





# **Koordinationschemie mit Germanium-, Zinn- und Bleihydriden**

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall-Wasserstoff-Bindungen

## **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Max Widemann

aus Nagold

Tübingen

2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls  
Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

29.09.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Andreas Schnepf

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. Ulrich Siemeling



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis Juli 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich herzlich für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können. Ich möchte meine Wertschätzung für das Überlassen des überaus interessanten Themas, das stets entgegengebrachte Vertrauen und jegliche Unterstützung in Form der sehr guten Arbeitsbedingungen, fachlichen Diskussionen und Anregungen aussprechen.

# **Danksagung**



## **Meiner Familie**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>2</b>
2.1	Organotetrelchemie .....	2
2.1.1	Tetravalente Elementorganyle .....	3
2.1.2	Niedervalente Gruppe 14-Verbindungen: Tetrylene .....	4
2.1.3	Niedervalente Gruppe 14-Verbindungen: Schwere Alkin-Analoga.....	8
2.2	Gruppe 14-Hydride.....	10
2.2.1	Tetravalente Gruppe 14-Hydride.....	10
2.2.2	Divalente Gruppe 14-Hydride .....	12
2.3	Organo-Gruppe 14-Anionen.....	15
2.4	Organo-Gruppe 14-Kationen.....	17
2.4.1	Schwach koordinierende Anionen (WCAs) .....	18
2.5	Übergangsmetall-Tetrel-Koordinationschemie .....	19
2.5.1	Übergangsmetall-Tetrylenkoordination .....	20
2.5.2	Metallotetrylene.....	21
2.5.3	Übergangsmetall-Gruppe 14-Hydrid-Verbindungen.....	22
2.5.4	Metall-Tetrylidin-Komplexe .....	23
2.6	Seltenerdmetall-Tetrel .....	26
2.7	Heterokern-NMR-Spektroskopie .....	27
2.7.1	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektroskopie .....	27
2.7.2	<sup>207</sup> Pb-NMR-Spektroskopie .....	28
2.8	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation.....	30
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>33</b>
3.1	Reaktionen der Gruppe 14-Anionen.....	33
3.1.1	Gruppe 4: Titan .....	33
3.1.1.1	Bis(hydridoorganostannylen)-Titanocen.....	33
3.1.1.2	Kationisches Titanocen-Stanylidin.....	38
3.1.2	Gruppe 8: Ruthenium .....	42
3.1.3	Gruppe 9: Rhodium .....	44
3.1.3.1	Reaktion von [Li(thf) <sub>3</sub> ][Ar*SnH <sub>2</sub> ] mit [Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	44
3.1.3.2	Reaktion von [Li(thf) <sub>3</sub> ][Ar*GeH <sub>2</sub> ] mit [(R <sub>3</sub> P) <sub>n</sub> RhCl].....	47
3.1.3.3	Dihydrido-Rhodotetrylene [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> RhH <sub>2</sub> EAR*] (E = Sn, Pb).....	50
3.1.3.4	Dehydrierung der Dihydrido-Rhodotetrylene: [(Ph <sub>3</sub> P)Rh- $\ddot{E}$ Ar*].....	58
3.1.3.5	Styrolkoordination am Rhodostannylen [(Ph <sub>3</sub> P)Rh-SnAr*].....	61
3.1.3.6	Schwere Homologe von Rhodium-Carbinen [(R <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> Rh $\equiv$ EAR*] .....	64

3.1.3.7	Reaktionen der Rhodium-Tetrylidine $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{EAr}^*]$ mit $\text{H}_2$ .....	73
3.1.3.8	Reaktion des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$ mit chelatisierenden Phosphanen .....	80
3.1.3.9	Wasserstofftransfer mit dmpe: $[(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$ .....	82
3.1.3.10	Reversible 1,2-H-Wanderung am $[(\text{tripod})\text{Rh}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]$ .....	86
3.1.4	Gruppe 9: Iridium.....	89
3.1.4.1	Substitutionen an Vaskas Komplex: 1,2-H-Wanderung .....	89
3.1.4.2	Iridium-Stannylidin $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\equiv\text{SnAr}^*]^+$ .....	95
3.1.5	Gruppe 11: Gold und Silber .....	100
3.1.5.1	Tetryl-Münzmetallkomplexe.....	100
3.1.5.2	Ditetryl-Münzmetallkomplexe .....	104
3.2	Reaktionen der Gruppe 14-Kationen.....	110
3.2.1	Vorbemerkungen.....	110
3.2.2	Gruppe 4: Zirkonium.....	111
3.2.2.1	Insertion in die Zr-H-Bindung.....	111
3.2.2.2	Deprotonierung: Neutrale Zirconocen-Stannyliden-Hydride.....	117
3.2.3	Gruppe 5: Tantal.....	125
3.2.4	Gruppe 6: Wolfram .....	128
3.2.4.1	Reaktion der Organoelement(II)-Kationen $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$ mit $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ .....	128
3.2.4.2	Styrolinsertion in $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$ .....	133
3.2.4.3	Hydridaddition an $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$ .....	134
3.2.4.4	Deprotonierung der Wolframocen-Tetrylen-Kationen.....	136
3.2.4.5	Wolframotetrylene aus $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$ und $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$ (E = Sn, Pb) .....	140
3.2.4.6	Metallogermolen und Hydridogermolen: 1,2-H-Shift.....	141
3.2.4.7	Protonierung der Wolframotetrylene 41a/41b und 42.....	145
3.2.4.8	Weitere Zusammenhänge .....	149
3.3	Reaktionen der neutralen Hydride $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ und $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ .....	151
3.3.1	Hydrostannylierungen von Heteroallenen.....	151
3.3.1.1	Organische Heteroallene: Carbodiimid, Isocyanat, Azid.....	152
3.3.1.2	Anorganische Heteroallene $\text{X}=\text{C}=\text{X}$ (X = O, S).....	155
3.3.2	Gruppe 3 und Lanthanoide .....	162
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>175</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>180</b>
5.1	Allgemeines.....	180
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	180
5.1.2	Kristallstrukturanalyse.....	181
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	181
5.1.4	Elementaranalyse.....	183

5.1.5	IR-Spektroskopie.....	183
5.1.6	UV/Vis-Spektroskopie .....	183
5.1.7	Mößbauer-Spektroskopie .....	183
5.1.8	DFT-Rechnungen .....	184
5.2	Synthesevorschriften .....	185
5.2.1	Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}]_2$ (2).....	185
5.2.2	Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (4) .....	185
5.2.3	Umsetzung von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ (1a) mit $[\text{Cp}^*(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}]$ : (5) & (6) .....	186
5.2.4	Umsetzung von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ (1a) mit $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ : (7) .....	187
5.2.5	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhGeH}_2\text{Ar}^*]$ (8) .....	187
5.2.6	Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{RhGeH}_2\text{Ar}^*]$ (9).....	188
5.2.7	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$ (10a).....	189
5.2.8	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$ (10b) .....	190
5.2.9	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhSnAr}^*]$ (11a) .....	192
5.2.10	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhPbAr}^*]$ (11b).....	194
5.2.11	Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$ (14a) .....	195
5.2.12	Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{PbAr}^*]$ (14b).....	196
5.2.13	Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnAr}^*]$ (15a) .....	197
5.2.14	Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-PbAr}^*]$ (15b) .....	198
5.2.15	Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$ (16).....	199
5.2.16	Umsetzungen von 10a mit chelatisierenden Phosphanliganden: (18) & (19) .....	199
5.2.17	Synthese von $[(\text{dmpe})_2\text{Rh-SnH}_2\text{Ar}^*]$ (20a) .....	200
5.2.18	Synthese von $[(\text{dmpe})_2\text{Rh-GeH}_2\text{Ar}^*]$ (20b).....	201
5.2.19	Synthese von $[(\text{tripod})\text{RhH}_2\text{SnAr}]$ (21).....	201
5.2.20	Umsetzung von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (1b) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$ : (22a) .....	202
5.2.21	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{-SnAr}^*]$ (23).....	202
5.2.22	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{-Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (24).....	204
5.2.23	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\text{-Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^*]$ (25) .....	205
5.2.24	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\equiv\text{SnAr}^*][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (26) .....	206
5.2.25	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-SnH}_2\text{Ar}^*]$ (27a).....	206
5.2.26	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-GeH}_2\text{Ar}^*]$ (27b) .....	207
5.2.27	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag-GeH}_2\text{Ar}^*]$ (28b) .....	208
5.2.28	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$ (30a) .....	209
5.2.29	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$ (30b) .....	210
5.2.30	Synthese von $[\{(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\}(\mu\text{-H})_2\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{WCA}]$ (32) .....	211
5.2.31	Synthese von $[\{(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\{\mu\text{-H}\}\}\mu\{(\text{H})\text{Sn}\{\text{H}\}\text{Ar}^*\}]$ (33) .....	213
5.2.32	Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$ (34).....	214

5.2.33	Synthese von $[\{(Cp_2Hf)_2(\mu-H)\}(\mu-H)_2Sn(H)Ar^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (32-Hf) .....	215
5.2.34	Synthese von $[Cp_2Hf(\mu-H)(SnH_2Ar^*)]_2$ (34-Hf) .....	216
5.2.35	Synthese von $[Cp_2Ta(H)_2Sn(H)Ar^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (35) .....	216
5.2.36	Synthese von $[(Cp_2WH_2)SnAr^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (36a) .....	217
5.2.37	Synthese von $[(Cp_2WH_2)PbAr^*][WCA]$ (36b) .....	218
5.2.38	Synthese von $[Cp_2W(H)=Sn(H)Ar^*][WCA]$ (37a) .....	220
5.2.39	Umsetzung von 41b mit $[H(Et_2O)_2][Al(O^tBu^F)_4]$ : (37b) & (36b).....	221
5.2.40	Synthese von $[Cp_2W(H)=Ge(H)Ar^*][BAr^F_4]$ (37c) .....	222
5.2.41	Synthese von $[Cp_2W(H)=Sn(CH_2CH_2Ph)Ar^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (38).....	223
5.2.42	Synthese von $[Cp_2W(H)-SnH_2Ar^*]$ (39) .....	223
5.2.43	Synthese von $[Cp_2W(H)-Sn(H)^{(Me)NHC}Ar^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (40) .....	224
5.2.44	Synthese von $[Cp_2W(H)-SnAr^*]$ (41a).....	225
5.2.45	Synthese von $[Cp_2W(H)-PbAr^*]$ (41b).....	226
5.2.46	Synthese von $[Cp_2W=Ge(H)Ar^*]$ (42) .....	227
5.2.47	Belichtung von $[Cp_2W=Ge(H)Ar^*]$ (42): (41c) + (42) .....	228
5.2.48	Synthese von $[Ar^*Sn\{(Cy)NC(H)N(Cy)\}]$ (43) .....	228
5.2.49	Synthese von $[Ar^*Sn\{OC(H)N(Ad)\}]$ (44).....	229
5.2.50	Synthese von $[(Ar^*Sn)_2S]$ (45).....	229
5.2.51	Synthese von $[Ar^*SnN(H)Ad]$ (46).....	230
5.2.52	Synthese von $[Ar^*(H)Sn\{OC(H)O\}SnAr^*]$ (47) .....	230
5.2.53	Synthese von $[Ar^*Sn\{OC(H)O\}SnAr^*][Al(O^tBu^F)_4]$ (48) .....	231
5.2.54	Synthese von $[Ar^*Sn(H)_2C(\mu-S)_2SnAr^*]$ (49) .....	232
5.2.55	Synthese von $[Cp^*_2Y(\mu-H)_2SnAr^*]$ (50a).....	233
5.2.56	Synthese von $[Cp^*_2Lu(\mu-H)_2SnAr^*]$ (50b) .....	233
5.2.57	Synthese von $[Cp^*_2Y(H)_2GeAr^*]$ (51a) .....	234
5.2.58	Synthese von $[Cp^*_2Lu(H)_2GeAr^*]$ (51b) .....	235
5.2.59	Synthese von $[Cp^*_2Y(\mu-H)_2PbAr^*]$ (52a).....	235
5.2.60	Synthese von $[Cp^*_2Lu(\mu-H)_2PbAr^*]$ (52b) .....	237
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>238</b>
6.1	Verbindungsverzeichnis .....	238
6.2	Simulierte NMR-Spektren.....	240
6.3	Abkürzungsverzeichnis .....	242
6.4	Kristallographie .....	244
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>255</b>
<b>8</b>	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>282</b>



# 1 Vorbemerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wobei Inhalte und graphische Materialien in ähnlicher Form schon in den jeweiligen Veröffentlichungen (American Chemical Society, Wiley Verlagsgesellschaft und Royal Society of Chemistry) verwendet wurden.

1. „Deprotonation of Organogermanium and Organotin Trihydrides“  
Jakob-Jonathan Maudrich, Fatima Diab, Sebastian Weiß, Max Widemann, Taulant Dema, Hartmut Schubert, Kilian M. Krebs, Klaus Eichele, Lars Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 15758-15768.<sup>[1]</sup>
2. „Hydridoorganostannylene Coordination - Group 4 Metallocene Dichloride Reduction in Reaction with Organodihydridostannate Anions“  
Jakob-Jonathan Maudrich, Max Widemann, Fatima Diab, Ralf H. Kern, Peter Sirsch, Christian P. Sindlinger, Hartmut Schubert, Lars Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 16081-16087.<sup>[2]</sup>
3. „Synthesis and Hydrogenation of Heavy Homologues of Rhodium Carbynes: [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡E-Ar\*] (E=Sn, Pb)“  
Max Widemann, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian Sindlinger, Steffen Klenner, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, *Angewandte Chemie – International Edition* **2021**, *60*, 5882-5889; *Angewandte Chemie*, **2021**, *133*, 5946-5953.<sup>[3]</sup>
4. „Low Valent Lead and Tin Hydrides in Reactions with Heteroallenes“  
Sebastian Weiß<sup>†</sup>, Max Widemann<sup>†</sup>, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 4952-4958.<sup>[4]</sup>

Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von *Frederik S. W. Aicher*,<sup>[5]</sup> der Dissertation von *Jakob-Jonathan Maudrich*,<sup>[6]</sup> der Dissertation von *Fatima Diab*,<sup>[7]</sup> der Dissertation von *Sebastian P. Weiß*<sup>[8]</sup> und der Masterarbeit von *Max Widemann*<sup>[9]</sup> im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lars Wesemann, sowie der Dissertation von *Martin Bonath*<sup>[10]</sup> im Arbeitskreis von Prof. Dr. Reiner Anwander auf.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Bachelorarbeiten von *Ralf H. Kern* (2018)<sup>[11]</sup>, *Jihye Choi* (2019)<sup>[12]</sup> und *Yulia Kuznetsova* (2020)<sup>[13]</sup> unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den genannten Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

## 2 Einleitung



Die 14. Gruppe bzw. 4. Hauptgruppe beinhaltet neben dem Kohlenstoff und Silicium auch deren schwereren Homologe, das Germanium, Zinn, Blei und das chemisch bisher irrelevante, radioaktive Flerovium. Während der Kohlenstoff als Basis für die gesamte organische Chemie fungiert und Silicium auch aufgrund seines großen natürlichen Vorkommens aus der anorganischen Chemie nicht wegzudenken ist, spielen die schwereren Gruppe 14-Elemente zwar eine kleinere, aber nicht minder interessante Rolle.<sup>[14]</sup> Im Folgenden soll nun ein Überblick über deren Chemie mit Fokus auf die Elementorganik gegeben werden.

Diese Elemente der Tetrele treten in Verbindungen zumeist in den Oxidationsstufen +II und +IV auf, wobei sich ein allgemeiner Trend zur Zweiwertigkeit mit steigender Ordnungszahl beobachten lässt. Dieses als „Effekt des inerten Elektronenpaars“ („*inert-pair effect*“) bekannte Phänomen ist auf Orbitalkontraktionen aufgrund von relativistischen Effekten zurückzuführen, wobei eine verstärkte Kontraktion der s- verglichen mit den p-Orbitalen erfolgt.<sup>[15-19]</sup> Jene Differenzen sorgen für ein geringeres Bestreben zur Hybridisierung; die Elektronen im s-Orbital stehen damit meist nicht mehr zur Bindungsbildung zur Verfügung.<sup>[15]</sup> Deutlich wird dies bei der Betrachtung der Chloridverbindungen der Gruppe 14. Während CCl<sub>4</sub> eine thermisch stabile Verbindung darstellt, zerfällt das entsprechende PbCl<sub>4</sub> schon bei 50 °C unter Cl<sub>2</sub>-Abgabe in das thermodynamisch stabilere PbCl<sub>2</sub>.<sup>[14]</sup> Umgekehrt findet sich unter den zweiwertigen Gruppe 14-Chloriden das entsprechende Carben CCl<sub>2</sub> nur als reaktive, nicht isolierbare Zwischenstufe in organischen Reaktionen.<sup>[20-22]</sup> Das schwerere SiCl<sub>2</sub> lässt sich mit starken Donoren wie *N*-Heterocyclischen Carbenen (NHCs) und das GeCl<sub>2</sub> mit schwächeren Donoren wie Dioxan stabilisiert isolieren, das entsprechende SnCl<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> ist hingegen donorfrei stabil.<sup>[23-26]</sup>

### 2.1 Organotetrelchemie

Die elementorganische Chemie des Germaniums, Zinns und Bleis begann in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit den Entdeckungen des Diethylzinndiodids Et<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub> und des oligomeren Diethylzinns [Et<sub>2</sub>Sn]<sub>x</sub>, des Tetraethylgermaniums GeEt<sub>4</sub> und des Hexaethyldiplumbans Et<sub>3</sub>Pb–PbEt<sub>3</sub> durch *Frankland*, *Winkler* und *Löwig*.<sup>[27-33]</sup> Für ein Grundverständnis der elementorganischen Chemie der 14. Gruppe ist es dienlich, die Gruppentrends der Element-Kohlenstoff bzw. Element-Element-Bindungen zu betrachten (Tabelle 1). Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilität dieser deutlich ab.<sup>[34]</sup>

**Tabelle 1:** Relevante Daten zu den Bindungen der Gruppe 14-Elemente und deren Trends nach *Elschenbroich*.<sup>[34]</sup>

Element E (Elektronegativität) <sup>a</sup>	Polarität E ◀ C	Bindungsenergie D [kJ/mol]		Bindungslänge d(E–C) [Å]	Thermische Stabilität
		D(E–E)	D(E–C)		
C (2.50)		348	348	1.54	
Si (1.74)		226	301	1.88	
Ge (2.02)		163	255	1.95	
Sn (1.72)		146 <sup>b</sup>	225	2.17	
Pb (1.55)		100	130	2.24	

<sup>a</sup> nach Allred-Rochow; <sup>b</sup>  $\alpha$ -Zinn

### 2.1.1 Tetravalente Elementorganyle

Die Darstellung von tetravalenten Tetrelorganylen erfolgt für das Germanium und Zinn klassischerweise ausgehend von  $ECl_4$  ( $E = Ge, Sn$ ) mittels organometallischer Nucleophile wie Organolithium-, -zink-, -aluminium- oder Grignard-Verbindungen.<sup>[34-37]</sup> Weiterhin sind für diese Organogermane und -stannane auch Direktsynthesen aus den Elementen oder Wurtz-analoge Kupplungen bekannt.<sup>[35-37]</sup> Die analogen Plumbane lassen sich aus  $PbCl_2$  mittels Lithium- oder Grignardreagenzien über die Hexaalkyldiplumbane  $R_3Pb-PbR_3$  und deren Disproportionierung zu  $Pb(0)$  und  $PbR_4$  realisieren.<sup>[34,38]</sup> Entgegen dem zuvor beschriebenen *inert-pair*-Effekt weisen divalente Bleiorganyle  $PbR_2$  verglichen mit ihren vierfach substituierten Plumbanen  $PbR_4$  eine geringere Stabilität auf.<sup>[38,39]</sup> Eine Erklärung hierzu fand *Schleyer* durch quantenchemische Rechnungen in den Elektronegativitäten der Substituenten. So sorgen elektroneivere Substituenten wie Halogenide über eine höhere Partialladung am Metallatom zu einer stärkeren Kontraktion des 6s-Orbitals als der 6p-Orbitale, wodurch eine Hybridisierung ungünstiger wird.<sup>[19]</sup> Diese Destabilisierung von  $Pb(IV)$ -Verbindungen ist in den organischen Derivaten aufgrund der geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffs weniger ausgeprägt.<sup>[19]</sup>

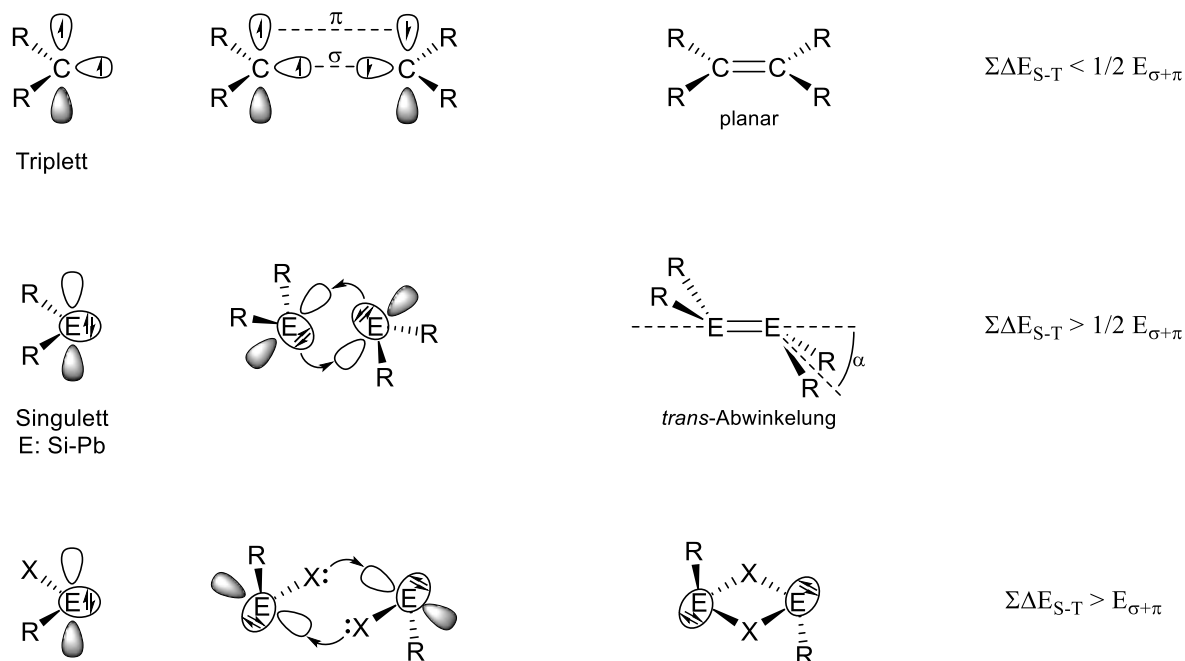
Die mengentechnisch wohl größte industrielle Anwendung unter den Tetrelorganylen hatte lange Zeit das als Antiklopfmittel eingesetzte  $PbEt_4$  in Kraftstoffen, welches später aufgrund der erkannten Toxizität allerdings verboten wurde.<sup>[14,33,40,41]</sup> Mittlerweile wird die industrielle Anwendung von Zinnorganylen dominiert, unter anderem als PVC-Stabilisatoren und Biozide, allerdings sind auch hier die Toxizität und Umwelteinflüsse Teil aktueller Diskussionen.<sup>[14,33,35]</sup>

### 2.1.2 Niedervalente Gruppe 14-Verbindungen: Tetrylene

Die zweiwertigen, zu den Carbenen analogen Tetrylene  $ER_2$  tragen der IUPAC nach die Bezeichnungen Germyliden, Stannyliden und Plumbyliden; allerdings werden in der vorliegenden Arbeit die in der Literatur geläufigeren Begriffe Germylen, Stannylen und Plumbylen verwendet.<sup>[42]</sup>

Carbene zeichnen sich durch ihr Elektronensextett aus und können theoretisch in einem Singulett- oder einem Triplettzustand vorliegen, wobei hier meist der Triplettzustand bevorzugt ist.<sup>[43]</sup> Die schwereren Tetrylene liegen aufgrund eines mit der Ordnungszahl steigenden Singulett-Triplett-Energieunterschiedes bevorzugt im Singulettzustand vor. Ursächlich hierfür ist die relativistisch bedingte unterschiedlich starke Orbitalkontraktion der s- und p-Orbitale und die daraus folgende ungünstigere Hybridisierung (siehe Kapitel 2), sodass die Valenzelektronenkonfiguration  $(ns)^2(np)^2$  energetisch favorisiert ist.<sup>[44-47]</sup> Durch diese besondere elektronische Situation ergibt sich ein Lewis-amphoterer Charakter (sowohl Lewis-basisch als auch -sauer) und die von sterischen Faktoren abhängige Neigung zu Oligo- und Dimerisierungen. Für letzteren Fall bilden sich nicht-klassische Doppelbindungen aus.<sup>[14,34]</sup> Eine ausführliche theoretische Betrachtung lieferte hierzu neben *Lapperts* ersten Arbeiten zu Tetrylenen auch das Modell von *Carter, Goddard, Malrieu* und *Trinquier* (CGMT-Modell).<sup>[48-54]</sup>

Diese Beschreibungen basieren auf der homolytischen Spaltung einer Doppelbindung in zwei Tetrylenfragmente. Für den Fall des Kohlenstoffs ergeben sich aus einer klassischen planaren Doppelbindung zwei Carbenfragmente im Triplettzustand, die durch Orbitalüberlappung eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung ausbilden. Für die höheren Homologen Silicium bis Blei finden sich dagegen, wie oben beschrieben, bevorzugt die Singulettzustände. Aus diesen ist eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten nur über eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung möglich, woraus sich eine nicht-planare, sogenannte „nicht-klassische“ Doppelbindung mit einer *trans-bent*-Struktur ergibt.<sup>[48-50]</sup> Das CGMT-Modell tätigt weiterhin die Aussage, wann eine solche klassische oder nicht-klassische Doppelbindung auftritt: Es wird die aufzuwendende Singulett-Triplett-Energiedifferenz  $\Delta E_{S \rightarrow T}$  mit der potentiell resultierenden Energie der Doppelbindung  $\Delta E_{\sigma+\pi}$  verglichen. Für den Fall  $\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} < \frac{1}{2} \Delta E_{\sigma+\pi}$  ergibt sich wie bei Carbenen  $CR_2$  (Triplettzustand  $\Delta E_{S \rightarrow T} < 0$  und große Bindungsenergie  $\Delta E_{\sigma+\pi} \gg 0$ ) ein klassisches, planares Doppelbindungssystem. Dagegen resultieren für den Fall  $\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} > \frac{1}{2} \Delta E_{\sigma+\pi}$ , wie bei den schweren Tetrylenen  $ER_2$  mit  $E = Si - Pb$  (Singulettzustand,  $\Delta E_{S \rightarrow T} > 0$  und eher kleine Bindungsenergie  $\Delta E_{\sigma+\pi}$ ), die nicht-klassischen *trans*-gefalteten Doppelbindungssysteme.



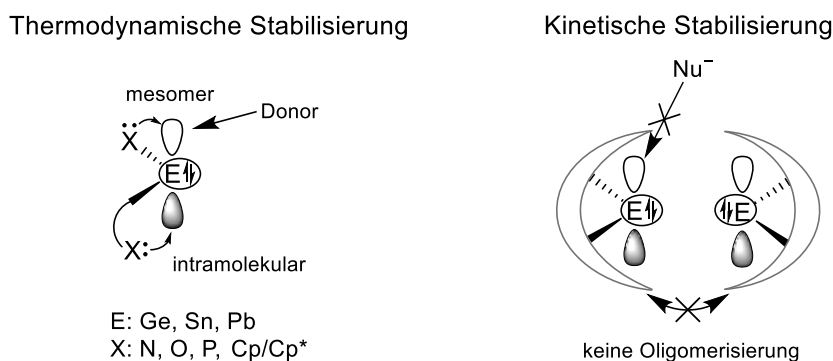
**Schema 1:** Dimerisierung von Tetrylenen ausgehend aus ihrem Singulett- oder Triplettschicht und die energetische Betrachtung nach dem CGMT-Modell ( $X = F, Cl, Br, I, OR, NR_2$  oder  $H$ , für letzteres jedoch eine Dimerisierung über 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen).<sup>[14,34,54]</sup>

Wenn die Bedingung  $\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} > \Delta E_{\sigma+\pi}$  erfüllt ist, also die Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen größer ist als die Bindungsenergie  $\Delta E_{\sigma+\pi}$ , dann bildet sich keine Element-Element-Mehrfachbindung aus und andere beziehungsweise geringere Wechselwirkungsformen werden bevorzugt. Dies lässt sich vor allem für die schwereren Elemente Zinn und besonders Blei beobachten, für die sich nur eine kleine E-E-Bindungsenergie ergibt und  $\Delta E_{S \rightarrow T}$  groß ist.<sup>[53,55]</sup> Eine solche andere Art der Dimerisierung kann bei Tetrylenen mit Lewis-basischen Substituenten wie Halogeniden, Amiden oder Alkoxiden stattfinden. Hierbei wird das vakante p-Orbital über ein freies Elektronenpaar des Substituenten abgesättigt. Auch eine Verbrückung über Hydride kann durch eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung (3c-2e-Bindung) realisiert werden.<sup>[14,33,53,55,56]</sup>

In neuen quantenchemischen Untersuchungen konnten *Power* und *Nagase* jedoch auch zeigen, dass attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den oft sterisch anspruchsvollen und damit großen Ligandensystemen signifikante Beiträge zum Zusammenhalt bei Dimeren liefern.<sup>[57]</sup>

Zur Isolierung monomerer Tetrylene ist es aufgrund ihrer Neigung zur Oligomerisierung notwendig, über das Ligandendesign eine Stabilisierung, insbesondere des reaktiven vakanten p-Orbitals, zu erwirken. Grundlegend wird zwischen einer thermodynamischen und einer kinetischen Stabilisierung unterschieden. Die thermodynamische Stabilisierung erfolgt durch elektronische Absättigung des p-Orbitals mittels Heteroatomen oder entsprechenden Liganden (N, O, P, Cyclopentadienylderivate), die entweder über mesomere Effekte oder über eine intramolekulare Koordination die Reaktivität

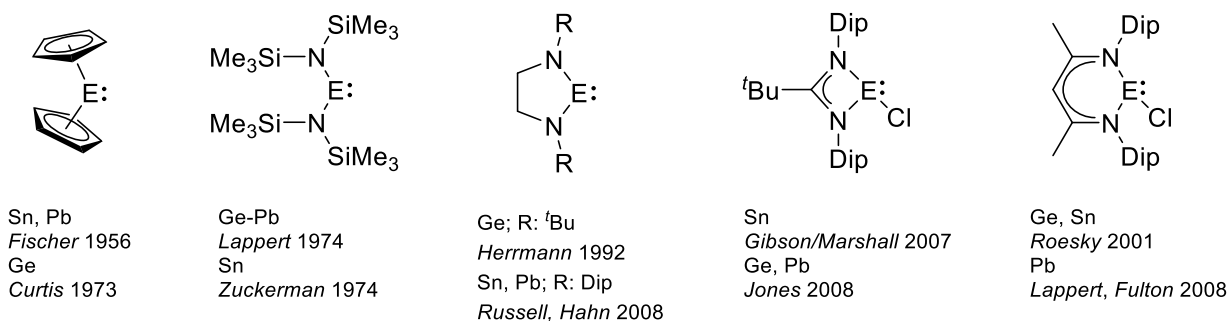
herabsetzen (Schema 2, links). Auch eine intermolekulare Stabilisierung durch Donoren ist möglich. Alternativ ist die kinetische Stabilisierung über sterisch anspruchsvolle Liganden möglich, sodass sowohl die Oligomerisierung als auch der Angriff von Nucleophilen auf das vakante p-Orbital nicht mehr möglich ist (Schema 2, rechts).<sup>[44]</sup>



**Schema 2:** Thermodynamische oder kinetische Stabilisierung monomerer Tetrylene.<sup>[44]</sup>

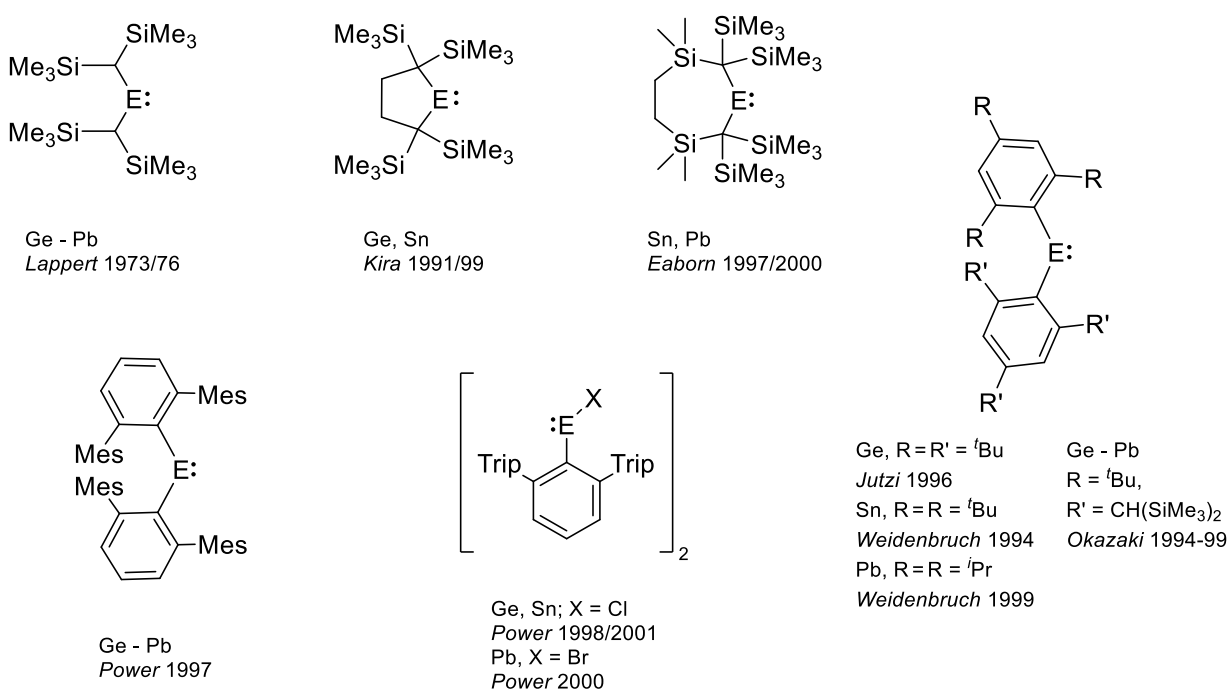
Mit dem Stannocen und Plumbocen berichtete *Fischer* 1956 über die ersten zweiwertigen Zinn- und Bleiorganyle, später gefolgt von dem Germanocen.<sup>[58-60]</sup> Diese werden, wie das analoge Decamethylsilicocen, über die  $\eta^5$ -Koordinierung der Liganden thermodynamisch stabilisiert und sind damit eher als monomere E(II)-Spezies anstatt als echte Carbenanaloge zu betrachten.<sup>[56,61]</sup> Die Synthese der ersten schweren Vertreter der Carbene gelang 1973 *Lappert* für das Zinn und Blei durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden.<sup>[62]</sup> Im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten entstand neben dem Germaniumderivat auch ein tieferes Verständnis über die Bindungssituation.<sup>[48,49]</sup> So wird für Germanium und Zinn im Festkörper eine Dimerisierung beobachtet, in der Gasphase dagegen das monomere Tetrylen  $E[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .<sup>[49,63,64]</sup> In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer vor.<sup>[48,62,65]</sup> Das Blei ist, im Einklang mit den vorherig beschriebenen schlechten Pb–Pb-Wechselwirkungen auch im Festkörper als weitestgehend monomeres Plumbylen mit nur sehr geringer intermetallischer Wechselwirkung zu beobachten.<sup>[48,62,66]</sup> Im Allgemeinen gelingt die Synthese der Tetrylene durch Substitution an geeigneten zweiwertigen Gruppe 14-Elektrophilen, wie beispielsweise  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ ,  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{PbCl}_2$ , oder durch Reduktion von entsprechenden vierwertigen Organotetrelhalogeniden oder –chalkogeniden.<sup>[14,44]</sup>

In den folgenden Jahren war die Chemie der Tetrylene zuerst von thermodynamisch stabilisierten Systemen dominiert, von denen in Schema 3 eine Auswahl dargestellt ist. Neben den bereits erwähnten Elementocen-Derivaten wurden diverse Amide acyclischer und cyclischer Natur in der Literatur vorgestellt.<sup>[67-72]</sup> Auch Tetrylene mit Amidinat- oder 1,3-Diketiminat-Liganden (NacNac) sind Basis für weitere Forschung gewesen.<sup>[73-78]</sup>



**Schema 3:** Beispiele für thermodynamisch stabilisierte Tetrylene der schweren Gruppe 14-Elemente E = Ge, Sn und Pb (Dip = 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).<sup>[58-60,67-77]</sup>

Aufbauend auf den Arbeiten von *Lappert* zu den Dialkyl-Tetrylenen entwickelte sich auch ein weites Forschungsfeld um die kinetisch stabilisierten niedervalenten Gruppe 14-Elemente.<sup>[48,62]</sup> Die Gruppen um *Kira* und *Eaborn* entwickelten cyclische Dialkyl-Tetrylene und *Jutzi*, *Weidenbruch* und *Okazaki* berichteten daraufhin über Diaryl-Tetrylene mit sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten.<sup>[79-89]</sup> Mit dem von *Power* eingeführten *meta*-Terphenylligandensystem gelang es eine Vielzahl weiterer Tetrylene darzustellen.<sup>[90-94]</sup>



**Schema 4:** Beispiele für kinetisch stabilisierte Tetrylene des Germaniums, Zinns und Bleis (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Trip = 2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).<sup>[48,62,79-91,93,94]</sup>

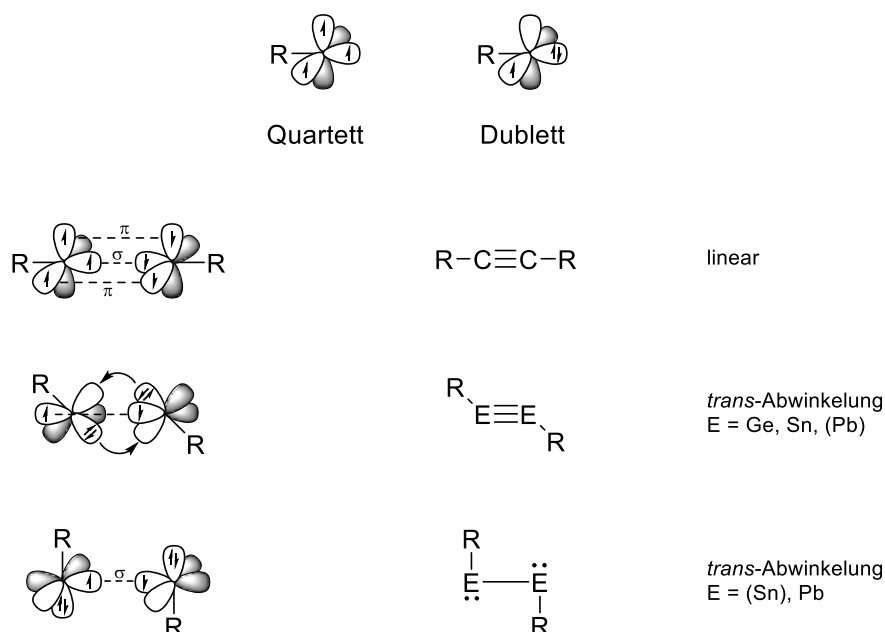
### 2.1.3 Niedervalente Gruppe 14-Verbindungen: Schwere Alkin-Analoga

Schon viele Jahre vor den ersten Beispielen für schwere Analoga der Alkine waren diese Teil von theoretischen Forschungen.<sup>[95-98]</sup> Im Jahr 2000 realisierte *Power* mit dem terphenylbasierten Diplumbin  $[\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*]$  ( $\text{Ar}^* = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) die erste Synthese eines stabilen schweren Alkin-Analogons. Daraufhin gelang in den weiteren Jahren über Reduktion der Organoelement(II)-Halogenide die Darstellung des Distannins  $[\text{Ar}^+\text{SnSnAr}^+]$  und Digermins  $[\text{Ar}^+\text{GeGeAr}^+]$  ( $\text{Ar}^+ = \text{Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Dip} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>[99,100]</sup> *Tokitoh*, *Jones* und *Power* erweiterten in folgenden Forschungsarbeiten dieses Feld um weitere Beispiele.<sup>[101-105]</sup>

Die Bindungssituation in den schweren Alkin-Homologen lässt sich ähnlich zu denen der schweren Alken-Homologen (siehe oben, CGMT-Modell) verstehen.<sup>[98,106-109]</sup> Wird das entstehende Fragment  $[\text{R-E}]$  nach homolytischer Zerlegung des Alkinderivats betrachtet, so kann dies in einem Quartett- oder Dublettzustand vorliegen, wobei der Dublettzustand energetisch niedriger liegt.<sup>[98]</sup> Die Dublett-Quartett-Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{D} \rightarrow \text{Q}}$  ist für Kohlenstoff klein, nimmt jedoch für die höheren Homologen deutlich zu (vgl. Singulett-Triplett-Energiedifferenz).<sup>[106]</sup>

Ausgehend vom Quartettzustand ist eine Wechselwirkung möglich, die zu einer klassischen linearen Dreifachbindung führt, die sich aus einer  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen zusammensetzt. Diese wird für den Kohlenstoff realisiert, da die aufzuwendende  $\Delta E_{\text{D} \rightarrow \text{Q}}$  verglichen mit der resultierenden Bindungsenergie aus der linearen Quartett-Quartett-Kombination  $\Delta E_{\sigma+2\pi}$  sehr klein ist ( $15.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  versus  $270.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>[106,108]</sup> Für die schwereren Elemente wird die Anordnung ungünstiger, da sowohl  $\Delta E_{\text{D} \rightarrow \text{Q}}$  zunimmt als auch  $\Delta E_{\sigma+2\pi}$  kleiner wird. Die Bindung wird somit aus dem Dublettzustand heraus gebildet, aus welchem attraktive Wechselwirkung nur über eine *trans*-gewinkelte Anordnung möglich sind.<sup>[106]</sup> Hier ist einerseits eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (vgl. CGMT-Modell) mit zusätzlicher  $\pi$ -Bindung und andererseits über eine noch stärkere *trans*-Abwinkelung die alleinige Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung durch zwei p-Orbitale denkbar.<sup>[98,106,108]</sup> Letzterer Fall ist vor allem für das Blei eine passende Beschreibung, da das gefüllte 6s-Orbital relativistisch bedingt energetisch so tief liegt, dass diese Elektronen nicht für Bindungsbildungen geeignet sind.<sup>[108]</sup> Da diese  $\sigma$ -Bindung im Diplumbin  $[\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*]$  von beinahe reinen p-Orbitalen gebildet wird, ist diese sogar deutlich länger als die Pb-Pb-Bindung in den bekannten Diplumbanen  $\text{R}_3\text{PbPbR}_3$  (ca.  $3.19$  versus  $2.84 \text{ \AA}$ ).<sup>[110,111]</sup> Als grobe Tendenz lässt sich erkennen, dass die Bindungsordnung vom Fall des Kohlenstoff zum Blei von 3 auf 1 abnimmt, wobei mit jeder weiteren Periode diese um ca. 0.5 abnimmt.<sup>[107]</sup>





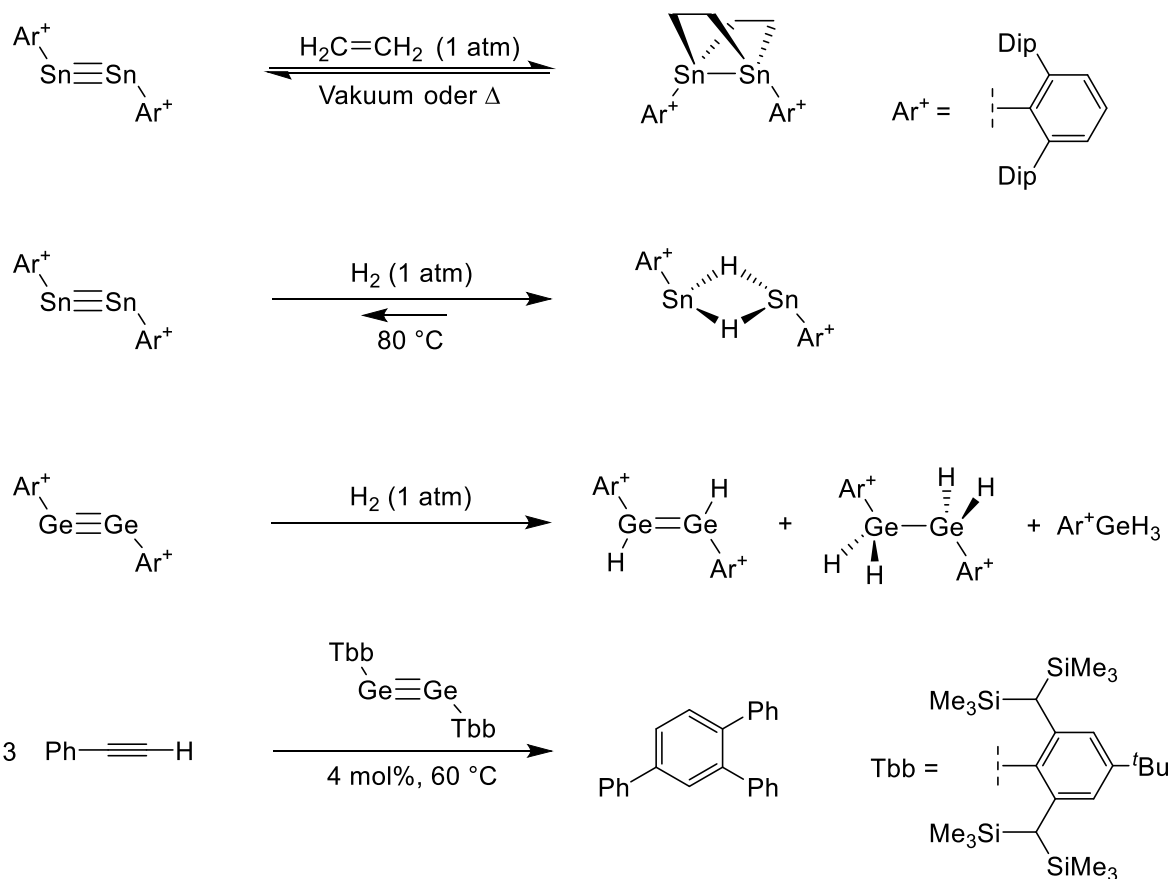
**Schema 5:** Orbitalwechselwirkung in Gruppe 14-E≡E-Dreifachbindungssystemen.<sup>[98,106-109]</sup>

Die *trans*-Abwinkelung lässt sich auch über den Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung erklären. Die Gruppe 14-Alkin-Homologen R–E≡E–R besitzen ein  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Orbitale, letztere einmal als in- und einmal als out-of-plane-Orbital ( $\pi_{in}$  und  $\pi_{out}$ ). Für die Elemente schwerer als Kohlenstoff liegt das vakante  $\sigma^*$ -Orbital deutlich niedriger und kann bei einer *trans*-Abwinkelung mit dem symmetriepassenden  $\pi_{in}$ -Orbital wechselwirken, wodurch sich auch die nichtbindende Elektronendichte am Gruppe 14-Element erhöht.<sup>[107,108]</sup>

Im Gegensatz zu den schweren Alken-Homologen wie z.B. *Lapperts* Tetrylene, die in Lösung im Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form stehen, zeigen die vorliegenden Alkin-Analoga keine solch starke Dissoziation in Lösung. Jedoch fand *Power* erst kürzlich Hinweise auf die Existenz der monomeren Radikale des Distannins  $[Ar^+SnSnAr^+]$  bei erhöhter Temperatur.<sup>[49,63,64,112]</sup>

Aufgrund der energetischen Lage und Symmetrie der Orbitale in den schweren Alkin-Analoga können diese im Gegensatz zu Alkinen direkte Reaktionen mit kleinen Molekülen wie Ethen, H<sub>2</sub> oder Alkinen eingehen. Sie zeigen hiermit Reaktivitäten die sonst nur von den Übergangsmetallen bekannt sind.<sup>[109,113,114]</sup> Eines der eindrucksvollsten Beispiele hierfür ist die reversible Reaktion von Ethen mit dem Distannin  $[Ar^+SnSnAr^+]$  bei Raumtemperatur.<sup>[115]</sup> Hinzukommend berichtete die Gruppe um *Power* über Reaktionen mit Wasserstoff am Zinn und Germanium.<sup>[116-119]</sup> *Jones* war die selektive Hydrierung seines amidbasierten Digermins mit Wasserstoff möglich.<sup>[102,103]</sup> *Tokitoh* präsentierte die katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen mit einem Digermin als Katalysator (Schema 6).<sup>[120]</sup>

## Gruppe 14-Hydride



**Schema 6:** Ausgewählte Beispiele für die Reaktion der schweren Alkin-Analoga mit kleinen Molekülen wie Ethen, H<sub>2</sub> oder Alkinen.<sup>[115-118,120]</sup>

## 2.2 Gruppe 14-Hydride

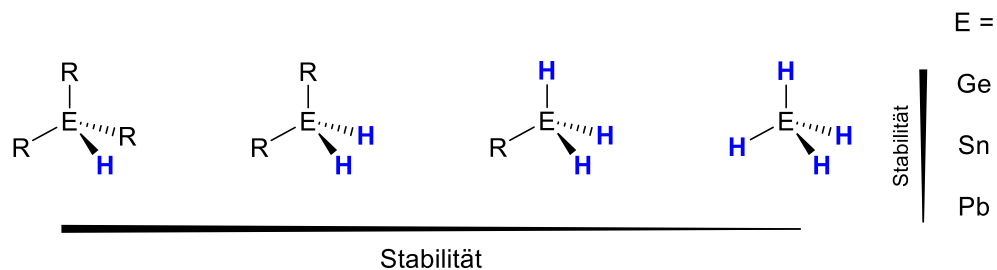
### 2.2.1 Tetravalente Gruppe 14-Hydride

Die ersten tetravalenten Organoelementhydride des Germaniums und Zinns wurden in den 1920ern von *Kraus*, *Greer* und *Foster* mit dem Ph<sub>3</sub>GeH und Me<sub>3</sub>SnH beschrieben, etwa 30 Jahre später konnte *Duffy* und *Holliday* dann das weitaus empfindlichere Me<sub>3</sub>PbH isolieren.<sup>[121-123]</sup> Die wohl praktikabelste Methode zur Synthese ist 1947 von *Schlesinger* berichtet worden, nämlich die Umsetzung passender Halogenidvorstufen mit komplexen Metallhydriden wie Lithiumaluminiumhydrid.<sup>[33,35,124]</sup> Bis heute dominiert diese Darstellungsmethode die Synthesechemie der Tetrelhydride.

