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, U. Schings, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 24.
 [¹⁶] Si_2P_2 ; M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 29, 1038; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1923; M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 460; B_2P_2 ; P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 7.
 [¹⁷] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1931.
 [¹⁸] J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3378; M. Dräger, J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, *New J. Chem.* **1982**, 13, 389.
 [¹⁹] U. Klingebiel, N. Vater, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 857; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1865.
 [^{20a}] M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1022. – [^{20b}] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 316.
 [²¹] D. Hänssgen, H. Aldoven, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1837.
 [²²] D. W. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, T. G. Hewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 2351.
 [²³] W. Grimme, H. T. Kämmerling, J. Lex, R. Gleiter, J. Heinze, M. Dietrich, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 10, 205.
 [²⁴] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56280, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [²⁵] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1976**; *SHELXS 86, Universität Göttingen*, **1986**.

[37/92]

CAS-Registry-Nummern

- 1: 140697-58-1 / 1a: 140851-87-2 / 1b: 140851-88-3 / 2: 140697-59-2 / 3: 140697-60-5 / 4: 140697-61-6 / 5: 140697-62-7 / 5 · Benzol: 140851-89-4 / tBuHgCl: 38442-51-2 / Mes(tBu)GeF₂: 126529-79-1 / LiPH₂(dme): 62263-24-5