Die tetravalenten Organotetrelhydride lassen sich prinzipiell, in Abhängigkeit der Anzahl der organischen Reste/Hydride, in drei verschiedene Klassen einteilen, mit der zusätzlichen Gruppe der EH<sub>4</sub>-Verbindungen. Neben letzteren ist auch eine geringe Anzahl höherer Tetrelwasserstoffverbindungen E<sub>n</sub>H<sub>2n+n</sub> bekannt, wobei deren Anzahl mit steigender Ordnungszahl schnell abnimmt.<sup>[14,125]</sup> Für das Germanium sind noch ca. 20 Verbindungen der Germane Ge<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, bis hin zum Ge<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, bekannt, für das Zinn wurde neben dem Stannan SnH<sub>4</sub> nur noch das Distannan Sn<sub>2</sub>H<sub>6</sub> berichtet und für das Blei ist selbst das Plumban PbH<sub>4</sub> nur in einer H<sub>2</sub>-Matrix bei 10 K IR-spektroskopisch

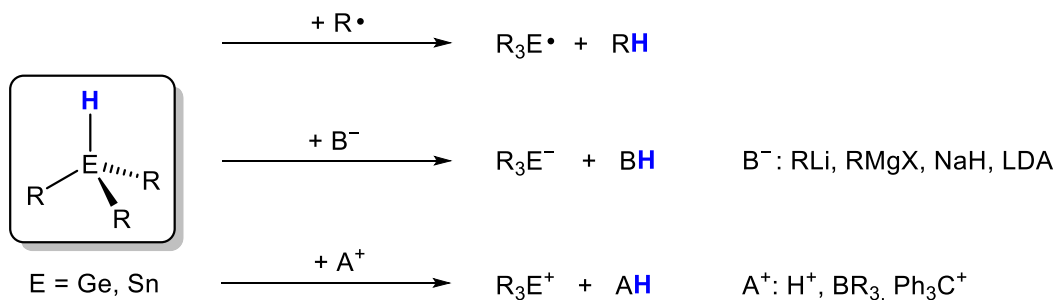
beobachtbar.<sup>[14,126,127]</sup> Dieser Trend ist verständlich, wenn die sinkende Stabilität der E–E und E–H-Bindungen vom Kohlenstoff bis zum Blei betrachtet wird. Letztere ist vor allem erklärbar durch die immer schlechtere Überlappung der kleinen 1s-Orbitale des Wasserstoffs mit den großen Orbitalen des Tetrelatoms.<sup>[14,127]</sup> Aus diesem Grund sind die höheren Alkan-Analoga  $\text{EH}_4$  endotherme Verbindungen.<sup>[14]</sup>

Als weiterer Trend lässt sich beobachten, dass die Organotetrelhydride mit steigendem Substitutionsgrad und sterischem Anspruch der organischen Liganden zunehmend thermisch und photochemisch unempfindlicher und damit stabiler werden.<sup>[34,125]</sup> Sicherlich ist dies einer der Gründe, weshalb die Chemie der Organoelement(IV)-monohydride weitaus besser untersucht ist, als die der -di- oder gar -trihydride.<sup>[34,128]</sup>



**Schema 7:** Organoelementhydride und die schweren Methananaloga  $\text{EH}_4$  und deren Stabilitäten.<sup>[14,34]</sup>

Für die weitere Betrachtung der Chemie der Gruppe 14-Elementhydride ist es dienlich, die Elektronegativitäten der Elemente miteinander zu vergleichen. Die des Wasserstoffs liegt (nach Allred-Rochow) mit 2.20 über derer der schweren Gruppe 14 Elemente: Ge 2.02, Sn 1.72 und Pb 1.55.<sup>[14,129]</sup> Entsprechend werden die Element-Wasserstoff-Verbindungen als Hydride bezeichnet, auch wenn diese Benennung ihre Reaktivität nur unzureichend beschreibt. Vor allem die Germanium- und Zinn-Wasserstoffbindung besitzt einen sehr vielseitigen Charakter.<sup>[34,35]</sup> Eindrücklich beschrieb dies *Neumann* für das Zinn, der dessen Sn-H-Bindung „nicht als stark *polar*, sondern [...] als *stark polarisierbar*“ bezeichnete.<sup>[130]</sup>



**Schema 8:** Reaktivitäten der E-H-Hydridbindung in homo- und heterolytischer Bindungsspaltung.<sup>[34,35]</sup>

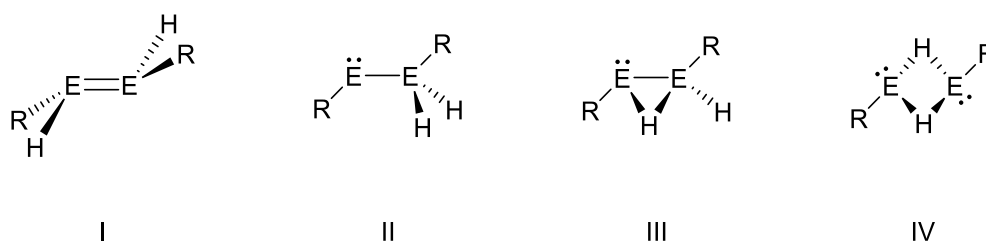
Die Element-Wasserstoff-Bindung kann einerseits in einer homolytischen oder heterolytischen Bindungsspaltung reagieren. Die homolytische Reaktion (Schema 8, oben) liefert ein Elementradikal und wird mit steigender Ordnungszahl immer günstiger. So reagieren vor allem Bleihydride, selbst ohne

Radikalstarter, bevorzugt radikalisch wobei auch polare Mechanismen je nach Reaktionsbedingungen möglich sind.<sup>[34]</sup> Darüber hinaus ist auch eine heterolytische Bindungsspaltung realisierbar. So zeigen die Elementhydride neben dem namensgebenden hydridischen Charakter gegenüber Elektrophilen wie  $H^+$ , Boranen oder Triphenylcarbenium (Trityliumkation  $[Ph_3C]^+$ ) auch ein protisches Verhalten bei Reaktionen mit Basen, z.B. Metallorganyle wie Lithium- und Grignardreagenzien, Metallhydride oder Amidbasen wie LDA (Lithiumdiisopropylamid) (Schema 8, mittig und unten).<sup>[34,35,128]</sup> Näheres zur Hydridabspaltung und Deprotonierung siehe Kapitel 2.4 und 2.5.

Die wichtigsten Reaktionen der Organoelement(IV)-hydride stellen die Hydroelementierung, Hydroelementolyse und die dehydrierende Kupplung dar, letztere vor allem für das Zinn.<sup>[14,34]</sup> Bei der Hydroelementierung, also der Addition der E-H-Bindung an Doppel- oder Dreifachbindungen lässt sich ebenfalls der Reaktivitätstrend der Hydridbindungen beobachten. So sind für die Hydrogermylierung meist Übergangsmetallkatalysatoren oder Radikalstarter notwendig, während die Hydrostannylierung mitunter auch ohne selbige ablaufen können und die Hydroplumbylierung sogar noch milder bei tiefen Temperaturen stattfinden kann.<sup>[34,131]</sup> Die Hydrostannolyse und analog -germolyse und -plumbolyse zeigt Ähnlichkeit zur Hydrostannylierung. Hierbei wird jedoch eine  $\sigma$ -Bindung X–Y gebrochen:  $R_3SnH + X-Y \rightarrow R_3SnX + HY$ .<sup>[14]</sup> Unter der dehydrierenden Kupplung wird die Bildung einer Element-Element-Bindung unter Wasserstoffabspaltung verstanden. Je nach Anzahl der Hydride ergeben sich entweder entsprechende Distannane  $R_3SnSnR_3$  (aus  $R_3SnH$ ) oder Oligo-/Polystannane  $[R_2Sn]_x$ .<sup>[34]</sup> Induziert werden kann diese Kupplung durch Katalysatoren, so haben sich Aminbasen und Übergangsmetalle (auch für Ge möglich) als effektiv herausgestellt.<sup>[132-140]</sup> Vor allem Zinnhydride wie  $Bu_3SnH$  sind in der organischen Chemie beliebte Reagenzien, beispielsweise zur Reduktion von C–O/C=O oder C-Halogenidbindungen.<sup>[33,128,141-144]</sup>

### 2.2.2 Divalente Gruppe 14-Hydride

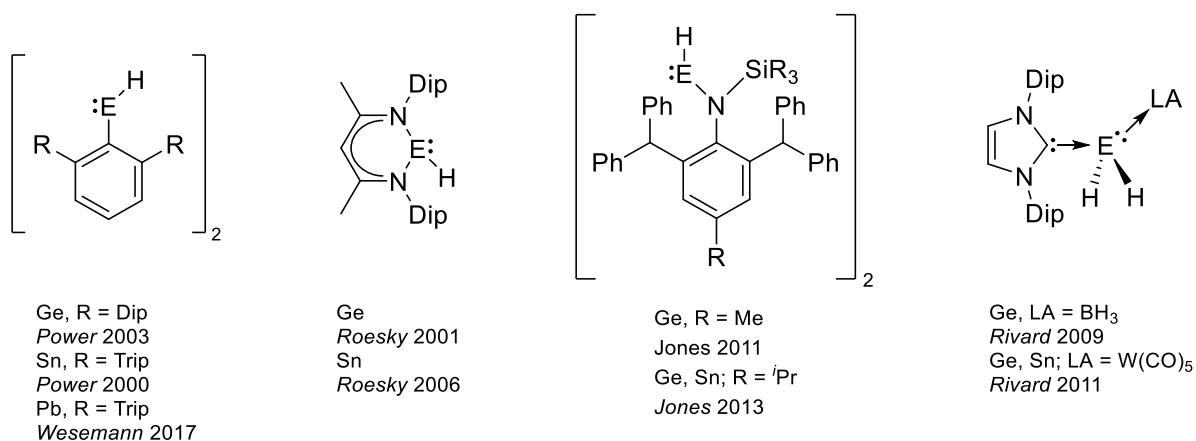
Bereits etwa 10 Jahre vor der Isolierung der ersten niedervalenten Gruppe 14-Hydride stellte *Trinquier* theoretische Untersuchungen zu den Elementdihydriden  $EH_2$  und deren dimeren Erscheinungsformen  $[EH_2]_2$  als schwere Ethen-Homologe an.<sup>[55,145]</sup> Diese isomere Formen lassen sich auf die Organoelement(II)-Hydride  $[REH]_2$  übertragen (Schema 9).<sup>[146]</sup>



**Schema 9:** Isomere Formen der dimeren Organoelement(II)-Hydride  $[REH]_2$  (E = Ge – Pb).<sup>[55,145,146]</sup>

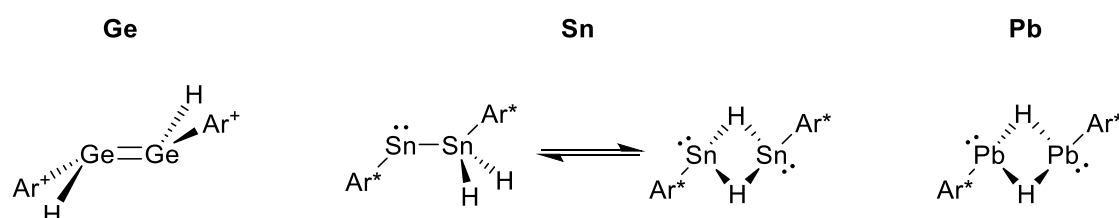
Für den Fall des Kohlenstoffs findet sich die bekannte Struktur des Alkens wieder (analog zu **I**, aber planar), und auch das Germanium bevorzugt meist die Struktur eines Digermens **I**.<sup>[147]</sup> Das schwerere Zinn (und in analoger Weise das Blei) zeigt nur noch sehr geringe berechnete Energieunterschiede zwischen den Isomeren **II** – **III**, was zur Folge hat, dass deren Erscheinungsbild variabel und von äußeren Einflüssen wie Temperatur, Ligandeneigenschaften, etc. abhängig ist.<sup>[155,146,147]</sup>

Ab der Jahrtausendwende begann sich nach dem ersten Beispiel von *Power* die Chemie der schweren Organoelement(II)-Hydride zu entwickeln. Diesem gelang die Darstellung des terphenylbasierten  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  durch Hydrierung des entsprechenden  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  mit DIBAL-H.<sup>[148]</sup> Neben *Powers* analogen Germaniumhydrids  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  wurden in einem ähnlichen Zeitraum von *Roesky* thermodynamisch stabilisierte NacNac-basierte Tetrylenhydride des Zinns und Germaniums dargestellt.<sup>[149-151]</sup> *Jones* erweiterte das Feld um weitere amidsubstituierte Element(II)-Hydride.<sup>[102,103]</sup> *Rivard* gelang es, über eine Lewis Base (NHC) und eine Lewis-Säure wie  $\text{BH}_3$  oder  $\text{W}(\text{CO})_5$  die zweiwertigen Elementdihydride  $\text{GeH}_2$  und  $\text{SnH}_2$  mit einer Art Push-Pull-Prinzip zu stabilisieren. Diese sind jedoch ebenso gut als tetravalente Tetrelane interpretierbar, unter anderem erkennbar an den charakteristisch hohen  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen.<sup>[127,152-154]</sup> Die reinen Tetrylendihydride  $\text{GeH}_2$ ,  $\text{SnH}_2$  und  $\text{PbH}_2$  konnten hingegen bis heute nur in einer  $\text{H}_2$ -Matrix bei 3.5 K beobachtet werden.<sup>[126]</sup> Die erfolgreiche Synthese des ersten niedervalenten Bleihydrids  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  konnte 2017 von der Arbeitsgruppe um *Wesemann* berichtet werden, nachdem es schon als Zwischenstufe bei der Bildung des Diplumbins  $[\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*]$  aus  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  und  $\text{LiAlH}_4$  postuliert wurde.<sup>[110,155]</sup> Dieses niedervalente Bleihydrid zeichnet sich einerseits durch seine thermische Instabilität und Zersetzung unter  $\text{H}_2$ -Abgabe zum Diplumbin aus und andererseits durch seine sehr weit im Tieffeld liegende Hydridresonanz bei 35.61 ppm, bedingt durch den sogenannten SO-HALA-Effekt (spin-orbit heavy-atom effect on the light-atom shielding).<sup>[156]</sup> Dieser Effekt beschreibt die Entschirmung der Leichtatome induziert durch Spin-Bahn-Kopplung von benachbarten Schweratomen und die daraus folgende extremen Tieffeldverschiebungen bei z.B. Pb(II) oder Tl(I)-Verbindungen.<sup>[156-158]</sup>



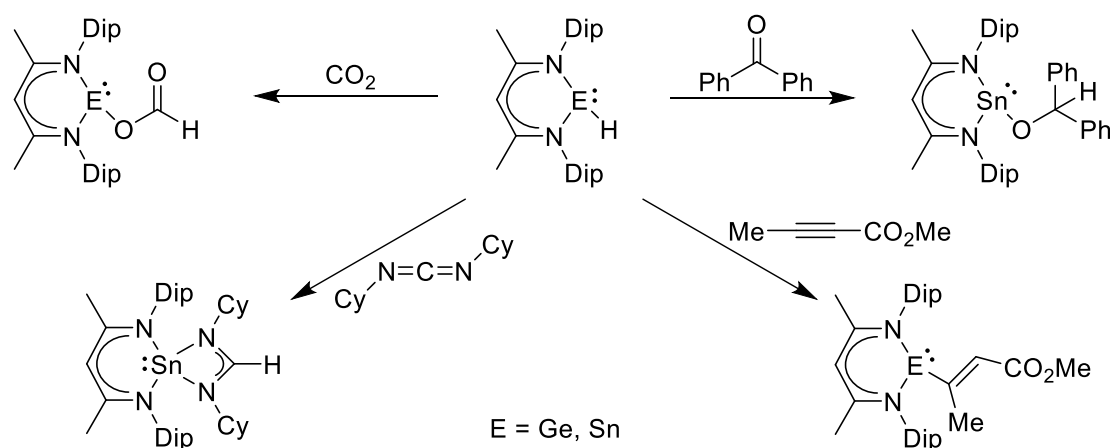
**Schema 10:** Ausgewählte Beispiele von niedervalenten Gruppe 14-Hydridverbindungen.<sup>[102,103,148-153,155]</sup>

Vor allem die strukturellen Eigenschaften des Terphenylzinn(II)-Hydrids wurden ausgiebig untersucht. So ging *Power* beim  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  zuallererst auch in Lösung von einer rein hydridverbrückten Spezies (Schema 9, **IV**) aus, wie sie im Festkörper gefunden wurde.<sup>[148]</sup> Durch Untersuchungen an Derivaten mit Liganden unterschiedlicher Sterik wurde herausgefunden, dass sterisch anspruchsvollere Terphenylsubstituenten die asymmetrische Form eines Stannylstannylens (Schema 9, **II**) gegenüber der symmetrischen hydridverbrückten Form (Schema 9, **IV**) bevorzugen.<sup>[146]</sup> Für den  $\text{Ar}^*$ -Liganden findet sich in Lösung sogar ein Gleichgewicht zwischen den Formen **II** und **IV** (Schema 11).<sup>[146]</sup> Bei einer starken Reduktion des sterischen Anspruchs des Liganden auf das Terphenyl  $\text{Ar}'$  ( $\text{Ar}' = \text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) bildet sich sogar ein schwerlösliches Tetramer  $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ .<sup>[159]</sup> Dagegen liegt das Blei-Analogon  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  als hydridverbrücktes Dimer und das Germanium-Analogon  $[\text{Ar}^+\text{GeH}]_2$ <sup>1</sup> ausschließlich als Digermen vor.<sup>[1,7,149]</sup>



**Schema 11:** Strukturen der Terphenylelement(II)-Hydride  $[\text{REH}]_2$  in Lösung. ( $\text{Ar}^+ = \text{Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Dip} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{Ar}^* = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[146,148,149,155]</sup>

Diese niedervalenten Organoelement(II)-Hydridverbindungen kombinieren die einzigartigen elektronischen Eigenschaften der Tetrylene (Kapitel 2.1.2) mit der vielseitigen Reaktivität der Element-Hydrid-Bindung (Kapitel 2.2.1). Beispielhaft für die Reaktivität der zweiwertigen Elementhydride sind die Berichte von *Roesky* über die Hydrostannylierungen und –germylierungen von ungesättigten Verbindungen. So berichtet er unter anderem über die Reaktivität mit  $\text{CO}_2$ , Carbodiimid, Ketonen und Alkinen (Schema 12).<sup>[160-163]</sup>



**Schema 12:** Reaktivität der NacNac-basierten Tetrylenhydride ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) gegenüber ungesättigten Verbindungen.<sup>[160-162]</sup>

<sup>1</sup> Das vergleichbare  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  ist in der Literatur bisher nicht strukturell charakterisiert, nur das ähnliche  $[\text{Ar}^+\text{GeH}]_2$ , jedoch konnte *Fatima Diab* in ihrer Dissertation das  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  in Lösung charakterisieren und einer Digermen-Struktur zuordnen.<sup>[7]</sup>

Darüber hinaus konnten *Jones* und *Power* Hydroelementierungen für das Germanium und Zinn von unaktivierten olefinischen Doppelbindungen beschreiben und hierbei reversible Reaktionen beobachten.<sup>[164-168]</sup> Es wurden in den letzten Jahren bereits erste Anwendungen dieser niedervalenten Hydridverbindungen als Katalysatoren berichtet.<sup>[169-172]</sup>

Einen interessanten Zusammenhang zwischen tetravalenten und niedervalenten Zinnhydriden stellte *Sindlinger* in der Gruppe um *Wesemann* her. So gelang mit Stickstoffbasen wie  $\text{NEt}_2\text{Me}$  und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) oder mittels NHCs die Wasserstoffabspaltung aus Organozinntrihydriden unter Bildung der teils basenstabilisierten Organozinn(II)-Hydride oder der Distannane als Produkte einer dehydrogenierenden Kupplung.<sup>[173-176]</sup> Eine Umkehrung dieser Reaktion gelang *Ashley* und *Pápai* 2018, die unter 4 bar  $\text{H}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{N}$  das Stannylene  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zum entsprechenden Diorganozinn(IV)-Dihydrid  $\text{H}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  umsetzen konnten.<sup>[177]</sup>

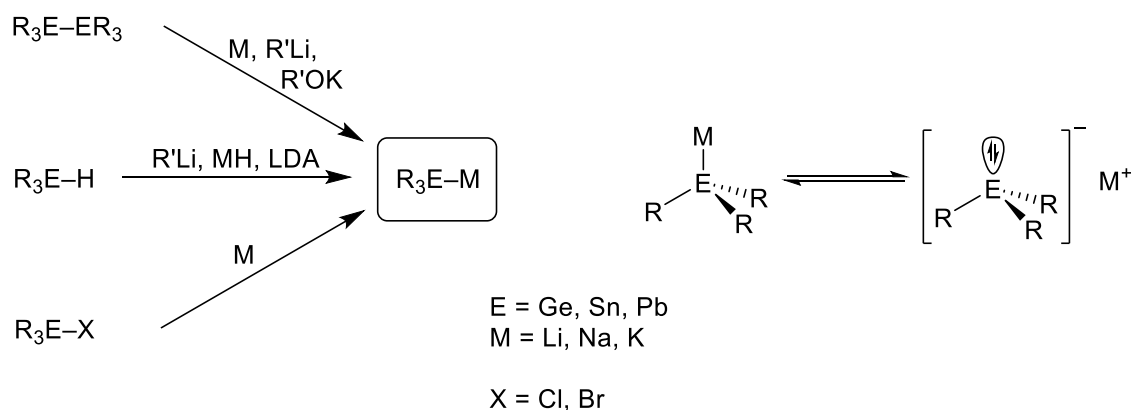
## 2.3 Organo-Gruppe 14-Anionen

Carbanionen sind anionische, dreifachsubstituierte Kohlenstoffatome, was zwar zu einem Elektronenoktett aber gleichzeitig zu einer sehr hohen Reaktivität führt.<sup>[56]</sup> Diese Carbanionen lassen sich am ehesten in der Form von metallorganischen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle isolieren, beispielsweise als Organolithium- oder Grignardspezies.<sup>[56]</sup> Solche weisen sehr polare M–C-Bindungen auf, mit jedoch nicht zu vernachlässigendem Kovalenzanteil.<sup>[34,178]</sup> Sowohl in der organischen als auch metall-/elementorganischen Chemie spielen diese vielseitigen Reagenzien eine Schlüsselrolle.<sup>[34]</sup>

Analog lassen sich die schweren Homologen, die Germyl-, Stannyl- und Plumbyanionen formulieren.<sup>[56]</sup> Diese sind in der Form ihrer Verbindungen mit Metallen der 1. und 2. Hauptgruppe isolierbar und zeigen eine ähnliche, wenn auch abgeschwächte, Reaktivität wie die Carbanionen.<sup>[14,56]</sup>

Zur Darstellung der gebräuchlichen Alkalimetalltetrele haben sich drei Syntheserouten bewährt.<sup>[33,56,179]</sup> Dies ist neben der Spaltung einer Element-Element-Bindung mit Alkalimetallen, Lithiumorganylen oder Alkoxiden,<sup>[180-182]</sup> die Deprotonierung der entsprechenden Elementhydride mit starken Basen<sup>[183-187]</sup> oder die Umsetzung der analogen Halogenide mit Lithium, Natrium oder Kalium<sup>[184,188]</sup> (Schema 13).<sup>[35,56]</sup> Für das Blei hat sich nur die Verwendung der Diplumbane und vereinzelt der Halogenide als Edukte etabliert.<sup>[33,181,184,188]</sup> Allen Reaktionen gemein ist, dass sie formal als Reduktion des Elements durch Einführung des elektropositiveren Bindungspartners betrachtet werden können.

## Organo-Gruppe 14-Anionen



**Schema 13:** Darstellung von Elementanionen  $R_3EM$  ( $E = \text{Ge, Sn, Pb}$ ,  $M = \text{Li, Na, K}$ ) und deren Dissoziationsgleichgewicht (rechts).<sup>[33,56]</sup>

Die Element-Alkalimetall-Verbindungen  $R_3EM$  liegen in einem Gleichgewicht zwischen einer Element-Metall-gebundenen Situation und einer dissoziierten Form vor (Schema 13, rechts).<sup>[34]</sup> Dieses ist abhängig von verschiedenen Einflüssen wie von den Substituenten am Element oder vom vorliegenden Lösemittel bzw. Komplexbildner.<sup>[34,56,189]</sup> Cox beschrieb, dass die Assoziation in  $\text{Ph}_3\text{E-Li}$ -Verbindungen der Gruppe 14, analog zur Brønsted-Basizität, von oben nach unten abnimmt ( $\text{GeR}_3^- > \text{SnR}_3^- > \text{PbR}_3^-$ ).<sup>[14,190]</sup> Später bestätigten *Buncel* und *Edlund* dies für die genannten schweren Homologen in Diethylether beim Vorliegen eines Kontaktionenpaars und in Tetrahydrofuran beim Vorliegen eines solvensgetrennten Ionenpaars.<sup>[181]</sup> Beispiele für beide Formen und ein lösemittelabhängiges Gleichgewicht sind vor allem für das Zinn bekannt.<sup>[189,191-193]</sup>

Die Reaktivität von Alkalimetalltetrylen ist eindeutig von ihrer Lewis-Basizität dominiert, dabei findet sich eine Bandbreite von Substitutions- und Additionsreaktionen an Elektrophilen.<sup>[14,33]</sup> So gibt es einerseits die Reaktion mit Protonenspendern, wie z.B. die Hydrolyse, die die entsprechenden Hydridverbindungen ergibt (Ge, Sn).<sup>[33,34,179,194]</sup> Andererseits gehen diese Elementnucleophile bereitwillig Substitutionsreaktionen an Halogenalkanen ( $\rightarrow \text{E-C-Bindungen}$ ) oder Metallelektrophilen der Haupt- und Nebengruppen ( $\rightarrow \text{E-Metall-Bindungen}$ ) ein.<sup>[33,179,195-197]</sup> Darüber hinaus sind auch Additionen an  $\pi$ -Bindungen, vor allem an Carbonyle unter Ausbildung der entsprechenden Alkohole oder konjugierte Doppelbindungen gut untersucht.<sup>[33,179,198]</sup> Außerdem sind die Tetrelanionen zu Ein-Elektronen-Transfer-Reaktionen (SET, single electron transfer) befähigt.<sup>[33]</sup> Diese radikalischen Reaktionspfade werden auch bei den oben genannten Substitutions- und Additionsreaktionen diskutiert.<sup>[33,56]</sup> Aufgrund dieser vielseitigen Möglichkeit zum Aufbau neuer Bindungen zwischen den Elementen der Gruppe 14 und anderen Elementen des Periodensystems stellen diese anionischen Gruppe 14-Verbindungen eine Schlüsselrolle in der elementorganischen Chemie dar.



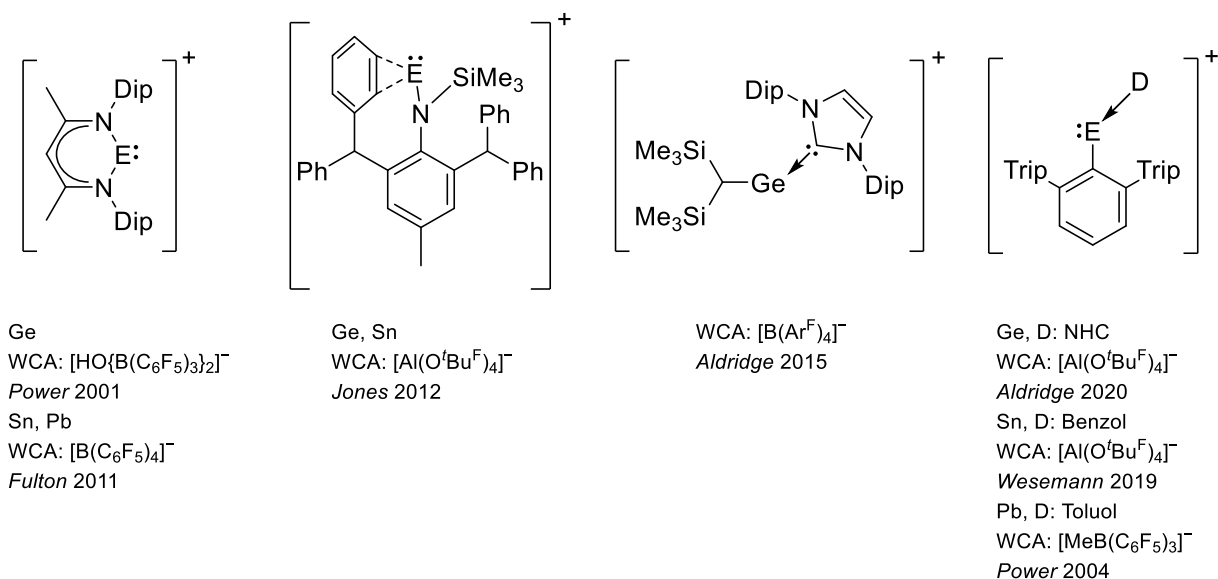
## 2.4 Organo-Gruppe 14-Kationen

In der organischen Chemie werden die Carbokationen, vor allem die klassischen Carbeniumionen  $R_3C^+$ , vielfach in Reaktionen wie der  $S_N1$  oder der  $S_EAr$  diskutiert.<sup>[56]</sup> Sie zeichnen sich durch ihr Elektronensextett und ihr vakantes p-Orbital aus, was mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung am planaren kationischen Zentrum einhergeht.<sup>[56]</sup> Hieraus ergibt sich eine sehr hohe Lewis-Acidität und Elektrophilie.<sup>[56]</sup>

Diese Eigenschaften lassen sich auf die schwereren Homologen Germanium, Zinn und Blei für die entsprechenden Tetryliumkationen  $R_3E^+$  übertragen.<sup>[33]</sup> Zur Synthese und Isolierung ist neben der Wahl eines entsprechenden schwach koordinierenden Anions (WCA, siehe Kapitel 2.4.1) auch eine ausreichende Stabilisierung (kinetisch oder thermodynamisch) über die Liganden essentiell. Ebenso ist die Verwendung eines geeigneten, nicht nucleophilen oder basischen Lösemittels zur Vermeidung von Lewis-Säure-Basen-Addukten notwendig. Sowohl die inter- als auch intramolekulare Koordination eines Donors, analog zu den Tetrylenen, ist bekannt.<sup>[199]</sup>

Es stehen verschiedene Methoden zur Synthese der Gruppe 14-Kationen zur Verfügung, wobei vor allem die Halogenid- (an  $R_3EX$  mit z.B.  $Ag[WCA]$ ) und Hydridabstraktion (an  $R_3EH$  mit z.B.  $[Ph_3C][WCA]$ ) erwähnenswert sind.<sup>[56,199]</sup> Ein anschauliches und frühes Beispiel für ein Germylium- und Stannyliumkation lieferte *Lambert* mit den mesitylbasierten Verbindungen  $[Mes_3E]^+[B(C_6F_5)_4]$  ( $E = Ge, Sn$ ).<sup>[200]</sup>

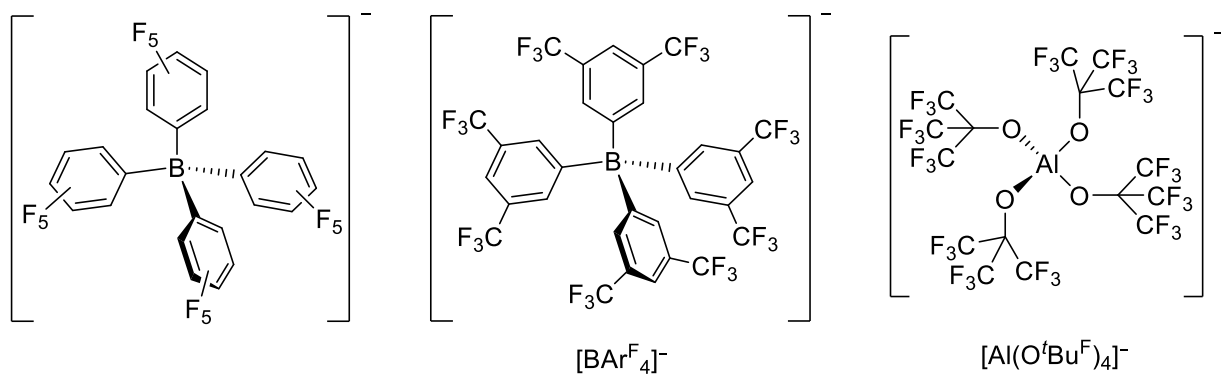
Da für die schweren Homologen in der Gruppe 14 die Oxidationsstufe +II besser zugänglich ist als für den Kohlenstoff, sind auch niedervalente Kationen bekannt.<sup>[201,202]</sup> Durch ihre noch höhere Elektrophilie und Reaktivität sind diese oft nur donorstabilisiert über Lösemittel- oder gar Arenkoordination isolierbar.<sup>[203]</sup> Die Anfänge dieser Chemie bereitete *Jutzi* mit den  $[Cp^*E]^+$ -Kationen ( $E = Ge, Sn, Pb$ ).<sup>[204,205]</sup> Auch hier wurde eine Reihe von stickstoffhaltigen Liganden zur Stabilisierung von kationischen Spezies verwendet, unter anderem von *Dias, Müller, Power, Fulton, Jones* oder *Hinz*.<sup>[203,206-211]</sup> Außerdem wurden Beispiele von *Aldridge, Power* und *Wesemann* für alkyl- und arylsubstituierte Gruppe 14-Kationen publiziert.<sup>[212-216]</sup>



**Schema 14:** Ausgewählte Beispiele für niedervalente Gruppe 14-Kationen.<sup>[203,208,209,212,213,215,216]</sup>

### 2.4.1 Schwach koordinierende Anionen (WCAs)

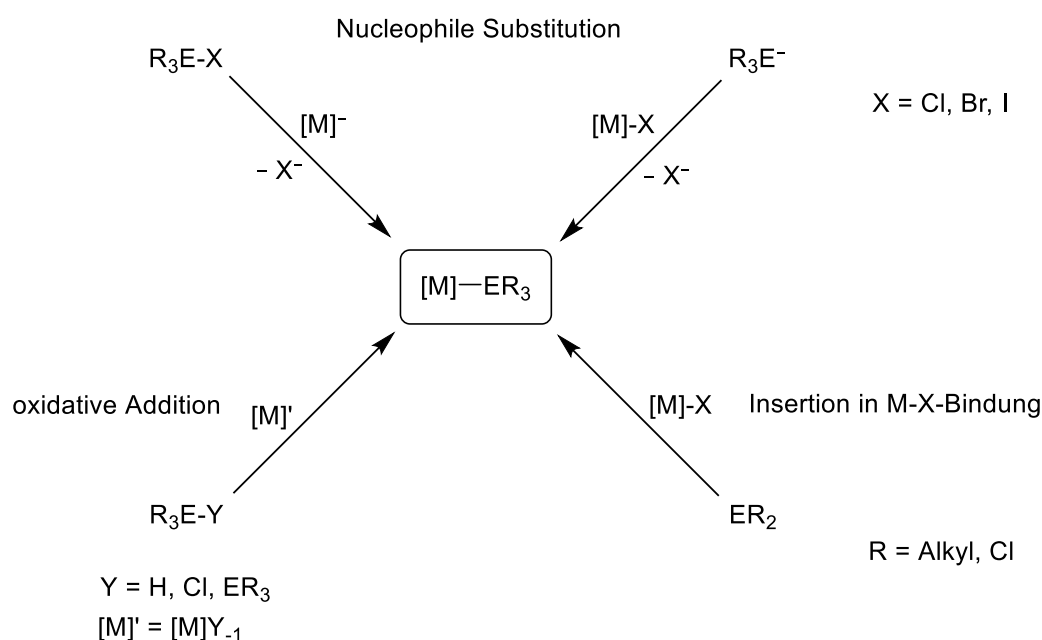
Zur Stabilisierung von solch hochreaktiven kationischen Spezies bedarf es besonderer Gegenionen, den sogenannten schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCAs).<sup>[199,217-219]</sup> Zu den frühesten Vertretern dieser zählen komplexe Anionen wie  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$  oder  $[\text{SbF}_6]^-$ , die zwar eine geringere Basizität als z.B. klassische Halogenidanionen aufweisen, aber dennoch in vielen Fällen eine Koordination zeigen.<sup>[219-221]</sup> Im Allgemeinen zeichnen sich schwach koordinierende Anionen durch die Delokalisierung der negativen Ladung über einen großen Bereich, ihre chemische Inertheit sowie die Abwesenheit von basischen/nucleophilen Gruppen aus, wodurch sie keine bzw. kaum Koordinationsbindungen eingehen. In den letzten Jahrzehnten wurden einige neue WCAs entwickelt und vielfach zur Isolierung und Untersuchung neuartiger Kationen eingesetzt, so unter anderem fluorierte Tetraphenylborate (z.B.  $[\text{BAr}^F_4]^-$ ), halogenierte Carborane und fluorierte Alkoxyaluminat (z.B.  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]^-$ ).<sup>[218,219,222,223]</sup> Eine kleine Auswahl der bekanntesten Vertreter ist in Schema 15 gezeigt.<sup>[224-226]</sup>



**Schema 15:** Auswahl von gebräuchlichen schwach koordinierenden Anionen (WCAs).<sup>[224-226]</sup>

## 2.5 Übergangsmetall-Tetrel-Koordinationschemie

Die Chemie der Übergangsmetall-Gruppe-14-Element-Verbindungen lässt sich als schwere Homologe der metallorganischen Chemie der Nebengruppen verstehen, jedoch unterscheiden sich diese von ihren Kohlenstoffderivaten deutlich. Die Übergangsmetalle zeigen besondere, teils auch für Katalysen relevante Eigenschaften und eine Vielzahl verschiedener Arten der Ligandenkoordination.<sup>[34]</sup> Diese machen in Kombination mit der unterschiedlich stark ausgeprägten Fähigkeit der Gruppe 14-Elemente zum Wechsel ihrer Oxidationsstufe heterobimetallische Systeme zu einem interessanten Syntheseziel.<sup>[227-229]</sup> Im Allgemeinen gibt es verschiedene Synthesewege um eine Übergangsmetall-Element-Bindung aufzubauen, von denen in Schema 16 am Beispiel der Tetryl-Komplexe  $[M]-ER_3$  eine Auswahl der gebräuchlichsten Möglichkeiten dargestellt ist.<sup>[33]</sup>



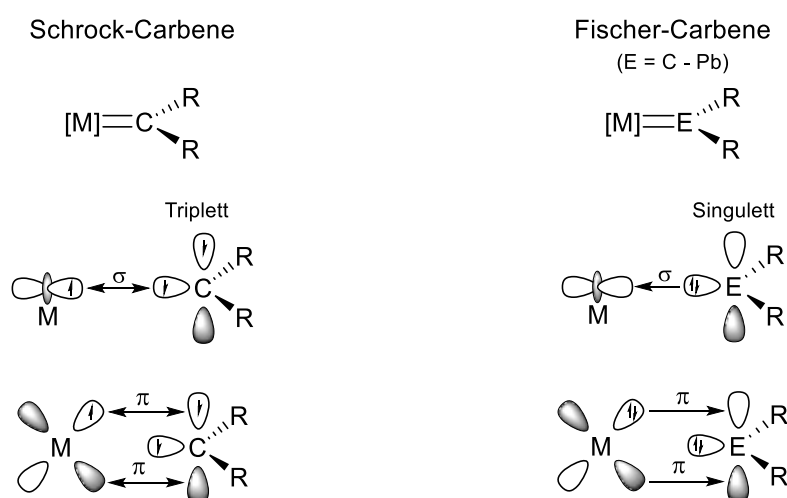
**Schema 16:** Allgemeine Synthesen zum Aufbau von Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Bindung  $[M]-E$ : Nucleophile Substitution (oben), oxidative Addition am Metallzentrum (links unten) oder Insertion eines Tetrylens in eine  $M-X$ -Bindung (rechts unten).<sup>[33]</sup>

Es bietet sich einerseits die nucleophile Substitution an, entweder mit einem Übergangsmetallnucleophil  $[M]^-$  an einem Elementelektrophil  $R_3E-X$  oder, mit umgekehrter Polarität, mit einem Elementanion  $R_3E^-$  an einem Übergangsmetallelektrophil  $[M]-X$ .<sup>[33]</sup> Daneben gibt es auch die Möglichkeit der oxidativen Addition einer  $E-Y$ -Bindung ( $Y = H, Cl$  oder  $ER_3$ ) an einem dazu befähigten Übergangsmetallfragment  $[M]'$  oder die Insertion eines niedervalenten Tetrylens  $ER_2$  in eine  $[M]-X$ -Bindung.<sup>[33]</sup> Darüber hinaus ist für das Zinn die Hydrostannolyse von z.B. Metall-Hydrid, -Chlorid, -Amid oder -Alkyl-Bindungen (unter Eliminierung von  $H_2$ ,  $HCl$ , Aminen oder Alkanen) bekannt.<sup>[33]</sup>

## 2.5.1 Übergangsmetall-Tetrylenkoordination

Ein weiterer Bindungsmodus, der von den Gruppe 14-Elementverbindungen mit Übergangsmetallen realisiert werden kann, ist der einer Tetrylenkoordination an ein Metallfragment. Hierbei koordiniert ein niedervalentes Germylen, Stannylen oder Plumbylen in einer Übergangsmetallcarben-ähnlichen Situation an das entsprechende Metall.

Bei den wohl bekannten Übergangsmetallcarbenkomplexen wird aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität zwischen zwei verschiedenen Klassen differenziert: Die Schrock- und die Fischer-Carbene (Schema 17), wobei es sich aber um Grenzfallbetrachtungen handelt.<sup>[34,230]</sup> Die Schrockcarbene werden nach *Hall* aus einem Triplettcarbenfragment gebildet und es folgt eine Bindungsbeschreibung, die derer klassischer Olefine ähnelt. Eine Betrachtung als dianonischer Ligand  $[\text{CR}_2]^{2-}$  ist ebenso legitim und geläufig.<sup>[34]</sup> In den Fischer-carbenen liegt dagegen ein Singulett-Tetrylen-Fragment vor und deren Bindung lässt sich als Donor-Akzeptor-Bindung zwischen geschlossenschaligen Fragmenten formulieren.<sup>[34,230-232]</sup> In klassischen Fischer-carbenen ist die  $\pi$ -Rückbindung vom elektronenarmen Metallzentrum nicht oder nur gering ausgeprägt. Stattdessen tragen vor allem  $\pi$ -Donorsubstituenten am Kohlenstoff ( $\text{R} = \text{OR}, \text{NR}_2$ ) zur mesomeren Stabilisierung des vakanten p-Orbitals bei.<sup>[34]</sup> Hinsichtlich der Reaktivität ergeben sich diverse Unterschiede, so reagieren die Schrockcarbene als nucleophiler Kohlenstoff, während die Fischer-carbene ein elektrophiles Zentrum (E) aufweisen.<sup>[34]</sup>



**Schema 17:** Grenzfallbetrachtung für die Schrock- (links) und Fischer-Carben-Komplexe (rechts) und deren Bindungsbeschreibung, für die höheren Homologen  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  ist zumeist eine Betrachtung als Fischer-Carben angebracht.<sup>[231,232]</sup> Die  $\pi$ -Rückbindung ist hier, je nach Natur des Metallfragments, nicht oder nur gering ausgeprägt. Eine Absättigung des vakanten Element-p-Orbitals erfolgt, sofern vorhanden, bevorzugt durch  $\pi$ -Donorliganden.<sup>[34]</sup>

Da für die analogen Tetrylenfragmente  $\text{R}_2\text{E}$  der schweren Gruppe 14-Elemente der Singulettzustand deutlich günstiger ist als der Triplettzustand, ist eine Bindungsbeschreibung der Tetrylenkoordination an Übergangsmetallen zumeist über den Fischer-Typ angebracht.<sup>[233-235]</sup> Tendenziell deutet sich eine mit

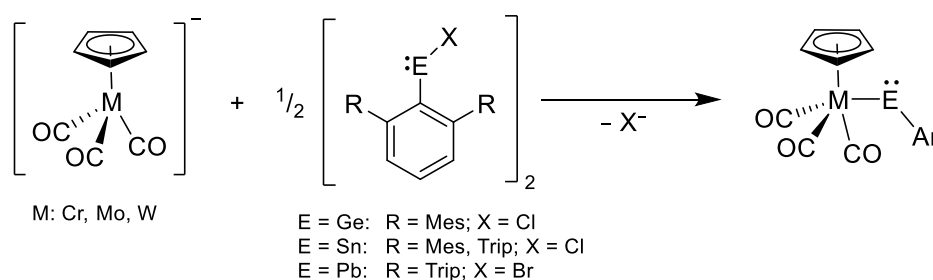
steigender Ordnungszahl schwächer werdende  $\pi$ -Rückbindung bei der Tetrylenkoordination durch quantenchemische Rechnungen an,<sup>[231,234,236,237]</sup> aber genauere Bindungsbetrachtungen müssen für jeden Fall im Speziellen gemacht werden, da eine Bandbreite an verschiedenen Bindungstypen realisierbar sind.<sup>[231,235]</sup>

Die ersten Beispiele für Tetrylene, die an Übergangsmetallfragmente koordiniert sind, wurden von *Lappert* für das Germanium, Zinn und Blei berichtet.<sup>[238-240]</sup> Nachfolgend wurde eine Reihe weiterer, auch nicht-basenstabilisierter, Tetrylene (E = Ge, Sn, Pb) koordinierend an Metallfragmenten der Gruppe 4 bis 11 dargestellt und untersucht. Diese wurden *Petz* und erst vor wenigen Jahren *Marschner* übersichtlich aufgearbeitet.<sup>[228,235]</sup>

## 2.5.2 Metallotetrylene

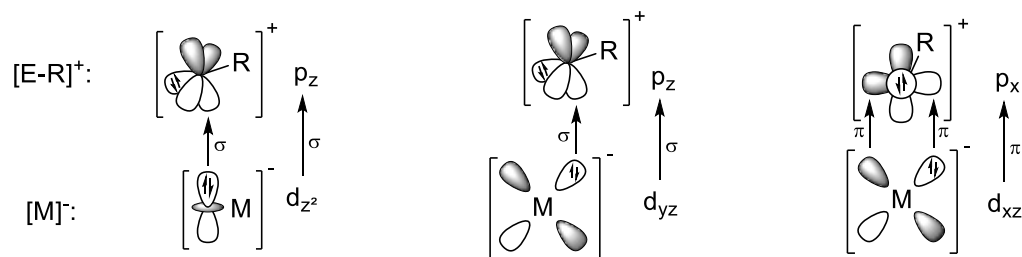
Neben der Koordination der Tetrylene als neutrale Liganden an Nebengruppenelemente lassen sich niedervalente Verbindungen mit einem direkt  $\sigma$ -gebundenen Übergangsmetallfragment an dem Gruppe 14-Element darstellen, die Metallotetrylene  $[M]-\ddot{E}-R$ .

Die ersten Beispiele für Metallotetrylene des Germaniums, Zinns und Bleis konnte *Power* mit nucleophilen Gruppe 6-Metallaten (M = Cr, Mo, W) und den Organoelement(II)-Halogeniden  $[ArEX]_2$  (E = Ge, Sn, Pb) synthetisieren und strukturell charakterisieren, welche beispielhaft für die folgenden Literaturbeispiele sind. Diese zeichnen sich im Allgemeinen durch ihr freies Elektronenpaar am Gruppe 14-Element und den damit starken Abwinkelungen aus:  $106.7^\circ < M-E-R < 117.8^\circ$ .<sup>[241-243]</sup> Eine weitere Eigenschaft dieser Metallotetrylene ist deren verhältnismäßig lange Bindungslänge M-E, die zumeist sogar leicht länger ist als die aus den Kovalenzradii erwarteten Abständen.<sup>[244]</sup>



**Schema 18:** Synthese der Metallotetrylene der 6. Gruppe (M = Cr, Mo, W; E = Ge, Sn, Pb) von *Power*.<sup>[241-243]</sup>

Eine Erklärung hierfür lieferten theoretische Untersuchungen von *Pandey*.<sup>[244-247]</sup> Dieser beschrieb die Bindung in Metallotetrylenen über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der geschlossenschaligen Fragmente  $[E-R]^+$  und  $[M]^-$ . Es ergibt sich einerseits aus der Wechselwirkung von gefüllten  $d_z$  und  $d_{yz}$ -Orbitalen mit dem leeren  $p_z$ -Orbital am Tetrylenfragment eine  $\sigma$ -Bindungswechselwirkung und gleichzeitig eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall- $d_{xz}$ -Orbital in das  $p_x$ -Orbital des Gruppe 14-Elements, wobei letztere eher geringe Beiträge zur Gesamtbindung leistet.<sup>[244]</sup>



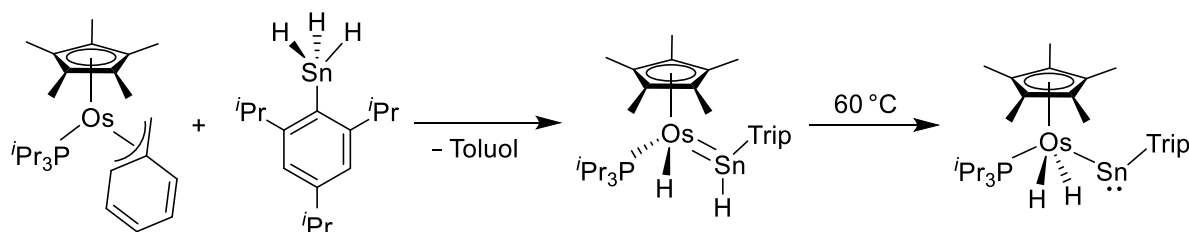
**Schema 19:** Bindungsbeschreibung der Bindungen in Metallotetrylenen nach heterolytischer Bindungsspaltung in  $[E-R]^+$  und  $[M]^-$ , bestehend aus zwei Beschreibungen einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung.<sup>[244,245]</sup>

Weitere Beispiele für Metallotetrylene der schweren Gruppe 14-Elemente  $E = Ge, Sn, Pb$  wurden in den Folgejahren neben den Beispielen für Gruppe 6<sup>[248,249]</sup> auch für Gruppe 7 (Mn),<sup>[250,251]</sup> (Re)<sup>[252]</sup> und 8 (Fe),<sup>[253,254]</sup> (Ru),<sup>[255,256]</sup> (Os)<sup>[257]</sup> berichtet. *Tobita* und analog darauffolgend *Filippou* gelang die Synthese eines kationischen NHC-stabilisierten Metallogermylens und -stannylen des Wolframs.<sup>[258,259]</sup>

### 2.5.3 Übergangsmetall-Gruppe 14-Hydrid-Verbindungen

Eine besondere Klasse der niedervalenten Tetrel-Übergangsmetall-Komplexe der vorherigen Kapitel 2.5.1 (Tetrylenkoordination,  $[M=ER_2]$ ) und 2.5.2 (Metallotetrylene,  $[M-\ddot{E}-R]$ ) sind die entsprechenden Hydridsysteme, die nachfolgend vorgestellt werden. Neben den bereits in Kapitel 2.2.2 angesprochenen Donor-Akzeptor-stabilisierten  $EH_2$ -Derivaten ( $E = Ge, Sn$ ), die auch als Elementdihydrid-Koordination an ein  $W(CO)_5$ -Fragment verstanden werden können,<sup>[153]</sup> gibt es eine Reihe weiterer Übergangsmetall-Gruppe-14-Hydridkomplexe, deren Chemie maßgeblich von den Gruppen um *Tilley* und *Tobita* vorangetrieben wurde. Für das Germanium finden sich Komplexe des Molybdäns,<sup>[260,261]</sup> Wolframs<sup>[262]</sup> und Rutheniums,<sup>[263,264]</sup> und für das Zinn Komplexe des Rutheniums,<sup>[255,256]</sup> Osmiums<sup>[257]</sup> und Platins.<sup>[265]</sup>

Beispielhaft für die Chemie dieser Verbindungsklasse ist eines der frühen Beispiele von *Tilley* eines Osmostannylen.<sup>[257]</sup> So gelang es durch Umsetzung eines Arylzinntrihydrids mit einem Osmiumbenzyl unter Toluolabspaltung einen Osmiumkomplex mit einer Hydridostannylen-Koordination zu erzeugen. Dieser isomerisiert unter thermischer Einwirkung über eine 1,2-Wanderung eines Wasserstoffatoms, vermutlich radikalisch, zu einem Dihydrido-Osmostannylen (Schema 20).<sup>[257]</sup>

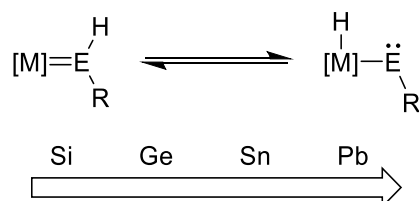


**Schema 20:** Synthese nach *Tilley* eines Hydridoosmium-Hydridostannylen und anschließende Isomerisierung zu einem Dihydrido-Osmostannylen.<sup>[257]</sup>

Dies ist exemplarisch für die Synthese der Mehrzahl solcher Komplexe, die in den meisten Fällen durch eine Alkaneliminierung über eine Hydrogermolyse oder Hydrostannolyse an Übergangsmetallbenzyl oder -methyl-Komplexen stattfindet. Im Zeitrahmen der Anfertigung dieser Arbeit berichtete *Tilley* über einen anderen Ansatz, nämlich die Verwendung eines nucleophilen anionischen Rutheniumdihydrid-Komplexes  $[\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{RuH}_2]^-$  zur Synthese der entsprechenden Dihydridoruthenotetrylene  $[\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{RuH}_2\text{-}\ddot{\text{E}}\text{-Ar}]$  (E = Sn, Pb) und damit auch des ersten Beispiels eines Dihydridometalloplumbylens.<sup>[256]</sup>

Darüber hinaus ist dies eines der wenigen Systeme, in denen beide isomere Bindungsmodi des Zinnliganden beobachtet werden können.<sup>[255,257]</sup> So kann über die Verschiebung eines Wasserstoffsubstituenten von der Koordination eines neutralen Hydrido(organo)tetrylen-Liganden an das Metall (Schema 21, links) ein hydridsubstituiertes Metallotetrylen (Schema 21, rechts) erreicht werden.<sup>[256]</sup> Solche 1,2-H-Wanderungen bzw.  $\alpha$ -H-Wanderungen sind für Übergangsmetall-Alkyl-Systeme gut untersucht und werden z.B. als Schlüsselschritte in katalytischen Prozessen postuliert.<sup>[266-270]</sup>

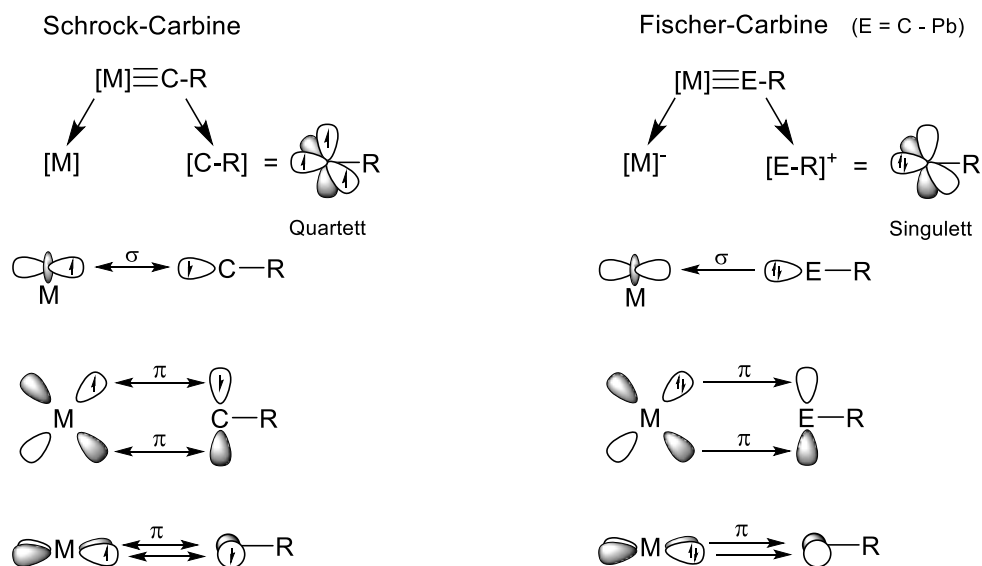
Die Arbeiten von *Tilley* an den Metallen Ruthenium und Osmium konnten unter anderem die Lage des Gleichgewichts beschreiben, so bildet das Silicium und Germanium eher die linke Form der Hydrido(organo)tetrylen-Koordination aus, während das Zinn und ersten Andeutungen zufolge das Blei noch ausgeprägter das Metallotetrylen-Isomer (rechts) bevorzugen.<sup>[255-257,263]</sup> Eine Erklärung hierfür findet sich vermutlich im *inert-pair*-Effekt, da das freie Elektronenpaar der schweren Gruppe 14-Elementen in einer energetisch ungünstigen Lage für Bindungswechselwirkungen ist. Außerdem wird gleichzeitig die entsprechende E-H-Bindung schwächer (siehe Kapitel 2 und 2.2.1).



**Schema 21** Gleichgewicht zwischen der isomeren Hydridoorganotetrylen-Koordination und der Hydridometallotetrylen-Form. Stabilitätstrend für M = Ru, Os experimentell nachgewiesen.<sup>[256]</sup>

## 2.5.4 Metall-Tetrylidin-Komplexe

Bei den bekannten Übergangsmetallcarbin-Komplexen wird, wie bei den Übergangsmetallcarbenen, zwischen zwei verschiedenen Grenzfallbetrachtungen der Bindungen unterschieden. So wird auch hier eine Unterteilung in Schrock- und Fischer-Carbene vorgenommen, wobei Schrock-Carbene eher einen nucleophilen und Fischer-Carbene einen elektrophilen Charakter am Carbinligand aufweisen, wengleich die Unterschiede weniger stark ausgeprägt sind als für die analogen Carbenklassen.<sup>[34,231]</sup> Deren Bindungssituation ist in Schema 22 dargestellt.<sup>[231,232]</sup>



**Schema 22:** Grenzfallbetrachtungen für Schrock- (links) und Fischer-Carbin-Komplexe (rechts) und deren Bindungsverhältnisse, für die höheren Homologen E = Ge, Sn, Pb ist eine Betrachtung als Fischer-Carbin angebracht.<sup>[231,232,271]</sup>

Für die höheren homologen Übergangsmetall-Tetrylidine  $[M \equiv E-R]$  (E = Ge, Sn und Pb) ist die Bindungsbeschreibung analog zu den Fischer-Carbinen angebracht (siehe ungünstiger Quartettzustand, Kapitel 2.1.3, eine Betrachtung der Bindungsbildung aus einer Dublett-Konfiguration des Elementfragments  $[E-R]$  ist ebenso möglich<sup>[272]</sup>).<sup>[244,245]</sup> Quantenchemische Untersuchungen von *Pandey* und *Nagase* bestätigen den Mehrfachbindungscharakter der schweren Carbin-Homologen.<sup>[244,245,271,272]</sup> Den theoretisch untersuchten Tetrylidin-Komplexen der Gruppe 6 ist gemein, dass die dominierende Bindungswechselwirkung von den  $\pi$ -Rückbindungen dargestellt wird, während die  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung weitaus geringere Beiträge leistet.<sup>[244,271]</sup>

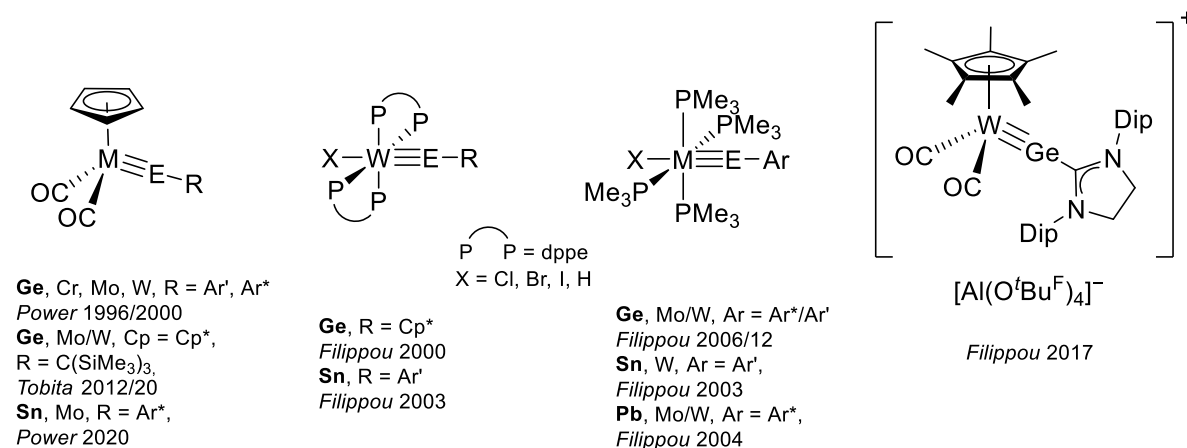
Abhängig von der elektronischen Situation am Übergangsmetallfragment ist entweder eine lineare Tetrylidin-Struktur mit einer Dreifachbindung, oder die stark gewinkelte Struktur eines Metallotetrylens möglich.<sup>[244]</sup> Beispielhaft hierfür ist das erste Beispiel eines schweren Metallcarbins von *Power*, nämlich das  $[Cp(CO)_2Mo \equiv Ge-Ar']$  aus der Reaktion von  $[CpMo(CO)_3]^-$  mit  $[Ar'GeCl]_2$  unter Abspaltung eines CO-Liganden.<sup>[273]</sup> Bei einem Wechsel auf Chrom oder Wolfram und auf den sterisch anspruchsvolleren  $Ar^*$ -Liganden ist es möglich gewesen, als Zwischenprodukte die gewinkelten Metallogermylene  $[Cp(CO)_3M-GeAr^*]$  zu isolieren, die nach CO-Eliminierung die analogen Germylidin-Komplexe bilden.<sup>[242]</sup>

Vorrangig getrieben durch die Arbeiten von *Filippou* und *Tobita* gelang es darauffolgend die Chemie der schweren Tetrylidine auf das Zinn sowie Blei und andere Übergangsmetalle auszuweiten.<sup>[274,275]</sup> Niob,<sup>[276]</sup> Chrom, Molybdän,<sup>[249,261,277-281]</sup> Wolfram,<sup>[259,282-287]</sup> Mangan,<sup>[288]</sup> Rhenium<sup>[289]</sup> und Eisen.<sup>[290]</sup> Eine Übersicht der in der Literatur zugänglichen Beispiele für bekannte Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Kombinationen ist in Tabelle 2 und einige ausgewählte Beispiele in Schema 23 dargestellt.



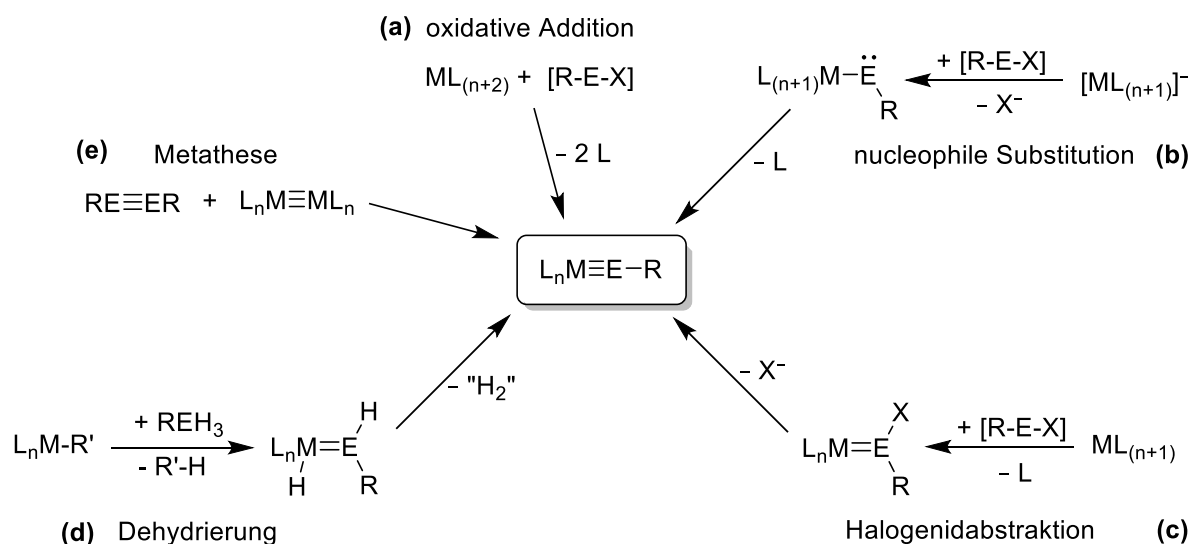
**Tabelle 2:** Bekannte Übergangsmetall-Tetrylidin-Komplexe der schweren Gruppe 14-Elemente.<sup>[275,290,291]</sup>

<b>V</b>	<b>Cr</b> Si, Ge	<b>Mn</b> Sn	<b>Fe</b> Ge, Sn	<b>Co</b>	<b>Ni</b> Si
<b>Nb</b> Si – Sn	<b>Mo</b> Si – Pb	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>
<b>Ta</b>	<b>W</b> Si – Pb	<b>Re</b> Ge	<b>Os</b> Si	<b>Ir</b>	<b>Pt</b> Si



**Schema 23:** Ausgewählte Beispiele für Übergangsmetall-Tetrylidin-Komplexe (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, Ar\* = Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar' = Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).<sup>[242,249,259,261,273,278-280,282-285,287]</sup>

Zur Synthese der Übergangsmetall-Tetrylidin-Komplexe wurden verschiedene Synthesestrategien angewandt, die in Schema 24 abgebildet sind.<sup>[275]</sup> Eine viel berichtete Methode ist die der oxidativen Addition eines niedervalenten Organoelement(II)-Halogenids unter Abspaltung labil gebundener Liganden (PMe<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>) **(a)**.<sup>[277-279,282-285,289]</sup> Der älteste Syntheseweg ist der der nucleophilen Substitution an einem niedervalenten Tetrylenelektrophil [R- $\ddot{E}$ -X] und anschließende Ligandenabspaltung **(b)**.<sup>[242,273,276,281]</sup> Weiterhin konnte *Filippou* mit der Koordination eines Halogenidotetrylens und anschließender Halogenidabspaltung **(c)** kationische Tetrylidinkomplexe darstellen.<sup>[288]</sup> *Tobita* etablierte den Weg der Dehydrierung von Hydrido-(Hydridotetrylen)-Komplexen, welche durch Alkaneliminierung aus REH<sub>3</sub> und Metallalkylen zugänglich waren. Die Dehydrierung wurde über eine Übertragung von Wasserstoff auf ungesättigte Substrate wie organische Isocyanate und Nitrile realisiert **(d)**.<sup>[261,287,292]</sup> Erst jüngst präsentierte *Power* eine neuartige Syntheseroute über eine Dreifachbindungs-Metathese zwischen E≡E- und Mo≡Mo-Komplexen **(e)**.<sup>[249]</sup>



**Schema 24:** Übersicht der angewandten Synthesestrategien für Übergangsmetall-Tetrylidine ( $R = Ar^*$ ,  $Ar'$ ,  $C(SiMe_3)_3$ ,  $Cp^*$ ;  $R' = CH_3$ ,  $CH_2Ph$ ).<sup>[275]</sup>

## 2.6 Seltenerdmetall-Tetrelle

Im Gegensatz zur Koordinationschemie der Gruppe 14-Elemente an Übergangsmetallen ist diese an den Elementen der Gruppe 3 und den Elementen des f-Blocks weit weniger untersucht. So finden sich als strukturell charakterisierte Beispiele (abgesehen von einigen Beispielen für Zintl-Cluster) nur neun Germanium-Lanthanoid- und zwei Blei-Lanthanoid-Verbindungen in der Literatur, und nur eine Handvoll Zinnderivate.<sup>[293-295]</sup>

Hauptsächliche Zugänge zu solchen Verbindungen sind die Verwendung von Germyl- oder Stannylanionen, die Reaktion von  $Ln(0)$  mit Germanen oder Stannanen oder die Hydrostannolyse von  $HSnR_3$  mit  $Ln$ -Alkyl.<sup>[293]</sup> Vier der Beispiele für Germanium-Lanthanoid-Komplexe sind phenylsubstituierte Germylkomplexe an Europium, Ytterbium und Dysprosium.<sup>[296-299]</sup> Die restlichen drei sind Germolkomplexe des Yttrium<sup>[294]</sup> und die erst kürzlich präsentierten zwei Koordinationsverbindungen von metalloiden Germaniumclustern an Lanthanoide von Schnepf.<sup>[295]</sup> Für das Zinn sind ähnliche Trialkyl- oder Triphenylstannyl-Komplexe mit Samarium, Ytterbium und Dysprosium bekannt.<sup>[299-303]</sup> Zeckert gelang mit einem Lithium-Tris(2-pyridyl)stannat der Aufbau einer dativen Bindung von einem Zinn zu einem La(III)- und Yb(III)-Zentrum.<sup>[304,305]</sup> Die einzigen zwei bekannten Beispiele für Blei-Lanthanoid-Komplexe basieren ebenso auf einem solchen Strukturmotiv eines Tris(2-pyridyl)plumbats, das eine dative Bindung zu einem  $Cp_3Sm$ - oder  $Cp_3Eu$ -Fragment eingeht.<sup>[306]</sup>

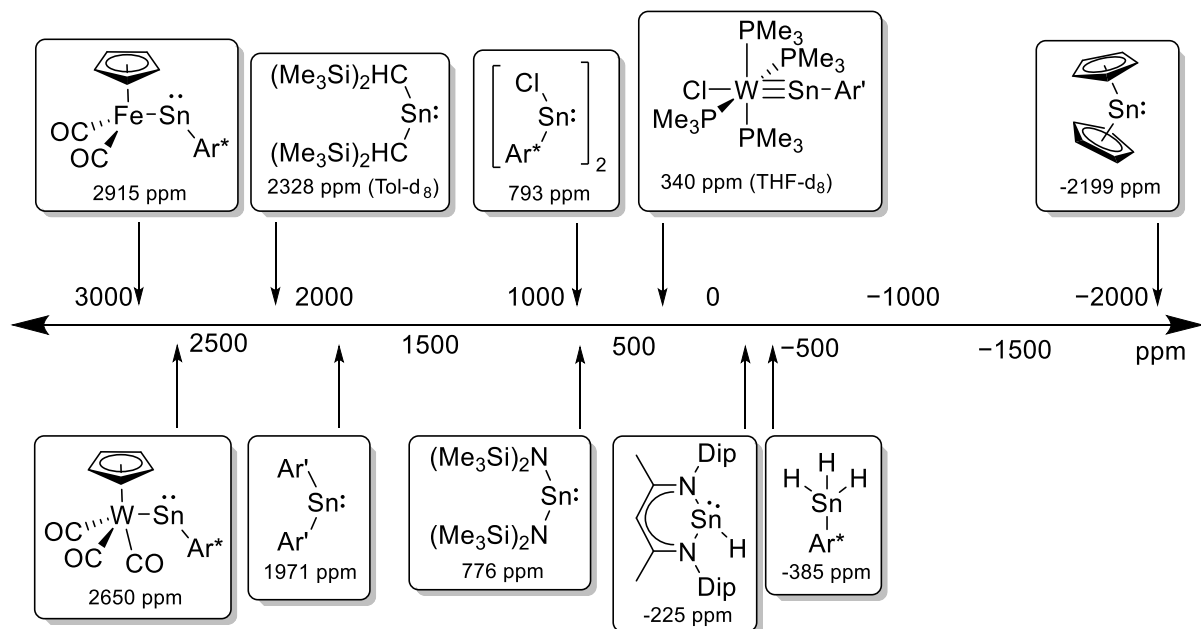
## 2.7 Heterokern-NMR-Spektroskopie

Eine bewährte Methode zur Charakterisierung und Analyse der Gruppe 14-Elementverbindungen stellt die NMR-Spektroskopie dar. In der 14. Gruppe besitzt jedes Element mindestens ein NMR-aktives Isotop. Heutzutage hat für jedes Element die entsprechende Heterokern-NMR-Spektroskopie Einzug in die Routine gehalten, abgesehen vom Germanium, dessen  $^{73}\text{Ge}$ -NMR-Spektroskopie bis heute eher selten angewandt wird.<sup>[33]</sup> Da viele in dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen charakteristische Heterokern-NMR-Verschiebungen aufweisen, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie gegeben werden.

### 2.7.1 $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie

Es finden sich für das Element Zinn drei NMR-aktive Isotope:  $^{119}\text{Sn}$  (natürliche Häufigkeit 8.58 %),  $^{117}\text{Sn}$  (7.61 %) und  $^{115}\text{Sn}$  (0.35 %), alle mit Spin 1/2. Aufgrund der höchsten natürlichen Häufigkeit hat sich die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie etabliert.<sup>[307]</sup>

Wertvolle strukturelle Informationen liefern zinnhaltige Verbindungen auch in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, da hier Kopplungen zu den NMR-aktiven Zinnisotopen als charakteristisch beobachtbare Zinnsatelliten auftreten. Vor allem zur Analyse von Zinnhydriden ist dies sehr nützlich, da die entsprechenden Hydridsignale aufgrund ihrer direkten Bindung zu den Zinnkernen sehr hohe Kopplungen aufweisen. Beispielsweise liegen  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungen für Alkylstannane  $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 0-3$ ,  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ) bei 1505 – 1930 Hz.<sup>[307]</sup>

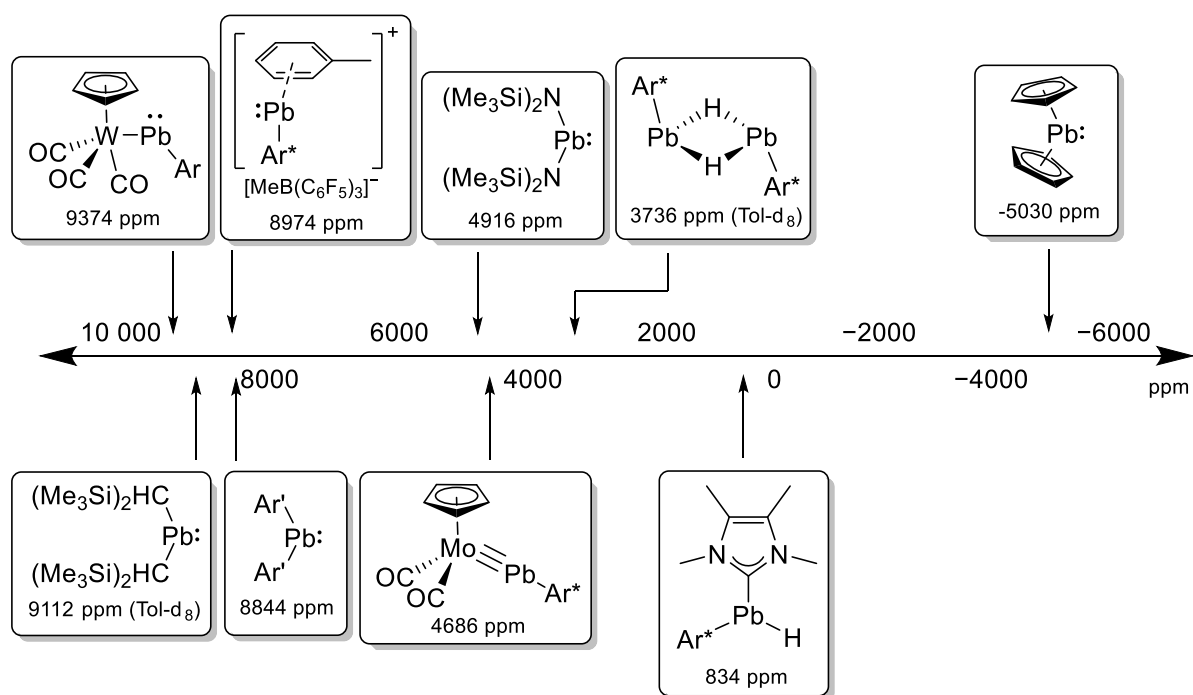


**Schema 25:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebung ausgewählter Zinn-Verbindungen, soweit nicht anders angegeben in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\text{Ar}^* = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}' = \text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>[65,92,151,243,254,283,308-310]</sup>

Der Verschiebungsbereich im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum erstreckt sich von ca. 4000 bis  $-2500$  ppm, wobei über 3000 ppm vereinzelte Beispiele bekannt sind.<sup>[309]</sup> Im Allgemeinen lässt sich der wichtige Trend formulieren, dass die Verschiebung von der Koordinationszahl am Zinn abhängt. Je höher diese ist, desto höher fällt die Hochfeldverschiebung des Zinnkerns aufgrund der größeren Kernabschirmung aus.<sup>[307,309]</sup> So zeigen die Metallostannylene und die monomeren Diorganostannylene Resonanzen bei sehr tiefem Feld von ca. 2000 – 3000 ppm (Schema 25).<sup>[309,311]</sup> Weitere Einflussgrößen werden sichtbar, wenn die Hochfeldverschiebung beim Wechsel von C- zu elektronegativeren N-Substituenten am Beispiel des  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (2328  $\rightarrow$  776 ppm) betrachtet wird.<sup>[309]</sup> Übergangsmetall-Stannylidin-Komplexe  $[\text{M}\equiv\text{Sn}]$  zeigen Signale bei deutlich höherem Feld als die Gruppe der Metallostannylene.<sup>[275]</sup> Weiterhin erscheint das dreifachkoordinierte  $\beta$ -Diketiminato-Zinnhydrid und das tetravalente Organozinntrihydrid  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  bei negativen Verschiebungen von  $-225$  und  $-385$  ppm.<sup>[151,310]</sup> Sehr weit im Hochfeld findet sich das Stannocen, das aufgrund seiner Zehnfachkoordination bei ca.  $-2200$  ppm gefunden wird.<sup>[309]</sup>

## 2.7.2 $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie

Das Element Blei besitzt nur ein NMR-aktives Isotop, das  $^{207}\text{Pb}$ , ebenso mit Spin 1/2, aber einer natürlichen Häufigkeit von 22.6 %.<sup>[312]</sup> Im Vergleich zur  $^{119}\text{Sn}$ - wird die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie weniger angewendet, dennoch ist eine gute Datenlage zur Diskussion von Verschiebungen bekannt.<sup>[312,313]</sup>



**Schema 26:**  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Verschiebung ausgewählter Blei-Verbindungen, soweit nicht anders angegeben in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\text{Ar}^* = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}' = \text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>[155,213,241,249,308,312,313]</sup>

Das  $^{207}\text{Pb}$  weist einen sehr großen chemischen Verschiebungsbereich von ca. 11 000 bis  $-6000$  ppm auf. Es lassen sich grundlegend Parallelen zu den Trends bei der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie ziehen.<sup>[312,313]</sup> So findet sich auch hier die Abhängigkeit der Verschiebung von der Koordinationszahl, eine Erhöhung dieser führt ebenso zu einer Verschiebung ins Hochfeld (Schema 26). Die niedrigkoordinierten Plumbylene wie Metalloplumbylene oder Diorganoplumbylene finden sich am oberen Bereich des bekannten Verschiebungsbereichs (ca.  $8800 - 9400$  ppm) wieder, darunter folgend Diamidoplumbylene und Übergangsmetall-Plumbylidin-Komplexe sowie dreifachkoordinierte Verbindungen. Erwartungsgemäß weit im Hochfeld findet sich das Plumbocen (ca.  $-5000$  ppm).<sup>[241,249,313]</sup>

Da die Trends der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie ähnlich sind, ist eine Korrelation der Verschiebungen von analogen Verbindungen über eine einfache Gleichung möglich. Diese unterscheidet sich für vierwertige und zweiwertige Verbindungen:<sup>[312]</sup>

$$\text{Pb(IV)/Sn(IV): } \delta(^{207}\text{Pb}) = 2.43 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 34$$

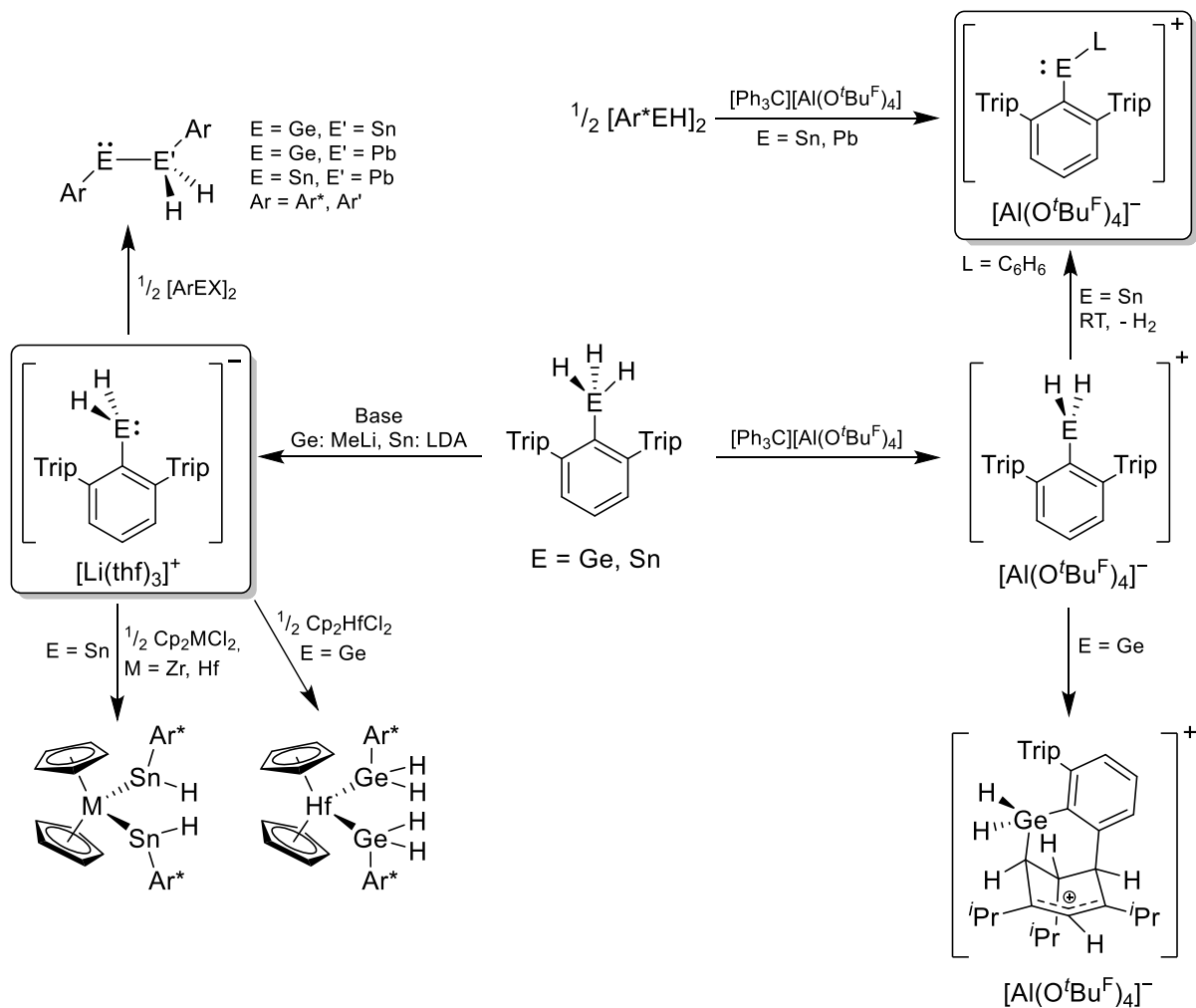
$$\text{Pb(II)/Sn(II): } \delta(^{207}\text{Pb}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 2336$$

## 2.8 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

Die vorliegende Arbeit baut auf den Dissertationen von *Jakob-Jonathan Maudrich* „Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden – Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen“ (2019),<sup>[6]</sup> *Fatima Diab* „Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden – Untersuchungen zur heterolytischen Ge–H-Bindungsspaltung sowie Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen“ (2019),<sup>[7]</sup> *Frederik S. W. Aicher* „Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen“ (2018)<sup>[5]</sup> sowie *Sebastian P. Weiß* „Beiträge zur Chemie von niedervalenten Bleiverbindungen – Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität sterisch abgeschirmter, niedervalenter Organobleihydride“ (2020)<sup>[8]</sup> aus dem Arbeitskreis *Wesemann* auf.

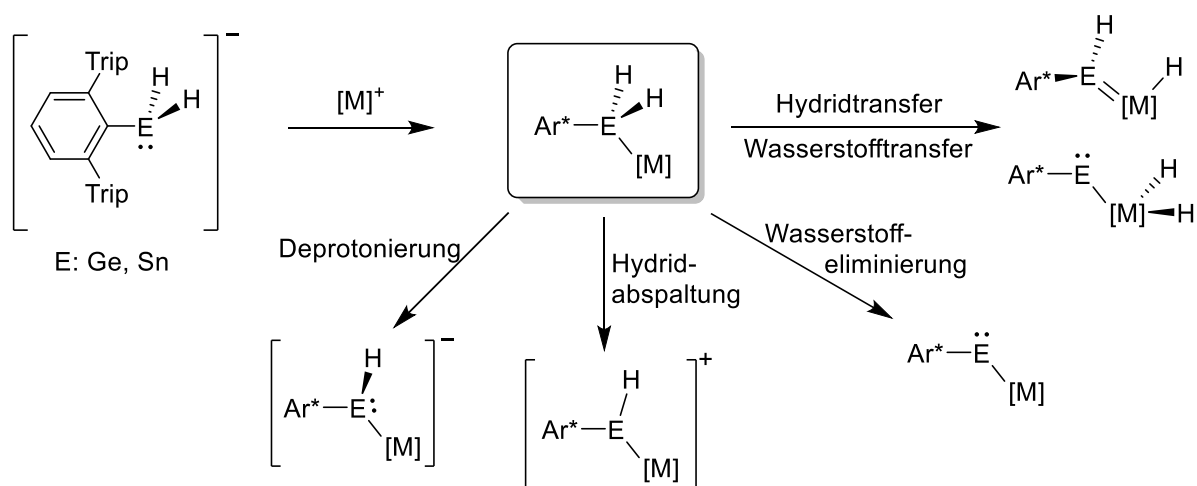
*Aicher* konnte in seiner Arbeit an dem Organozinntrihydrid  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  erfolgreich eine Hydridabstraktion durchführen und das entsprechende Organodihydrido-zinn(IV)-Kation erhalten, welches bei Raumtemperatur Wasserstoff eliminiert ( $-\text{H}_2$ ) und so das niedervalente Organozinn(II)-Kation liefert (Schema 27, rechts oben).<sup>[5,215]</sup> Dieses ist ebenfalls direkt über eine Hydridabstraktion von dem Organozinn(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  zugänglich.<sup>[215]</sup> Analog konnte *Weiß* aus dem Bleihydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  das niedervalente, zu *Power* analoge, Organoblei(II)-Kation herstellen (Schema 27, rechts oben).<sup>[8,213]</sup> *Diab* konnte aus dem Organogermaniumtrihydrid  $\text{Ar}^*\text{GeH}_3$  durch Hydridabstraktion ebenso eine kationische Spezies bilden, die bei Raumtemperatur jedoch eine intramolekulare Reaktion mit dem Terphenylliganden eingeht (Schema 27, rechts unten).<sup>[7,215]</sup>

Darüber hinaus gelang es *Maudrich* im Zuge seiner Arbeit das Zinnhydrid  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  mittels Lithiumdiisopropylamid zu deprotonieren, um das nucleophile Organodihydrido-zinn-Anion  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  zu erhalten.<sup>[1,6]</sup> *Diab* konnte dies in ihrer Arbeit durch Verwendung von Methyllithium als Base auf das  $\text{Ar}^*\text{GeH}_3$  zur Synthese des analogen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$  übertragen (Schema 27, links).<sup>[1,7]</sup> *Maudrich* und *Diab* konnten in Umsetzungen dieser Anionen mit den niedervalenten Hauptgruppenelektrophilen  $[\text{Ar}^*\text{E}^{\ddot{X}}]$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) die gemischten Tetryltetrylene  $[\text{Ar}^*\text{E}^{\ddot{E}'}(\text{H})_2\text{Ar}]$  erhalten (Schema 27, links oben).<sup>[1]</sup> Aus der Reaktion mit Übergangsmetallelektrophilen wie den Metallocenchloriden  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) konnte ein bis(germyl)substituiertes Hafnocen sowie für das Zinn unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung Bis(stannylen)-Metallocene isoliert werden.<sup>[2]</sup>



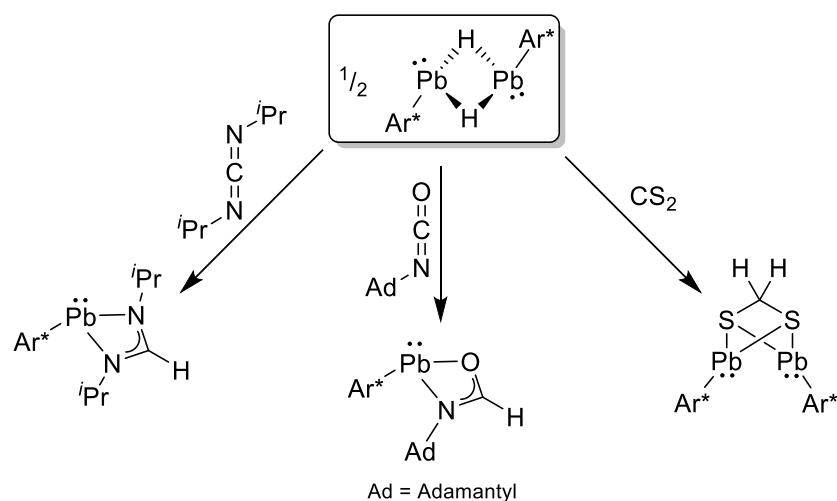
**Schema 27:** Synthese und Reaktivität der anionischen und kationischen Elementhydrid- und niedervalenten Elementspezies des Germaniums, Zinns und Bleis.<sup>[5-8]</sup>

Diese Chemie der ionischen Gruppe 14-Verbindungen wird in der vorliegenden Arbeit weiter ausgebaut. So steht vor allem die Reaktivität der nucleophilen Organodihydridotetryl-Anionen  $[\text{Ar}^* \text{EH}_2]^-$  mit Übergangsmetallelektrophilen im Mittelpunkt, ähnlich wie die Umsetzung des Zirconocen- und Hafnocendichlorids. Dieser Ansatz verspricht Zugang zu heterobimetallischen hydridischen Übergangsmetall-Gruppe 14-Komplexverbindungen. Ein weiterer Fokus wird auf der Reaktivität der Hydridliganden liegen, so beispielsweise Untersuchungen zu Proton-/Hydridabstraktion oder Dehydrierung ( $-\text{H}_2$ ). Aufgrund der potentiellen Mobilität und Reaktivität der Hydridsubstituenten ist eine vielseitige Chemie, gerade im Hinblick auf die unterschiedlichen realisierbaren Oxidationsstufen und Bindungsmodi der Gruppe 14-Elementorganyle, denkbar (Schema 28). Ebenso wird die Koordinationschemie der Gruppe 14-Kationen beleuchtet.



**Schema 28:** Potentielle Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-Komplexe erhältlich aus den Organodihydrotetrayl-Anionen mit Übergangsmetallelektrophilen  $[M]^+$  und deren denkbare Folgechemie.<sup>[6]</sup>

Weiß beschäftigte sich in seiner Dissertation unter anderem mit der Syntheseoptimierung und der Reaktivität des niedervalenten Bleihydrids  $[Ar^*PbH]_2$ .<sup>[8,314]</sup> So konnten neben Reaktivitäten gegenüber Alkinen und Allenen auch Hydroplumbylierungen von Heteroallenem wie einem organischen Carbodiimid, Isocyanat oder  $CS_2$  unter Übertragung von einem oder zwei Wasserstoffatomen beobachtet werden (Schema 29).<sup>[4,8]</sup> Eine Möglichkeit der Übertragung der Koordinationschemie des niedervalenten Bleihydrids auf die zu untersuchenden Systeme wird in der folgenden Arbeit ebenfalls untersucht.



**Schema 29:** Übersicht über die Hydroplumbylierung des  $[Ar^*PbH]_2$  an Heteroallene.<sup>[4,8]</sup>



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Reaktionen der Gruppe 14-Anionen

Im folgenden Kapitel sollen die Organodihydridotetryl-Anionen  $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$  **1** des Germaniums und Zinns in ihrer Reaktivität gegenüber Übergangsmetallelektrophilen untersucht werden. Die Arbeiten basieren auf Vorarbeiten von *Jakob-Jonathan Maudrich* und *Fatima Diab*.<sup>[6,7]</sup>

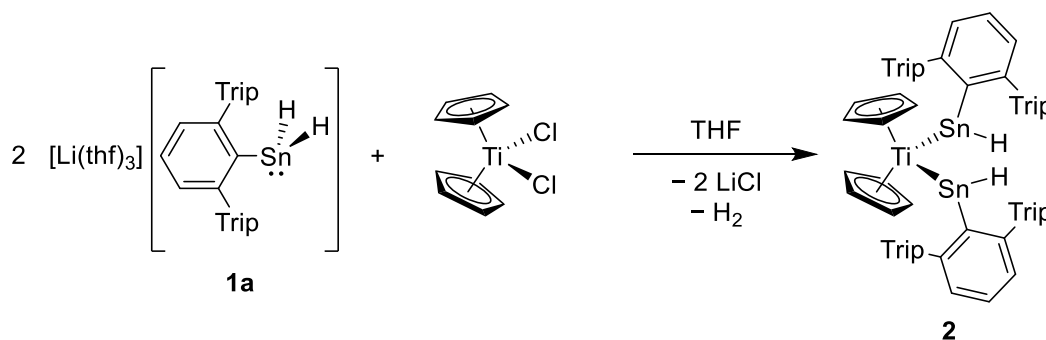
##### 3.1.1 Gruppe 4: Titan

Einige Teile dieses Kapitels wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von *Ralf Herbert Kern*<sup>[11]</sup> bearbeitet. Davon wurden bereits große Teile veröffentlicht.<sup>[2]</sup>

Im Rahmen seiner Dissertation gelang *Jakob-Jonathan Maudrich* bereits die Darstellung des Bis(hydridoorganostannylen)-Zirconocens und –Hafnocens. Durch eine nucleophile Substitution an den Metallocendichloriden  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mit zwei Äquivalenten des Organodihydridostannyl-Anions  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** sind diese unter spontaner Wasserstoffabspaltung zugänglich (Kapitel 2.8, Schema 27).<sup>[2,6]</sup> In der vorliegenden Arbeit sollte nun unter anderem untersucht werden, ob eine Übertragung dieses Syntheschemas auf das kleinere Metall Titan möglich ist und die Folgechemie näher untersucht werden.

##### 3.1.1.1 Bis(hydridoorganostannylen)-Titanocen

Bei der analogen Umsetzung des  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ergibt sich eine tiefrote Färbung der Reaktionslösung und es ist möglich, mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein vergleichbares Hydridsignal zu beobachten, was die Bildung des Bis(hydridoorganostannylen)-Titanocens **2** indiziert (Schema 30). Dieser Titanocen-Komplex stellt ein Reduktionsprodukt (Ti(II)) dar, wobei als weiteres Produkt in dieser Redoxreaktion elementarer Wasserstoff entsteht.

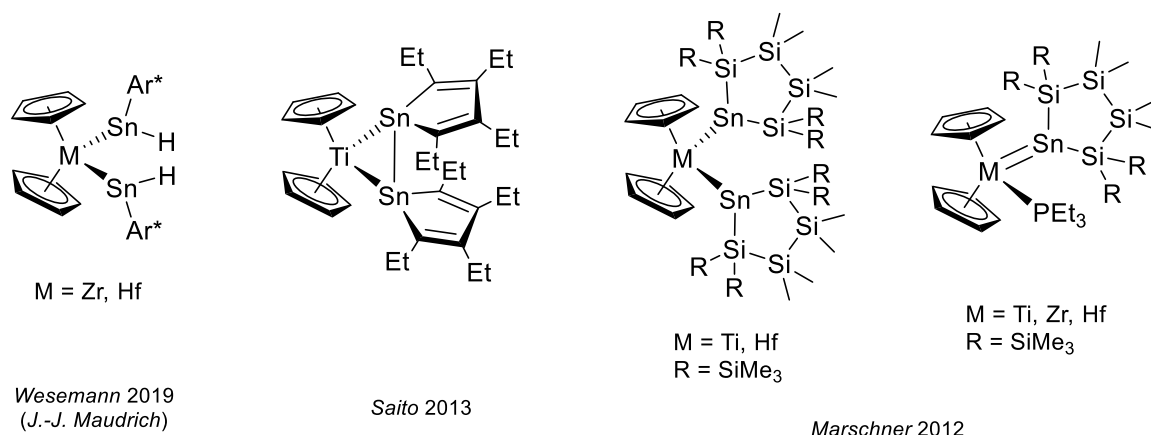


**Schema 30:** Synthese des Bis(hydridoorganostannylen)-titanocens **2** durch Reaktion von zwei Äquivalenten des Anions **1a** mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

## Gruppe 4: Titan

Im Rahmen der Syntheseoptimierung stellte sich heraus, dass eine nahezu quantitative und selektive Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** in Tetrahydrofuran nach einer Reaktionsdauer von 20 Stunden stattfindet. Eine nachfolgende Extraktion mit Toluol ergibt das Produkt in 96%iger Ausbeute.

In der Literatur sind einige Beispiele für die Koordination von Tetrylenen an Gruppe 4-Metallocene bekannt. In Schema 31 ist eine Auswahl an vergleichbaren Gruppe 4 Stannylene-Komplexen dargestellt, unter anderem die analogen Komplexe des Zirconiums und Hafniums von *Maudrich*.<sup>[2,6]</sup> Es gelang *Piers* und auf ähnliche Weise später *Růžička* Bis(stannylene)-Komplexen des Zirconiums durch *in situ*-Reduktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit *n*-Butyllithium darzustellen.<sup>[315-318]</sup> Auch *Marschner* konnte durch analoge *in situ*-Reduktionen der Metallocendichloride tetrylenkoordinierte M(II)-Komplexe isolieren.<sup>[319,320]</sup> Ein anderer Ansatz ist die Verwendung von nucleophilen Tetryl-Anionen wie z.B. von *Marschner* (Si, Ge),<sup>[321]</sup> *Saito* (Sn),<sup>[322]</sup> *Müller* (Ge)<sup>[323]</sup> und *Sekiguchi* (Si, Ge).<sup>[324-326]</sup> Erwähnenswerterweise war *Saito* so die Synthese eines Titanocen-Distannen-Komplexes mit ausgeprägter Sn–Sn-Wechselwirkung möglich.<sup>[322]</sup>

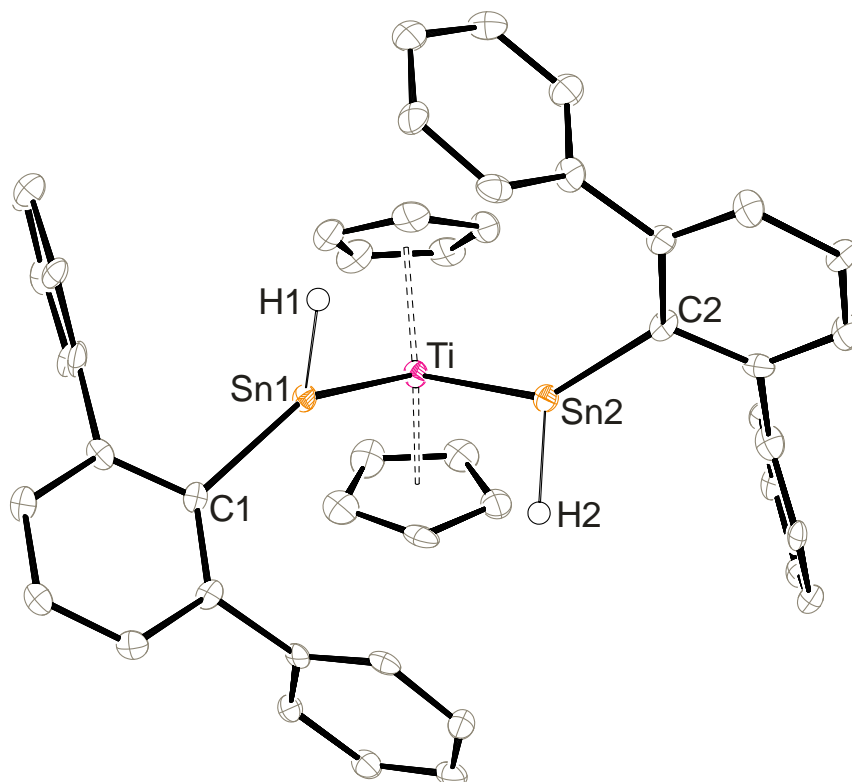


**Schema 31:** Auswahl vergleichbarer und für die Diskussion relevanter stannylenekoordinierter Gruppe 4-Metallocen-Komplexe.<sup>[2,6,315,316,319]</sup>

Allen Komplexen gemein ist, dass an die Tetrelatome zwei organische Liganden gebunden sind, während die von *Maudrich* und hier berichteten Hydridoorganostannylene-Komplexe noch prinzipiell reaktive Hydridsubstituenten tragen. Einzig ein Beispiel von *Driess* eines Bis(hydridoamidinosilylen)-Titanocens ist dem Autor als vergleichbares System bekannt.<sup>[327]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Die Bestimmung der Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen, welche aus einer Tetrahydrofuranlösung bei Raumtemperatur erhalten wurden und ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Ti–Sn-Abstände liegen mit 2.677 und 2.686 Å leicht unter allen gefundenen Literaturwerten (z.B. *Marschner/Saito* 2.687 – 2.725 Å).<sup>[319,322]</sup> Tetravalente Stannylsubstituenten am Titan zeigen noch deutlich längere Ti–Sn-Bindungslängen von z.B. 2.843 Å.<sup>[328]</sup> Der Winkel Sn–Ti–Sn liegt mit 77.8° deutlich unter den 89.0° in *Marschners* Bis(stannylene)-Komplex, aber ebenso signifikant über den 68.8° in *Saitos*

Titanocen-Distannen-Komplex.<sup>[319,322]</sup> Der Winkel Sn–M–Sn ist sehr ähnlich zu den analogen Zirconium- und Hafnium-Komplexen von *Maudrich* (Zr: 78.0°, Hf: 77.4°).<sup>[2,6]</sup> Bedingt durch den größeren Metallatomradius von Zr und Hf gegenüber Ti und damit größeren M–Sn-Abständen unterscheiden sich der Sn–Sn-Abstand in der Reihe der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{M}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  deutlich: Ti 3.370 Å, Zr 3.526 Å, Hf 3.489 Å.<sup>[2,6]</sup> Auch hier liegt Komplex **2** unter *Marschners* Bis(stannylen)-Komplex (3.804 Å) und über *Saitos* Distannen-Komplex (3.058 Å).<sup>[319,322]</sup> Eine eindeutige Aussage über eine etwaige vorhandene Sn–Sn-Wechselwirkung lässt sich auf Basis dieser Daten jedoch noch nicht treffen. Diese im Verhältnis zur Literatur moderaten Sn–Sn sowie kurzen Ti–Sn-Abstände werden trotz des sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylliganden realisiert, weil die Hydridsubstituenten für die Sterik nur eine untergeordnete Rolle spielen.



**Abbildung 1:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und kokristallisiertes Tetrahydrofuran sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **2**: Sn1-Ti 2.6774(15), Sn2-Ti 2.6859(16), Sn1-C1 2.208(8), Sn2-C2 2.162(8), Sn1-Sn2 3.370(1), Ti-Cp 2.349(8) – 2.389(8), Sn1-Ti-Sn2 77.84(4), Ti-Sn1-C1 144.7(2), Ti-Sn2-C2 143.5(2).

**NMR-Spektroskopie:** Beide Stannylenliganden in **2** sind auf Basis der NMR-Experimente sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent und zeigen symmetriebedingt nur den Signalsatz für einen Liganden. Besonders charakteristisch ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Signal der Zinnhydride, das bei 13.27 ppm mit zugehörigen Zinnsatelliten ( $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 750$  Hz) zu finden ist. Solche im Tieffeld liegenden Resonanzen sind charakteristisch für metallkoordinierte Hydridostannylene, wie z.B. das

## Gruppe 4: Titan

[Cp\*(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>P)Os(H)=Sn(H)(Trip)] mit 19.4 ppm und  $^1J_{\text{Sn-H}} = 775 \text{ Hz}$ .<sup>[257]</sup> Das Signal von Komplex **2** ist im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum bei 1250 ppm als Dublett, bedingt durch die Kopplung zum Wasserstoffkern ( $^1J_{119\text{Sn-H}} \approx 750 \text{ Hz}$ ), zu finden. Diese Verschiebung ist gut vergleichbar mit *Saitos* Titanocen-Distannen-Komplex (1333 ppm), *Piers* Bis(dialkylstannylen)-Zirconocen (1677 ppm) und *Marschners* Gruppe 4 Stannylen- und Bis(stannylen)-Komplexe (1080 – 2172 ppm).<sup>[316,319,322]</sup> Erwartungsgemäß zeigt Komplex **2** ähnliche Resonanzen wie die analogen Zr- und Hf-Komplexe (Zr: <sup>1</sup>H 12.49 ppm,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 750 \text{ Hz}$ , <sup>119</sup>Sn 1125 ppm; Hf: <sup>1</sup>H 12.63 ppm,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 890 \text{ Hz}$ , <sup>119</sup>Sn 1060 ppm).<sup>[2,6]</sup>

**Überlegungen zum Mechanismus:** Bei der Betrachtung der Reaktionsbedingungen für die Umsetzung des Zinn-Anions **1a** mit den Metallocendichloriden Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> fallen deutliche Unterschiede auf (Tabelle 3). Dies ergibt erste Hinweise auf einen abweichenden Reaktionsmechanismus für M = Ti gegenüber Zr und Hf. Letztere verhalten sich aufgrund ihrer nahezu gleichen Atomradien, bedingt durch die Lanthanoidenkontraktion, sehr ähnlich.<sup>[14]</sup>

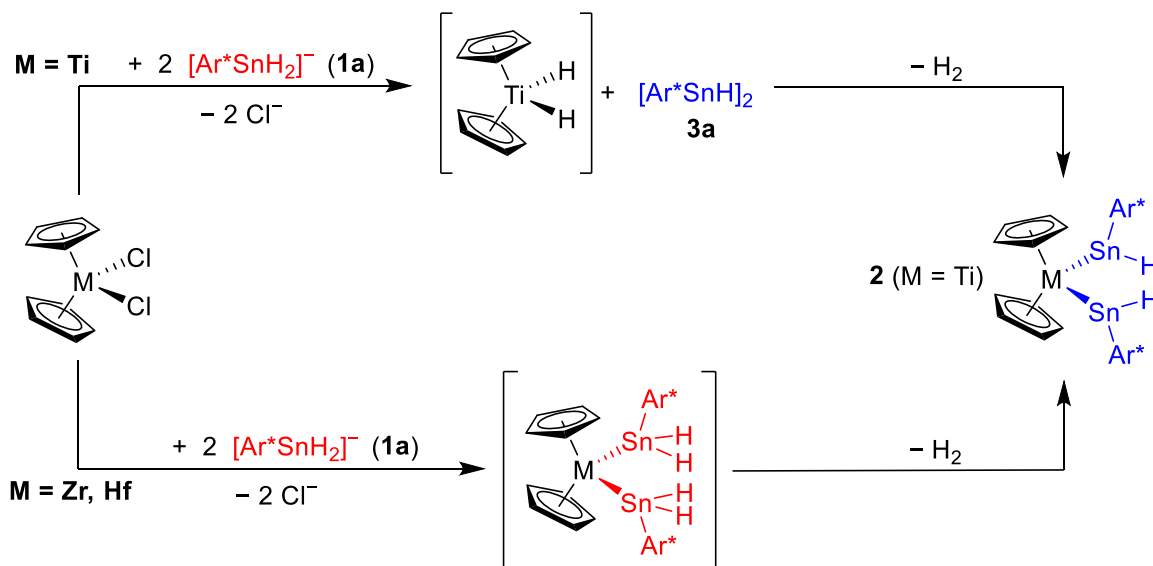
**Tabelle 3:** Reaktionsbedingungen und Ausbeute für die Umsetzung [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] **1a** mit Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>.

M	Lösemittel	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
Ti	THF	20	96
Zr	Toluol	0.5	69
Hf	Toluol	0.5	42

Zwar ist für die Reaktion des Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösemittel optimal, jedoch ist die Reaktion auch in Toluol/Benzol möglich und dabei ähnlich lange Reaktionszeiten von etwa einem Tag notwendig. Deshalb wird der Lösemiteleinfluss hier nicht als grundsätzlich entscheidend angesehen. Bei der NMR-spektroskopischen Beobachtung der Reaktion (M = Ti) lässt sich feststellen, dass zunächst beinahe quantitativ das Organozinn(II)-Hydrid [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** gebildet wird (Schema 32, oben). Dies legt eine Hydridübertragung und die Bildung von [Cp<sub>2</sub>TiH<sub>2</sub>]<sup>‡</sup> als hochreaktives Intermediat nahe, jedoch ist eine Beobachtung dessen aufgrund seiner Instabilität nicht möglich.<sup>[329]</sup> Dieses eliminiert bereitwillig Wasserstoff (beobachtbar im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) und bildet Titanocen [Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>‡</sup>, was zur raschen Dimerisierung unter Bildung eines fulvenverbrückten Titanhydrids [(μ-η<sup>5</sup>,η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(μ-H)<sub>2</sub>{Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>] neigt. Eine NMR-spektroskopische Beobachtung von letzterem in Lösung ist ohne paramagnetische Störeinflüsse nur nach sorgfältiger Aufreinigung möglich.<sup>[329,330]</sup> Zwar sind breite Signale im erwarteten Bereich zu beobachten, diese sind jedoch wegen Signalüberlagerungen nicht eindeutig identifizierbar. Erst im Laufe der folgenden ca. 20 Stunden nimmt die Konzentration des [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** wieder ab und es ist die entsprechende Bildung der Produktsignale von [Cp<sub>2</sub>Ti{Sn(H)Ar\*}]<sub>2</sub> **2** zu beobachten (Schema 32, oben). *Maudrich* postulierte auf Basis seiner Beobachtungen (kein bzw. wenig [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a**) einen anderen Mechanismus über ein Bis(dihydridoorganostannyl)-Metallocen und anschließender H<sub>2</sub>-Eliminierung (Schema 32, unten).<sup>[6]</sup>

Das Organodihydridostannyl-Anion **1a** fungiert in beiden Fällen gleichzeitig als Reduktionsmittel ( $2 \times \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) und als Lieferant des niedervalenten Stannylenliganden  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ .

Ein möglicher Erklärungsversuch für die unterschiedlichen Mechanismen ist das HSAB-Konzept.<sup>[14]</sup> Hiernach ist dem Titan, aufgrund seines kleineren Atomradius, eine härtere Lewis-Acidität zugeordnet als den größeren und weicheren Zr- und Hf-Zentren.<sup>[14]</sup> Gleichzeitig ist das Hydrid eine kleinere und härtere Lewis-Base als das größere und weichere Zinnatom.<sup>[1]</sup> Daraus ergibt sich ein bevorzugter Angriff des Hydrids auf das Titanatom, während das weichere Zirconium- und Hafnium- bei einer Substitution eher mit dem Zinnatom wechselwirkt.



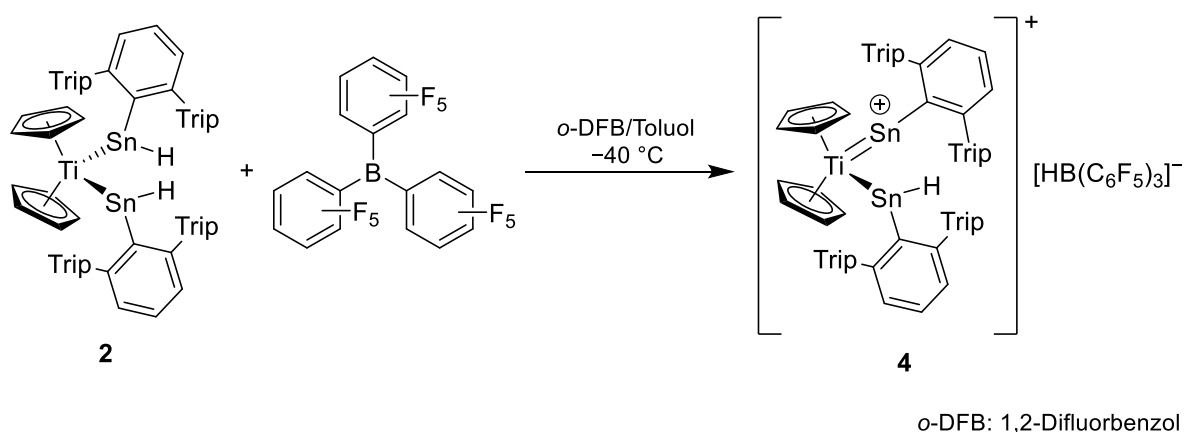
**Schema 32:** Mechanismus zur Bildung der Bis(hydridoorganostannyl)-Metallocene ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ), oben:  $M = \text{Ti}$ , Mechanismus über das hochreaktive  $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]^\ddagger$ ; unten:  $M = \text{Zr}/\text{Hf}$ , Mechanismus über das Bis(dihydridoorganostannyl)-Metalloccen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}^*\}_2]$  nach *Maudrich*.<sup>[2,6]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Bereits *Piers* und *Marschner* untersuchten ihre Stannylen-Metallocene (Schema 31) mittels theoretischen Rechnungen auf ihre Bindungssituation. Diese fanden neben den  $\sigma$ -Bindungen der Stannylene zum Metallatom auch eine  $\pi$ -Rückbindung, die sich im Falle der Bis(stannylen)-Komplexe auf beide Zinnliganden gleichmäßig verteilt. Mittels DFT-Rechnungen wurden die Bindungssituationen der Metallocenkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  untersucht und eine *natural bond orbital*-Analyse (NBO) durchgeführt und die entsprechenden *natural localized molecular orbitals* (NLMO) interpretiert. Für  $M = \text{Zr}$  wurde dies von *Maudrich* in seiner Dissertation bereits diskutiert, somit soll das analoge Titan-Derivat nur kurz erläutert werden.<sup>[2,6]</sup> Wie in den bereits bekannten Bis(stannylen)-Komplexen fungieren auch in **2** die Stannylenliganden als  $\sigma$ -Donor zur Ausbildung der Ti–Sn-Bindung, wie die NBO-Analyse verdeutlicht (42 % Ti mit 16 % s- und 84 % d-Orbitalcharakter; sowie 58 % Sn mit 54 % s- und 46 % p-Orbitalcharakter). Weiterhin agieren die Stannylenliganden durch ihr vakantes p-Orbital als  $\pi$ -Akzeptoren. Es liegt eine über drei Atome (Ti und  $2 \times \text{Sn}$ ) verteilte  $\pi$ -Bindung vor (48 % Ti mit 97 % d-Orbitalcharakter; sowie  $2 \times 26$  % Sn mit 99 % p-Orbitalcharakter).

### 3.1.1.2 Kationisches Titanocen-Stannylidin

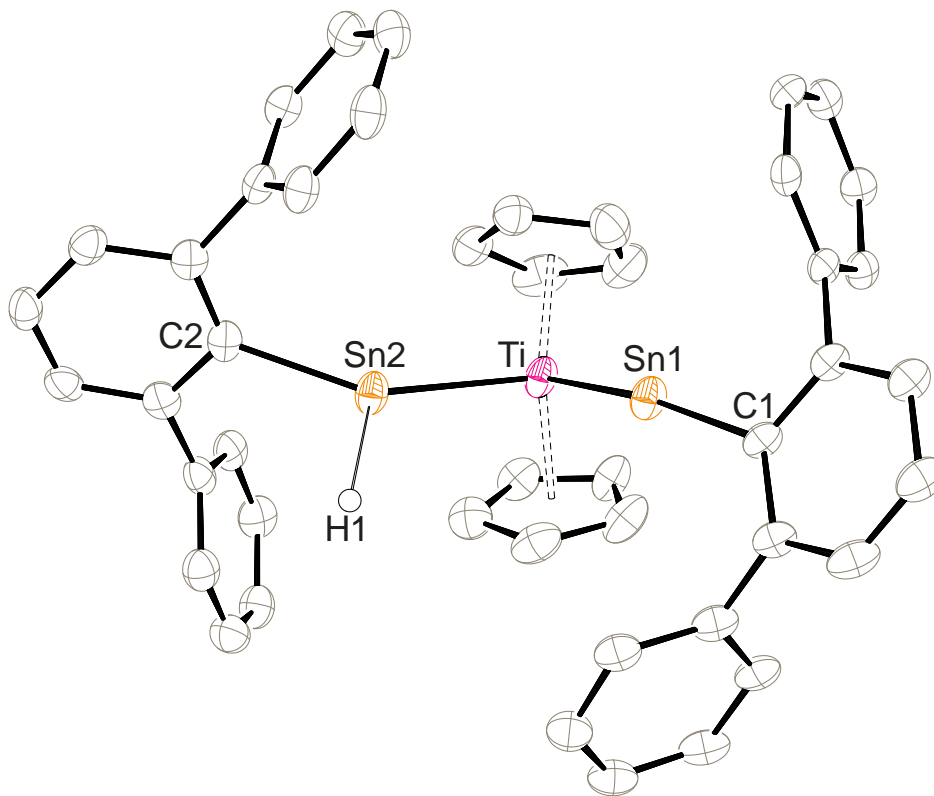
Im Rahmen der Untersuchungen der Folgechemie des Bis(hydridoorganostannyl)-Titanocens **2** wurde versucht eine weitere Abspaltung der Hydridliganden (als  $H_2$ ,  $H^+$  oder  $H^-$ ) zu erreichen. Weder licht- noch wärmeinduziert war eine definierte Reaktion zu beobachten. Auch Deprotonierung mit starken Basen wie Benzylkalium und *t*-Butyllithium führten nur zur unselektiven Zersetzung.

Die Umsetzung von **2** mit der Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran  $B(C_6F_5)_3$  zur Hydridabstraktion in *o*-Difluorbenzol/Toluol (1:3) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  führt dagegen zu einer selektiven Umsetzung (Schema 33). Die Aufreinigung ist durch Überschichten einer *o*-Difluorbenzol-Lösung mit Hexan möglich, wobei **4** mit 66 % Ausbeute als schwarzvioletter kristalliner Feststoff erhalten werden kann.



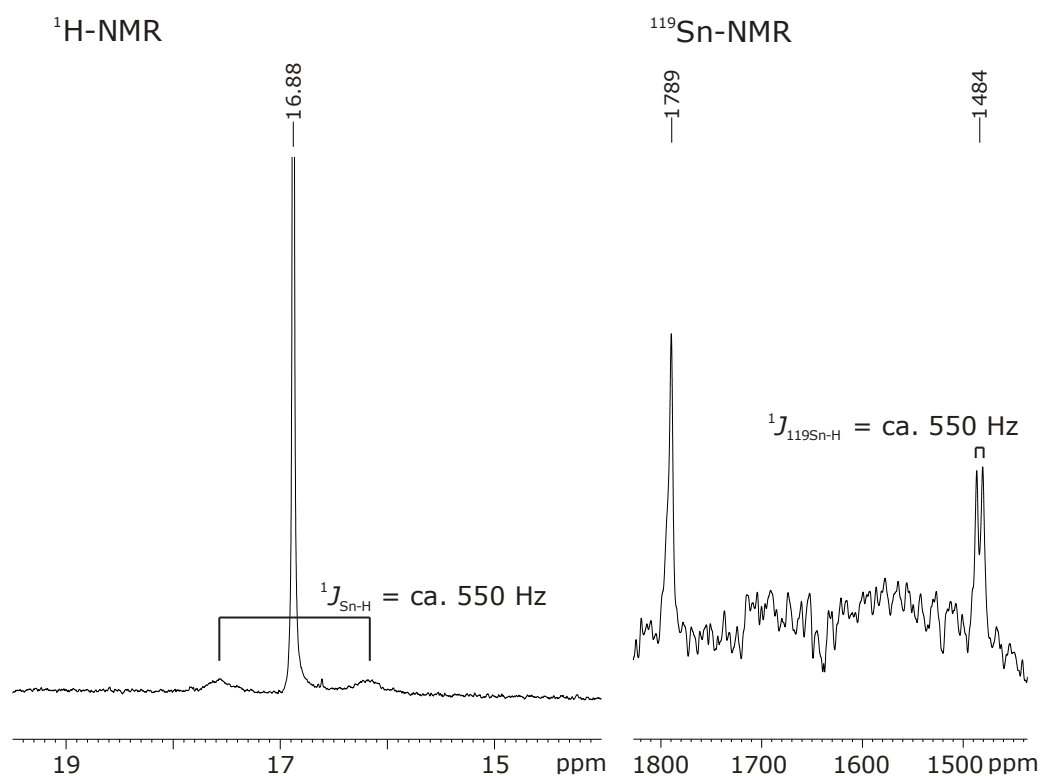
**Schema 33:** Synthese des Titanocen-Stannylidin-Kations **4** durch Hydridabstraktion von **2** mittels  $B(C_6F_5)_3$ .

**Kristallstrukturanalyse:** Das Kation der röntgendiffraktometrisch bestimmten Molekülstruktur von Verbindung  $[Cp_2Ti=\{SnAr^*\}\{Sn(H)Ar^*\}][HB(C_6F_5)_3]$  **4** ist in Abbildung 2 dargestellt. Deutlich zu sehen sind die zwei nun unterschiedlichen Zinnliganden. Das  $[Ar^*SnH]$ -Fragment fungiert in **4** nach wie vor als neutraler Stannylidenligand und zeigt ähnliche strukturelle Eigenschaften wie im neutralen Startkomplex **2**: Ti–Sn 2.689 Å (**4**) vs. 2.677/2.686 Å (**2**); Ti–Sn–C:  $145.0^\circ$  (**4**) vs.  $144.7/143.5^\circ$  (**2**). Eine größere Änderung der Geometrie ist dagegen für den nun hydridfreien Stannylidyliganden  $[SnAr^*]$  zu sehen. Es findet eine deutliche Linearisierung zu einem Winkel von Ti–Sn1–C1  $167.4^\circ$  statt, eine Änderung von ca.  $23^\circ$  im Vergleich zu **2**. Außerdem verkürzt sich der Bindungsabstand Ti–Sn stark auf 2.564 Å, was nach bestem Wissen des Autors die eindeutig kürzeste literaturbekannte Ti–Sn-Bindungslänge darstellt (CCDC-Suche). Bedingt durch die Linearisierung am Stannylidyliganden ergibt sich ein größerer Sn–Sn-Abstand von 3.925 Å.



**Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  **4** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und kokristallisiertes Hexan/*o*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **4**: Ti-Sn1 2.5644(7), Ti-Sn2 2.6886(7), Sn1-C1 2.142(3), Sn2-C2 2.176(4), Sn1-Sn2 3.925(1), Ti-Cp 2.318(4)-2.400(4), Ti-Sn1-C1 167.4(1), Ti-Sn2-C2 145.0(1), Sn1-Ti-Sn2 96.7(1).

**NMR-Spektroskopie:** NMR-spektroskopisch lässt sich die Reaktion von **2** zu **4** gut beobachten, da der erfolgreiche Hydridtransfer auf das Boran im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch das markante Dublett des Borats  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $-25$  ppm ( $^1J_{\text{B-H}} = 91$  Hz) sichtbar wird. Darüber hinaus erfährt das Hydridsignal der verbleibenden Sn–H-Funktion in **4** eine starke Tieffeld-Verschiebung von ca. 5 ppm auf 16.88 ppm, erklärbar durch die kationische Ladung des Moleküls.<sup>[215]</sup> Gleichzeitig verringert sich die Sn–H-Kopplung auf ca. 550 Hz (Abbildung 3). Sowohl der Stannyl- als auch der Stannylidinligand zeigen eine separate Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum. Das koordinierte Organohydridostannyl  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  erscheint als Dublett bei 1484 ppm ( $^1J_{119\text{Sn-H}} = 550$  Hz), bei leicht höheren Frequenzen als im Edukt **2** (1250 ppm). Der Stannylidinligand  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]$  zeigt eine stärker ausgeprägte Tieffeld-Verschiebung und erscheint als Singulett ohne Sn–H-Kopplung bei 1789 ppm, im Einklang mit dem allgemeinen Trend der Verschiebung zu höheren Frequenzen bei Erniedrigung der Koordinationszahl am Zinnkern.<sup>[307,309]</sup>

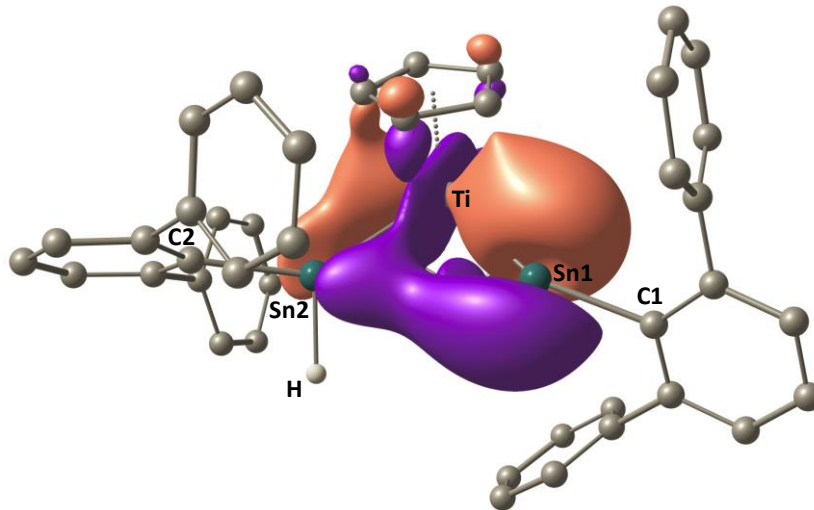


**Abbildung 3:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ - (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o\text{-Difluorbenzol}$ ) (links) und  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum (93.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o\text{-Difluorbenzol}$ ) (rechts) von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  **4**. Die  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung (Zinnsatelliten im  $^1\text{H-NMR}$ -, Dublettierung im  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum) ermöglicht die zweifelsfreie Zuordnung der Zinnresonanzen.

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Vor allem die strukturellen Daten des Kations von **4** deuten bereits auf eine erhöhte Bindungsordnung zwischen Ti und Sn1, verglichen mit dem Startkomplex **2**, hin. Diese wurde mittels DFT-Rechnungen näher untersucht. Auf Basis einer optimierten Struktur wurde eine NBO-Analyse durchgeführt und festgestellt, dass wiederum beide Zinnliganden eine Ti–Sn- $\sigma$ -Bindung ausbilden: Ti–Sn1 (81.4 % Sn1 mit 88.4 % s- und 11.6 % p-Orbitalcharakter; sowie 11.8 % Ti mit 32.7 % s- und 67.1 % d-Orbitalcharakter) und Ti–Sn2 (73.6 % Sn2 mit 48.6 % s- und 51.4 % p-Orbitalcharakter; sowie 26.4 % Ti mit 25.1 % s- und 74.7 % d-Orbitalcharakter). Weiterhin wird eine eindeutige Ti–Sn1- $\pi$ -Bindung gefunden (Besetzung 1.66): 68.8 % Ti (> 97 % d-Orbitalcharakter); sowie 31.2 % Sn1 mit (> 97 % p-Orbitalcharakter). Diese Rückbindung geht also von einem beinahe reinen, gefüllten d-Orbital am Titan ( $d_{z^2}$ ) zu einem der vakanten p-Orbitale des Stannylydinliganden  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+$  aus. Das entsprechende NLMO ist in Abbildung 4 dargestellt. Einhergehend mit der verringerten Besetzung des NBOs der  $\pi$ -Rückbindung  $\text{Ti} \rightarrow \text{Sn}$  von 1.66 zeigt das NLMO eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung zu Sn2 (neutraler  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ -Ligand) an. Insgesamt ergibt sich eine elektronische Verteilung von 56 % Titan, 25.5 % Sn1 und 6.2 % Sn2.<sup>[2]</sup>

Das LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 werden zu signifikanten Teilen von den vakanten p-Orbitalen an Sn1 und Sn2 geformt.<sup>[2]</sup>





**Abbildung 4:** DFT-optimierte Struktur des Kations  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}]^+$  von **4** mit dem NLMO der  $\pi$ -Rückbindung Ti–Sn1. Diese  $\pi$ -Bindung geht von einem gefüllten d-Orbital des Ti aus und doniert in die vakanten p-Orbitale von Sn1 und zu geringerem Anteil von Sn2.

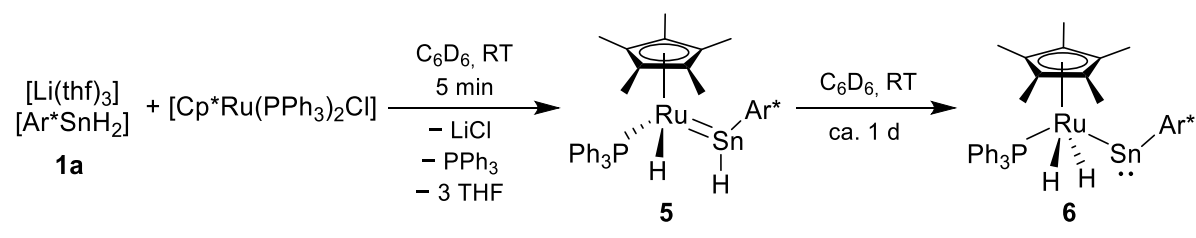
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Hydridabstraktion aus der über alle Metallatome (Ti, Sn1, Sn2) delokalisierten  $\pi$ -Bindung in **2** eine lokalisiere  $\pi$ -Bindung in **4** mit einer deutlich erhöhten Bindungsordnung zwischen Ti und Sn1 wurde. Über eine Hydridabstraktion an einem Hydridosilylen mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gelang *Tilley* die Darstellung eines kationischen  $\text{Os}\equiv\text{Si}$ -Silylidin-Komplexes.<sup>[331]</sup> *Filippou* konnte über einen ähnlichen Weg, nämlich eine Halogenidabstraktion an metallkoordinierten Organochloridostannylenen, bereits Stannylidin-Komplexe mit einer  $\text{Mn}\equiv\text{Sn}$ -Dreifachbindung synthetisieren.<sup>[288]</sup> Eine solche Dreifachbindung liegt in dem vorliegenden Titan-Stannylidin-Komplex **4** nicht vor, da das  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{II})$ -Fragment nur ein einziges Elektronenpaar für eine  $\pi$ -Rückbindung zur Verfügung stellen kann. Für eine Dreifachbindung wären insgesamt zwei Elektronenpaare notwendig, um beide vakanten p-Orbitale am Stannylidin-Fragment  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+$  abzusättigen.

**Weitere Reaktivitätsaspekte:** Als alternative Syntheseroute für den kationischen Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}]^+$  **4** wurde versucht, vom neutralen Startkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** mit der starken Lewis-Säure  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  einen Hydridliganden zu abstrahieren. Zwar zeigte sich die Bildung einer zu **4** analogen Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **4'**, jedoch war es nicht möglich, die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, dass keine Nebenprodukte zu beobachten waren. Unter anderem konnte  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{SnAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  in größeren Mengen identifiziert werden, was für einen Bruch der Ti–Cp-Bindung spricht. Hierbei koordiniert von je einer Seite an ein  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ -Fragment eine kationische  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+$ -Einheit, vergleichbar mit Tripeldecker-Kationen wie z.B.  $[\text{Cp}^*\text{Sn}(\mu\text{-Cp}^*)\text{SnCp}^*][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .<sup>[332]</sup> Die Abtrennung dieser ionischen Verunreinigungen vom ebenfalls ionischen Zielprodukt **4'** gelang nicht. *Auer*, im Arbeitskreis *Wesemann*, konnte in seiner Masterarbeit die Verbindung  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SnAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  auf anderem Wege analysenrein darstellen.<sup>[333]</sup>

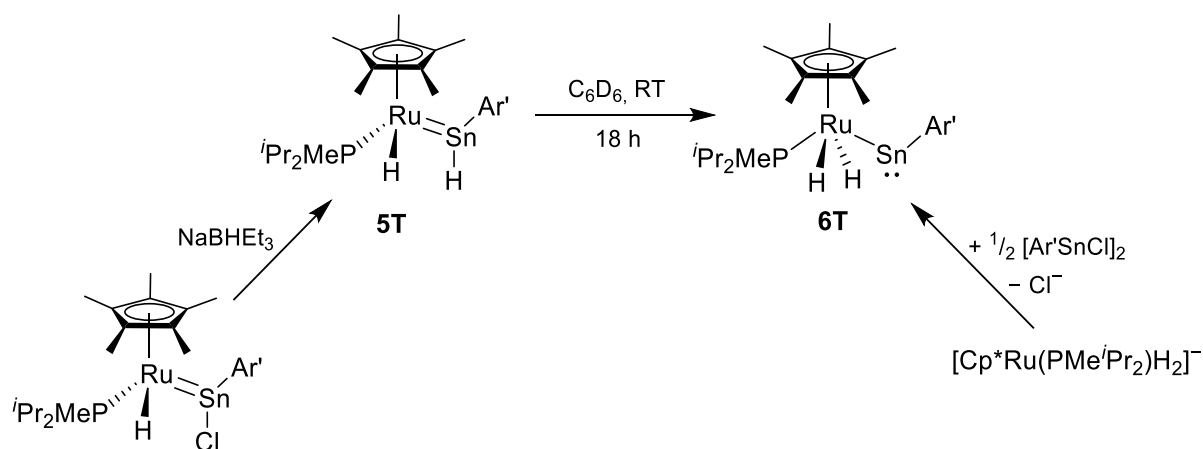
Für kationische Komplexe ist neben einer Lewis-Acidität auch eine gewisse Brønsted-Acidität anzunehmen, wie *Oestreich* schon für Silylium-Kationen zeigen konnte.<sup>[334]</sup> Dennoch blieben Versuche zur Deprotonierung des Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  **4** mit verschiedenen Basen erfolglos. Schwächere Basen wie 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)-naphthalin (*Protonenschwamm*) zeigten keine Reaktion, während stärkere Basen wie beispielsweise Benzylkalium und *N*-Heterocyclische Carbene (z.B. 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden, <sup>Me</sup>NHC) zur Zersetzung führten. Einzig die Reaktion von **4** mit einem Hydridspender wie Kaliumtriethylborhydrid  $\text{K}[\text{HBEt}_3]$  führt zur sauberen Rückbildung des neutralen Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}^*\}_2]$  **2** unter Abspaltung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

### 3.1.2 Gruppe 8: Ruthenium

Die Umsetzung des Organodihydrozinn-Anions  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** mit dem Übergangmetallelektrophil  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  bei Raumtemperatur ergab nach wenigen Minuten eine intensiv dunkelrote Reaktionsmischung. In dieser Reaktionsmischung konnte als Hauptprodukt das Hydridoruthenium-Hydridostannylene **5** mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Weiterhin waren bereits nach etwa 30 Minuten ca. 11 % (Quantifizierung via <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum) des Dihydrido-Ruthenostannylens **6** zu beobachten (Schema 34). Nach einem Tag bei Raumtemperatur ist die vormals dunkelrote Lösung dunkelgrün und **5** hat sich beinahe vollständig in **6** umgewandelt (ca. 95 % via <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum).



*Tilley*, 2019



**Schema 34:** Umsetzung des Zinnanions **1** mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  zum Hydridoruthenium-Hydridostannylene **5** und dessen Weiterreaktion zum Dihydrido-Ruthenostannylene **6**. Darunter die von *Tilley* 2019 publizierten Arbeiten zu den analogen Systemen **5T** und **6T** ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dimesitylphenyl}$ ).<sup>[256]</sup>

Im Zeitrahmen der Anfertigung dieser Arbeit publizierte *Tilley* (2019) ein System, zu dem **5** und **6** analog sind (Schema 34, **5T** und **6T**), einzig unterschiedlich in der Natur des Phosphans (PMe'Pr<sub>2</sub> vs. PPh<sub>3</sub>) und des Terphenylligandens des Stannylens (Ar' = 2,5-Dimesitylphenyl vs. Ar\* = 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl).<sup>[256]</sup> Ihm gelang die Synthese des Hydridoruthenium-Hydridostannylens **5T** *in situ* durch eine Hydrierung eines entsprechenden Chloridostannylen-Komplexes. **6T** konnte über die Verwendung eines nucleophilen Dihydridoruthenats [Cp\*Ru(PMe'Pr<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup> synthetisiert und isoliert werden.<sup>[256]</sup>

Die Übereinstimmung der NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe (Tabelle 4) beweist das Vorliegen eines analogen Systems **5/6** zu **5T/6T**. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten der Hydride und Phosphor- zu den Zinnkernen sind sehr ähnlich. Aufgrund dessen wurden weitere Untersuchungen und Isolierungen des Systems **5/6** nicht durchgeführt.

**Tabelle 4:** Vergleich der spektroskopischen Daten der Komplexe **5**, **6**, **5T** und **6T**. Mit \* markierte Komplexe wurden *in situ* charakterisiert.<sup>[256]</sup>

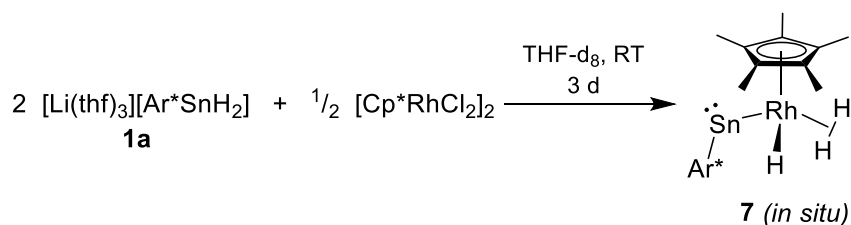
		<b>5*</b>	<b>5T*</b>
<sup>1</sup> H-NMR ( <i>J</i> <sub>Sn-H</sub> )	[Sn-H]	16.54 ( <sup>1</sup> <i>J</i> = 700 Hz)	16.68 ( <sup>1</sup> <i>J</i> = 586 Hz)
	[Ru-H]	-12.27 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 151 Hz)	-13.20 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 146 Hz)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR ( <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>Sn-P</sub> )		72.9 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 183 Hz)	57.7 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 202 Hz)
		<b>6*</b>	<b>6T</b>
<sup>1</sup> H-NMR ( <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>Sn-H</sub> )		-11.31 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 236 Hz)	-11.97 ( <sup>2</sup> <i>J</i> = 232 Hz)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR		68.4	65.8

### 3.1.3 Gruppe 9: Rhodium

#### 3.1.3.1 Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ mit $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$

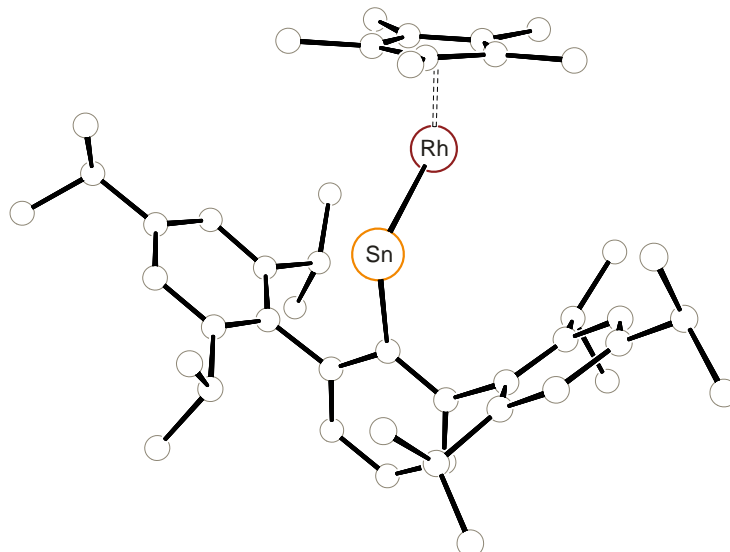
Die folgende Erläuterung bezieht sich nur auf *in situ* Umsetzungen und Beobachtungen. Eine abschließende Strukturaufklärung an Einkristallen und Isolierung des Produkts war im Rahmen der Arbeit nicht möglich.

Wird das Organodihydrido-Zinn-Anion **1a** mit dem Rhodiumelektrophil  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  in THF- $d_8$  umgesetzt, so ergibt sich aus der Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums eine Mischung mehrerer Reaktionsprodukte und Hydridresonanzen ( $-10$  bis  $-20$  ppm). Nach etwa drei Tagen bei Raumtemperatur ist nur noch ein Hydridsignal mit Zinnsatelliten zu sehen ( $-11.25$  ppm + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 30.5$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 105$  Hz), das sich auf ca. 3 integrieren lässt (Referenz *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$  bei 7.19 ppm). Es wird das Metallostannylen **7** vermutet (Schema 35). Eine Isolierung und Aufreinigung war leider nicht möglich. Kristallisationsversuche lieferten oft das dimere  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a**.<sup>[148]</sup>



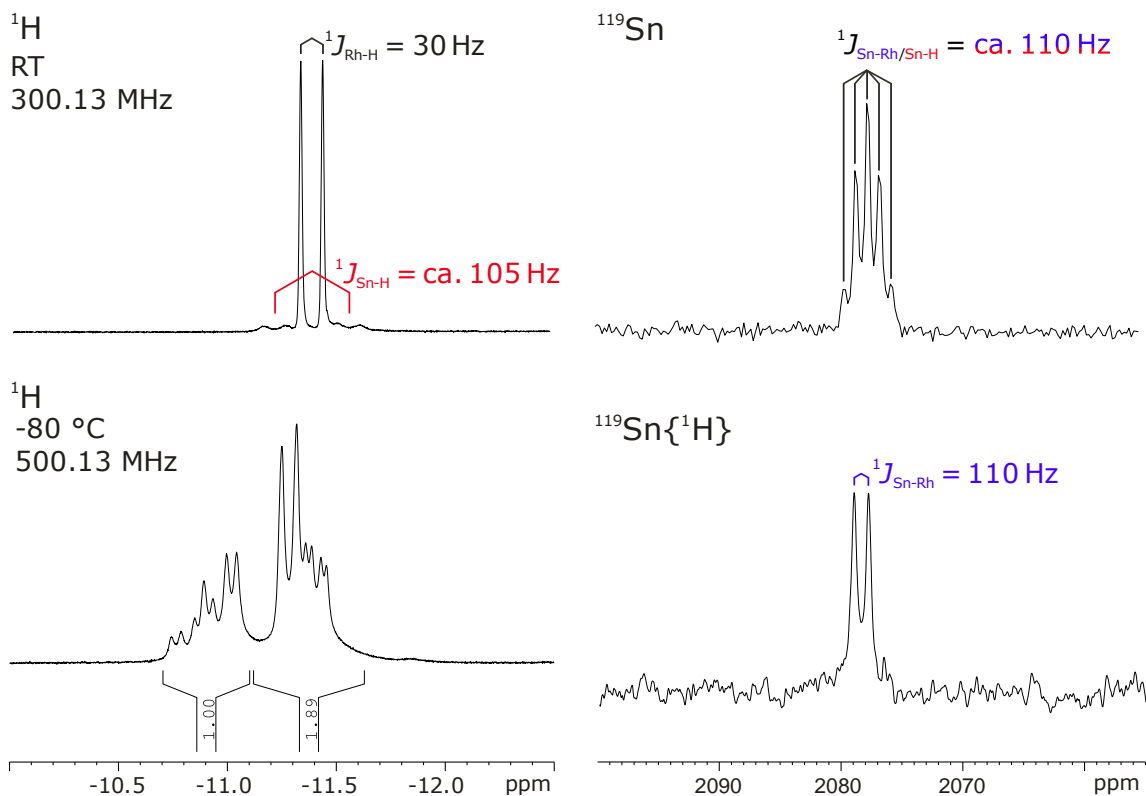
**Schema 35:** Synthese des Rhodium-Stannylens **7** in THF- $d_8$ . Alle drei rhodiumkoordinierten Wasserstoffatome tauschen bei Raumtemperatur so schnell aus, dass sie NMR-spektroskopisch äquivalent sind. Die weiteren Nebenprodukte der Reaktion konnten nicht eindeutig bestimmt werden.

Für einen rudimentären Strukturbeweis geeignete Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei Raumtemperatur gewonnen werden (Abbildung 5). Einkristalle für eine hochwertige Molekülstrukturbestimmung waren nicht zu erhalten.

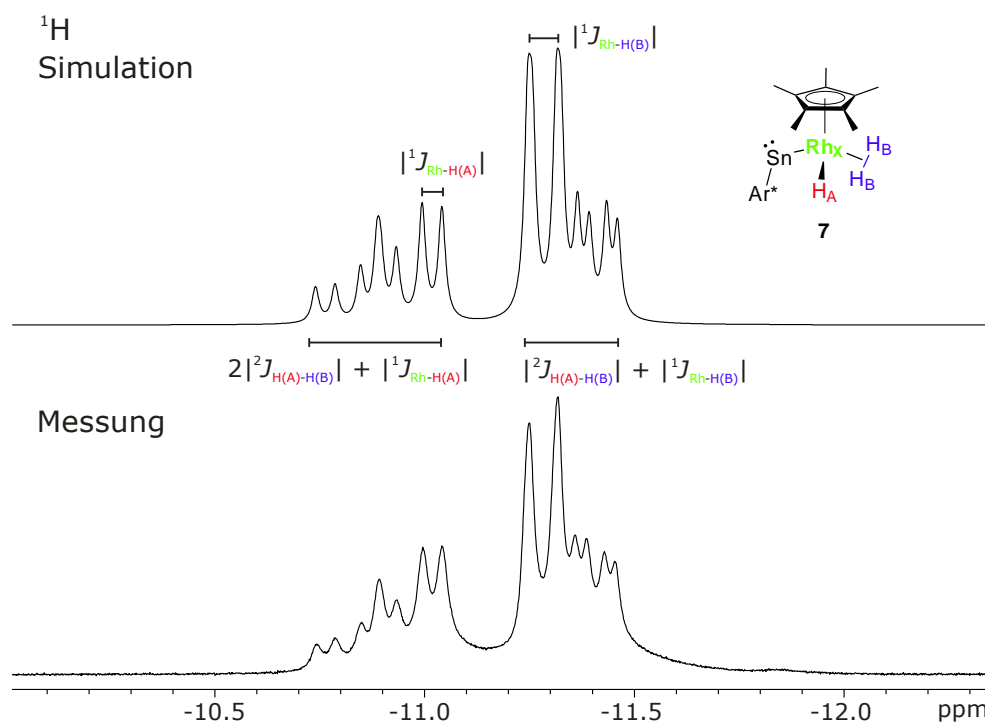


**Abbildung 5:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_3\text{SnAr}]$  **7** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Aufgrund der schlechten Messparameter sind keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert worden, außerdem wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden und eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet.

Komplex **7** wird als  $[L_nRhH_3]$ -Komplex postuliert, wobei eine  $H_2$ -Koordinat ion anzunehmen ist, vergleichbar mit dem kationischen Rhodiumtrihydrid  $[Cp^*(Me_3P)RhH(H_2)][BAR^F_4]$  von *Bergman*, *Brookhart* und *Heinekey*.<sup>[335]</sup> Dieses zeigt ebenfalls nur eine Hydridresonanz für alle drei Wasserstoffatomkerne mit einer  $^1J_{Rh-H}$ -Kopplung von 25 Hz (vgl. **7** 30.5 Hz). Mittels VT-NMR-Spektroskopie gelang es ihnen nicht, den Austausch der Wasserstoffatome einzufrieren (bis 123 K). Beim Kühlen einer Probe von **7** in THF- $d_8$  auf  $-60$  °C verbreitert sich das  $^1H$ -NMR-Hydridsignal merklich. Bei  $-80$  °C spaltet es in zwei Resonanzen (Integral 1:2) auf, die an ein  $AB_2$ -Spinsystem erinnern (Abbildung 6, links unten).<sup>[336]</sup> Bedingt durch die Rh–H-Kopplung ergibt sich damit ein  $AB_2X$ -Spinsystem, welches mit folgenden Parametern, wie in Abbildung 7 dargestellt, simuliert werden konnte:  $\delta$  H (A)  $-10.91$  ppm,  $\delta$  H<sub>2</sub> (B)  $-11.34$  ppm,  $^2J_{H(A)-H(B)} = 65.0$  Hz,  $^1J_{Rh-H(A)} = 23.0$  Hz,  $^1J_{Rh-H(B)} = 34.3$  Hz. Dies steht in Übereinstimmung mit der postulierten Struktur von **7** mit einer Hydrid- und einer  $\eta^2$ - $H_2$ -Koordinat ion. Weitergehend untermauert die  $^{119}Sn$ -NMR-Spektroskopie diesen Strukturvorschlag (Abbildung 6, rechts). Während das  $^{119}Sn\{^1H\}$ -Signal als Dublett auftritt ( $^1J_{^{119}Sn-Rh} = 110$  Hz), spaltet es im  $^1H$ -gekoppelten  $^{119}Sn$ -Spektrum zu einem pseudo-Quintett (bedingt durch die sehr ähnlichen Kopplungskonstanten  $^{103}Rh-^1H$  und  $^{119}Sn-^1H$ ), einem eigentlichen Dublett ( $^1J_{^{119}Sn-Rh} = 110$  Hz) vom Quartett ( $^2J_{^{119}Sn-H} \approx 110$  Hz), auf. Die chemische Verschiebung der  $^{119}Sn$ -NMR-Resonanz bei 2077 ppm spricht für ein Metallostannylen.<sup>[243]</sup>



**Abbildung 6:** Ausschnitte aus den  $^1H$ - (links, oben RT (300.13 MHz zur Sichtbarkeit der Zinnsatelliten), unten  $-80$  °C (500.13 MHz)) und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren (rechts, oben  $^1H$ -gekoppelt, unten  $^1H$ -entkoppelt, beide 500 MHz) von  $[Cp^*Rh(H)_3SnAr]$  **7** in THF- $d_8$ . Bei niedrigen Temperaturen ist eine Aufspaltung des Hydridsignals in ein  $AB_2X$ -Spektrum zu sehen. Die Zinnresonanz erscheint als pseudo-Quintett durch die ähnlichen Kopplungskonstanten  $^1J_{Sn-Rh} = 110$  Hz und  $^2J_{Sn-H} \approx 105 - 110$  Hz.



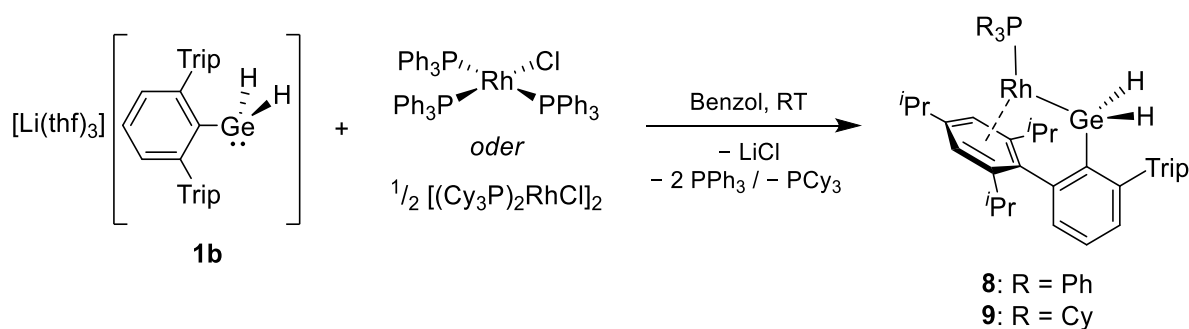
**Abbildung 7:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_3\text{SnAr}]$  **7**. Oben: Simulation als  $\text{AB}_2\text{X}$ -Spinsystem, unten: Messung (500.13 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ). Parameter:  $\delta$  H (A)  $-10.91$  ppm,  $\delta$  H<sub>2</sub> (B)  $-11.34$  ppm,  ${}^2J_{\text{H(A)-H(B)}} = 65.0$  Hz,  ${}^1J_{\text{Rh-H(A)}} = 23.0$  Hz,  ${}^1J_{\text{Rh-H(B)}} = 34.3$  Hz, Linienbreite 10 Hz.

**Überlegung zur Bildung von 7:** Eine eindeutige Aussage zum Mechanismus der Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_3\text{SnAr}]$  **7** lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht treffen. Theoretisch könnte die Substitution eines Chlorids mit einem  $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ -Fragment, gefolgt von der Übertragung beider Hydridliganden auf das Rhodium, in Kombination mit der Substitution des anderen Chlorid- durch einen Hydridsubstituenten (Nebenprodukt  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a**) die Produktbildung erklären. Denkbar wäre auch die intermediäre Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2]^\ddagger$ , sofern beide Äquivalente des Anions  $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^-$  **1a** als Hydridspender fungieren würden, unter Ausbildung des Zinnhydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (vergleiche Bildung von **2**). Rhodiumdihydride der Art  $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2]^\ddagger$  sind nur in Form von Phosphanaddukten isolierbar, z.B. das bekannte  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2]$  von *Bergman*.<sup>[337]</sup> Das also hochreaktive  $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2]^\ddagger$  könnte dann in einer oxidativen Addition mit einem formal monomeren Zinnhydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  zu **7** reagieren. Die oxidative Addition des Organozinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  an ein Rhodiumhydrid wird später für ein anderes System vorgestellt (siehe Kapitel 3.1.3.3). Zwar konnte das  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** NMR-spektroskopisch nicht in quantitativen Mengen beobachtet werden, jedoch war es bei Kristallisationsversuchen oft in sehr großen Mengen erhältlich. Eventuell ist durch Wechselwirkung mit anderen Reaktionskomponenten und Lösemitteln eine analoge Beobachtung wie in einer reinen Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** hier nicht möglich. Nach kurzer Reaktionszeit ist im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 2605 ppm lokalisierbar, was ein Metallostannylen als Intermediat nahelegt.<sup>[243]</sup> Die Bildung von  $\text{H}_2$  wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

Da es aufgrund unbekannter Nebenprodukte bisher nicht möglich war, **7** in reiner Form zu isolieren, wäre die Umsetzung von *Bergmans*  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{H}_2]$  mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **3a** eventuell eine selektivere Synthese, vorausgesetzt das  $\text{PMe}_3$  dissoziiert bereitwillig ab. Andernfalls sind andere Phosphane ( $\text{PPh}_3$  o. Ä.) in Betracht zu ziehen.<sup>[338]</sup> Weiterhin ist eine Umsetzung des  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  mit dem anionischen  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{HLi}]_x$ , eventuell unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre, denkbar.<sup>[337]</sup> Die Untersuchung der analogen Systeme des Germaniums und Bleis bieten sich hier an.

### 3.1.3.2 Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ mit $[(\text{R}_3\text{P})_n\text{RhCl}]$

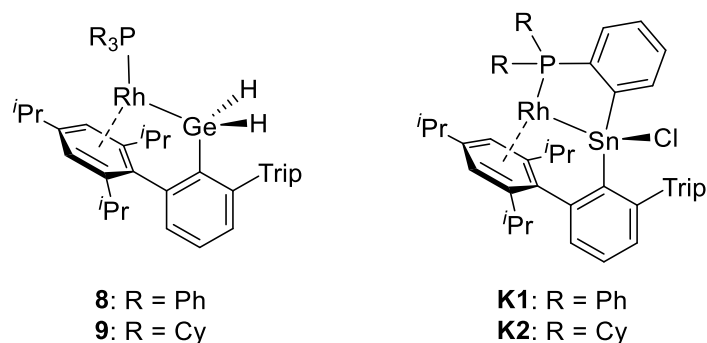
Wird das Dihydridogermanium-Anion  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$  **1b** mit dem Wilkinson-Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  in Benzol umgesetzt, so findet eine Substitution des Chlorids mit dem Germylliganden  $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2]^-$  statt. Gleichzeitig werden zwei Phosphane abgespalten und es bildet sich der Organodihydridogermyl-Rhodium-Komplex **8** (Schema 36). Analog ergibt sich, bei Verwendung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  als Elektrophil, der vergleichbare Rhodium-Komplex **9** (Schema 36). Beide Rhodiumgermyl-Komplexe **8** und **9** sind bereits in unpolaren aliphatischen Lösemitteln wie Pentan und Hexan sehr gut löslich. Eine Abtrennung des verbleibenden freien Phosphans war hierüber nicht möglich. Stattdessen erwies sich ein Wechsel der Lösungsmittelpolarität als hilfreich. Durch Verwendung des sehr polaren Acetonitril konnten die Produkte **8** und **9** gewaschen, damit von Nebenprodukten wie freiem Phosphan und  $\text{Ar}^*\text{GeH}_3$  abgetrennt und somit analysenrein erhalten werden.



**Schema 36:** Umsetzung des Germyl-Anions **1b** mit den phosphankoordinierten Rhodium(I)-chloriden  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  und  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  zur Synthese der germylsubstituierten Rhodium-Komplexe **8** und **9** mit einer intramolekularen  $\eta^6$ -Koordination einer Triisopropylphenyl-Einheit.

Bemerkenswert ist die  $\eta^6$ -Koordination eines aromatischen Triisopropylphenyl-Seitenarms des Terphenylliganden. Diese ist gegenüber der Koordination weiterer Phosphanliganden bevorzugt. Eine solche Koordination eines aromatischen Terphenyl-Seitenarms an ein Rhodiumatom und gleichzeitige Bindung des Metalls zu einem Stannyl- und Phosphanliganden wurde von *Kilian M. Krebs* in der Gruppe *Wesemann* publiziert (Schema 37, **K1** und **K2**).<sup>[339]</sup> Ein analoges Strukturmotiv mit Dichloro(terphenyl)germyl-substituierten Ruthenium- und Osmiumverbindungen ist ebenfalls bekannt.<sup>[340]</sup>

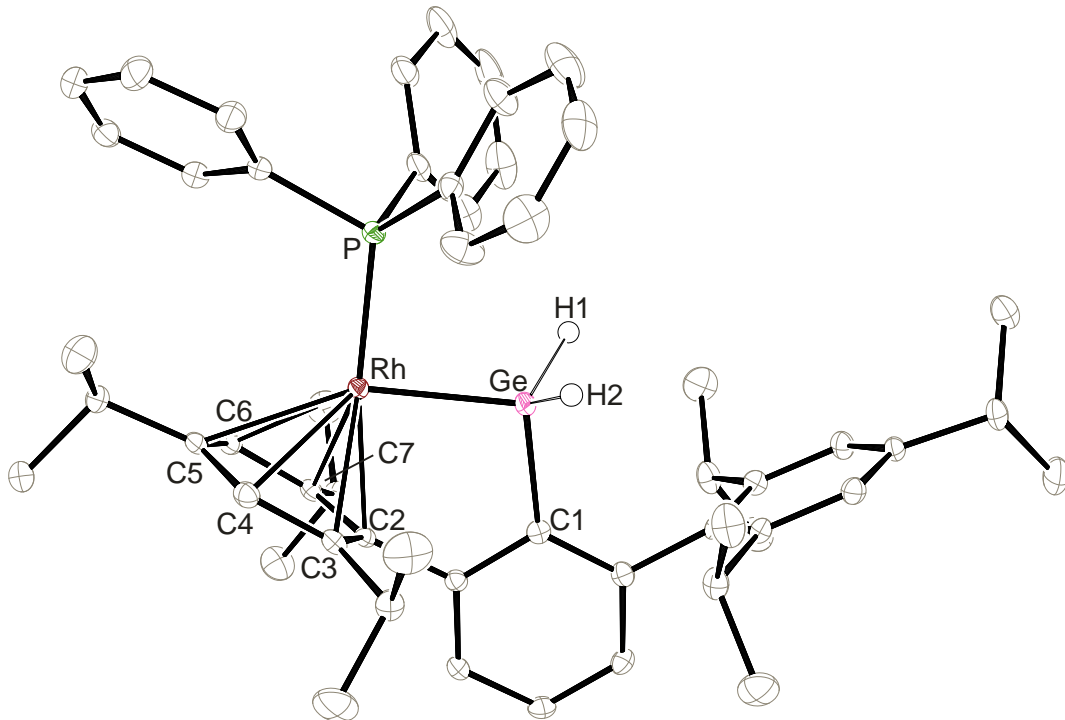
## Gruppe 9: Rhodium



**Schema 37:** Gegenüberstellung des Strukturmotivs der Rhodiumgermyl-Komplexe **8/9** mit den strukturähnlichen Beispielen **K1/K2** von *Krebs* aus der Gruppe *Wesemann*.<sup>[339]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur (**8**) beziehungsweise einer gesättigten Hexanlösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**9**) konnten röntgendiffraktometrisch messbare Einkristalle erhalten werden. Abbildung 8 zeigt repräsentativ das Triphenylphosphan-Derivat **8**. Die Rh–Ge-Bindungslänge (**8**: 2.371 Å, **9**: 2.374 Å) ist kurz für einen tetravalenten Germylliganden (ca. 2.4 – 2.5 Å)<sup>[341-343]</sup> und liegt eher im Bereich der geringeren Bindungsabstände von Germylenliganden an Rhodium (ca. 2.35 – 2.45 Å).<sup>[344,345]</sup> Bezüglich der Rh–P-Abstände sind die Rhodiumgermyl-Komplexe gut mit den Rhodiumstannyl-Komplexen von *Krebs* vergleichbar (**8**: 2.205 Å, **K1**: 2.202 Å und **9**: 2.253 Å, **K2**: 2.23 Å).<sup>[339]</sup> Erwähnenswert sind auch die verhältnismäßig kleinen Winkel am Rhodium- (P–Rh–Ge = **8**: 89.7°, **9**: 93.0°) und am Germaniumzentrum (Rh–Ge–C1 = **8**: 101.5°, **9**: 101.3°), welche durch die intramolekulare  $\eta^6$ -Arenkoordination hervorgerufen werden, vergleichbar mit **K1** (P–Rh–Sn 82.3°, Rh–Sn–C1 105.4°) und **K2** (P–Rh–Sn 82.1/82.8°, Rh–Sn–C1 99.7/99.5°). Die Abstände Rh–C des aromatischen Seitenarms (C2 – C7) liegen für **8** bei 2.210 – 2.409 Å und für **9** bei 2.185 – 2.515 Å, (kürzester Abstand zu C2, längster zu C5), was im Falle des Cyclohexylderivats **9** für eine unsymmetrischere Arenkoordination spricht. Für die Strukturen von **K1** und **K2** wird ein solch starker Einfluss beim Wechsel von R = Ph auf Cy nicht beobachtet (Rh–C **K1** 2.232 – 2.356 Å, **K2** 2.232/2.221 – 2.411/2.364 Å).<sup>[339]</sup> Im Allgemeinen ist die Areneinheit in diesen Molekülen symmetrischer an das Rhodium koordiniert als in **8** und **9**.





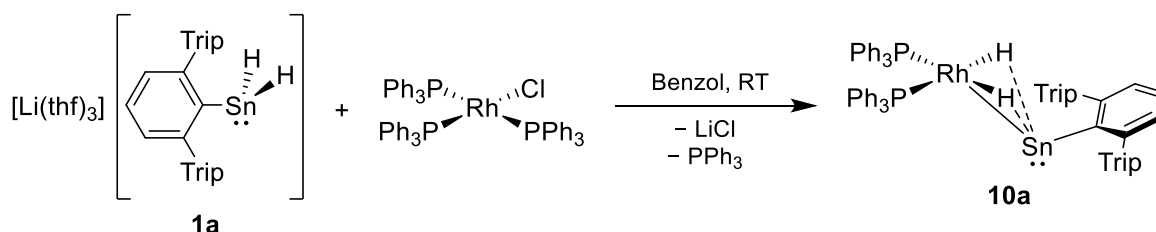
**Abbildung 8:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhGeH}_2\text{Ar}^*]$  **8** in der Raumgruppe  $P2_1$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisiertes Acetonitril sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **8** (Werte in Klammern für das strukturanaloge  $\text{PCy}_3$ -Derivat **9** ( $P\bar{1}$ )): Rh-Ge 2.3712(2) [2.3744(3)], Rh-P 2.2050(6) [2.2533(6)], Ge-C1 1.982(2) [1.997(2)], Rh-C2 2.210(2) [2.185(2)], Rh-C3 2.298(2) [2.242(2)], Rh-C4 2.399(2) [2.426(2)], Rh-C5 2.4092(19) [2.515(2)], Rh-C6 2.346(2) [2.422(2)], Rh-C7 2.299(2) [2.313(2)], Rh-Ge-C1 101.50(6) [101.28(7)], P-Rh-Ge 89.674(16) [92.959(17)].

**NMR-Spektroskopie:** Die Festkörperstruktur von **8** und **9** spiegelt sich auch in Lösung in einer Erniedrigung der Symmetrie wider: In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die koordinierten und nicht-koordinierten Arylreste voneinander unterscheidbar und jede *iso*-Propylgruppe erzeugt ein Signal. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spalten die Germaniumhydride (**8**: 3.40 ppm, **9**: 3.84 ppm) bedingt durch Kopplungen zum Rhodium und Phosphor auf, wobei für **8** eine Interpretation möglich ist: dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{Rh-H}} = 3.9$  Hz.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen erscheinen durch die Kopplung zum Rhodium als Dubletts (**8**: 46.2 ppm,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 248$  Hz; **9**: 51.8 ppm,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 230$  Hz). Diese verhältnismäßig starken Rhodium-Phosphor-Kopplungen sind bei **K1/K2** mit 255/250 Hz ebenfalls zu finden, charakteristisch für Rhodium- $\eta^6$ -Arenkomplexe.<sup>[339,346]</sup> Weiterhin konnten die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Verschiebungen über zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMOC-NMR-Experimente bestimmt werden. Diese lassen sich mit –9131 (**8**) und –9003 ppm (**9**) ebenso gut mit **K1** (–9381 ppm) und **K2** (–9442 ppm) vergleichen.<sup>[339]</sup>

### 3.1.3.3 Dihydrido-Rhodotetrylene [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>EA<sup>\*</sup>] (E = Sn, Pb)

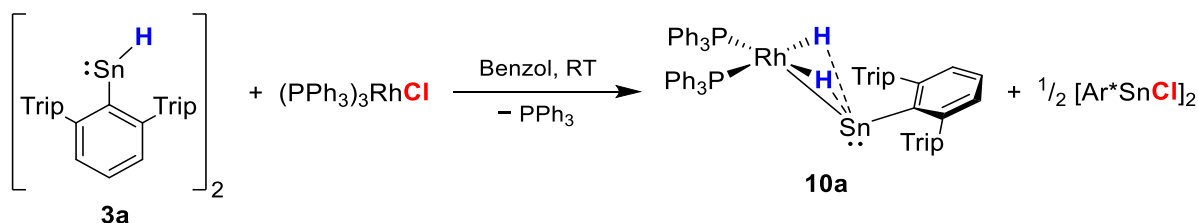
Ebenso wurde die Reaktion des Organodihydrido-Zinn-Anions **1a** mit dem Wilkinson-Katalysator [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl] als Elektrophil untersucht. Bei der Umsetzung in Benzol bei Raumtemperatur tritt instantan eine intensive dunkelgrüne Färbung ein und es entsteht das Dihydrido-Rhodostannylen **10a** (Schema 38). Die Aufreinigung von **10a** ist durch Waschen des Rohprodukts mit Hexan/Pentan möglich, so sind Ausbeuten von etwa 61 % realisierbar.



**Schema 38:** Synthese des Dihydrido-Rhodostannylens **10a** durch Halogenidsubstitution an [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl] mit **1a**.

Das Dihydrido-Rhodostannylen **10a** ist das Produkt einer Substitution des Chlorids am Rhodium, Abspaltung eines Phosphanliganden und Übertragung beider Hydride auf das Rhodiumatom. Die rhodiumgebundenen Hydridliganden zeigen dennoch gewisse Wechselwirkungen mit dem niedervalenten Zinnsubstituenten, angedeutet in der Strukturformel mit gestrichelten Bindungen, was in den folgenden Erläuterungen zur Analytik näher diskutiert wird.

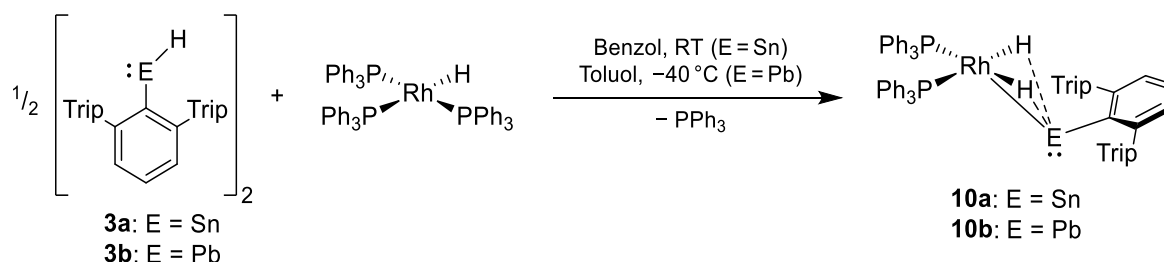
In weiteren *in situ* Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich das Produkt **10a** ebenso aus dem niedervalenten Zinnhydrid [Ar<sup>\*</sup>SnH]<sub>2</sub> **3a** und dem Wilkinson-Katalysator [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl] synthetisieren lässt (Schema 39). Hierbei werden zwei Äquivalente **3a** benötigt, wobei als Nebenprodukt ein halbes Äquivalent des Organozinn(II)-Chlorids [Ar<sup>\*</sup>SnCl]<sub>2</sub> anfällt. Eine Chlorid-Hydrid-Metathese ist eine mehrfach berichtete Methode zur Synthese von Übergangsmetallhydriden aus ihren entsprechenden -chloriden mit tetravalenten Trialkylsilanen, in Einzelfällen auch mit Triphenylzinnhydrid.<sup>[347-349]</sup>



**Schema 39:** Synthese des Dihydrido-Rhodostannylens **10a** durch eine Reaktion von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl] mit dem Organozinn(II)-Hydrid [Ar<sup>\*</sup>SnH]<sub>2</sub> **3a**.

Diese Befunde legen einen Austausch des Chlorids mit einem Hydridliganden nahe. Der zum Wilkinson-Katalysator analoge Hydridkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  lässt sich folglich als sinnvolles Intermediat formulieren. In einem weiteren Reaktionsschritt würde das Rhodiumhydrid  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  in einer oxidativen Additionsreaktion mit dem monomeren Organozinn(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  zum Produkt **10a** reagieren.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das entsprechende Rhodiumhydrid  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  separat aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  synthetisiert.<sup>[347]</sup> Dieses Rhodiumhydrid wurde dann mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** zur Reaktion gebracht, wobei wiederum  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** entsteht (Schema 40). Das Rohprodukt lässt sich durch Waschen mit Hexan/Pentan aufreinigen und so Ausbeuten von bis zu 92 % erreichen. Wichtig für die Reinheit des Produkts ist eine ausreichend lange Reaktionszeit von mindestens drei Stunden bei Raumtemperatur. Diese ist nötig, um das Rhodiumhydrid  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  als Nebenprodukt zu vermeiden. Das  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  entsteht im Laufe der Reaktion aus dem Edukt  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  bei Anwesenheit von freiem  $\text{PPh}_3$ , reagiert jedoch nach ausreichender Reaktionszeit ebenso mit dem Zinnhydrid **3a** zum Produkt **10a**. Das System  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  steht mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}] + \text{PPh}_3$  in einem dynamischen Gleichgewicht.<sup>[350]</sup> Auch das Gleichgewicht zwischen  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}] + \text{PPh}_3$  wird in der Literatur diskutiert.<sup>[350]</sup> Es ist also neben der oxidativen Addition des Organozinn(II)-Hydrids **3a** an  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  und anschließender Phosphandissoziation auch die vorherige Bildung des noch reaktiveren  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}]$  und eine oxidative Addition an diesem für die Bildung von **10a** denkbar.

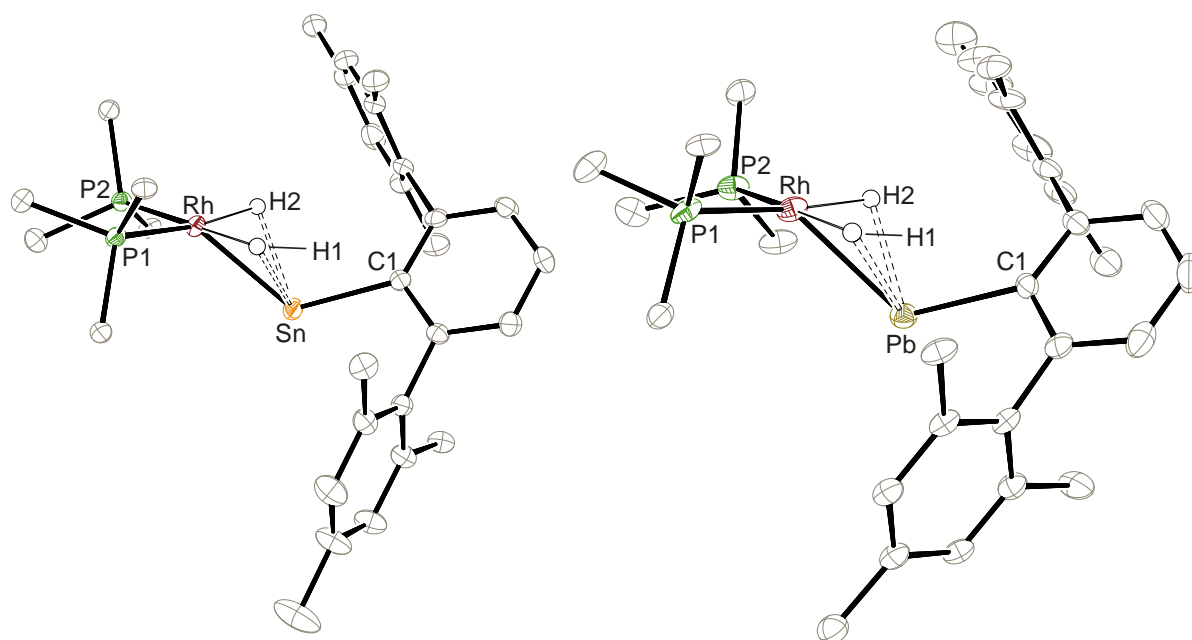


**Schema 40:** Synthese der Dihydrido-Rhodotetrylene  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{EAr}^*]$  **10a/10b** (E = Sn/Pb) durch eine oxidative Addition der Organoelement(II)-Hydride  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  **3a/3b** (E = Sn/Pb).

Auf Basis dieser Synthesestrategie war es möglich, das System auf das schwerere Homologe Blei zu übertragen, von dem bis heute nur das Organoblei(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** bekannt ist, jedoch kein zu **1** analoges Organodihydridoblei-Anion.<sup>[155]</sup> In gleicher Weise wie das Zinn- lässt sich das Bleihydrid **3b** mit dem Rhodiumhydrid  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  umsetzen. Es entsteht durch eine oxidative Addition das entsprechende Dihydrido-Rhodoplumbylen **10b** (Schema 40). Durch Waschen mit Hexan/Pentan ist das Produkt in Ausbeuten von ca. 85 % isolierbar.

## Gruppe 9: Rhodium

Das Metalloplumbylen **10b** weist im Gegensatz zum Stannylen **10a** eine weitaus größere thermische Empfindlichkeit auf und es sind deshalb konstantes Kühlen während der Aufarbeitung ( $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sowie weit kürzere Reaktionszeiten ( $< 10\text{ min}$ ) nötig. Deshalb ergibt sich für das so erhaltene Produkt eine Verunreinigung von bis zu 10 %  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$ , welches über fraktionierte Kristallisation aus Tetrahydrofuran abtrennbar ist. Für die weiteren Umsetzungen des Plumbylens **10b** (siehe Kapitel 3.1.3.4) ist dieses jedoch nicht störend. Die Reinheit des eingesetzten  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** ist für den Erfolg der Reaktion von essentieller Bedeutung. Schon geringe Verunreinigungen scheinen die Selektivität der Umsetzung signifikant zu verschlechtern beziehungsweise die Zersetzung des Produkts **10b** zu katalysieren, was zu geringen bis gar keinen Ausbeuten führt.



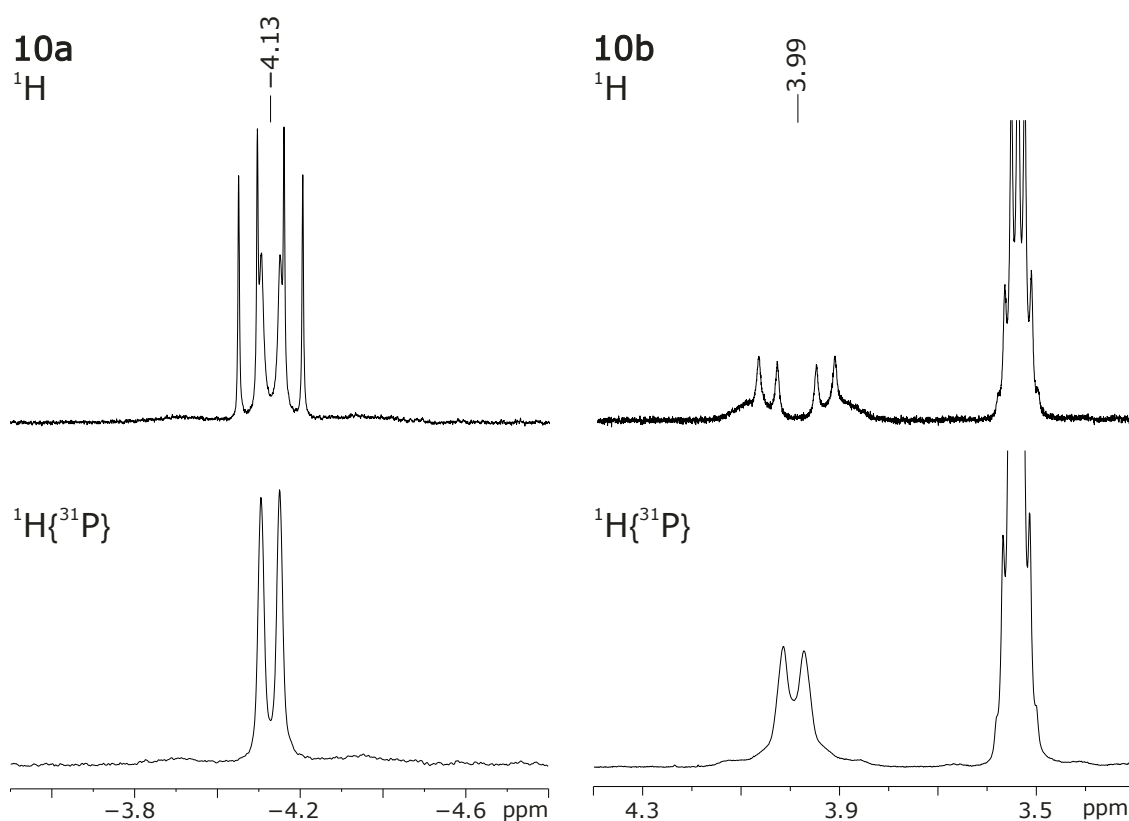
**Abbildung 9:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **10a** (links,  $P2_1/c$ ) und **10b** (rechts,  $P\bar{1}$ ). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisiertes THF sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Phenylgruppen der Phosphane sowie die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. H1 und H2 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^{\circ}$ ] für **10a**: Rh-Sn 2.5262(3), Sn-C1 2.220(3), Sn-H1 2.11(4), Sn-H2 2.19(4), Rh-P1 2.2741(7), Rh-P2 2.2788(7), Rh-H1 1.59(4), Rh-H2 1.59(4), Rh-Sn-C1 115.14(6), P1-Rh-P2 100.31(2), P1-Rh-H1 85.8(14), P2-Rh-H2 88.3(13), H1-Rh-H2 86.0(19), H1-Sn-C1 84.3(10), H2-Sn-C1 96.3(10). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^{\circ}$ ] für **10b**: Rh-Pb 2.6361(3), Pb-C1 2.327(3), Pb-H1 2.37(5), Pb-H2 2.15(4), Rh-P1 2.2897(9), Rh-P2 2.2824(8), Rh-H1 1.71(5), Rh-H2 1.65(4), Rh-Pb-C1 114.0(1), P1-Rh-P2 104.17(3), P1-Rh-H1 84.3(17), P2-Rh-H2 82.1(15), H1-Rh-H2 90(2), H1-Pb-C1 83.0(12), H2-Pb-C1 97.6(12).

**Kristallstrukturanalyse:** Zur Analyse der Molekülstruktur der Dihydrido-Rhodotetrylene **10a** und **10b** konnten geeignete Einkristalle aus Tetrahydrofuran-Lösungen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Die vereinfachten Strukturen sind in Abbildung 9 gezeigt. Das Rhodiumatom ist hierbei quadratisch planar von zwei Phosphan- und zwei Hydridliganden koordiniert (Winkelsumme **10a**  $360.4^{\circ}$ , **10b**  $360.6^{\circ}$ ). Ein vergleichbares Strukturmotiv ist von *Howarth* in einem  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ -stabilisierten  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}]^+$ -Kation

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-H})_2\text{WCp}_2][\text{PF}_6]$ ,<sup>[351]</sup> sowie in Arbeiten von *Weller* zu *closo*-Borat koordinierten Rhodiumkomplexen wie  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\textit{closo}\text{-CB}_{11}\text{H}_{12})]$  zu finden.<sup>[352,353]</sup> Sehr ähnliche Bindungslängen konnte *Budzelaar* in einem Reaktionsprodukt der oxidativen Addition von  $\text{HSn}^n\text{Bu}_3$  an einen  $\beta$ -Diketiminat-Rhodiumkomplex  $[\text{LRh}(\text{HSn}^n\text{Bu}_3)_2]$  **B1** finden:  $[\text{Rh}\text{-Sn}]$  2.526 Å (**10a**) vs. 2.563 Å (**B1**);  $[\text{Rh}\text{-H}]$  1.59 Å (**10a**) vs. 1.47 Å (**B1**);  $[\text{Sn}\text{-H}]$  2.11/2.19 Å (**10a**) vs. 2.27 Å (**B1**). In der Literatur sind nur sehr wenige Beispiele für strukturell charakterisierte molekulare Rhodium-Blei-Verbindungen bekannt. Als Vergleich für den Rh-Pb-Abstand in **10b** (2.636 Å) sind nur ein  $\text{PbCl}_2$ -koordiniertes Rhodium von *Rivard* (2.756 Å) oder zwei Plumbol-Rhodium-Komplexe von *Saito* (2.760, 2.771 Å) dienlich.<sup>[354,355]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Für beide Komplexe **10a** und **10b** lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr charakteristische Hydridsignale beobachten (Abbildung 10). Während das Stannylen **10a** eine Resonanz bei -4.13 ppm zeigt, erscheint das entsprechende Plumbylen **10b** mit +3.99 ppm bei weit tieferem Feld ( $\Delta = 8.12$  ppm). Diese für rhodiumgebundene Hydride ungewöhnliche chemische Verschiebung lässt sich mit dem SO-HALA-Effekt des Schweratoms Blei erklären.<sup>[158]</sup> Eine ähnliche Beobachtung machte *Tilley* bei der Verschiebung der Hydridsignale der Dihydrido-Ruthenotetrylene  $[\text{Cp}^*(\text{Pr}_2\text{MeP})\text{RuH}_2\text{-}\ddot{\text{E}}\text{Ar}]$  E = Sn, Ar = Ar' -11.97 ppm zu E = Pb, Ar = Ar\*, -5.36 ppm.<sup>[256]</sup> Dieser starke Einfluss der Gruppe 14-Atome und die moderat starken Kopplungskonstanten werden als Hinweis auf eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Hydriden und dem Zinn- bzw. Bleiatom angesehen.<sup>[256]</sup> Neben dem deutlichen Schweratomeinfluss auf die Hydride legen auch die in **10a** und **10b** vorliegenden Kopplungen  $^2J_{\text{Sn-H}} = 220$  Hz bzw.  $^2J_{\text{Pb-H}} = 124$  Hz eine Mehrzentren-Wechselwirkung der Hydride nahe. *Carlton* berichtete über Sn-H- $\sigma$ -Komplexe des Rhodiums  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{H})\text{Rh}\{(\mu\text{-H})\text{SnR}_3\}_2]$  mit  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen von 126 – 170 Hz.<sup>[356]</sup> *Pandey* untersuchte mittels DFT-Rechnungen die Natur der Bindungen der Metallotetrylene  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{M}(\text{H})_2\text{-}\ddot{\text{E}}\text{Ph}]$  (E = Si – Pb, M = Fe, Ru, Os) und konnte deutliche bindende Wechselwirkungen zwischen den Gruppe 14-Atomen und den Hydridliganden feststellen.<sup>[357]</sup>

Dennoch ist über die Rhodium-Kopplungen  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22$  Hz (**10a**) und  $^1J_{\text{Rh-H}} = 21$  Hz (**10b**) ersichtlich, dass die Hydride in aller erster Linie als rhodiumgebunden verstanden werden sollten.<sup>[341,343,351]</sup>



**Abbildung 10:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR- (oben) und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren (500.13 MHz) (unten) von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{EAr}^*]$  (links: **10a**, E = Sn,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT; rechts: **10b**, E = Pb, Tol- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Multiplizität der Hydridsignale reduziert sich bei  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung auf ein Dublett ( $^1J_{\text{Rh-H}}$ ) mit breiten Zinn- bzw. Bleisatelliten.

Das Hydridsignal von **10a** (Abb. 10, links oben) lässt sich als Multiplett des X-Teils eines AA'MXX'-Spinsystems interpretieren.<sup>[336]</sup> Eine Simulation mit folgenden Parametern ist möglich:  $^2J_{\text{P-H, trans}} = 31.0\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-H, cis}} = 23.7\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 24.9\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22.5\text{ Hz}$ . Die Nicht-N-Linien (zwei mittleren Peaks) sind aufgrund von chemischem Austausch der Phosphanliganden verbreitert, was sich ebenso durch die Annäherung der  $^2J_{\text{P-H-cis}}$ - und  $-trans$ -Kopplungen verdeutlicht (siehe auch 6.2 Anhang, Abbildung 66).<sup>[3]</sup>

Die  $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungen in **10a** (151 Hz) und **10b** (148 Hz) liegen im Bereich für quadratisch planare Rh(I)-Komplexe.<sup>[358]</sup> Ein signifikanter Einfluss des Hauptgruppenmetallatoms auf die Resonanz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne lässt sich nicht feststellen (**10a** 42.1; **10b** 38.4 ppm). Dagegen ist für die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Signale eine Verschiebung ins Tieffeld von ca. 450 ppm beim Wechsel Sn  $\rightarrow$  Pb zu erkennen:  $-8503$  (**10a**)  $\rightarrow$   $-8057$  ppm (**10b**). Die Rhodotetrylene liefern für die Gruppe 14-Kerne NMR-Verschiebungen bei 1728 (**10a**,  $^{119}\text{Sn}$ ) und bei 8195 ppm (**10b**,  $^{207}\text{Pb}$ ), in guter Übereinstimmung mit *Wrackmeyers* Korrelation von Sn(II)/Pb(II)-NMR-Verschiebungen (Kapitel 2.7.2).<sup>[312]</sup> Diese Verschiebungen liegen etwas unter denen der gut analysierten Metallotetrylene des Cr, Mo und W: 2116 – 3318 ppm (E = Sn) bzw. 9374 – 9563 ppm (E = Pb).<sup>[241,243,259]</sup> Die Hochfeldverschiebung der Rhodotetrylene gegenüber den Metallotetrylenen der Gruppe 6 kann als weiteres Indiz für eine Wechselwirkung der Hydride mit dem Gruppe 14-Atom und damit dessen partiell erhöhte Koordinationszahl verstanden werden.<sup>[307,309]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Mittels DFT-Rechnungen konnten die vorhandenen Hydrid-Tetrylen-Kontakte auch *in silico* gefunden werden. So lassen sich jeweils zwei NLMOs mit signifikanter Beteiligung der Gruppe 14-Atoms finden, wobei je eines einen deutlich größeren Anteil dessen aufweist als das andere. Die Orbitale bilden sich aus nahezu reinen p-Orbitalen der Tetrele (> 94 % p-Orbitalcharakter), s-Orbitalen der Wasserstoff- und je einem d- bzw. sd-(Hybrid)orbital der Rhodiumatome (ca. 96 % d- bzw. 64 % s- und 35 % d-Orbitalcharakter).

Für  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  (**10a**):

1. 16.2 % Sn, 23.1 % Rh und 47.6 % H
2. 5.4 % Sn, 56.4 % Rh und 35.7 % H

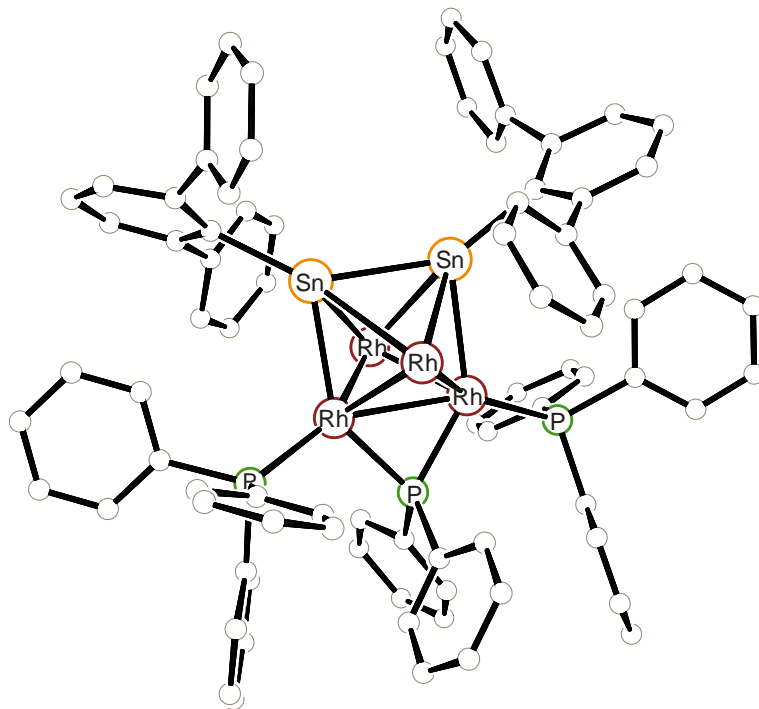
Für  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$  (**10b**):

1. 14.5 % Pb, 24.2 % Rh und 48.3 % H
2. 4.5 % Pb, 57.7 % Rh und 35.6 % H

Es findet also eine geringe, aber signifikante Wechselwirkung der Rh–H-Einheiten mit dem jeweiligen leeren p-Orbital am Tetrylenatom statt.

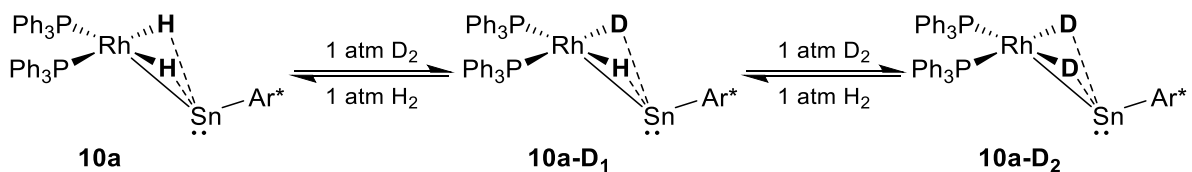
**Einordnung in die Literatur:** Die Dihydrido-Rhodotetrylene **10a** und **10b** wurden unter anderem aus einer Reaktion der Organoelement(II)-Hydride  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  (E = Sn, Pb) mit dem Rhodiumhydrid  $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhH}]$  synthetisiert. Dem Autor ist keine vergleichbare Reaktion einer oxidativen Addition von niedervalenten Gruppe 14-Hydriden an Übergangsmetalle bekannt. Bezüglich der tetravalenten Tetrethydride publizierte *Braun* die oxidative Addition von  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  an ein Rhodiumhydrid zur Bildung des oktaedrischen Rhodiumkomplexes  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{RhH}_2\text{GePh}_3]$ .<sup>[343]</sup> Des Weiteren untersuchte *Budzelaar* die oxidative Addition von Germanen und Stannanen an  $\beta$ -Diketiminat-Rhodiumkomplexe.<sup>[341]</sup> Außerdem sollte, in Anbetracht der signifikanten verbleibenden Hydrid-Tetrylen-Wechselwirkung in **10a** und **10b**, der Vergleich zu den Arbeiten von *Aldridge* zur oxidativen Addition von Ga–H-Bindungen an Rhodium(I)-Zentren gezogen werden.<sup>[359]</sup> Ähnliche Übergangsmetallhydrid-Systeme mit einem niedervalenten schweren Gruppe 14-Liganden sind von *Tilley* und *Tobita* für das Germanium (Ru, Mo, W)<sup>[261-264]</sup>, Zinn (Os, Ru)<sup>[256,257,360]</sup> und Blei (Ru)<sup>[256]</sup> berichtet worden.

**Erkenntnisse zu einem Abbauprodukt:** Nach etwa zwei bis drei Wochen bei Raumtemperatur bilden sich in der Waschlösung der Aufreinigung von **10a** (Pentan/Hexan) schwarze Kristalle. In einer Röntgenstrukturanalyse konnte ein Konnektivitätsbeweis erhalten werden, der die Molekülstruktur eines Clusters, bestehend aus sechs oktaedrisch angeordneten Metallatomen, lieferte (Abbildung 11). Aufgrund ähnlicher Atommassen/Elektronenzahlen von Rh und Sn kann eine Verwechslung hier grundsätzlich auftreten. Über eine etwaige Ladung des Clusters lässt sich keine Aussage treffen. Seine Bildung ist lediglich als Veranschaulichung der Reaktivität dieser Mischungen verschiedener niedervalenter Komplexe zu verstehen. So wird beispielsweise auch eine Phosphor-Aryl-Bindung eines  $\text{PPh}_3$  gebrochen und ein verbrückender Diphenylphosphid-Ligand in die Clusterspezies eingebunden.



**Abbildung 11:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur eines Clusters ( $P\bar{1}$ ), isoliert aus der Pentan-Waschlösung von **10a**. Aufgrund der schlechten Messparameter sind keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert worden, außerdem wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist nicht angebracht.

**Reaktivität der Dihydrido-Rhodotetrylene  $[(Ph_3P)_2RhH_2EAr^*]$ :** Die Rhodiumkomplexe **10a** und **10b** zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl an Reagenzien wie ungesättigten organischen Verbindungen (Alkene, Alkine, Nitrile, Carbonylverbindungen) oder Lewis-Basen (Phosphane, NHCs, Isonitrile). Auf diese soll in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen werden. Zuvor soll die Reaktivität des Rhodostannylens **10a** gegenüber Deuterium- und Wasserstoffgas vorgestellt werden.

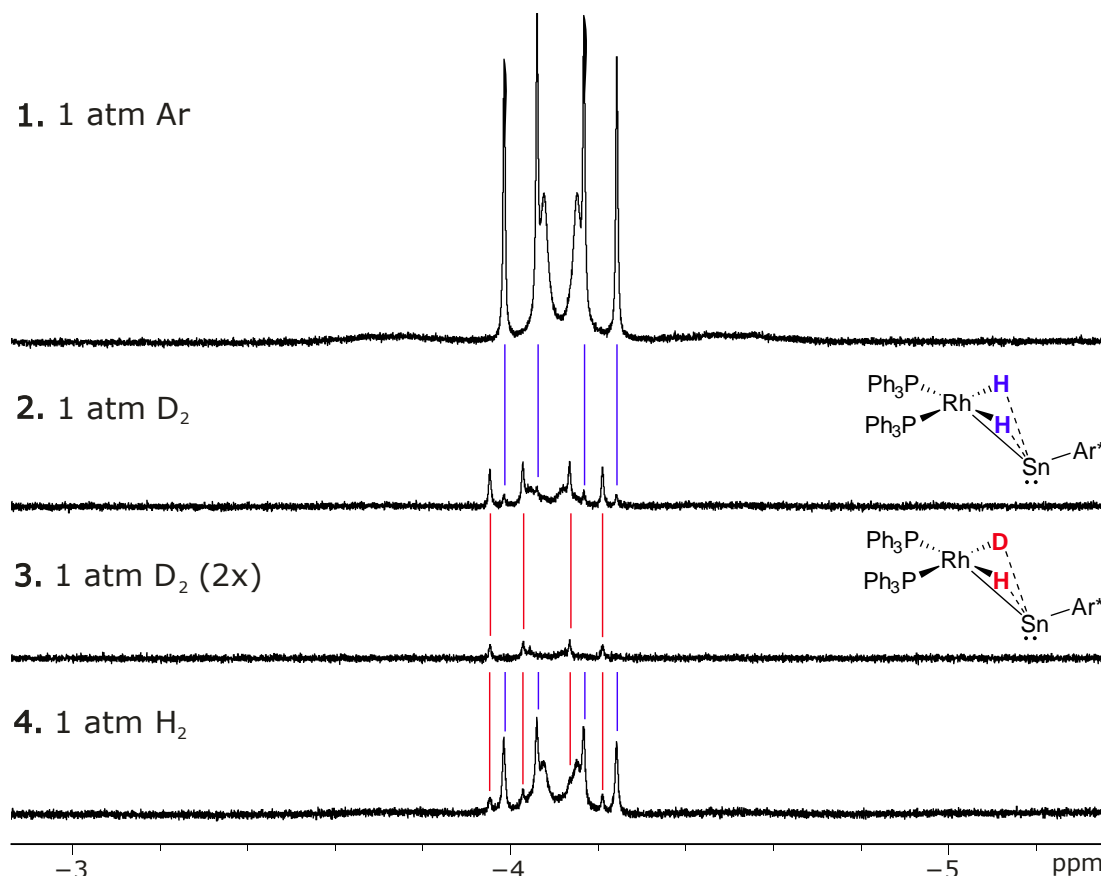


**Schema 41:** H-D-Austausch am Dihydrido-Rhodostannylene **10a** mit elementarem  $H_2$  und  $D_2$ .

Wird eine Lösung des Dihydrido-Rhodostannylens **10a** einer Wasserstoff-Atmosphäre (1 atm) ausgesetzt, so kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Allerdings scheint ein sehr schneller Austausch zwischen den Hydridliganden und  $H_2$  stattzufinden, da die selbige Verbindung mit  $D_2$ -Gas einen, durch NMR-Spektroskopie sichtbaren, Austausch zeigt. Es bildet sich eine gemischte RhHD-Spezies **10a-D<sub>1</sub>** und das Rhodiumdideuterid **10a-D<sub>2</sub>** (Schema 41). Durch erneutes Aussetzen der Reaktionslösung gegenüber einer  $H_2$ -Atmosphäre ist diese Reaktion wieder umkehrbar, es entsteht das



Dihydrid **10a**. Erkennbar sind die Hydridspezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 12). Das Hydridsignal der RhHD-Spezies **10a-D<sub>1</sub>** (rot) ist nach Begasen mit einer  $\text{D}_2$ -Atmosphäre (Abb. 12, 2.) leicht tieffeldverschoben zu sehen, während das Signal für die  $\text{RhH}_2$ -Spezies (angedeutet durch die blauen Linien) nur noch leicht zu erahnen ist. Nach Erneuern der  $\text{D}_2$ -Atmosphäre (Abb. 12, 3.) hat auch das Signal für die RhHD-Spezies deutlich abgenommen. In dieser Lösung ist das Signal für die  $\text{RhD}_2$ -Spezies **10a-D<sub>2</sub>** im  $^2\text{D}$ -NMR (76.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bei  $-4.16$  ppm als breites Signal zu finden. Wird diese Lösung einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt (Abb. 12, 4.), so ergibt sich zu großen Teilen die  $\text{RhH}_2$ - (blau) und zu kleineren Teilen die RhHD-Spezies (rot).

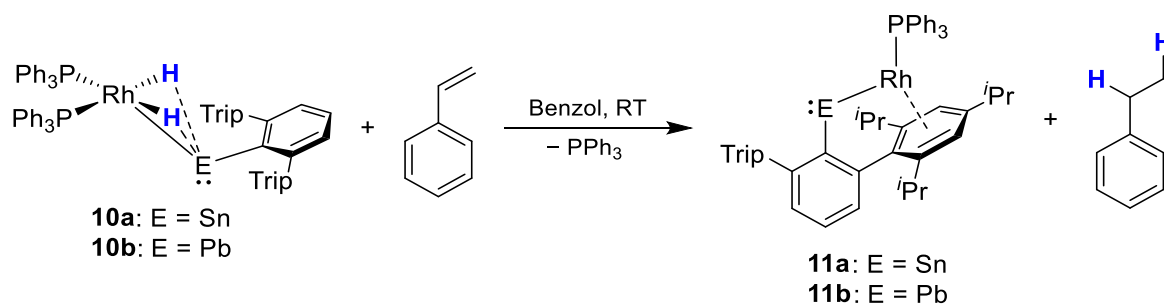


**Abbildung 12:** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.11 MHz, RT) von **10a** ohne (1.), nach einmaliger (2.) und nach zweimaliger (3.) Exposition mit Atmosphäre  $\text{D}_2$  und anschließende erneute Begasung mit 1 atm  $\text{H}_2$  (4.). Zu sehen sind die  $\text{RhH}_2$ - (blau) und die RhHD-Spezies (rot), unterscheidbar durch leicht verschiedene chemische Verschiebungen. Blaue bzw. rote Linien deuten die Lage der Hydridsignalpeaks an.

Ein H-D-Austausch und die Bildung der RhHD-Spezies des Stannylens **10a** wird auch bei Lagerung desselbigen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur für mehrere Tage beobachtet. Ein solcher H-D-Austausch ist für Rhodium bekannt.<sup>[361,362]</sup> Weiterhin tritt eine langsame Zersetzungsreaktion ein, diese verläuft auch nach mehreren Wochen nicht vollständig. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Edukt **10a** freies  $\text{PPh}_3$  und eine neue Spezies mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplung beobachtbar. Eine weitaus schnellere Zersetzungsreaktion ist für das Plumbylen **10b** festzustellen. Auch hier bildet sich neben freiem  $\text{PPh}_3$  ein neuer Rhodium-Phosphan-Komplex, zusätzlich jedoch große Mengen  $\text{Ar}^*\text{H}$ , zurückzuführen auf die weitaus schwächere Pb-C-Bindung.<sup>[34]</sup>

### 3.1.3.4 Dehydrierung der Dihydrido-Rhodotetrylene: $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$

Im Zuge weiterer Reaktivitätsuntersuchungen wurde festgestellt, dass die Umsetzung der Dihydrido-Rhodotetrylene **10a** und **10b** mit ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Norbornen, Benzonitril, oder am praktikabelsten und selektivsten Styrol, zu dem gleichen Reaktionsprodukt führt wie die Zersetzungsreaktion in Lösung bei Raumtemperatur. Im Zuge dieser Reaktion wird das hydrierte Alken, in dem Fall von Styrol also Ethylbenzol, als Nebenprodukt beobachtet. Für den entstehenden Rhodiumkomplex konnten im NMR-spektroskopisch keine Hydridresonanzen gefunden werden. Eine Übertragung der beiden Hydride auf das Styrol liegt also nahe (Schema 42). Als Produkt wird ein hydridfreies Rhodostannylene **11a** bzw. -plumbylene **11b** erhalten.

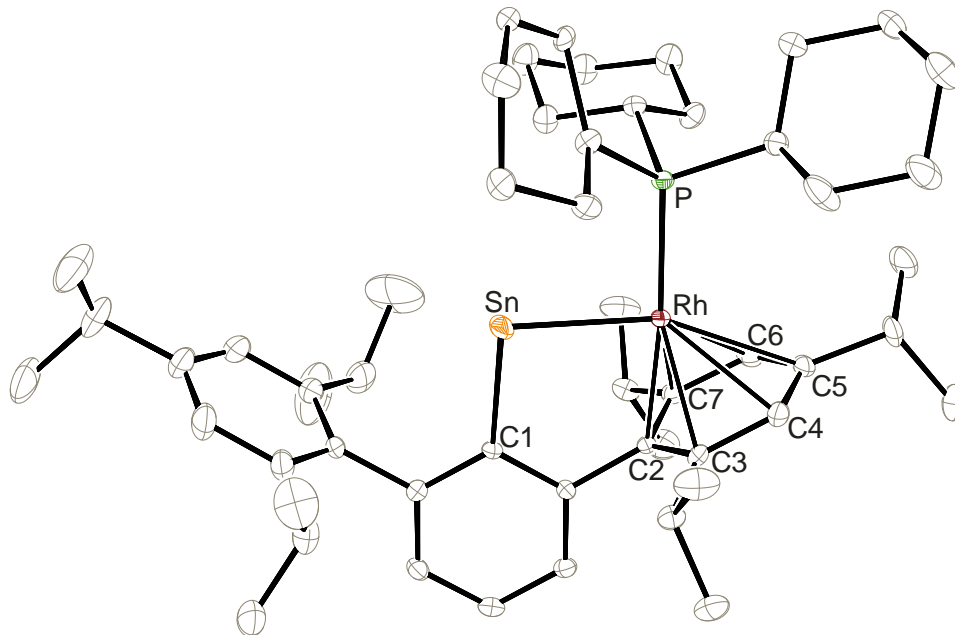


**Schema 42:** Dehydrierung der Dihydrido-Rhodotetrylene **10a/10b** zu den Rhodium-Tetrylenen **11a/11b** mittels Styrol.

Diese Rhodotetrylene **11a/11b** weisen dasselbe Strukturmotiv einer  $\eta^6$ -Arenkoordination eines Seitenarms des Terphenylliganden auf, wie es zuvor schon für die Rhodiumgermyl-Verbindungen **8** und **9** beschrieben wurde. Im Zuge der Reaktion wird ein Äquivalent Triphenylphosphan abgespalten, welches allerdings nicht von den Produkten **11a/11b** abgetrennt werden konnte. Vor allem die sehr gute Löslichkeit, auch in unpolaren Lösemitteln wie Pentan/Hexan, und die Tendenz nicht zu kristallisieren erschwert dies. Ein Wechsel auf ein sehr polares Lösemittel (z.B. Acetonitril) zum Ausfällen/Waschen der Produkte, wie für die Germylkomplexe **8/9** beschrieben, war aufgrund der Reaktivität der Tetrylene nicht möglich. Dabei wurde nur eine Zersetzung des Produkts beobachtet. Eine Kristallstruktur von **11a/11b** konnte nicht erhalten werden, allerdings war es möglich wenige Einkristalle aus einer Umsetzung von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  mit dem Anion  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** zu erhalten. Diese Reaktion war NMR-spektroskopisch als ein Gemisch aus dem zu **10a** analogen  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  und dem zu **11a** analogen  $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Rh}-\text{SnAr}^*]$  identifizierbar. Die Einkristalle stellten sich als das hydridfreie Rhodostannylene heraus und dienen hier als indirekter Strukturbeweis für **11**.

**Kristallstrukturanalyse:** Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des  $\text{PCy}_3$ -Analogons von **11a** konnten nach mehreren Tagen bei  $-40^\circ\text{C}$  aus THF erhalten werden. Dessen Molekülstruktur ist in Abbildung 13 dargestellt. Bemerkenswert an dieser Struktur sind vor allem die Winkel  $\text{Rh}-\text{Sn}-\text{C}1$   $93.1(1)^\circ$  sowie  $\text{P}-\text{Rh}-\text{Sn}$   $90.2(1)^\circ$ . Vor allem der Bindungswinkel am Zinnatom von nahezu  $90^\circ$  lässt vermuten, dass es nahezu unhybridisiert vorliegt und die  $\text{Sn}-\text{C}1$  sowie  $\text{Sn}-\text{Rh}$ -Bindung aus fast reinen

Zinn-p-Orbitalen gebildet wird. Das freie Elektronenpaar hat folglich in einem nahezu reinen s-Orbitalcharakter. Der Bindungswinkel Rh–Sn–C1 ist für die vergleichbaren Moleküle von *Krebs/Wesemann* (siehe Kapitel 3.1.3.2) signifikant höher: 97.49(5)° (**K1**), 99.7(1)/99.5(1)° (**K2**). Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Valenz des Zinns zurückzuführen: niedervalentes Stannylen – tetravalentes Stannan.<sup>[339]</sup> Die Abstände Rh–C zu den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringsystems sind mit 2.211 – 2.538 Å sehr ähnlich zu denen in **9** (2.185 – 2.515 Å) und ähnlich zu denen in **K2** (2.221 – 2.411(3) Å).<sup>[339]</sup> Der Rh–Sn–Abstand (2.547 Å) ist nur unwesentlich länger als im Dihydrido-Rhodostannylen **10a** (2.526 Å).



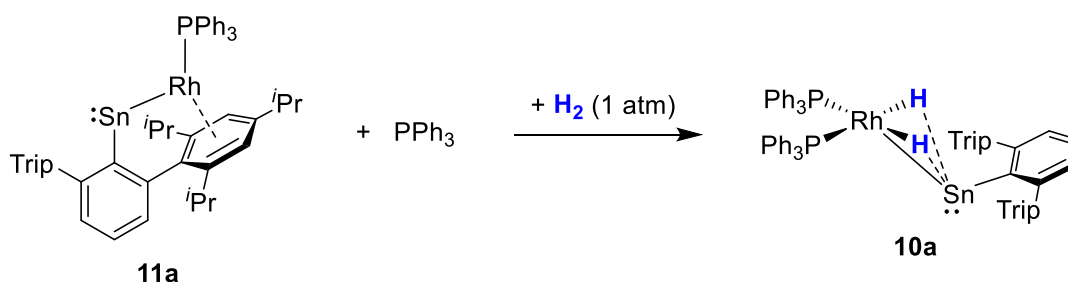
**Abbildung 13:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des PCy<sub>3</sub>-Analogons von **11a** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisiertes THF sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Rh–Sn 2.5473(3), Rh–P 2.2719(6), Sn–C1 2.226(2), Rh–C2 2.211(2), Rh–C3 2.266(2), Rh–C4 2.411(2), Rh–C5 2.538(2), Rh–C6 2.443(3), Rh–C7 2.297(2), Rh–Sn–C1 93.1(1), P–Rh–Sn 90.2(1).

**NMR-Spektroskopie:** Die Rhodium-Tetrylene **11a/11b** weisen in Lösung NMR-spektroskopische Charakteristika auf, die typisch für vergleichbare Komplexe mit  $\eta^6$ -Arenkoordination des Terphenylsystems sind. So erzeugen die *meta*-ständigen Protonen der koordinierten Triisopropylphenylreste (Abb. 13 an C4 und C6) eine Resonanz bei ungewöhnlich hohem Feld (5.98 (**11a**) und 5.83 ppm (**11b**)). Dies passt zu den Resonanzen der Verbindungen [(R<sub>3</sub>P)RhGeH<sub>2</sub>Ar\*] mit 6.44/6.42 ppm (**8/9**), sowie zu den Beispielen von *Krebs* **K1/K2** (5.37 – 6.62 ppm).<sup>[339]</sup> Weiterhin erwähnenswert sind die hohen <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub>-Kopplungskonstanten: 295 (**11a**) und 298 Hz (**11b**), zum Vergleich: 248 (**8**), 230 (**9**), 255 (**K1**), 250 Hz (**K2**). Die Tetrylene zeigen im System **11** eine deutlich stärkere Kopplung als die ohnehin schon auffällig großen Werte der Germyl- und Stannylrhodium- $\eta^6$ -Aren-Komplexe.<sup>[339]</sup> Aufgrund keiner geeigneten J<sub>Rh-H</sub>-Kopplung wurde die <sup>103</sup>Rh-NMR-Verschiebung per <sup>1</sup>H-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR nicht bestimmt.

## Gruppe 9: Rhodium

Die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Experimente zeigen Signale bei außergewöhnlich hohen Frequenzen von 3112 (**11a**,  $^{119}\text{Sn}$ ) und 11 269 ppm (**11b**,  $^{207}\text{Pb}$ ). Diese stellen die höchsten dem Autor bekannten Verschiebungen für neutrale Metallostannylene und -plumbylen-Komplexe dar.<sup>[241,243,250,254,259,363]</sup> Einzig *Filippous* kationisches Wolframostannylene  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{-Sn}(\text{DipNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  liegt mit 3318 ppm höher.<sup>[259]</sup>

**Reaktion des Rhodostannylens  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh-SnAr}^*]$  **11a** mit  $\text{H}_2$ :** Das Produkt der Dehydrierung von **10a**, das hydridfreie Rhodostannylene **11a**, zeigt bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion mit Wasserstoff (Schema 43). Die oxidative Addition von Wasserstoff findet, unter Anwesenheit von freiem  $\text{PPh}_3$ , am Rhodiumatom statt, wobei sich wieder das Dihydrido-Rhodostannylene **10a** bildet.

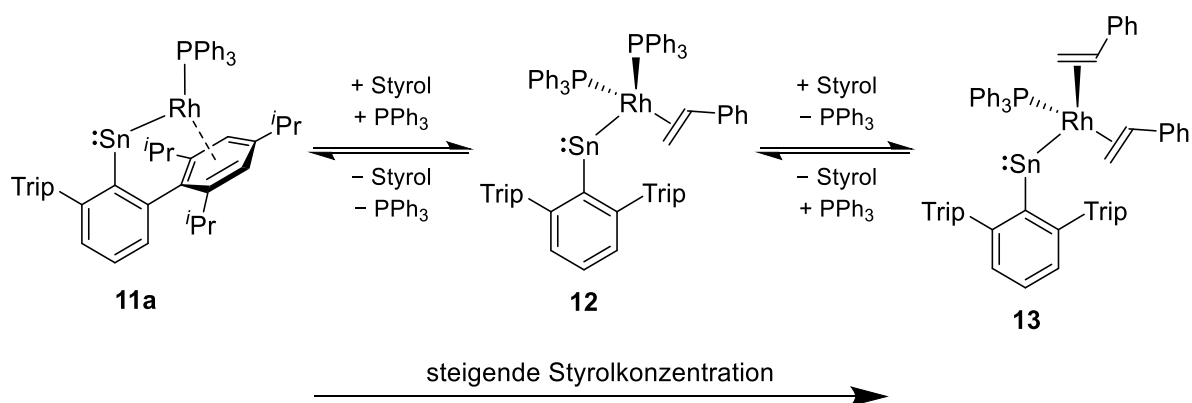


**Schema 43:** Oxidative Addition von Wasserstoff an **11a** bei Anwesenheit von freiem  $\text{PPh}_3$  liefert wieder das Rhodiumdihydrid **10a**.

Eine analoge oxidative Addition von  $\text{H}_2$  an das Plumbylen **11b** wurde nicht beobachtet. Ursächlich hierfür ist sicherlich eine geringere thermodynamische Stabilität des Dihydrido-Rhodoplumbylens **10b**. Da die Rhodostannylene **10a/11a** mittels Styrol und  $\text{H}_2$  reversibel ineinander überföhrbar sind, eignen sie sich als potentielles Katalysatorsystem für die Hydrierung von Styrol oder gar weiteren Alkenen. Ein vergleichbares Reaktionsmuster berichtete *Braun*, der den Rhodiumdihydrid-Komplex  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{RhH}_2\text{GePh}_3]$  mit Neohexen in den quadratisch planaren Rh(I)-Komplex  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{RhGePh}_3]$  und Neohexan überföhren konnte. Auch hier war die Rückbildung des Rhodiumdihydrids durch Umsetzung mit  $\text{H}_2$  möglich.<sup>[343]</sup>

### 3.1.3.5 Styrolkoordination am Rhodostannylen [(Ph<sub>3</sub>P)Rh–SnAr\*]

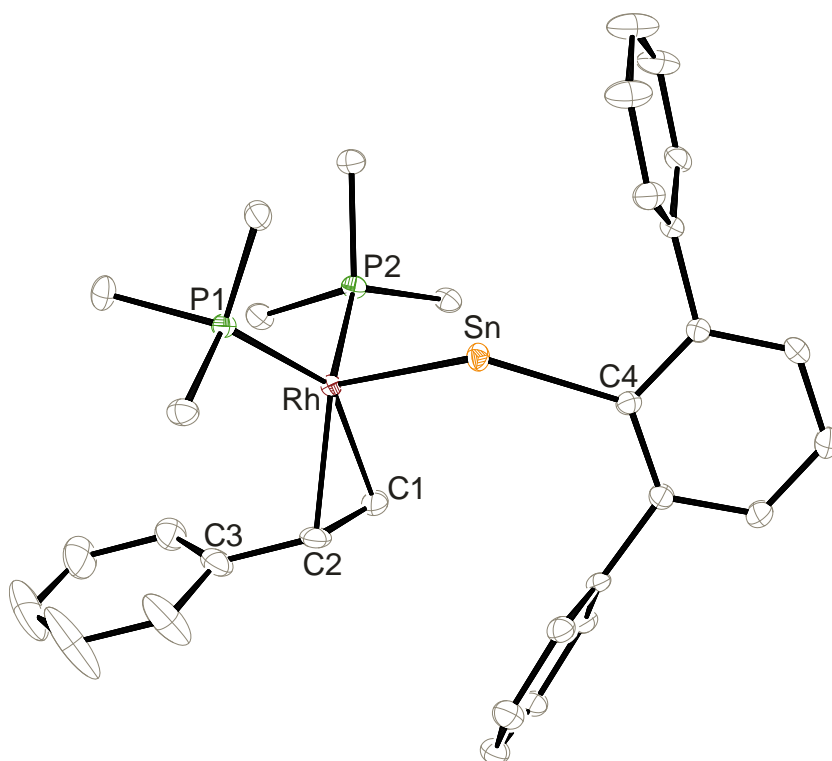
Die Dehydrierung der Rhodiumdihydride **10a/10b** zu den hydridfreien Rhodotetrylenen **11a/11b** läuft am besten mit einem moderaten Überschuss an Styrol (ca. 5 – 15 Äquivalente) ab (Schema 42). Im Zuge der Reaktion nimmt die Lösung, je nach verwendeter Menge Styrol, eine dunkelgrüne (kein bzw. nur geringer Überschuss) oder dunkelbraune (großer Überschuss) Farbe an. Nach Trocknen des Reaktionsgemisches und Extraktion mit Hexan ergibt sich zumeist ein dunkel- bis schwarzbrauner Feststoff, welcher gelöst eine intensive grüne Färbung ergibt. Die NMR-Spektren der Produkte sind unabhängig von der anfänglich eingesetzten Styrolmenge. Jedoch lässt sich das restliche Styrol sehr schwer am Vakuum entfernen. Erfolgreich ist dies nur per Gefriertrocknung aus einer gefrorenen Benzollösung möglich. Eine eventuelle Koordination des Alkens liegt damit nahe. Auf Basis von einer Einkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie konnte das folgende Koordinationsverhalten postuliert werden (Schema 44).



**Schema 44:** Verschiedene Koordinationsverbindungen der hydridfreien Rhodostannylene **11a**, **12** und **13**, abhängig von der Styrolkonzentration. **12** wurde per Einkristallstrukturanalyse identifiziert, **13** per NMR-Spektroskopie. Die Geometrie am Rhodiumzentrum in **13** konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Die Existenz von Verbindung **12** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen des Rhodostannylens, erhalten aus einem Lösemittelgemisch aus Toluol und Styrol (20:1) nach mehreren Wochen bei  $-40\text{ °C}$  (Abbildung 14), bewiesen werden. Eine Elementaranalyse der Kristalle bestätigte deren Zusammensetzung.

**Kristallstrukturanalyse:** Der Rh–Sn-Abstand ist in **12** mit  $2.491\text{ Å}$  etwas kürzer als in dem Dihydrido-Rhodostannylen **10a** ( $2.526\text{ Å}$ ). Die Koordinationsumgebung des Rhodiumatoms lässt sich am ehesten als tetraedrisch bezeichnen (Bindungswinkel L–Rh–L  $93.4 - 125.9^\circ$ ,  $\varnothing 108.4^\circ$ ). Mit den Bindungsabständen Rh–C1/Rh–C2 ( $2.179/2.122\text{ Å}$ ) kann **12** in den Bereich literaturbekannter Styrolkomplexe des Rhodiums eingeordnet werden.<sup>[364-366]</sup> Auch der Abstand der Alkenkohlenstoffatome C1–C2  $1.418\text{ Å}$  entspricht denen der Literatur (zumeist  $1.38 - 1.41\text{ Å}$ ).<sup>[364-366]</sup> Eine größere Bindungslänge spricht, nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell, für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung vom Metall in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Alkens bzw. für eine stärkere  $\sigma$ -Donorbindung vom  $\pi$ -Orbital des Alkens zum Metall.<sup>[34,367,368]</sup>



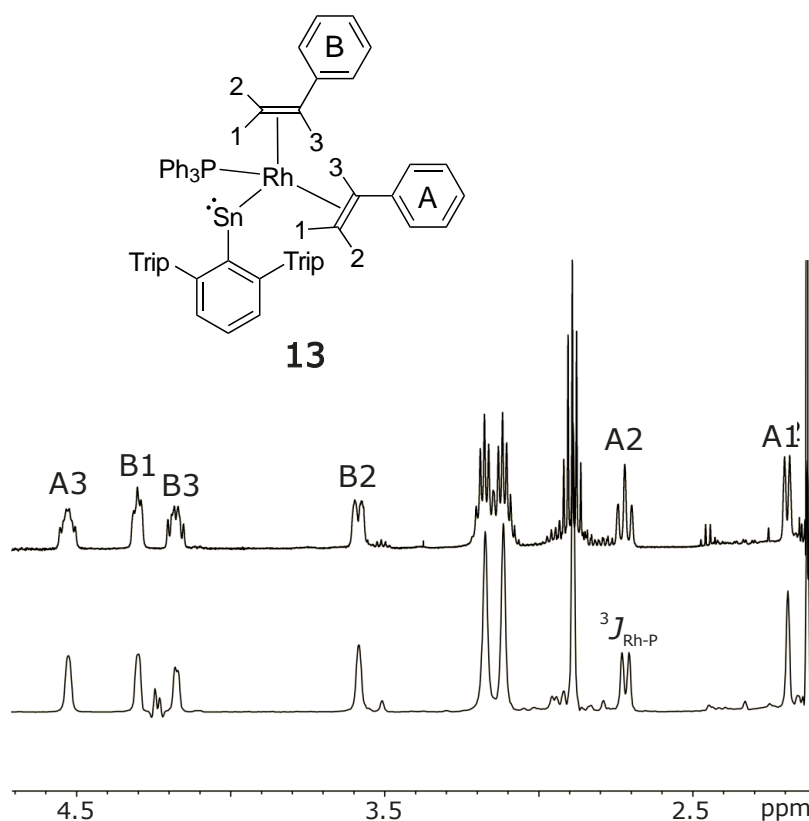
**Abbildung 14:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **12** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylligandens, die Phenylgruppen der Phosphane, außer die *ipso*-Kohlenstoffe, und cokrystallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **12**: Rh–Sn 2.4912(3), Sn–C4 2.280(3), Rh–P1 2.3740(7), Rh–P2 2.2697(8), Rh–C1 2.122(3), Rh–C2 2.179(3), C1–C2 1.418(4), Rh–Sn–C4 126.95(7), Sn–Rh–P1 93.4(1), Sn–Rh–P2 101.3(1), P1–Rh–P2 113.6(1), Sn–Rh–C1 99.6(1), Sn–Rh–C2 104.6(1), C1–Rh–C2 38.5(1), P1–Rh–C1 145.3(1), P1–Rh–C2 107.1(1), P2–Rh–C1 95.4(1), P2–Rh–C2 129.7(1).

Wird der Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{styrol})\text{–SnAr}^*]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, um NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, so entsteht aus den dunkelbraunen Kristallen eine entsprechend gefärbte Lösung, die allerdings nach wenigen Sekunden ein intensives Dunkelgrün annimmt. Daraufhin ist NMR-spektroskopisch nur Komplex **11a** und freies Styrol zu beobachten.

Versuche zur Erzeugung einer Styrolkoordination durch Zugabe eines Überschusses Styrol zu der  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung blieben erfolglos oder führten zu nicht auswertbaren Spektren. Erst das Lösen von Komplex **11a** in reinem Styrol (NMR-Messungen mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare als Standard) führte zu einer neuen Spezies **13**. Diese zeigt signifikant andere  $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen: 45.6 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 295$  Hz, **11a**) vs. 43.2 ppm (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 155$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}} = 183$  Hz, **13**) und 3112 (s, **11a**) vs. 2637 (d,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}} = 188$  Hz, **13**). Die starke Rhodium-Phosphor-Kopplung aus **11a**, bedingt durch die Terphenyl- $\eta^6$ -Arenkoordination, hat sich in **13** deutlich reduziert (295  $\rightarrow$  155 Hz). Dies ist ein deutliches Indiz für die Auflösung dieses Koordinationsmodus.<sup>[339]</sup> Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt mit dem nun hochfeldverschobenen Signal eine  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}}$ -Kopplung (188 Hz) zu nur einem Phosphoratom. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Existenz von Verbindung **13** mit einer Koordination von zwei Styrolmolekülen und nur einem Phosphanliganden neben **12** (ein Styrol- und

zwei Phosphanliganden). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind sechs charakteristische Multipletts im Bereich von 2.19 bis 4.53 ppm den Alkenprotonen des Styrols zuzuordnen, ähnlich der Literatur mit 1.42 bis 4.96 ppm (Abbildung 15, oben).<sup>[364,366]</sup>

Mit einem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -anti-z-COSY-NMR-Spektrum konnte der Zusammenhang zwischen den Signalen hergestellt werden.<sup>[369]</sup> Die Betrachtung der gescherten Diagonale dieses zweidimensionalen Spektrums, welche einem Breitband- $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entspricht,<sup>[370]</sup> zeigt die Kopplung eines Alkenprotons (A2) zu nur einem einzigen Phosphan (Abb. 15, unten). Dies ist ein weiterer Beweis für die Struktur von **13**.



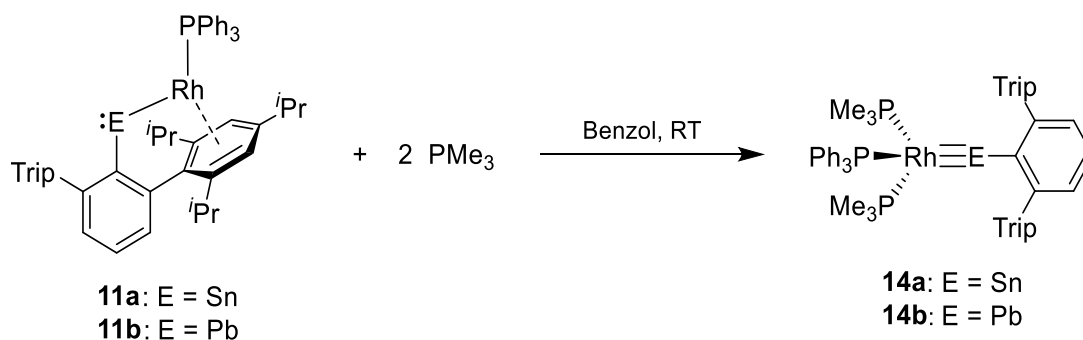
**Abbildung 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrenauschnitte des Rhodostannylen **13** in reinem Styrol (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare, RT). Oben ein reguläres  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit Zuordnung der Alkenprotonen, unten ein Breitband- $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, erzeugt aus der gescherten Diagonale eines  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -anti-z-COSY-NMR-Spektrums.<sup>[369,370]</sup> Die dort noch eindeutig sichtbare Aufspaltung des Signals von A2 entspricht der  $^3J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplung.

Im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum zeigen die Alkenprotonen des koordinierten Styrols einen Austausch mit den jeweiligen Protonen des freien Styrols und zugleich einen Austausch der beiden Styrolliganden untereinander an.

Auf Basis der vorliegenden Daten konnten, neben dem Rhodostannylen **11a** mit seiner  $\eta^6$ -Arenkoordination, die zwei weiteren Koordinationsverbindungen **12** und **13** in und mit Styrol identifiziert werden. Diese Komplexe sind ineinander überführbar und die Lage der Gleichgewichte **11a-12-13** werden signifikant von der Styrolkonzentration beeinflusst. Die Existenz weiterer, hiervon abgeleiteter Komplexe bei bisher nicht untersuchten Bedingungen, lässt sich nicht ausschließen.

### 3.1.3.6 Schwere Homologe von Rhodium-Carbinen [(R<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh≡EAr\*]

Bei näherer Betrachtung des hydridfreien Rhodostannylens **11a** ist erkennbar, dass sowohl das Zinn- als auch, nach der „reduktiven Eliminierung von H<sub>2</sub>“, das Rhodiumatom, in einer formal niedrigen Oxidationsstufe vorliegen. Abgesehen von der Rh–Sn-σ-Bindungswechselwirkung in diesem Metallostannylen sind also weitere Orbitalwechselwirkungen denkbar. Allerdings scheint **11a** durch die intramolekulare Areenkoordination des Ligandenseitenarms eine hierfür geometrisch ungünstige Situation einzunehmen. Ein Auflösen dieser η<sup>6</sup>-Arenkoordination ist mit anderen Liganden möglich, z.B. mit Styrol (siehe Kapitel 3.1.3.5). Zwar wird dem System in **12** und **13** die geometrische Freiheit für eine höhere Rh–Sn-Bindungsordnung gegeben, dennoch bilden sich nur Metallostannylene mit einfacher σ-Bindung aus. Deshalb wurde **11a** und **11b** mit weiteren klassischen Liganden (Phosphanen, NHCs) umgesetzt. Eine Isolierung und Charakterisierung gelang bei den Reaktionsprodukten mit Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>) (Schema 45).



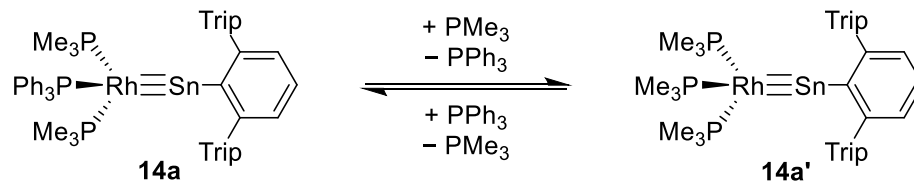
**Schema 45:** Synthese der Rhodium-Tetrylidine [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡EAr\*] **14a/14b** (E = Sn/Pb) aus den Rhodotetrylenen **11a/11b** mit PMe<sub>3</sub>.

Die Umsetzung der Tetrylene **11a/11b** mit Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>) ergibt das Rhodium-Stannylidin **14a** und -Plumbylidin **14b**. Diese stellen die ersten Vertreter dreifachgebundener schwerer Gruppe 14-Liganden an einem Rhodiumatom dar (siehe Kapitel 2.5.4, Tabelle 2). Sie können als schwere Homologe von Rhodium-Carbinen gesehen werden.

Präparativ ist ein moderater Überschuss an PMe<sub>3</sub> für optimale Ausbeuten dienlich. Die Abtrennung des Überschusses gelingt durch Vakuumtrocknung (E = Pb), das Plumbylidin **14b** bildet sich direkt, auch bei überstöchiometrischer Anwesenheit von Phosphan. Für E = Sn bildet sich durch überschüssiges PMe<sub>3</sub> zuerst ein Gemisch aus zwei verschiedenen Stannylidinkomplexen **14a** und **14a'** (Schema 46). Diese stehen in einem Gleichgewicht miteinander, was den Beobachtungen nach von der PMe<sub>3</sub>-Konzentration in Lösung abhängig ist. Durch mehrfaches Trocknen der Reaktionsmischung am Vakuum, Lösen in Pentan und nach 10 – 15 minütigem Rühren erneutem Trocknen am Vakuum, zum Entfernen von nicht-kordiniertem PMe<sub>3</sub>, lässt sich das Verhältnis **14a:14a'** hin zu **14a** verschieben. Nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieses Coevaporierens ist nur noch das Stannylidin **14a** vorhanden. Komplex **14a'** konnte per NMR-Spektroskopie identifiziert werden (siehe unten).

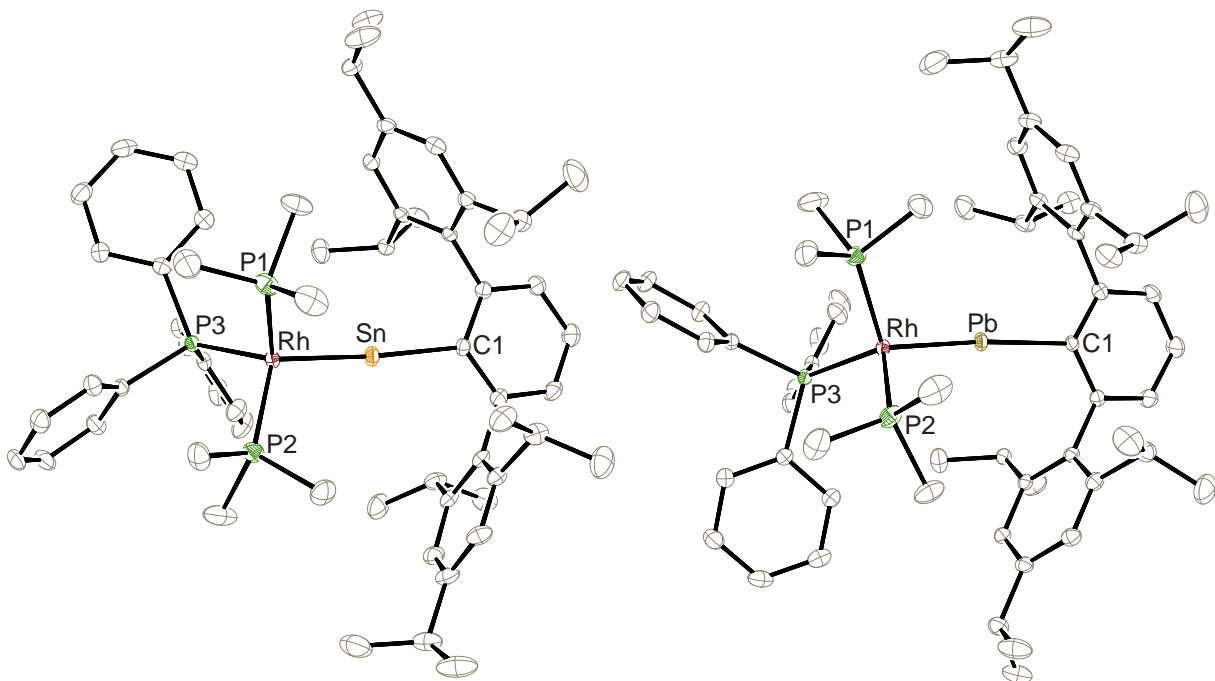


Während **14a** ein außerordentlich hohes Bestreben zur Kristallisation zeigt, war es im Gegenzug nicht möglich **14a'** zu isolieren. Die Stannylidine **14a/14a'** stellen somit ein Gleichgewichtssystem dar, dessen dynamisches und kontinuierliches Neueinstellen präparativ zur Aufreinigung von **14a** nützlich ist. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Rhodium-Phosphan-Bindungen nicht inert sind und zum Austausch neigen.



**Schema 46:** Gleichgewicht zwischen den beiden Rhodium-Stannylidinen **14a** und **14a'**.

Nach Extraktion mit Pentan sind die Tetrylidin-Komplexe **14a** und **14b** aus ebendiesem bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  als schwarzbraune Kristalle erhältlich (**14a** 61 %, **14b** 46 %), deren röntgendiffraktometrische Analysen die Molekülstrukturen aus Abbildung 16 ergaben.



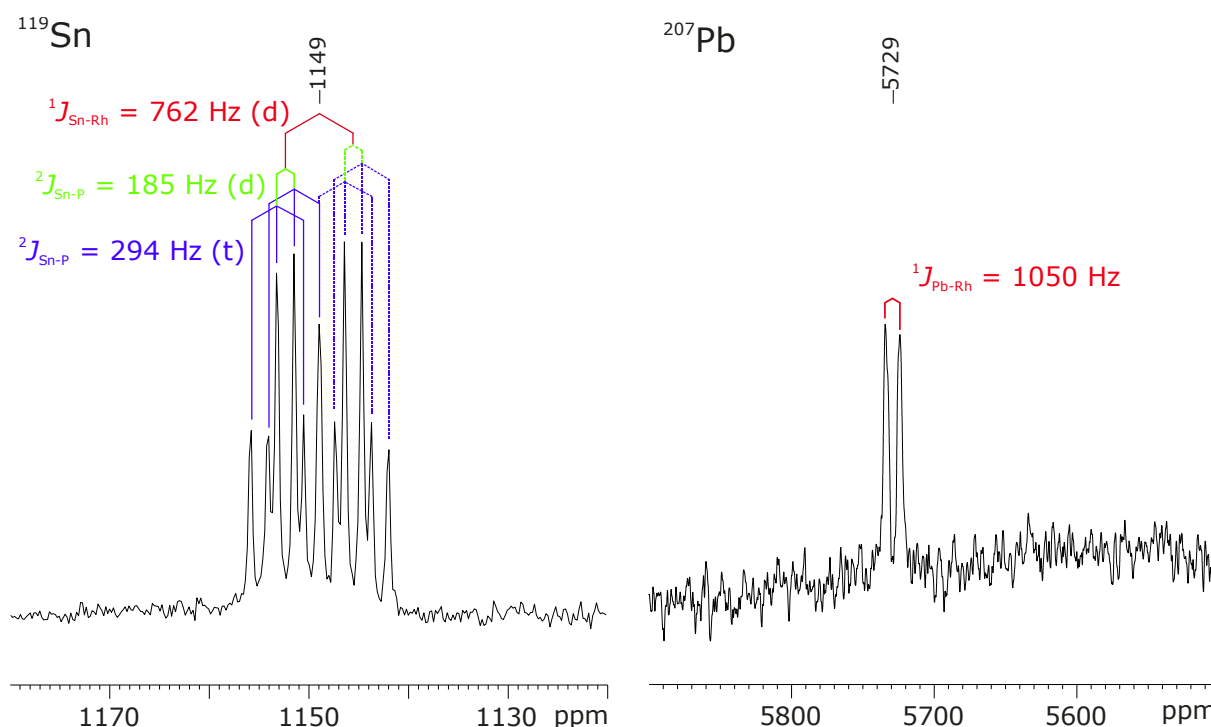
**Abbildung 16:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{EAr}^*]$  **14a** (E = Sn, links) und **14b** (E = Pb, rechts), beide in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisiertes Pentan sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und  $-\text{winkel}$  [ $^{\circ}$ ] für **14a**: Rh-Sn 2.3856(2), Sn-C1 2.197(2), Rh-P1 2.2630(6), Rh-P2 2.2805(6), Rh-P3 2.2714(6), Rh-Sn-C1 174.6(1), P1-Rh-Sn 108.675(19), P2-Rh-Sn 112.258(18), P3-Rh-Sn 117.509(16), P1-Rh-P2 104.27(2), P2-Rh-P3 106.27(2), P1-Rh-P3 106.94(2). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und  $-\text{winkel}$  [ $^{\circ}$ ] für **14b**: Rh-Pb 2.45298(16), Pb-C1 2.2758(18), Rh-P1 2.2792(6), Rh-P2 2.2598(6), Rh-P3 2.2646(5), Rh-Pb-C1 174.23(5), P1-Rh-Pb 111.903(17), P2-Rh-Pb 108.240(16), P3-Rh-Pb 116.714(14), P1-Rh-P2 105.02(2), P2-Rh-P3 107.39(2), P1-Rh-P3 106.868(19).

**Kristallstrukturanalyse:** Besonders erwähnenswert sind die sehr kurzen Bindungslängen, die die deutlich kürzesten Rh–E-Bindungen im Vergleich mit der Literatur sind (CCDC-Suche): Rh–Sn 2.3856(2) Å vgl. Literatur 2.450(1) Å<sup>[371]</sup> und Rh–Pb 2.45298(16) Å vgl. Literatur 2.7530(7) Å.<sup>[354]</sup> Die Bindungslängen zeigen eine gute Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Dreifachbindungsabständen zwischen Rh und Sn bzw. Pb.<sup>[372]</sup> Die Bindungswinkel am Element sind mit Rh–Sn–C1 174.6(1) und Rh–Pb–C1 174.23(5)° sehr nahe an 180°. Sowohl die sehr kurzen Bindungen als auch die nahezu lineare Situation am Gruppe 14-Atom sprechen für eine Dreifachbindung zwischen den Rhodium- und Zinn- bzw. Bleiatomen.<sup>[275]</sup>

Bezüglich der Koordination der Phosphanliganden an das Rhodiumatom unterscheiden sich beide Strukturen **14a/14b** nur marginal ( $\Delta \text{Rh-P} < 0.07 \text{ \AA}$ ,  $\Delta \text{P-Rh-P} < 0.8^\circ$ ,  $\Delta \text{P-Rh-E} < 0.8^\circ$ ). Am Beispiel von **14a** zeigt sich, dass das Rhodiumzentrum eine tetraedrische Koordinationsumgebung besitzt und mit seinen Bindungswinkel nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) abweicht:  $\Delta_{\text{max}} = 8.0^\circ$ ,  $\Delta_{\text{Ø}} = 3.8^\circ$ .

**NMR-Spektroskopie:** Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **14a** und **14b** entsprechen den Erwartungen und zeigen keine Auffälligkeiten, abgesehen von einer leichten Tieffeldverschiebung der PMe<sub>3</sub>-Resonanz für E = Sn (**14a**) → Pb (**14b**) mit 1.10 ppm → 1.52 ppm. Der Schweratomeinfluss des Bleis wirkt sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum deutlicher aus, hier ist eine Verschiebung ins Tieffeld von ca. 50 – 60 ppm zu beobachten: E = Sn → Pb mit 4.4 ppm → 64.5 ppm (PMe<sub>3</sub>); 69.9 ppm → 121.2 ppm (PPh<sub>3</sub>). Das Aufspaltungsmuster im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum entspricht dem des quadratisch planaren *trans*-[RhCl(PPh<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], jedoch mit deutlich kleineren <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>-Kopplungen in **14a** (19 Hz) und **14b** (17 Hz) als ebendieser Komplex (41 Hz).<sup>[373]</sup> Dies ist neben der ähnlichen Kopplungen aller Phosphorkernen zu den Heteroatomen (**14a**: <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> ≈ 300 und 200 Hz; **14b**: <sup>2</sup>J<sub>Pb-P</sub> ≈ 80 und 200 Hz) ein Indiz für den Erhalt der tetraedrischen Koordinationsumgebung am Rhodiumzentrum in Lösung. Außerdem sind in **14a'** [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh≡EAr\*] alle Phosphanliganden NMR-spektroskopisch äquivalent, was eine quadratisch planare Anordnung in Lösung ebenfalls unwahrscheinlich macht (siehe auch Abbildung 18).

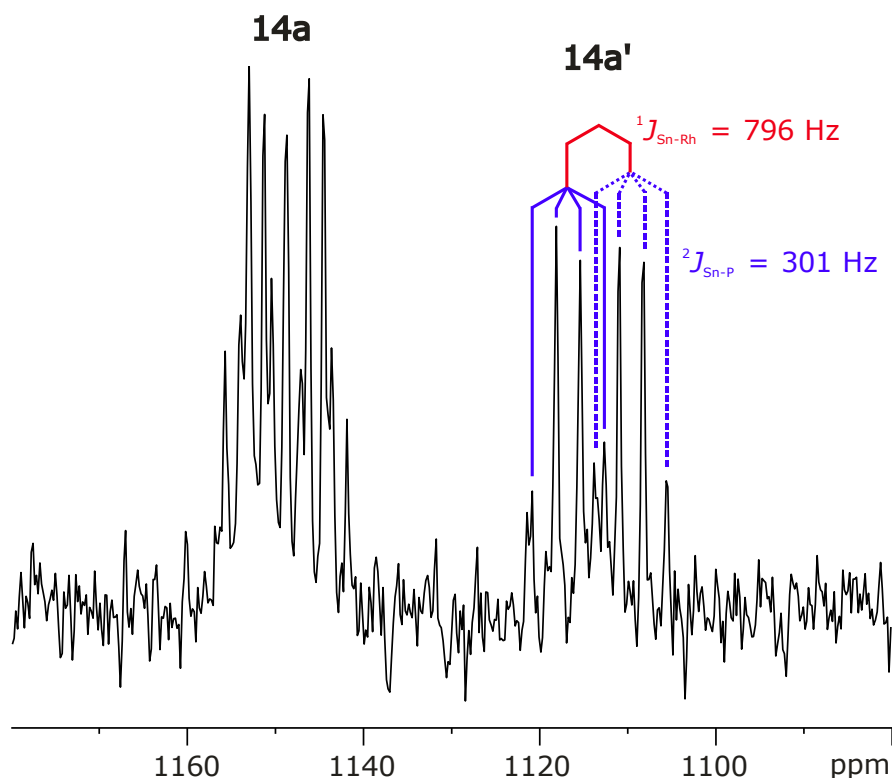
Erwähnenswert sind die NMR-Spektren der Heterokerne <sup>119</sup>Sn und <sup>207</sup>Pb der Rh-Tetrylidine **14a** und **14b** (Abbildung 17). Die <sup>119</sup>Sn-Resonanz wird als Dublett (Rhodiumkopplung) vom Dublett (PPh<sub>3</sub>-Kopplung) vom Triplet (PMe<sub>3</sub>-Kopplung) beobachtet. Die Zinn-Rhodium-Kopplung liegt mit 762 Hz im Bereich der gängigen Literaturwerte dieser <sup>1</sup>J-Kopplungen: 382 – 1331 Hz.<sup>[339,346,374-376]</sup> Im Fall des Plumbylidins **14b** ist nur die <sup>1</sup>J<sub>Pb-Rh</sub>-Kopplung (1050 Hz) aufgelöst, hierfür waren jedoch keine Vergleichswerte in der Literatur auffindbar.



**Abbildung 17:**  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren (111.92 MHz bzw. 104.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) der Rhodium-Tetrylidine  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{EAr}^*]$  **14a** (E = Sn, links) und **14b** (E = Pb, rechts). Für **14a** (links, 1149 ppm) sind alle Kopplungen des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns zu den  $^{103}\text{Rh}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernen aufgelöst (ddt), für **14b** (rechts, 5729 ppm) dagegen nur die  $^{207}\text{Pb}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplung.

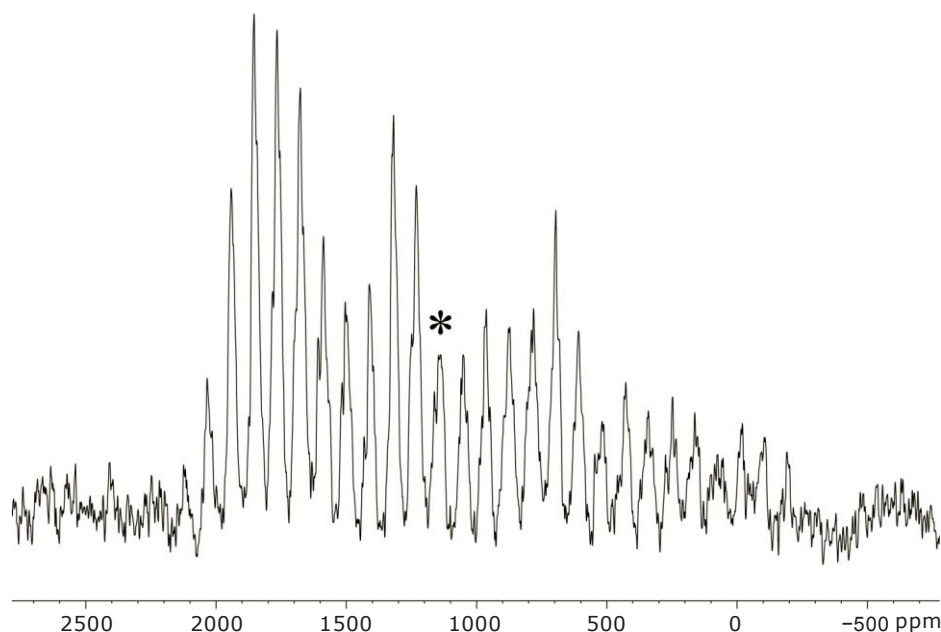
Die chemische Verschiebung des Stannylidin-Zinnkerns von **14a** ( $^{119}\text{Sn}$  1149 ppm) liegt ähnlich zu dem Verschiebungsbereich von Dreifachbindungen zwischen Zinn und Mangan (761),<sup>[275]</sup> Niob (830)<sup>[276]</sup> sowie Molybdän (1040 ppm).<sup>[249]</sup> In Übereinstimmung mit *Wrackmeyers* Korrelation zwischen  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Verschiebungen (Sn(II)/Pb(II)) ist für **14b** ein Bleisignal bei 5729 ppm zu finden.<sup>[312]</sup> Es lässt sich nur ein Vergleich mit dem Plumbylidinkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{PbAr}^*]$  von *Power* ziehen (4686 ppm), da ansonsten keine Literaturwerte für  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Verschiebungen von Plumbylidinkomplexen berichtet wurden.<sup>[249]</sup> Die in diesem Zusammenhang vielfach diskutierte Verschiebung des bleigebundenen *ispo*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$ -Kohlenstoffatoms reiht sich mit 274.4 ppm in den Bereich von *Filippous* Terphenyl-Plumbylidinkomplexen ein (267.2 – 280.6 ppm).<sup>[278,285,286]</sup> Es ist zu erwähnen, dass dies für niedervalente Terphenylplumbylen-Fragmente  $[\text{ArPb}]$  ein gängiger Verschiebungsbereich ist (z.B. **10b**: 279.4 ppm; **11b**: 262.2 ppm; und exemplarisch in der Literatur:  $\text{Ar}^*\text{PbC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ : 264.5 ppm<sup>[314]</sup> und  $\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2-\text{PbAr}'$ : 270.5 ppm<sup>[11]</sup>).<sup>[158]</sup>

Das erwähnte Gleichgewicht zwischen den Stannylidinen **14a** und **14a'** (Schema 46) lässt sich gut anhand der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (5.7 ppm, d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 189$  Hz; vgl. 4.4 ppm von **14a**) und der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren beobachten (Abbildung 18). In letzterem befindet sich bei leicht niedrigerer Frequenz neben dem Multiplett des Stannylidins **14a** (1149 ppm) eine analoge Resonanz des Zinnkerns von **14a'** (1113 ppm) als Dublett vom Quartett.



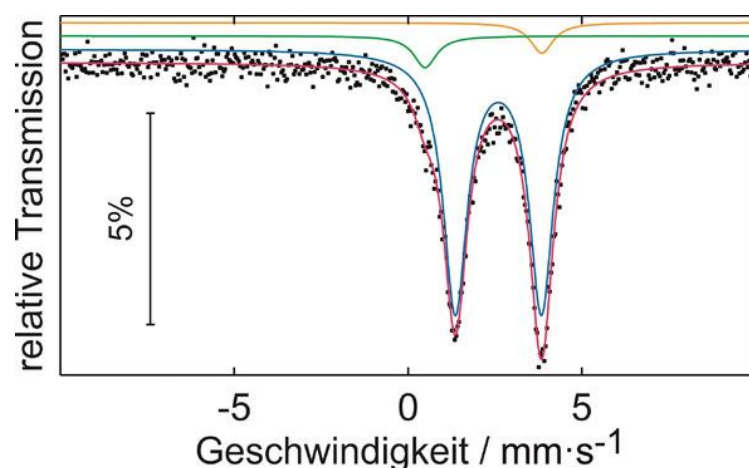
**Abbildung 18:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) des Reaktionsgeschmises der beiden Stannylidine  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** und  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a'**. Die Kopplungen in **14a'** sind vergleichbar mit den entsprechenden in **14a** (siehe Abb. 17).

Eine kristalline Probe des Rhodium-Stannylidins  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** wurde per  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 19). Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  wurde im Festkörper bei 1150 ppm gefunden, was sehr gut mit der chemischen Verschiebung in Lösung (1149 ppm) übereinstimmt. Die chemische Verschiebungsanisotropie des Zinnkerns im Festkörper ist mit  $\Omega = 2500$  ppm ( $\Omega \approx \delta_{11} - \delta_{33}$ )<sup>[377]</sup> relativ groß, wie es für niedervalente Zinnverbindungen bekannt ist (bis zu  $\Omega = 3798$  ppm).<sup>[378]</sup> In der Literatur konnten keine  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Stannylidin-Komplexen im Festkörper gefunden werden, allerdings für die Distannine  $[\text{ArSnSnAr}]$ , die ebenfalls eine große chemische Verschiebungsanisotropie zeigen:  $\Omega = 1754$  ppm ( $\text{Ar} = \text{Ar}^*$ );  $\Omega = 2012$  ppm ( $\text{Ar} = \text{Ar}^+$ ).<sup>[377,379]</sup>



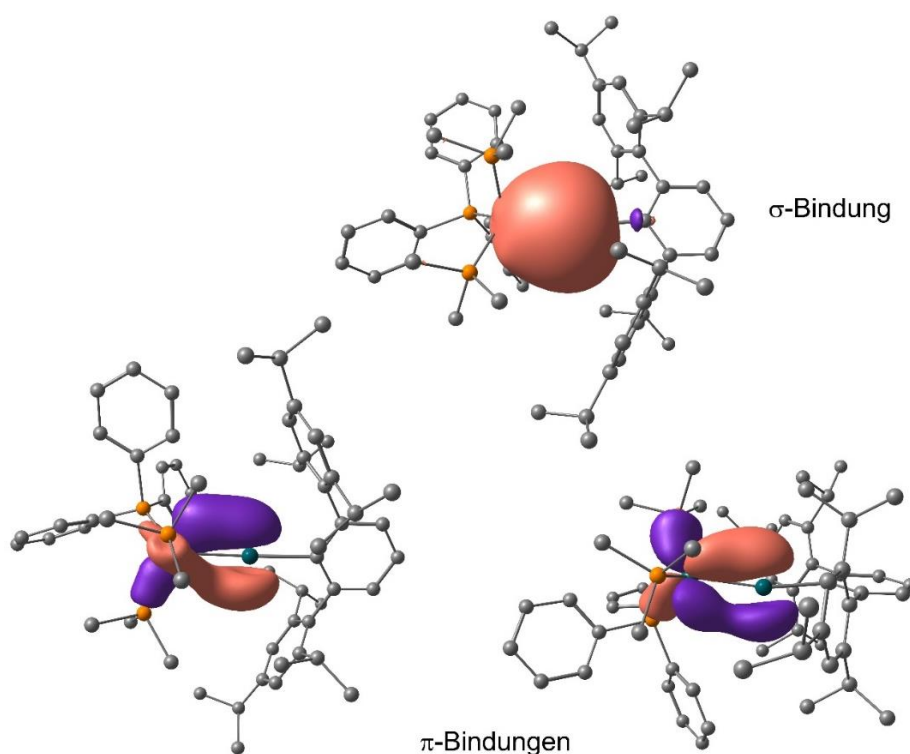
**Abbildung 19:**  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum einer kristallinen Probe von **14a** (111.92 MHz, 10 kHz). \* markiert die isotrope chemische Verschiebung.  $\delta_{\text{iso}} = 1150$ ,  $\delta_{11} = 2036$ ,  $\delta_{22} = 1848$ ,  $\delta_{33} = -464$  ppm,  $\Omega = 2500$  ppm, Skew  $\kappa = 0.85$ .<sup>[377,380]</sup>

**Mößbauer-Spektroskopie:** Zum weitergehenden Verständnis des Rhodium-Stannylidins  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** wurde eine kristalline Probe per  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie untersucht (Abbildung 20). Eine Simulation (blau) ergab eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 2.63(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.47(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und eine experimentelle Linienbreite von  $\Gamma = 0.82(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Auch *Filippous* Wolfram- und Molybdän-Stannylidine wurden per  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie untersucht und zeigen vergleichbare Isomerieverschiebungen ( $\delta = 2.38 - 2.50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und Quadrupolaufspaltungen ( $\Delta E_Q = 1.81 - 2.82 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).<sup>[381]</sup> Diese Daten wurden von *Pandey* per DFT-Rechnungen *in silico* untermauert.<sup>[382]</sup> Ebenfalls als Vergleich eignen sich die Daten der Distannine  $[\text{ArSnSnAr}]$  ( $\text{Ar} = \text{Ar}^*$ ;  $\text{Ar}^+$ ):  $\delta = 2.69(3) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $2.66 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 3.73 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $3.00 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dies wurde als Zinn in der Oxidationsstufe +II interpretiert.<sup>[379,381]</sup> Da in den vorliegenden Untersuchungen alle Moleküle am Zinn mit einem Terphenylliganden substituiert sind, lässt sich die Größe der Quadrupolaufspaltung mit der Symmetrie am Übergangsmetallfragment korrelieren.<sup>[3,381]</sup> Ein Metallfragment höherer Symmetrie (z.B. bei *Filippou*  $[\text{Cl}(\text{Me}_3\text{P})_4\text{M}]$  vs.  $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{M}]$ ) sorgt für eine symmetrischere elektronische Umgebung am Zinnkern und damit für einen kleineren elektrischen Feldgradienten.<sup>[381]</sup>



**Abbildung 20:**  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer-Spektrum von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** bei 78 K. Schwarz: Datenpunkte, Rot: Messung, Blau: Simulation ( $\delta = 2.63(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.47(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0.82(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Grün ( $\delta = 0.54(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 6(1) %) und Ocker ( $\delta = 3.73(4) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 5(1) %): schwache Signale von geringen Sn(IV)- und Sn(II)-Verunreinigungen.

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Des Weiteren wurden die Rhodium-Zinn- und -Blei-Dreifachbindungen mittels DFT-Rechnungen analysiert. Auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen von **14a** und **14b** wurden NBO-Analysen durchgeführt, um die Bindungssituation näher zu beleuchten. Hieraus ergaben sich drei relevante Bestandteile der Dreifachbindung. Einerseits eine  $\sigma$ -Bindung und zwei orthogonal zueinander stehende  $\pi$ -Bindungen. Aus qualitativer Sicht sind die Ergebnisse für  $E = \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  analog, weshalb nur die NLMOs für das Stannylidin **14a** in Abbildung 21 graphisch dargestellt sind.



**Abbildung 21:** DFT-optimierte Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** und die NLMOs, welche die  $\sigma$ -Bindung (oben) und die zwei orthogonal zueinander stehenden  $\pi$ -Bindungen (unten) darstellen.

Die  $\sigma$ -Bindung kann als gefülltes, nahezu reines s-Orbital des Tetrylens, das in ein leeres 5s-Orbital des Rhodiumatoms doniert, verstanden werden. Diese Donation ist für E = Sn deutlich stärker als für E = Pb (162 vs. 108 kcal·mol<sup>-1</sup>).<sup>[3]</sup> Die  $\pi$ -Bindungen können als Rückbindungen von gefüllten d-Orbitalen des Rhodium- in die entsprechenden leeren p-Orbitale des Zinnatoms betrachtet werden. Die jeweiligen Bindungsbeiträge können aus Tabelle 5 entnommen werden.

**Tabelle 5:** Beiträge der Elemente zu den entsprechenden NLMOs der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen von **14a** und **14b**.<sup>[3]</sup>

E	Bindungstyp	Orbitaltyp E	Beitrag E [%]	Orbitaltyp Rh	Beitrag Rh [%]
Sn ( <b>14a</b> )	$\sigma$	s	86.8	s	8.7
	$\pi$	p	8.7	d	85.2
	$\pi$	p	9.3	d	83.5
Pb ( <b>14b</b> )	$\sigma$	s	90.4	s	5.6
	$\pi$	p	8.3	d	85.3
	$\pi$	p	9.7	d	83.4

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit *Pandey's* theoretischen Untersuchungen zu Übergangsmetall-Tetrylidin-Komplexen des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis. Auch er fand wiederholt, dass die Bindungsbeschreibung analog zu den Fischer-Carbinen als ein kationisches [E-R]<sup>+</sup>-Singulett-Fragment mit  $\sigma$ -Hinbindung und doppelter  $\pi$ -Rückbindung angemessen ist.<sup>[244,245,271,383]</sup> Eine solche Beschreibung der Rhodium-Tetrylidine **14a/14b** als Kombination eines anionischen Rhodiumfragments [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh]<sup>-</sup> mit einem kationischen [E-Ar\*]<sup>+</sup>-Fragment, welches lösemittelstabilisiert in Form der Organoelement(II)-Kationen [Ar\*E(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup> bekannt ist, ist damit angebracht.<sup>[213,215]</sup>

**Einordnung in die Literatur:** Die Tetrylidin-Komplexe **14a** und **14b** sind nach bestem Wissen des Autors die ersten Beispiele für eine Dreifachbindung zwischen einem Gruppe 9-Metall und einem schweren Gruppe 14-Element (siehe auch Kapitel 2.5.4). Einzig für das leichteste Gruppe 14-Element, den Kohlenstoff, gibt es ein einziges Beispiel für eine strukturell charakterisierte Dreifachbindung mit Rhodium, nämlich ein kationischer Fluorocarbin-Rhodiumkomplex mit einem PNP-Pincer-Ligandensystem.<sup>[384]</sup>

Die vorliegenden Komplexe [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡EAr\*] **14a** und **14b**, und auch [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh≡SnAr\*] **14a'**, sind isoster zu einem Nickel- und Platin-Silylidin von *Filippou*.<sup>[276,291]</sup> In [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>M≡SiTbb]<sup>+</sup> (M = Ni, Pt; Tbb = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4-<sup>t</sup>Bu) wird das Übergangsmetall, analog zu **14a** und **14b**, von drei Phosphanen und dem Gruppe 14-Liganden tetraedrisch koordiniert.<sup>[276,291]</sup> Nach dem Isolobal-Prinzip von *Roald Hoffmann* entspricht das Übergangsmetallfragment [L<sub>3</sub>Rh] aus **14a**, **14a'** und **14b** und genauso die isoelektronischen Analoga [L<sub>3</sub>M]<sup>+</sup> (M = Ni, Pt) von *Filippou* einem d<sup>9</sup>-ML<sub>3</sub>-Fragment.<sup>[385]</sup> Dieses ist isolobal zu dem sp-hybridisierten CH-Fragment (Carbin/Methyldin), ein Baustein des Acetylens als einfachster Vertreter der Organik mit einer C≡C-Dreifachbindung.

Erwähnenswert in der Synthesesequenz der Rhodium-Tetrylidine **14a** und **14b** ist die reduktive Eliminierung von zwei Hydridliganden eines Rhodiumdihydrids in einer Art Transferhydrierung auf Styrol, mit anschließender Koordination von Trimethylphosphan als Liganden. Diese Art der Synthese einer Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und Gruppe 14-Element lässt sich nicht direkt in die bisherigen Syntheserouten einordnen (siehe Kapitel 2.5.4). Dennoch sollte der Vergleich mit *Tobitas/Hashimotos* Dehydrierungen von Metallhydrid-Hydridotetrylen-Komplexen (Si, Ge) des Wolframs und Molybdäns gezogen werden. Dies gelang ihnen durch Reaktionen mit organischen Isocyanaten und Nitrilen (Ge) oder durch schrittweise Deprotonierung und Hydridabstraktion (Si).<sup>[261,287,386]</sup>

**Reaktivität der Rhodium-Tetrylidine:** Die Rhodium-Tetrylidine **14a** und **14b** versprechen aufgrund ihrer Dreifachbindung ein interessantes Reaktionsverhalten. Im Folgenden soll ein Überblick über die untersuchten und beobachteten Reaktionen gegeben werden. In manchen Fällen wurde nur das Stannylidin **14a** als besser zugängliches Modellsystem untersucht.

Eine Lösung von **14a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> liegt auch nach mehreren Tagen Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe unverändert vor. Wird dem System dagegen thermisch Energie zugeführt (70 °C), so lässt sich bereits nach ein bis zwei Stunden ein Ligandenaustausch beobachten. Es kann <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch die Bildung des Stannylidins [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh≡SnAr\*] **14a'** und von freiem PPh<sub>3</sub> verfolgt werden. Die anderen stöchiometrisch notwendigen Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Nach längerer Reaktionszeit lässt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei ca. -11 ppm in geringem Ausmaß die Bildung eines Hydridsignals beobachten. Dieses stammt vermutlich aus einer C-H-Aktivierung, da ansonsten keine Quellen für Hydridliganden im System anwesend sind. Da nur deuteriertes Benzol verwendet wurde (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), ist eine Reaktion mit dem Lösemittel auszuschließen. Stattdessen ist eine intramolekulare Reaktion mit einem der PMe<sub>3</sub>- oder PPh<sub>3</sub>-Liganden anzunehmen. Es ist bekannt, dass koordinativ ungesättigte und elektronenreiche Rhodiumzentren zur oxidativen Addition von aromatischen und aliphatischen C-H-Bindungen befähigt sind.<sup>[387]</sup> Die intramolekulare oxidative Addition von C-H-Funktionen koordinierter Liganden an Übergangsmetallen (Cyclometallierung) ist sowohl für PMe<sub>3</sub> ([HM(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub>))] als auch PPh<sub>3</sub> ([HM(η<sup>2</sup>-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]) bekannt.<sup>[388,389]</sup>

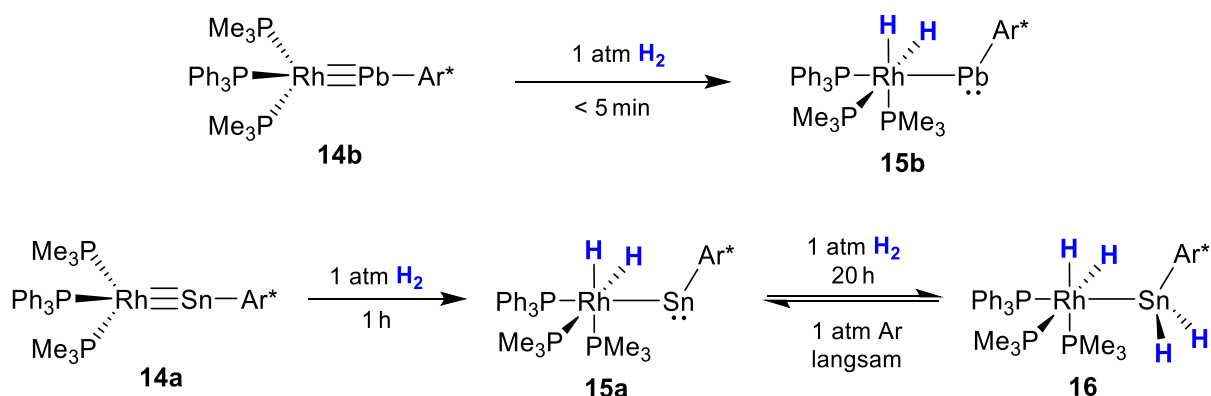
Als weitere Untersuchung wurde das Rhodium-Stannylidin [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡SnAr\*] **14a** mit der starken Brønsted-Säure [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (*Brookharts Säure*, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup> = [B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat)<sup>[390]</sup> protoniert. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich zwei neue Hydridsignale bei ca. -10.1 und -11.4 ppm bildeten. Die chemische Verschiebung im Hochfeldbereich ist ein starker Hinweis darauf, dass die Protonierung am Rhodiumatom stattfand.<sup>[391]</sup> Eine Isolierung, Auftrennung und ausreichende Charakterisierung dieser zwei Hydridspezies gelang jedoch nicht.



### 3.1.3.7 Reaktionen der Rhodium-Tetrylidine [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡EAr\*] mit H<sub>2</sub>

Die Rhodium-Tetrylidine [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡EAr\*] **14a** und **14b** sollten mit ihrer Dreifachbindung auf die Reaktivität gegenüber elementarem Wasserstoffgas H<sub>2</sub> untersucht werden. Besonders im Anbetracht ihrer Synthese, die einen Dehydrierungsschritt enthält, aber auch durch ihre Analogie zu Alkinen, die mit ein oder zwei Äquivalenten H<sub>2</sub> reagieren können (Alkin → Alken → Alkan), ist dies von Interesse. Bisher wurde die Reaktivität der schweren Übergangsmetallcarbin-Analoga vor allem für Silicium und Germanium untersucht.<sup>[275]</sup> Für die Stannylidin- und Plumbylidin-Komplexe wurde, nach bestem Wissen des Autors, bisher keine Reaktion publiziert, die die Dreifachbindung an sich betrifft.<sup>[275]</sup> In der Literatur konnten keine Reaktionen von schweren Übergangsmetallcarbin-Homologen mit Wasserstoff gefunden werden.<sup>[275,392]</sup>

Die Rhodium-Tetrylidine **14a** und **14b** addieren bei Raumtemperatur in Lösung bereitwillig Wasserstoff (Schema 47).



**Schema 47:** Hydrierung der Rh≡Sn- und Rh≡Pb-Dreifachbindungen (Benzol, RT) mit einem (E = Pb, Plumbylidin **14b** → Plumbylen **15b**) oder zwei Äquivalenten H<sub>2</sub> (E = Sn, Stannylidin **14a** → Stannylene **15a** → Stannan **16**).

Das Rhodium-Plumbylidin **14b** reagiert mit einem Äquivalent Wasserstoff in einer oxidativen Addition am Rhodiumzentrum. Es entsteht ein Rh(III)-Komplex mit oktaedrischer Koordinationsumgebung. In Verbindung **15b** trägt das Bleiatom ein freies Elektronenpaar, es hat sich ein Metalloplumbylen gebildet. Eine Reaktion mit einem weiteren Äquivalent H<sub>2</sub> ist auch unter erhöhtem Wasserstoffdruck (4 bar) nicht zu beobachten.

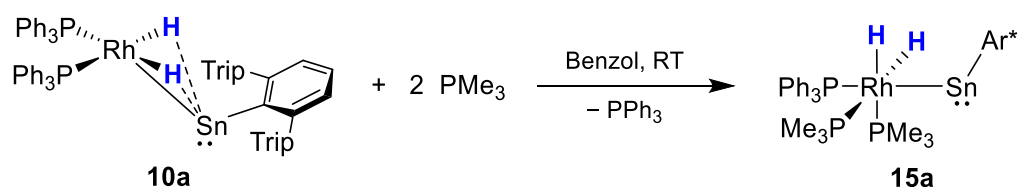
Im Falle des Zinns reagiert das Rhodium-Stannylidin **14a** mit zwei Äquivalenten H<sub>2</sub>, wobei diese Reaktion schrittweise verläuft. Zuerst findet auch hier eine oxidative Addition am Rhodiumzentrum statt und es bildet sich das Dihydrido-Rhodostannylene **15a**. Dieses reagiert mit einem weiteren H<sub>2</sub>-Äquivalent in einer oxidativen Addition am Stannylenezinn zu dem stannylsubstituierten Rhodiumdihydrid **16**. Wird dieses Tetrahydrid **16** bei Raumtemperatur unter einer Argonatmosphäre in Lösung gelagert, so deutet sich NMR-spektroskopisch die Rückbildung des Stannylens **15a** an. Es findet somit wieder eine reduktive Eliminierung von H<sub>2</sub> am Zinnatom statt. Diese reversible oxidative Addition

## Gruppe 9: Rhodium

am Zinnzentrum spiegelt deutlich den Trend des *inert-pair*-Effektes wider. Das Element Blei vermeidet die Vierwertigkeit, während das Element Zinn eine Mittelstellung einnimmt und ohne allzu drastische Reaktionsbedingungen zwischen den Oxidationsstufen +II und +IV wechseln kann.

Wird der Vergleich mit der Hydrierung eines Alkins gezogen, so entspricht die Hydrierung der  $\text{Rh}\equiv\text{Pb}$ -Dreifachbindung der Hydrierung eines Alkins zu einem (gemischtvalenten) Alken-Analogon, wohingegen die Hydrierung der  $\text{Rh}\equiv\text{Sn}$ -Dreifachbindung zu einem Alkan-Analogon mit vier Wasserstoffsubstituenten führt.

Das Rhodium(III)-Dihydrid **15a** stellt eine spektroskopisch beobachtbare Zwischenstufe in der Reaktion von **14a** mit  $\text{H}_2$  dar, allerdings gestaltet sich eine Isolierung aus der Reaktionsmischung als schwierig, da Wasserstoffgas schlecht stöchiometrisch dosierbar ist und **15a** nur in Mischung mit **14a** oder **16** beobachtbar war. Aus diesem Grund war es nötig, das Rhodostannylene **15a** auf anderem Wege zu synthetisieren (Schema 48).



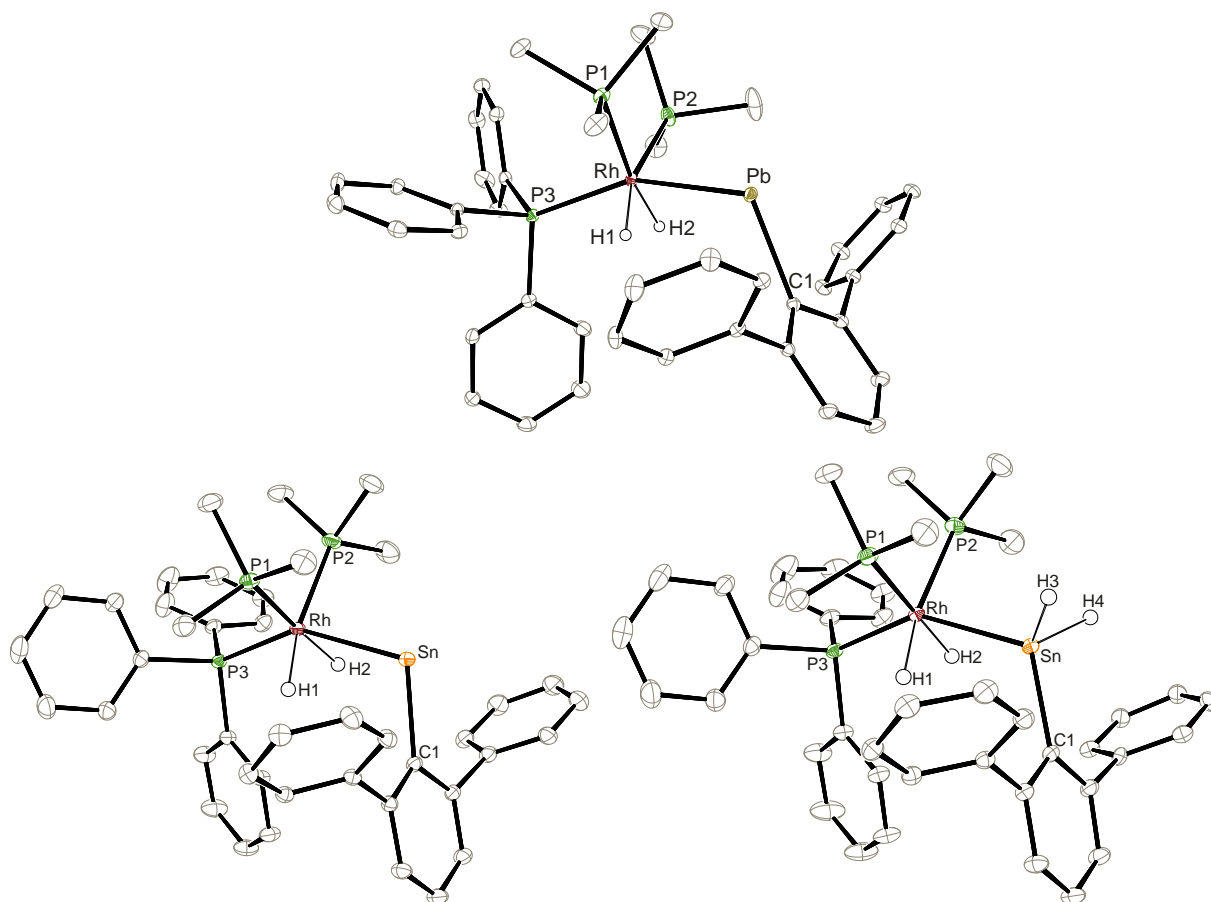
**Schema 48:** Synthese des Dihydrido-Rhodostannylen **15a** aus dem Dihydrido-Rhodostannylene **10a** durch Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$ .

Ausgangspunkt der Synthese war das Dihydrido-Rhodostannylene **10a**, das sich nur in der Anzahl und der Art der koordinierenden Phosphane von **15a** unterscheidet. Bei langsamer Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  findet eine Koordination dieser Phosphane an das Rhodiumzentrum statt, wobei ein  $\text{PPh}_3$ -Ligand dissoziiert. Es bildet sich eine oktaedrische Geometrie um das Rhodiumatom aus.

Alle drei Rhodiumhydrid-Komplexe **15a**, **15b** und **16** wurden per Kristallstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. Zwar ist die Aussagekraft der Röntgenstrukturanalyse bezüglich Hydridliganden begrenzt, dennoch zeigen auch die kristallographischen Strukturparameter signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen. Darüber hinaus konnten die Hydridsubstituenten zweifelsfrei über NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen. Geeignete Einkristalle sind aus Hexan (**15b**) oder Pentan (**15a/16**) nach wenigen Tagen bei  $-40\text{ °C}$  zugänglich, die Molekülstrukturen sind in Abbildung 22 dargestellt.

**Kristallstrukturanalyse:** Alle drei Strukturen zeigen einen grundlegend ähnlichen Aufbau. Das Rhodium-Atom ist verzerrt oktaedrisch von den drei Phosphan-, zwei Hydrid- und dem Gruppe 14-Liganden koordiniert. Dabei ist der  $\text{PPh}_3$ -Ligand in allen Fällen *trans*-ständig zum Tetrylen- bzw. Stannylsubstituenten angeordnet, weshalb eine Argumentation über die sterische Abstoßung der

Phenylgruppen und des Terphenylrests nahelegt. Der Winkel Rh–E–C1 liegt in **15a** und **15b** mit  $110.3^\circ$  (E = Sn) und  $115.1^\circ$  (E = Pb) im typischen Bereich für Metallotetrylene und unterscheidet sich deutlich von der nahezu linearen Geometrie in den Tetrylidinen **14a** und **14b**.<sup>[241,243]</sup> Das Tetrahydrid **16** zeigt mit  $118.2^\circ$  einen um ca.  $8^\circ$  flacheren Bindungswinkel am Zinnatom, bedingt durch die andere Hybridisierung und Wertigkeit. Die Abstände Rh–E haben sich deutlich vergrößert und liegen nun in der Größenordnung von kurzen Einfachbindungen: Rh–Pb 2.670 Å (**15b**); Rh–Sn 2.593 Å (**15a**); 2.580 Å (**16**).<sup>[346,354,355,374,375]</sup>



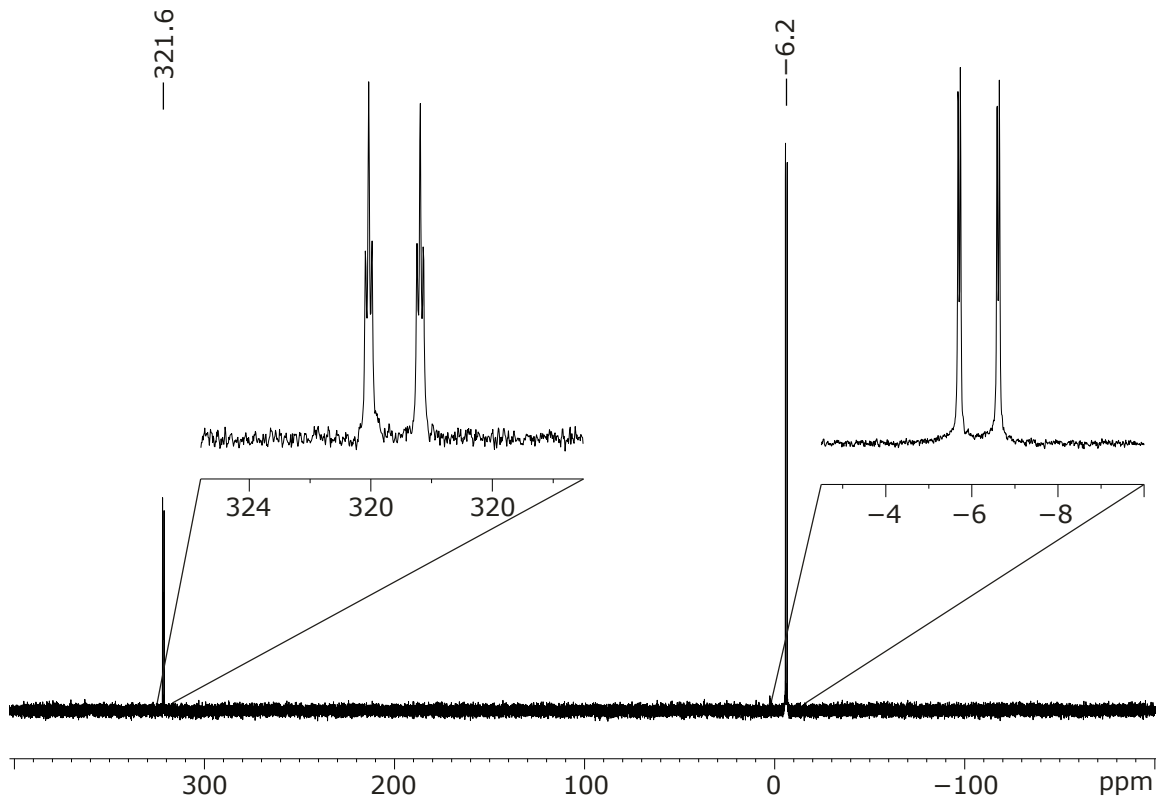
**Abbildung 22:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Hydrierungsprodukte  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{--PbAr}^*]$  **15b** (oben,  $P\bar{1}$ ),  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{--SnAr}^*]$  **15a** (unten links,  $C2/c$ ) und  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{--SnH}_2\text{Ar}^*]$  **16** (unten rechts,  $C2/c$ ). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisiertes Pentan/Hexan sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Metallgebundene H-Atome wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **15b**: Rh–Pb 2.6697(2), Pb–C1 2.316(2), Rh–P1 2.3080(7), Rh–P2 2.3286(7), Rh–P3 2.3329(6), Rh–H1 1.33(4), Rh–H2 1.58(4), Rh–Pb–C1 115.14(6), P1–Rh–Pb 97.159(19), P2–Rh–Pb 88.282(17), P3–Rh–Pb 153.820(17), P1–Rh–P2 100.19(3), P1–Rh–P3 103.57(2), P2–Rh–P3 103.37(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **15a**: Rh–Sn 2.59289(17), Sn–C1 2.2454(15), Rh–P1 2.2932(5), Rh–P2 2.3315(4), Rh–P3 2.3601(4), Rh–H1 1.57(3), Rh–H2 1.58(3), Rh–Sn–C1 110.34(4), P1–Rh–Sn 102.914(12), P2–Rh–Sn 93.753(13), P3–Rh–Sn 143.616(11), P1–Rh–P2 96.558(17), P1–Rh–P3 105.143(16), P2–Rh–P3 105.469(16). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **16**: Rh–Sn 2.57972(14), Sn–C1 2.2120(12), Rh–P1 2.3295(4), Rh–P2 2.3323(4), Rh–P3 2.3084(3), Rh–H1 1.57(2), Rh–H2 1.54(3), Sn–H3 1.891(15), Sn–H4 1.891(15), Rh–Sn–C1 118.15(3), P1–Rh–Sn 101.274(10), P2–Rh–Sn 93.821(10), P3–Rh–Sn 143.533(9), P1–Rh–P2 96.611(14), P1–Rh–P3 106.181(12), P2–Rh–P3 106.181(13).

**NMR-Spektroskopie:** Die hydrierten Rhodiumkomplexe **15a**, **15b** und **16** zeigen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch keine Auffälligkeiten. Die Hydridsignale der Dihydride befinden sich bei  $-8.60$  (**15a**,  $\text{E} = \text{Sn}$ ) und  $-6.71$  ppm (**15b**,  $\text{E} = \text{Pb}$ ), somit ist ein leichter Einfluss des Schweratoms (SO-HALA-Effekt)<sup>[158]</sup> zu erkennen. Die Gruppe 14-Heterokern-NMR-Resonanzen liegen bei außerordentlich hohen Frequenzen von  $3296$  ppm (**15a**,  $^{119}\text{Sn}$ ) und  $11\,733$  (**15b**,  $^{207}\text{Pb}$ ), noch höher als die hydridfreien Tetrylene **11a** und **11b** (siehe auch Tabelle 7).

Das kationische Wolframostannylen  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{-Sn}(\text{DipNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  von *Filippou* zeigt mit  $3318$  ppm eine vergleichbare Entschirmung wie **15a**.<sup>[259]</sup> Verbindung **15b** zeigt die höchste dem Autor bekannte Resonanz in der  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie.<sup>[313]</sup> Der zweifach hydrierte Stannylnkomplex  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **16** erzeugt eine Hydridresonanz im Hochfeld bei  $-11.24$  ppm und ein Multiplett für die  $\text{SnH}_2$ -Protonen bei  $+4.31$  ppm mit Zinnsatelliten ( $^1J_{\text{Sn-H}} = 1246$  Hz), im typischen Bereich für vierwertige Zinnhydride.<sup>[307]</sup> Das zugehörige  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal wird erwartungsgemäß im Hochfeld bei  $-244$  ppm gefunden.<sup>[310]</sup> Der Komplex **16** zeigt außerdem, gut ersichtlich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum, die Anwesenheit von ca. 7 % eines Isomers, das die gleichen Signalmultiplizitäten und fast perfekt übereinstimmende Kopplungen aufweist. Eine  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse dieses Minderheitsisomers ist aufgrund von Überlagerungen nicht möglich.

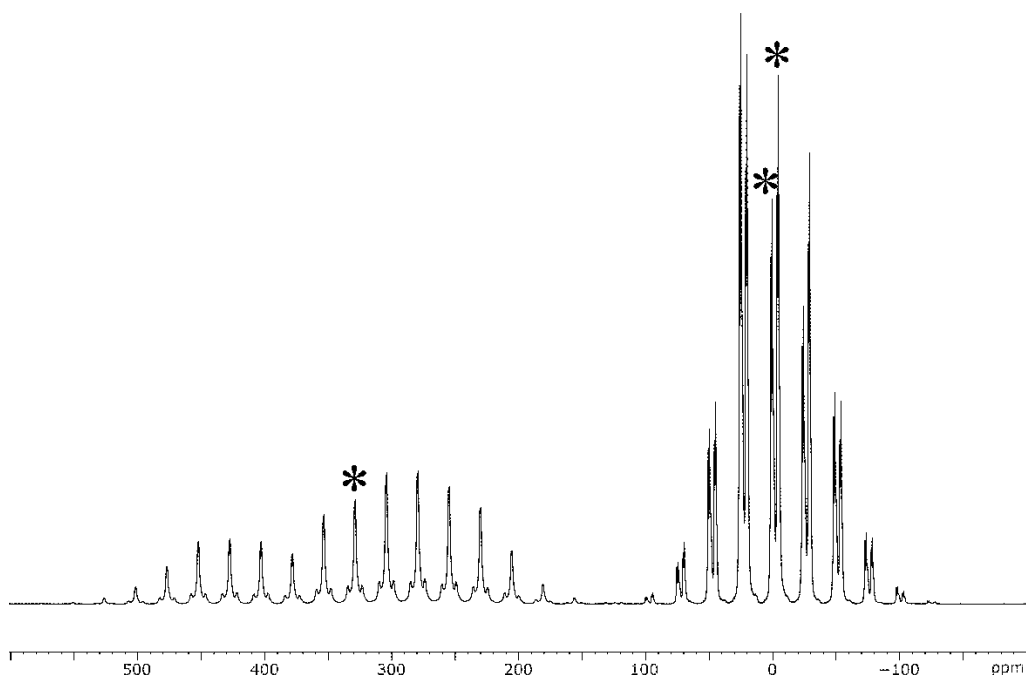
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen alle drei Komplexe **15** – **16** die erwarteten Signale für die Phosphanliganden. Deren Verschiebungen sind allerdings stark von der Natur des Gruppe 14-Liganden abhängig. Während der Stannylnrhodiumkomplex  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **16** mit seinem tetravalenten Zinnsubstituenten keine besonderen Auffälligkeiten zeigt ( $-23.3$  ppm ( $\text{PMe}_3$ ),  $47.1$  ppm ( $\text{PPh}_3$ )), sorgt der Wechsel zu einem niedervalenten Stannylen-Substituenten in  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnAr}^*]$  **15a** für eine Verschiebung ins Tieffeld ( $-17.7$  ppm ( $\text{PMe}_3$ ),  $93.1$  ppm ( $\text{PPh}_3$ )). Vor allem das *trans*-ständige  $\text{PPh}_3$  wird stark beeinflusst ( $\Delta\delta$  46 ppm). Noch stärker wirkt sich dies beim Wechsel auf das schwerere Element Blei aus:  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-PbAr}^*]$  **15b** zeigt für den  $\text{PPh}_3$ -Phosphorkern eine chemische Verschiebung von sehr außergewöhnlichen  $321.6$  ppm (Abbildung 23). Die *cis*-ständigen  $\text{PMe}_3$  erscheinen wenig beeinflusst bei  $-6.2$  ppm.

Für diesen SO-HALA-Einfluss des Schweratoms auf den *trans*-Liganden lassen sich argumentativ die Untersuchungen zu dem Einfluss von *trans*-Liganden an Schweratomen auf deren SO-HALA-Effekt verwenden: *trans*-ständige Liganden in Übergangsmetallkomplexen teilen sich in ihren Bindungen das gleiche Atomorbital des schweren Übergangsmetalls.<sup>[158]</sup> Darüber hinaus ist bekannt, dass der SO-HALA-Effekt auch über mehrere Bindungen wirken kann (long-range SO-HALA-Effekt), hier spielen elektronische Faktoren des Kopplungsweges eine Rolle.<sup>[158]</sup>



**Abbildung 23:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-PbAr}^*]$  **15b** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT). Die Resonanz des *trans*- $\text{PPh}_3$ -Phosphorkerns erscheint bei 321.6 ppm sehr weit im Tieffeld.

Aufgrund dieser ungewöhnlich starken Tieffeldverschiebung wurde eine kristalline Probe des Plumbylen-Komplexes **15b** mittels  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 24). Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 6 aufgelistet.



**Abbildung 24:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum einer kristallinen Probe von **15b** (121.49 MHz, 3 kHz). \* markiert die isotrope chemische Verschiebung.  $[\text{PMe}_3]$   $\delta_{\text{iso}} = -3.9$  ppm, 0.9 ppm;  $[\text{PPh}_3]$   $\delta_{\text{iso}} = 328.9$  ppm.

**Tabelle 6:** Spektroskopische Daten der  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Messung von **15b**.<sup>[380]</sup>

$\delta_{\text{iso}}$ [ppm]	$\delta_{11}$ [ppm]	$\delta_{22}$ [ppm]	$\delta_{33}$ [ppm]	$\Omega$ [ppm]	Skew $\kappa$
-3.9	61.6	0.5	-74.0	135.7	0.10
0.9	62.1	18.1	-77.8	139.9	0.37
328.9	508.3	291.3	187.1	321.2	-0.35

Die gefundenen isotropen chemischen Verschiebungen für die  $\text{PPh}_3$ - (-3.9 und 0.9 ppm) und  $\text{PMe}_3$ -Phosphorkerne (328.9 ppm) sind ähnlich zu den chemischen Verschiebungen in Lösung ( $\text{PPh}_3$ : -6.2 ppm,  $\text{PMe}_3$ : 321.6 ppm). Diese NMR-spektroskopische Studie im Festkörper bestätigt somit den Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur in fester und flüssiger Phase und deren NMR-Spektren.

Im Gegensatz zu dem ausgeprägten Schweratomeinfluss im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen die Resonanzen der  $^{103}\text{Rh}$ -Kerne keine allzu drastischen Auswirkungen. Der Wechsel vom Stannyl- zu Plumbylensubstituenten (**15a**  $\rightarrow$  **15b**) führt nur zu einer verhältnismäßig geringen Tieffeldverschiebung (-8529 ppm  $\rightarrow$  -8321 ppm). Stattdessen wirkt sich der Wechsel vom niedervalenten Stannyl- zum tetravalenten Stannylsubstituent (**15a**  $\rightarrow$  **16**) stärker aus (-8529 ppm  $\rightarrow$  -9440 ppm). Im Allgemeinen fügt sich dies in den bisherigen Trend, dass die stannyl- und germylsubstituierten Rhodiumkerne (**8**, **9**, **K1**, **K2**, **16**)<sup>[339]</sup> Resonanzen weiter im Hochfeld zeigen (-9003 bis -9442 ppm) als solche mit niedervalenten Stannyl- oder Plumbylensubstituenten (**10a**, **10b**, **15a**, **15b**) (-8057 bis -8529 ppm).

In Tabelle 7 sind die relevanten strukturellen und NMR-spektroskopischen Daten der Rhodium-Gruppe 14-Komplexe dargestellt.

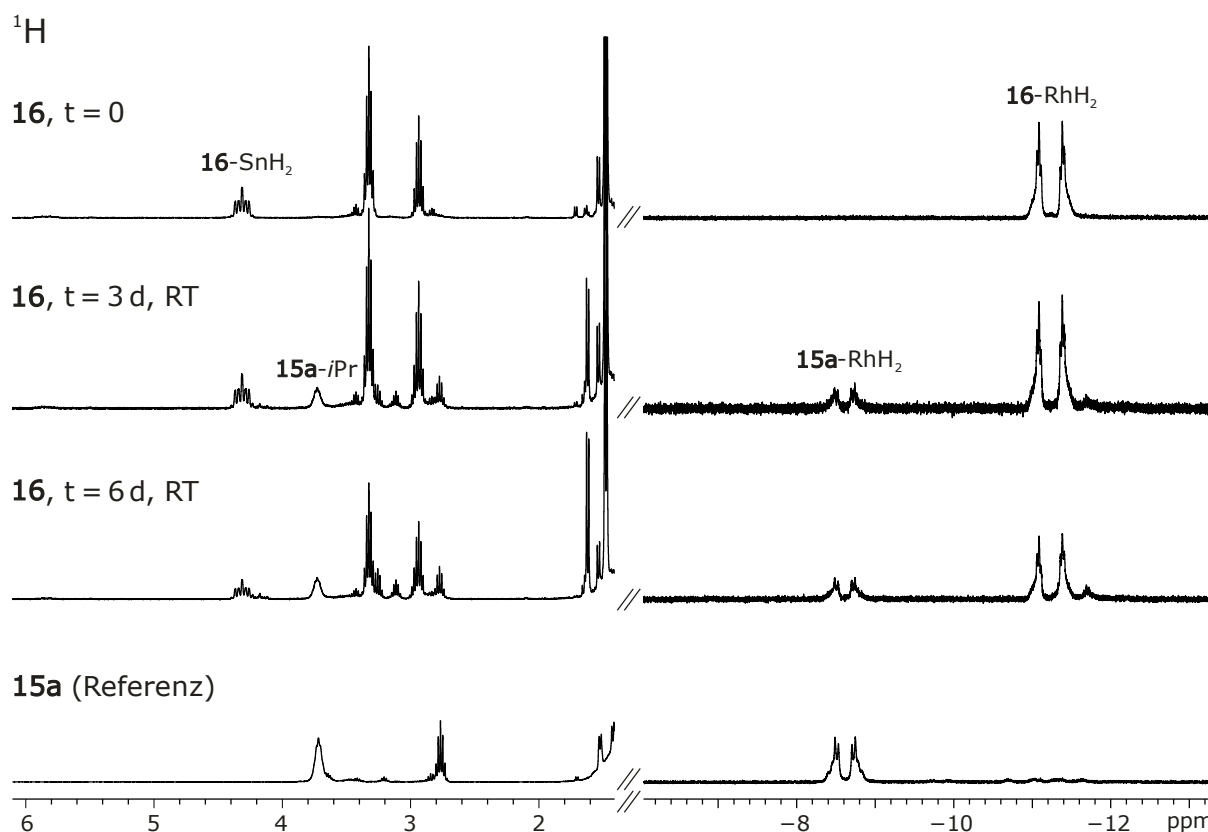
**Tabelle 7:** Ausgewählte charakteristische Strukturparameter und NMR-Verschiebungen der Rhodium-Komplexe **8** – **11** und **14** – **16**.

	d M–E [Å]	$\angle$ M–E–C [°]	$^1\text{H}$ [ppm] (Hydride)	$^{119}\text{Sn} / ^{207}\text{Pb}$ [ppm]	$^{103}\text{Rh}$ [ppm]
<b>8</b> (Ge)	2.3712(2)	101.50(6)	3.40		-9131
<b>9</b> (Ge)	2.3744(2)	101.28(7)	3.84		-9003
<b>10a</b> (Sn)	2.5262(3)	115.14(6)	-4.13	1728	-8503
<b>10b</b> (Pb)	2.6361(3)		3.62	8195	-8057
<b>11a</b> (Sn)	2.5473(3) <sup>a</sup>	93.1(1) <sup>a</sup>		3112	
<b>11b</b> (Pb)				11 269	
<b>14a</b> (Sn)	2.3856(2)	174.6(1)		1149	
<b>14b</b> (Pb)	2.4530(2)	174.2(1)		5729	
<b>15b</b> (Pb)	2.6697(2)	115.14(6)	-6.71	11 733	-8321
<b>15a</b> (Sn)	2.5929(2)	110.3(1)	-8.60	3296	-8529
<b>16</b> (Sn)	2.5797(1)	118.2(1)	(RhH <sub>2</sub> ) -11.24 (SnH <sub>2</sub> ) 4.31	-244	-9440

<sup>a</sup>: PCy<sub>3</sub>-Derivat

**Einordnung in die Literatur:** Die reduktive Eliminierung von  $H_2$  des Dihydridorhodium-Dihydridostannyl-Komplexes **16** (Abbildung 25) macht das System  $15a \rightleftharpoons 16$  zu einem seltenen Beispiel für die reversible oxidative Addition und reduktive Eliminierung von  $H_2$  an einem Hauptgruppenelement.<sup>[392]</sup>

Es sind wenige Berichte für die oxidative Addition von Wasserstoff an Verbindungen niedervalenter schwerer Gruppe 14-Elemente mit Dreifachbindungen bekannt: *Powers* Reaktionen des Digermins und Distannins  $[Ar^+EEAr^+]$  mit  $H_2$  (siehe auch Kapitel 2.1.3) und auch *Jones'* amidbasierte Digermine und Distannine.<sup>[102,116,118,393,394]</sup> Weiterhin sind Beispiele mit niedervalenten Tetrylen-Derivaten publiziert: *Aldridges* Addition von  $H_2$  an ein Bis(boryl)-substituiertes Stannylen und *Ashleys* Hydrierung des Diorganostannylens  $[Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ .<sup>[177,395]</sup> Naheliegender ist weiterhin der Vergleich der Hydrierung des Metallostannylens **15a** mit der Hydrierung von *Tobitas* kationischem Wolframogermynen, *Katos* Hydrierung eines Rhodosilylens oder mit *Filippous* erwähnter Aktivierung von  $H_2$  an einem Chromosilylen, die ebenfalls eine solche oxidative Addition zeigen.<sup>[396-398]</sup> Von den leichteren Homologen Germanium und Silicium wird entsprechend des weniger ausgeprägten *inert-pair*-Effekt auch ein höheres Bestreben zur oxidativen Addition erwartet.



**Abbildung 25:** Ausschnitte der  $^1H$ -NMR-Spektren (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , RT) des zeitlichen Verlaufs der reduktiven Eliminierung von  $H_2$  von dem Tetrahydrid  $[(Me_3P)_2(Ph_3P)RhH_2-SnH_2Ar^*]$  **16** zum Dihydrid  $[(Me_3P)_2(Ph_3P)RhH_2-SnAr^*]$  **15a**.

Es gibt nur zwei Literaturberichte zu reversiblen Hydrierungen von niedervalenten Zinnverbindungen. *Power* konnte eine Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Distannin  $[\text{Ar}'\text{SnSnAr}']$ ,  $\text{H}_2$  und dem Zinnhydrid  $[\text{Ar}'\text{SnH}]_2$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  beschreiben.<sup>[117]</sup> In einer Arbeit von *Ashley* und *Pápai* wurde neben der Hydrierung des  $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  zum Zinnhydrid  $[\text{H}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  auch die Rückreaktion bewerkstelligt. Die oxidative Addition erfordert 4 bar  $\text{H}_2$  und  $\text{NEt}_3$  als Katalysator, die reduktive Eliminierung findet in Anwesenheit von DBU (Diazabicycloundecen) statt.<sup>[177]</sup>

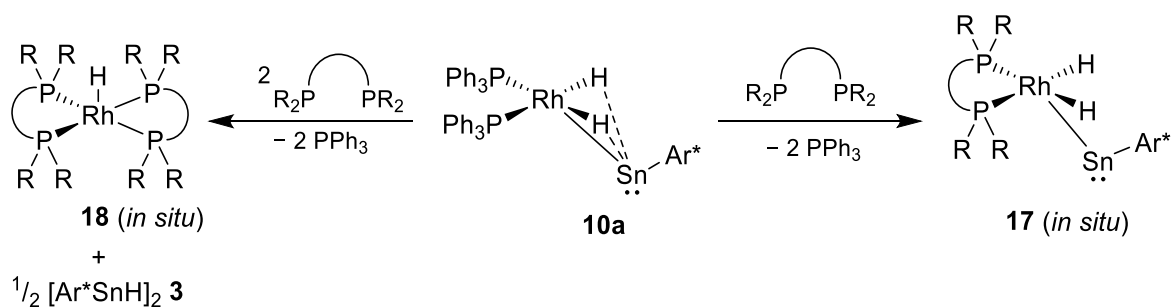
### 3.1.3.8 Reaktion des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$ mit chelatisierenden Phosphanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weitergehend untersucht, ob sich in dem Dihydrido-Rhodostannylene  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** die Phosphanliganden substituieren lassen. *Aldridge* konnte, durch Variation der Phosphane an einem kationischen Rhodium-Fragment, unterschiedliche Stufen einer oxidativen Addition eines Galliumdihydrids isolieren. Bei z.B. stärkeren  $\sigma$ -Donoren (Alkylphosphane) ist die oxidative Addition weiter fortgeschritten und ein Rhodium(III)-dihydrid-Komplex wird beobachtet, während bei schwächeren  $\sigma$ -Donoren (Arylphosphane) ein Rhodium(I)-Fragment mit verbrückender Hydridkoordination gefunden wird.<sup>[359]</sup> Es sollte untersucht werden, welche Auswirkungen ein Wechsel der Phosphanliganden im vorliegenden Dihydrido-Rhodostannylene-System **10a** hat.

Wie bereits in Kapitel 3.1.3.4 angedeutet, ist durch *in situ* Beobachtungen bei der Umsetzung von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** mit  $[(\text{PCy}_3)_2\text{RhCl}]_2$  ein analoges  $\text{PCy}_3$ -Derivat von **10a**,  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$ , in Lösung festgestellt worden. Eine Umsetzung von **10a** mit zwei Äquivalenten  $\text{PCy}_3$  führte zu einem langsamen, auch nach mehreren Tagen nicht vollständigen, Austausch. Die Umsetzung von **10a** mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  wurde bereits (Kapitel 3.1.3.7) angesprochen und führt zu dem oktaedrischen Rhodium-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{H})_2\text{-SnAr}^*]$  **15a**. In Reaktionen mit sterisch kleinen NHCs ( $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ,  $^{\text{iPr}}\text{NHC}$ ) zeigt **10a** *in situ* ebenfalls eine Koordination selbiger, jedoch kann keine Isolierung und belastbare Analyse der neuen Komplexe vorgestellt werden. Mit dem sterisch anspruchsvollen  $^{\text{Dip}}\text{NHC}$  findet keine Reaktion statt.

Mehrere chelatisierende Phosphane wurden in ihrer Reaktion mit dem Dihydrido-Rhodostannylene **10a** untersucht, darunter: (a) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe), (b) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp), (c) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf), (d) 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (dppbz), (e) Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (linearer/äquatorialer Triphos) und (f) Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]-phosphin (Tetraphos). Diese zeigen alle eine ähnliche Reaktivität. Es lässt sich per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beim Einsatz von einem Äquivalent des Phosphans (Ausnahme dppbz und Tetraphos) ein analoger Dihydrido-Rhodostannylene-Komplex **17a**, **b**, **d** und **f** mit vergleichbarer charakteristischer Hydridresonanz wie für **10a** beobachten (X-Teil eines  $\text{AA}'\text{MXX}'$ -Spinsystems), diese sind in Tabelle 8 dargestellt.





**Schema 49:** In situ-Beobachtungen der Reaktionen des Rhodostannylenens **10a** zu den Rhodostannylenen **17** und Rh–Sn-Bindungsspaltung in die Rhodium(I)-Hydride **18** und das Organozinn(II)-Hydrid  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a**.

Beim Einsatz von zwei Äquivalenten des chelatisierenden Phosphans (Schema 49, links), ist für die Fälle **a** bis **d** und **f** die Bildung der Rhodiumhydrid-Komplexe **18** zu beobachten, wobei **18f** entsprechend nur einen Liganden trägt: [(Tetraphos)RhH] **18f**. Diese zeigen NMR-spektroskopisch ein deutlich weiter im Hochfeld liegendes Hydridsignal (zumeist Dublett vom Quintett) und sind vergleichbar mit dem tetraedrisch von vier Phosphanen koordinierten Rhodiumhydrid  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$ .<sup>[399,400]</sup> Gleichzeitig entsteht das Organozinn(II)-Hydrid  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a**. Dies stellt also eine Umkehrung der Reaktion von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  zu **10a** dar (Schema 40), es findet eine reduktive Eliminierung des Zinnhydrids **3a** statt.

**Tabelle 8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Komplexe **17** und **18** mit den chelatisierenden Phosphanen **a** – **f**.

Phosphanligand	$^1\text{H}$ -NMR <b>17</b> [ppm]	$^1\text{H}$ -NMR <b>18</b> [ppm]
<b>a</b> dppe, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	<b>17a</b> –2.53	<b>18a</b> –10.19
<b>b</b> dppp, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	<b>17b</b> –3.23	<b>18b</b> –9.87
<b>c</b> dppf, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$	<b>17c</b> –3.77	<b>18c</b> –12.25
<b>d</b> dppbz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	– <sup>a</sup>	<b>18d</b> –9.40
<b>e</b> Triphos äquatorial, $\text{PhP}(\{\text{CH}_2\}_2\text{PPh}_2)_2$	<b>17e</b> –6.00 <sup>c</sup>	– <sup>a</sup>
<b>f</b> Tetraphos, $\text{P}(\{\text{CH}_2\}_2\text{PPh}_2)_3$	– <sup>a</sup>	<b>18f</b> –5.91 <sup>b</sup>

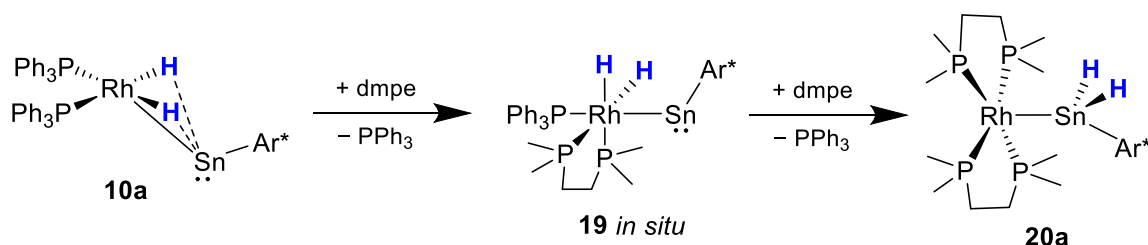
<sup>a</sup> keine Bildung beobachtet; <sup>b</sup> entspricht der Zusammensetzung [(Tetraphos)RhH]; <sup>c</sup> breites Signal

Durch den Einsatz dieser anderen Phosphanen kann spektroskopisch keine signifikante Änderung der Bindungssituation in **10a** bzw. **17** abgeleitet werden. Einzig der Einsatz von zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  und die Bildung des oktaedrischen Rhodiumkomplexes  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{H})_2\text{-SnAr}^*]$  **15a** lässt sich so deuten. In diesem ist keine Wechselwirkung der Hydride mit dem niedervalenten Stannylenzinnatom zu beobachten, vor allem erkennbar an der weiter im Hochfeld liegenden  $^1\text{H}$ -NMR-Hydridresonanz (–4.13 ppm (**10a**) vs. –8.60 ppm (**15a**)) und der für niedrigere Koordinationszahlen am Zinn sprechende Tieffeldverschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (1728 ppm (**10a**) vs. 3296 ppm (**15a**)).

### 3.1.3.9 Wasserstofftransfer mit dmpe: [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–EH<sub>2</sub>Ar\*]

Beim Wechsel von den arylbasierten chelatisierenden Phosphanen (siehe oben) auf den sterisch weniger anspruchsvollen, stärkeren  $\sigma$ -Donor 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) wird eine andere Reaktivität beobachtet. Analog zur Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  (Schema 48, **10a**  $\rightarrow$  **15a**) ergibt sich in einer ersten Reaktion von **10a** mit einem dmpe-Molekül ein *in situ* beobachteter, zu dem  $\text{PMe}_3$ -Derivat **15a** analoger Komplex **19**. Die Koordination eines weiteren dmpe-Liganden ergibt dann keine Spaltung der Rh–Sn-Bindung sondern einen Wasserstofftransfer vom Rhodium- auf das Zinnzentrum (Schema 50).

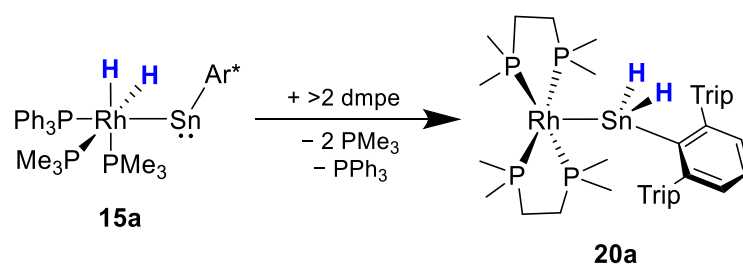
Dies lässt sich mit der geringen räumlichen Ausdehnung des dmpe-Liganden und der dadurch folgenden sterischen Kompatibilität zwei dieser Bisphosphane mit dem Terphenylsystem erklären. Die Reaktion lässt sich als reduktive Eliminierung von  $\text{H}_2$  am Rhodium- und gleichzeitige oxidative Addition dessen am Zinnatom auffassen.



**Schema 50:** Wasserstofftransfer vom Rhodium- auf das Zinnatom im Zuge der Reaktion von **10a** mit zwei Äquivalenten 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) zum Organodihydridostannyl-Rhodiumkomplex [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a**. Als Intermediat kann die Bildung des zu **15a** analogen Dihydrido-Rhodostannylens **19** beobachtet werden.

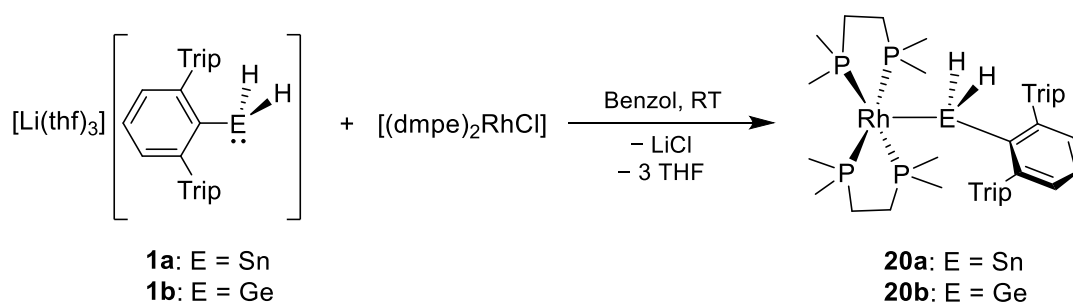
Die Annahme, dass **19** eine zu **15a** analoge Struktur aufweist, wird durch NMR-Spektroskopie untermauert. Die Komplexe zeigen vergleichbare Signale: <sup>1</sup>H-NMR (RhH<sub>2</sub>) –8.60 ppm (**15a**) vs. –7.25 ppm (**19**); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR  $\text{PMe}_3$  –17.7 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 114 Hz, **15a**) vs. dmpe 28.3 ppm\* (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 116 Hz, **19**) und  $\text{PPh}_3$  93.1 ppm (br d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 100 Hz, **15a**) vs. 88.3 ppm (br d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 108 Hz, **19**). Für weitere Untersuchungen, ob **19** als Intermediat plausibel ist, wurde **15a** mit einem Überschuss an dmpe umgesetzt (Schema 51). Auch hier ergibt sich [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a**. Für den selektiven Wasserstofftransfer ist die vorherige Wechselwirkung der Hydride mit dem Stannylzinn also nicht zwingend erforderlich.

\*: Anzumerken ist der Einfluss von Chelatringen auf die <sup>31</sup>P-Resonanzen. Fünfgliedrige Ringe sorgen für eine Tieffeldverschiebung.<sup>[401]</sup>



**Schema 51:** Wasserstofftransfer vom Rhodium- auf das Zinnatom: Umsetzung von **15a** mit einem Überschuss dmpe führt zur Bildung des Organodihydridostannyl-Rhodiumkomplexes  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **20a**.

Die Bildung eines analogen Germylkomplexes durch Umsetzung von **8** mit einem Überschuss dmpe wurde nicht beobachtet, es findet keine Reaktion statt. Dennoch ist ein analoger Organodihydridogermyl-Rhodiumkomplex **20b**, wie auch **20a**, aus einer simplen nucleophilen Substitution an  $[(\text{dmpe})_2\text{RhCl}]$  mit den Gruppe 14-Anionen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  **1a/1b** (E = Sn/Ge) möglich (Schema 52).

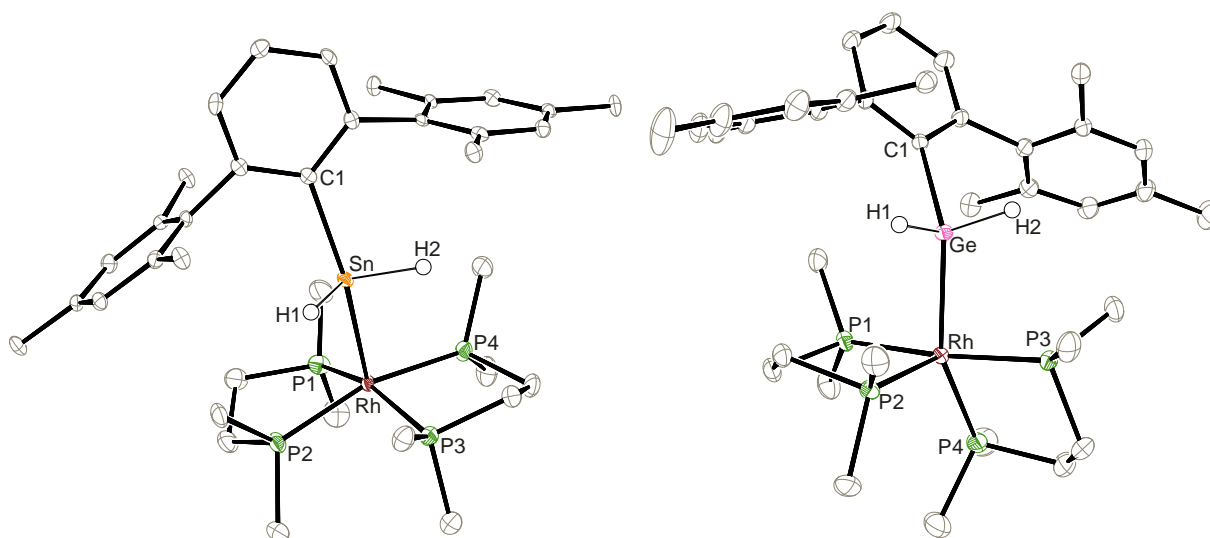


**Schema 52:** Synthese der Organodihydridotetryl-Rhodiumkomplexe  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **20a/20b** durch nucleophile Substitution an dem Rhodium-Elektrophil  $[(\text{dmpe})_2\text{RhCl}]$ .

Die Reaktionen liefern die Rhodiumkomplexe  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **20a/20b** (E = Sn/Ge) in beinahe quantitativen Ausbeuten (> 95 %). Eine weitere Aufreinigung ist per Kristallisation aus Diethyletherlösungen bei  $-40^\circ\text{C}$  möglich, wobei diese Kristalle auch zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**Kristallstrukturanalyse:** Die Molekülstrukturen beider Tetryl-Rhodiumkomplexe sind in Abbildung 26 dargestellt. Die räumliche Struktur des Rhodiumkomplexes **20a** lässt sich als quadratisch pyramidal bezeichnen, mit den Phosphoratomen P1 – P4 als Basis der quadratischen Pyramide und dem Stannylrest als Spitze. Das Germaniumanalogon **20b** dagegen kristallisiert ebenso mit einer quadratisch pyramidalen Geometrie, allerdings bilden hier P1, P3, P4 und der Germylligand die Basis und P2 die Spitze der Pyramide (Alternative Beschreibung: Oktaedrische Koordination am Rhodiumzentrum mit einer freien Koordinationsstelle, für **20a** liegt diese gegenüber des Stannylliganden, für **20b** gegenüber von P2). Spektroskopisch unterscheiden sich die Komplexe in Lösung dahingehend nicht, ein schneller Austausch ist anzunehmen.

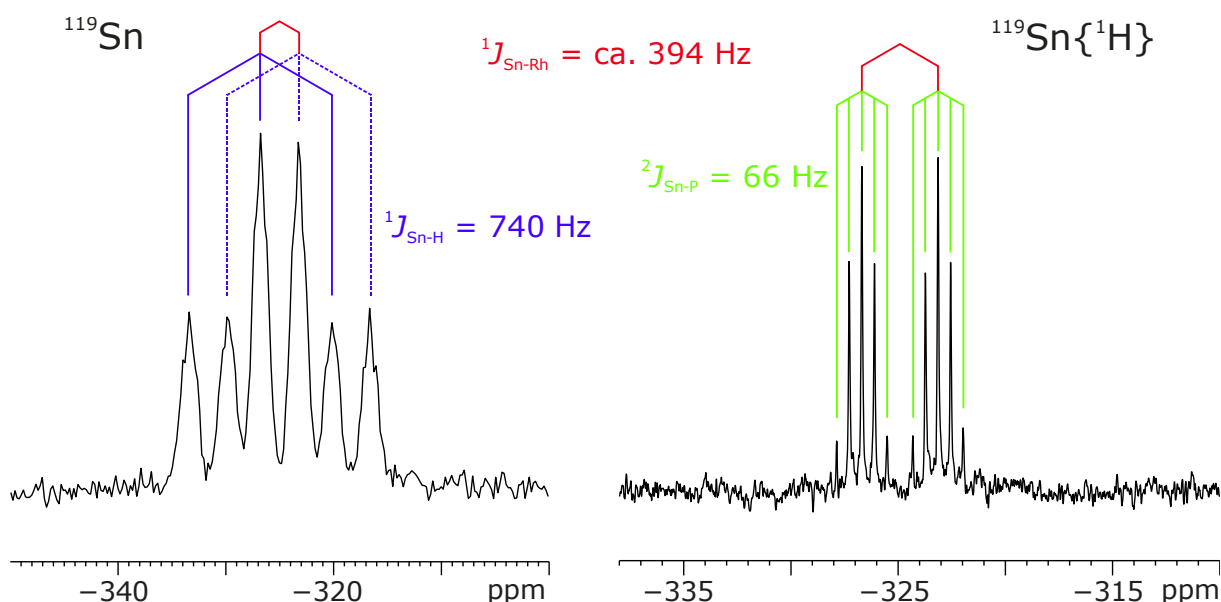
Der Abstand Rh–Sn 2.780 Å in **20a** ist länger als die meisten Einfachbindungen in Rhodiumkomplexen und vergleichbar, aber dennoch länger, mit dem Abstand in Stannol-Rh-Verbindungen (< 2.770 Å).<sup>[402]</sup> Die Rh–Ge-Bindungslänge in **20b** 2.520/2.512 Å liegt im Bereich klassischer Einfachbindungen und ist ähnlich zu einer direkten Germanium–Metall-Bindung in einem Germol–Rh(dmpe)<sub>2</sub>-Komplex (2.488 Å).<sup>[403]</sup>



**Abbildung 26:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a** (links, *P*<sub>21/c</sub>) und [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–GeH<sub>2</sub>Ar\*] **20b** (rechts, *P*<sub>1</sub>). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisierter Diethylether zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. H1 und H2 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **20a**: Rh–Sn 2.7801(3), Sn–C1 2.249(3), Sn–H1 1.73(4), Sn–H2 1.70(4), Rh–P1 2.2918(8), Rh–P2 2.2774(9), Rh–P3 2.2774(9), Rh–P4 2.2784(8), Rh–Sn–C1 156.29(8), P1–Rh–P2 83.56(3), P2–Rh–P3 92.88(3), P3–Rh–P4 83.29(3), P4–Rh–P1 94.88(3), P1–Rh–Sn 110.24(2), P2–Rh–Sn 97.73(2), P3–Rh–Sn 89.29(2), P4–Rh–Sn 97.64(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **20b** [Werte in Klammer für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül]: Rh–Ge 2.51985(17) [2.51230(18)], Ge–C1 2.0284(12) [2.0360(14)], Ge–H1 1.46(2) [1.48(2)], Ge–H2 1.49(2) [1.46(2)], Rh–P1 2.2708(4) [2.2551(3)], Rh–P2 2.3510(4) [2.3436(4)], Rh–P3 2.2702(4) [2.2643(4)], Rh–P4 2.2786(4) [2.2759(4)], Rh–Ge–C1 137.29(4) [134.17(4)], P1–Rh–P2 86.040(13) [85.632(13)], P2–Rh–P3 102.106(13) [102.072(14)], P3–Rh–P4 83.355(14) [83.825(15)], P4–Rh–P1 96.130(14) [97.085(14)], P1–Rh–Ge 93.336(10) [87.591(10)], P2–Rh–Ge 91.312(10) [93.822(11)], P3–Rh–Ge 83.736(10) [87.949(11)], P4–Rh–Ge 154.189(11) [154.245(11)].

**NMR-Spektroskopie:** Die  $[\text{EH}_2\text{Ar}^*]$ -Einheiten zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakteristische Resonanzen für die Wasserstoffkerne an Stannyl- oder Germyleinheiten als Quintett durch die  $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung: E = Sn (**20a**) 4.58 ppm ( $^3J_{\text{P-H}} \approx 7$  Hz); E = Ge (**20b**) 3.76 ppm ( $^3J_{\text{P-H}} \approx 10$  Hz).<sup>[215,310]</sup> Das Hydridsignal von **20a** zeigt außerdem Zinnsatelliten mit einer großen Kopplung ( $^1J_{\text{Sn-H}} = 737$  Hz). Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanz erscheint, typisch für tetravalente Zinnkerne, im Hochfeld bei  $-325$  ppm. Diese spektroskopischen Daten des Stannylligands  $[\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  in **20a** ist vergleichbar mit denen von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **16**:  $^1\text{H}$  4.31 ppm ( $^1J_{\text{Sn-H}} = 1246$  Hz),  $^{119}\text{Sn}$   $-244$  ppm.

Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum tritt neben der  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ - auch eine  $^1J_{^{119}\text{Sn-Rh}}$ -Kopplung auf. Im  $^1\text{H}$ -entkoppelten Fall ist, bedingt durch eine geringere Linienbreite, eine Quintettaufspaltung durch die  $^2J_{\text{Sn-P}}$ -Kopplung zu sehen (Abbildung 27).



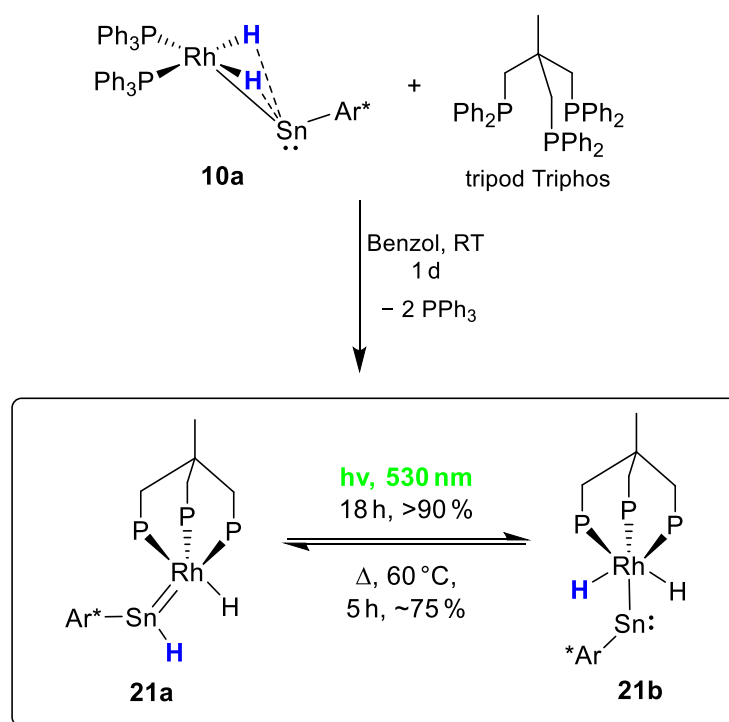
**Abbildung 27:**  $^{119}\text{Sn}$ - (links) und  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) (rechts) von  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **20a**. Die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz erscheint bei  $-325$  ppm als dt ( $^1J_{\text{Sn-Rh}}$  und  $^1J_{\text{Sn-H}}$ ) bzw. als quint ( $^1J_{\text{Sn-Rh}}$  und  $^2J_{\text{Sn-P}}$ ).

Im Rahmen der Untersuchungen der Reaktivität der Tetryl-Rhodiumkomplexe  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh-EH}_2\text{Ar}^*]$  **20a** und **20b** wurde versucht, mittels  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  einen Hydridliganden zu abstrahieren. Es konnte die Bildung des  $\text{Ph}_3\text{C}^{\cdot}$ -Radikals bzw. dessen Dimer (*Gomberg's Dimer*)<sup>[404]</sup> beobachtet werden ( $^1\text{H}$ -NMR  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol charakteristisch bei 4.16 ppm (d) und 5.42 ppm (dd))<sup>[405]</sup>, gleichzeitig aber in beiden Fällen die Bildung des gleichen Rhodiumkomplexes, nämlich des  $[(\text{dmpe})_2\text{Rh}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (identifiziert per Röntgenstrukturanalyse und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie). Welche weiteren Nebenprodukte, auch bezüglich des Gruppe 14-Liganden, in dieser radikalischen Reaktion entstehen, konnte nicht geklärt werden. Das Trityliumkation fungiert hier als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.<sup>[406]</sup>

### 3.1.3.10 Reversible 1,2-H-Wanderung am [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>SnAr\*]

Eine weitere interessante Reaktivität zeigt das Dihydrido-Rhodostannylen **10a** bei der Umsetzung mit dem tripodalen Triphos-Liganden H<sub>3</sub>CC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, kurz tripod (Schema 53). Das tridentate Phosphan verdrängt beide PPh<sub>3</sub>-Liganden vom Rhodium und bildet einen Komplex **21** der Zusammensetzung [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>SnAr\*], welche nach Kristallisation auch durch eine Elementaranalyse bestätigt wurde.

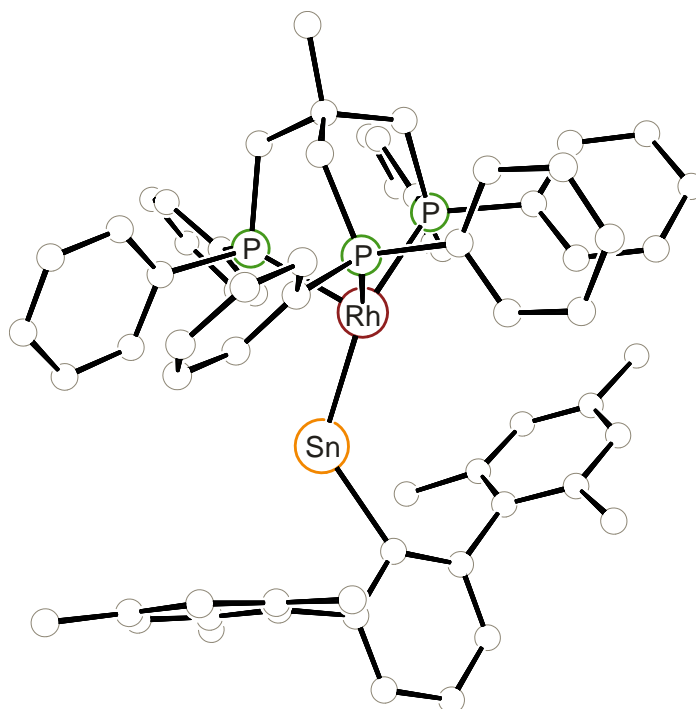
Der Komplex **21** liegt als Gemisch zweier Isomere vor, einerseits als Rhodiumhydrid-Hydridostannylen **21a** und andererseits als Dihydrido-Rhodostannylen **21b**. Diese stehen photochemisch bzw. thermisch miteinander im Gleichgewicht.



**Schema 53:** Reaktion von **10a** mit dem tripodalen Triphosliganden ergibt ein Gemisch zweier Komplexe **21a** und **21b**, die photochemisch bzw. thermisch durch einen 1,2-H-Shift ineinander überföhrbar sind.

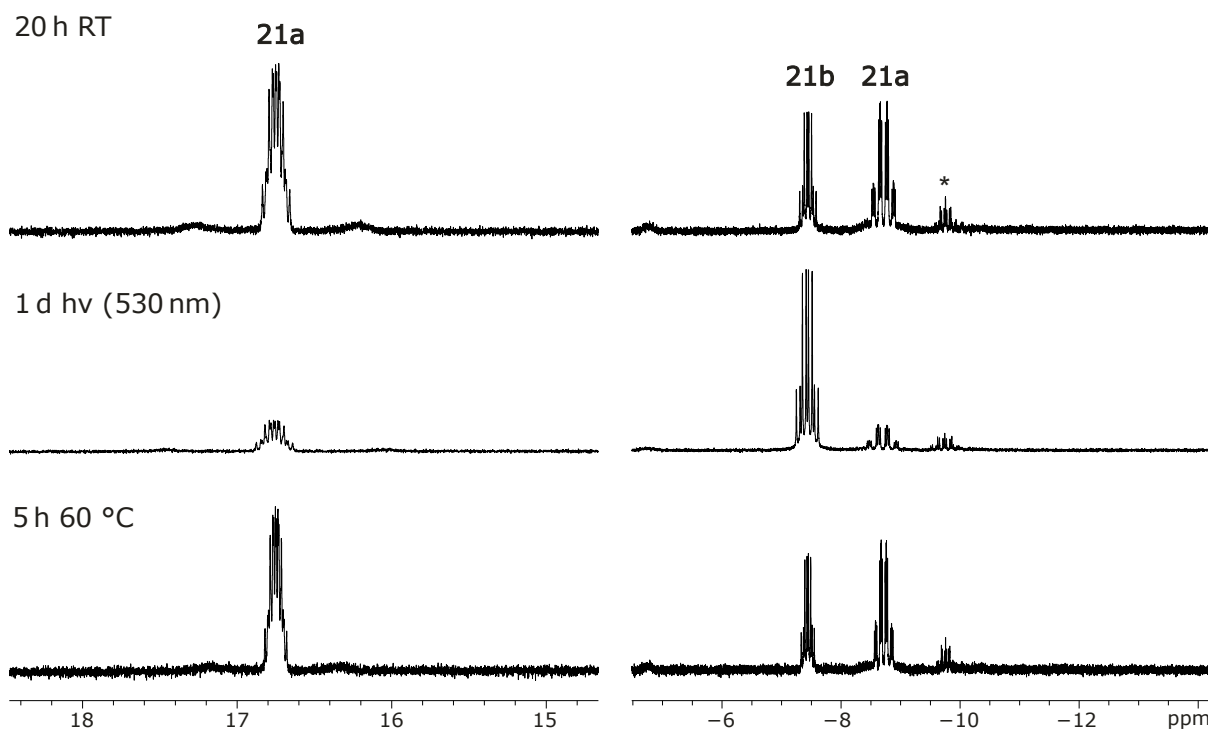
Durch Belichten mit einer grünen LED (Wellenlänge ca. 530 nm) wird **21a** beinahe vollständig in **21b** umgewandelt, der Hydridligand wandert vom Zinn- auf das Rhodiumatom. Thermisch lässt sich die Rückreaktion bzw. eine Gleichgewichtseinstellung erwirken, sodass ein Verhältnis von ca. 3:1 (**21a** : **21b**) unter Lichtausschluss erhalten wird (siehe auch Abbildung 29).

Für den röntgenstrukturanalytischen Konnektivitätsbeweis geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung durch Eindiffundieren von Pentan erhalten werden (Abbildung 28). Jedoch war auch nach mehreren Messungen und verschiedenen Kristallisationsbedingungen keine belastbare Molekülstrukturlösung möglich, da vielfache Fehlordnungen, auch der Metallatome, nicht zufriedenstellend modellierbar waren. Ein Grund hierfür liegt sicherlich in der Anwesenheit beider Isomere **21a** und **21b** und deren vermutlich vergleichbare Kristallisationseigenschaften.



**Abbildung 28:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{tripod})\text{Rh}(\text{H})_2\text{SnAr}]$  **21** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Aufgrund der starken Fehlordnungen wird diese Messung nur als Konnektivitätsbeweis verwendet, es wurden keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert, außerdem wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Die *iso*-Propylgruppen des Terphenylligandens sind zur besseren Übersicht zu Methylgruppen reduziert. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist nicht angebracht.

Besonders charakteristisch für die isomeren Formen **21a** und **21b** sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Hydridsignale und ihre durch  $^{103}\text{Rh}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen hohe Multiplizitäten. **21a** zeigt zwei Signale bei 16.75 (SnH,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 425$  Hz) und  $-8.71$  ppm (RhH), während **21b** nur eines bei  $-7.44$  ppm (RhH<sub>2</sub>) aufweist, in Analogie zu vergleichbarer Literatur.<sup>[255,257]</sup> Ein zusätzlicher Beweis für die unterschiedlichen Koordinationsformen des Zinnliganden in **21** liefert das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum. Es wird eine Resonanz bei 914 ppm für das dreifachkoordinierte Hydridostannylen in **21a**, sowie bei 3401 ppm für das Metallostannylen in **21b** gefunden, letzteres sogar bei noch höheren Frequenzen als *Filippous* kationisches Wolframostannylen (3318 ppm).<sup>[259]</sup>



**Abbildung 29:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) der Reaktionslösung aus Schema 53 mit  $[(\text{tripod})\text{Rh}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]$  **21a** und **21b** als Hauptkomponenten. \* markiert das Nebenprodukt  $[(\text{tripod})(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}]$ . Oben (400.11 MHz): 20 h nach Start der Reaktion; mittig (300.13 MHz): nach 1 d hv 530 nm; unten (500.13 MHz): nach 5 h bei 60 °C zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts.

Dieses System ist ein repräsentatives Beispiel für das Gleichgewicht zwischen der Hydridostannylen-Koordination an ein Übergangsmetall und der Hydrido-Metallostannylen-Form (siehe Einleitung, Kapitel 2.5.3). Eine irreversible thermische 1,2-Wasserstoffverschiebung von einem Hydridostannylenliganden auf Osmium- oder Rutheniumzentren ist von *Tilley* bekannt.<sup>[255,257]</sup> Ein vergleichbares reversibles System mit einem solchen 1,2-H-Shift konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

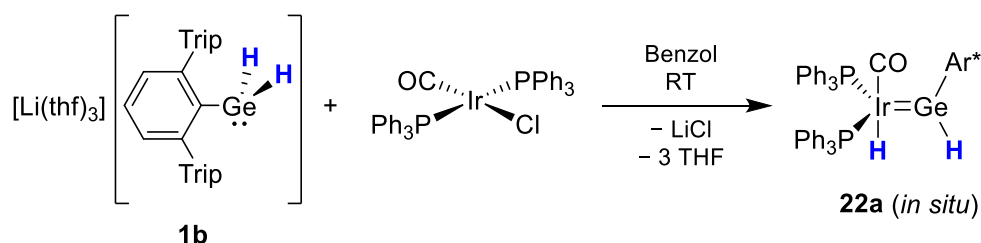
Im Rahmen dieser Arbeit gelang eine abschließende und vollständige NMR-spektroskopische Analyse und Isolierung des Komplexes  $[(\text{tripod})\text{Rh}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]$  **21** in verwertbaren Mengen nicht.



### 3.1.4 Gruppe 9: Iridium

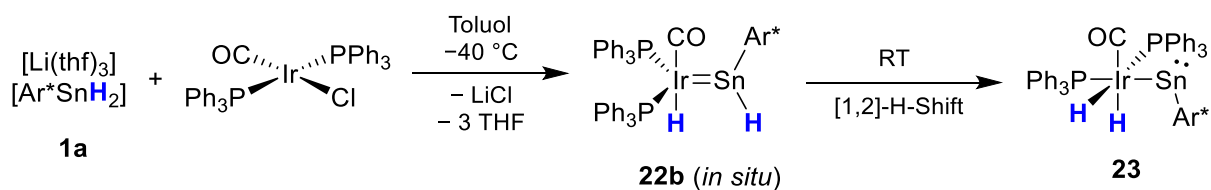
#### 3.1.4.1 Substitutionen an Vaskas Komplex: 1,2-H-Wanderung

Als weiteres Übergangsmetallelektrophil wurde Vaskas Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  ausgewählt und auf seine Reaktivität mit den Organodihydridotetryl-Anionen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  **1a** und **1b** untersucht.



**Schema 54:** Umsetzung des Germanium-Anions **1b** mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  ergibt einen *in situ* beobachteten Iridiumhydrid-Hydridogermolen-Komplex **22a**.

Wird das anionische Germaniumhydrid **1b** mit Vaskas Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  umgesetzt, so ergibt sich eine rot-orangefarbene Reaktionslösung. Diese enthält als Hauptprodukt ( $> 85\%$ , Integration im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) das postulierte Iridiumhydrid-Hydridogermolen  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **22a**. Es zeigt  $^1\text{H}$ -NMR-Hydridresonanzen ohne definierte Multiplizität als breite Signale bei  $-9.57$  ppm  $[\text{Ir}-\text{H}]$  und  $11.98$  ppm  $[\text{Ge}-\text{H}]$ . Solch charakteristischen Verschiebungen konnten auch *Tobita/Hashimoto* für ihre Metallhydrid-Hydridogermylene (Mo, W) berichten, z.B. für Mo  $-8.90$  ppm  $[\text{Mo}-\text{H}]$  und  $11.70$  ppm  $[\text{Ge}-\text{H}]$ .<sup>[261,262]</sup> In Übereinstimmung mit dem  $\text{C}_s$ -symmetrischen Strukturvorschlag von **22a** zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die  $\text{PPh}_3$ -Liganden ( $21.9$  ppm). Eine Isolierung und Aufreinigung von **22a** gelang im Rahmen der Arbeit nicht.

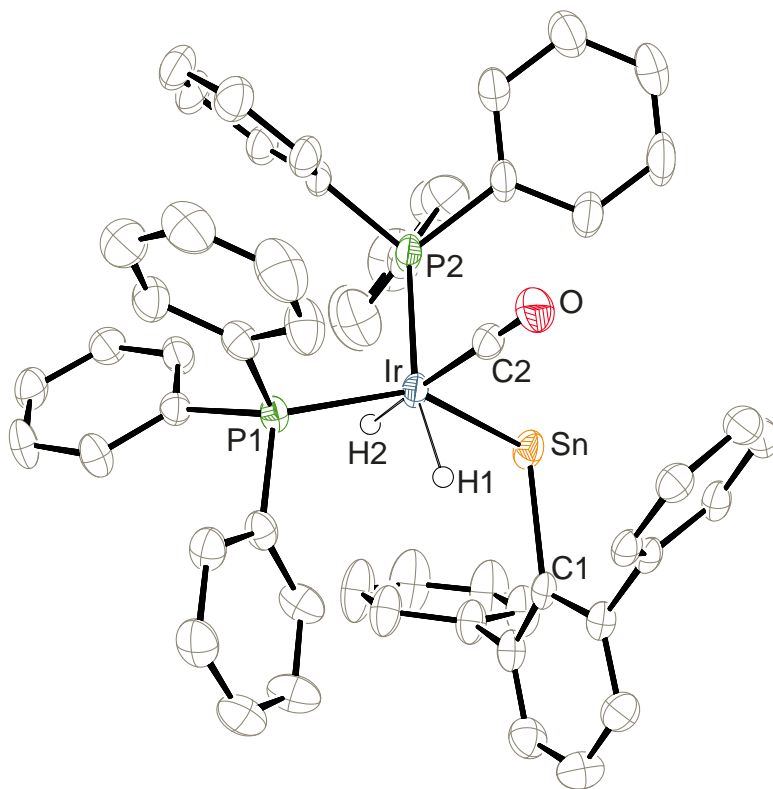


**Schema 55:** Reaktion des Zinn-Anions **1a** mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  ergibt in der Kälte einen Iridiumhydrid-Hydridostannylene-Komplex **22b**, der bei Raumtemperatur durch 1,2-Wanderung eines Hydridliganden zu dem Dihydrido-Iridostannylene **23** weiterreagiert.

Bei der analogen Umsetzung des Dihydridozinn-Anions **1a** mit dem Iridiumelektrophil wird in der Kälte ( $-40^\circ\text{C}$ ) die gleiche Rotfärbung wie bei der Reaktion mit dem Germanium-Anion **1b** beobachtet. Allerdings stellt sich bereits nach einigen Sekunden eine intensive dunkelgrüne Farbe ein. Es entsteht das Dihydrido-Iridostannylene  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]$  **23** durch eine 1,2-Wanderung eines Hydridliganden (Schema 55). Wird die Reaktion bei  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt und in der Kälte NMR-

spektroskopisch untersucht, so lassen sich neben den Signalen für **23** auch die der Zwischenstufe **22b** beobachten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, analog zu **22a**, die charakteristischen Verschiebungen im Hochfeld ( $-10.08$  ppm,  $[\text{Ir}-\text{H}]$ ) und Tieffeld ( $18.87$  ppm, mit Satelliten  $^1J_{\text{Sn}-\text{H}} \approx 700$  Hz,  $[\text{Sn}-\text{H}]$ ), deren Kopplung zueinander mittels  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY zu sehen ist. Auch in Komplex **22b** wird eine trigonal bipyramidale Koordination des Iridiums angenommen, da hierfür im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $25.4$  ppm (mit Satelliten,  $^2J_{\text{Sn}-\text{P}} \approx 600$  Hz) zu beobachten ist.

**Kristallstrukturanalyse:** Aus einer konzentrierten Diethyletherlösung konnten bei  $-40$  °C Einkristalle des Dihydrido-Iridostannylen **23** erhalten werden, die Molekülstruktur der röntgendiffraktometrischen Messung ist in Abbildung 30 gezeigt. Komplex **23** ist das erste strukturell charakterisierte Metallostannylen des Iridiums (CCDC-Suche). Charakteristisch für die meisten Metallostannylene liegt die Bindungslänge Ir–Sn mit  $2.666$  Å im Bereich für eher lange Ir–Sn-Einfachbindungen.<sup>[407,408]</sup> Der für Metallostannylene charakteristische kleine Bindungswinkel am Zinn (Ir–Sn–C1) befindet sich mit  $105.0^\circ$  am unteren Rand des typischen Bereichs ( $106.1$  bis  $118.0^\circ$ ).<sup>[243,255,256]</sup>

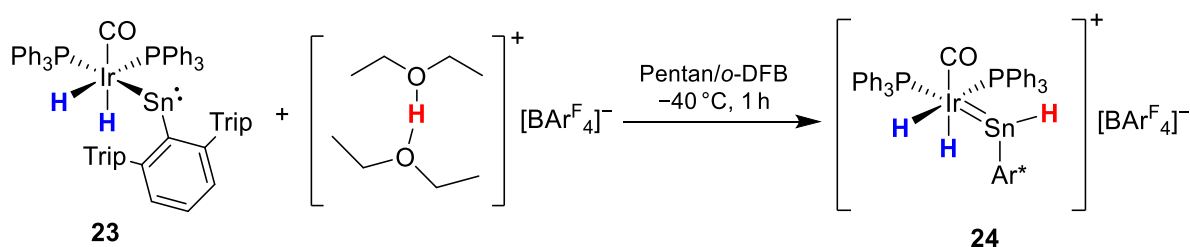


**Abbildung 30:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]$  **23** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **23**: Ir–Sn  $2.6660(2)$ , Ir–H1  $1.44(4)$ , Ir–H2  $1.404(17)$ , Ir–C2  $1.887(4)$ , Ir–P1  $2.3698(7)$ , Ir–P2  $2.3574(8)$ , Sn–C1  $2.232(3)$ , C2–O  $1.148(4)$ , Ir–Sn–C1  $104.99(7)$ , Sn–Ir–C2  $103.92(10)$ , Sn–Ir–P2  $92.29(2)$ , Sn–Ir–P1  $146.53(2)$ , P1–Ir–P2  $107.72(3)$ , P1–Ir–C2  $102.27(10)$ , P2–Ir–C2  $91.06(10)$ , H1–Ir–P2  $164.7(18)$ , H1–Ir–P1  $87.6(18)$ , H2–Ir–C2  $174.9(12)$ , H2–Ir–P1  $82.8(12)$ , H2–Ir–P2  $87.6(12)$ .

Das Iridostannylen **23** ist gut vergleichbar mit dem strukturanalogen Triphenylstannyl-Iridiumkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnPh}_3)]$  von Adams, der Lapperts erste Untersuchungen zur Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  mit Vaskas Komplex wieder aufgriff.<sup>[408,409]</sup> Dieser weist die gleiche Ligandenanordnung am Iridium auf und zeigt ebenso die leichte Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsumgebung, zurückzuführen auf die sterisch stark unterschiedlichen Ansprüche der Liganden (große  $\text{PPh}_3$ - und Zinnliganden vs. kleine CO- und H-Liganden).<sup>[408]</sup>

**Protonierung des Dihydrido-Iridostannylens 23:** Die Protonierung von Übergangsmetallhydrid-Komplexen mit starken Brønsted-Säuren ist eine gängige Reaktion, z.B. zur Synthese von  $\text{H}_2$ -Komplexen oder, für den Fall dass  $\text{H}_2$  eliminiert wird, zur formalen Hydridabstraktion am Metallzentrum.<sup>[410]</sup>

Für das Dihydrido-Iridostannylen **23** wurde eine Protonierung mit der starken Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  durchgeführt (Schema 56). Es findet eine Protonierung am Zinnatom statt. Der Schluss, dass das Stannylen damit der Stelle der höchsten Basizität im Molekül entspricht, ist unter Berücksichtigung der niedrigen Sn–H-Bindungsenergie angemessen. Bei thermischer Behandlung ( $60\text{ °C}$ ) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dies unterstützt die Annahme, dass die Protonierung am Zinnatom dem thermodynamischen und nicht kinetisch kontrollierten Produkt entspricht. Optisch ist die Protonierung des Stannylens an dem drastischen Farbwechsel von einem intensivem Dunkelgrün zu Hellgelb zu beobachten. Das Kation **24** zeigt eine mittlere Lewis-Acidität, so toleriert es im Gegensatz zu den übergangsmetallfreien Kationen  $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  Diethylether, jedoch nicht mehr das Lewis-basischere Tetrahydrofuran.<sup>[215]</sup>



**Schema 56:** Protonierung des Dihydrido-Iridostannylens **23** mit der starken Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  am Stannylenzinn zur Ausbildung des kationischen Dihydrido-iridium-Hydridostannylens-Komplexes **24**.

**NMR-Spektroskopie:** Die NMR-Spektroskopie ist bei der Untersuchung der vorliegenden Hydridkomplexe ein wertvolles Hilfsmittel, einerseits durch die sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen der Hydridresonanzen, je nach Koordination an das Iridium- (Hochfeld) oder Gruppe 14-Metallatom (Tiefeld), andererseits durch etwaige Kopplungen zu Zinn- und Phosphorkernen. Diese sind in Tabelle 9 zusammengefasst und passende Literaturvergleiche gegenübergestellt, wobei die Vergleichbarkeit der chemischen Verschiebung übergangsmetallgebundener Hydride bei unterschiedlichen Metallen natürlich nur als Richtlinie gesehen werden sollte.

Auch die Symmetrieeinflüsse der Koordinationsumgebung am Iridiumzentrum sind aufschlussreich. Die trigonal bipyramidalen Komplexe **22a** und **22b** zeigen NMR-spektroskopisch nur ein Phosphorsignal, während beide Phosphan- und Hydridliganden in den oktaedrischen Komplexen **23** und **24** aufgrund der niedrigeren Symmetrie chemisch und magnetisch inäquivalent sind und damit jeweils zwei Signale erzeugen. Die spektroskopischen Daten der oktaedrischen Iridiumkomplexe **23** und **24** zeigen deutliche Parallelen zu *Adams* Dihydrido-Iridiumstannyl-Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnPh}_3)]$ , der sich nur in der Natur des Zinnliganden (Metallostannylen **23** und Stannylenkoordination **24** vs. Stannylsubstituent) unterscheidet (Tabelle 9). Die Metallostannylen-Einheit führt zu einer deutlichen Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ins Tieffeld, besonders des zum Zinnliganden *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ : 49.6 ppm in **23**, im Vergleich zum  $\text{SnPh}_3$ -Derivat bei 7.4 ppm ( $\Delta \delta$  42 ppm).<sup>[408]</sup> Diese Verschiebung ins Tieffeld beim Wechsel von einem Stannyl-Substituenten zu einem Metallostannylen-Bindungsmodus lies sich bereits bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen des *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden in den Rhodiumkomplexen (Kapitel 3.1.3.7) **16** und **15a** feststellen ( $\Delta \delta$  46 ppm).<sup>[3]</sup>

**Tabelle 9:** Charakteristische NMR-spektroskopische Daten der Iridium-Komplexe **22a** – **24** und vergleichbare Literatursysteme (grau hinterlegt).

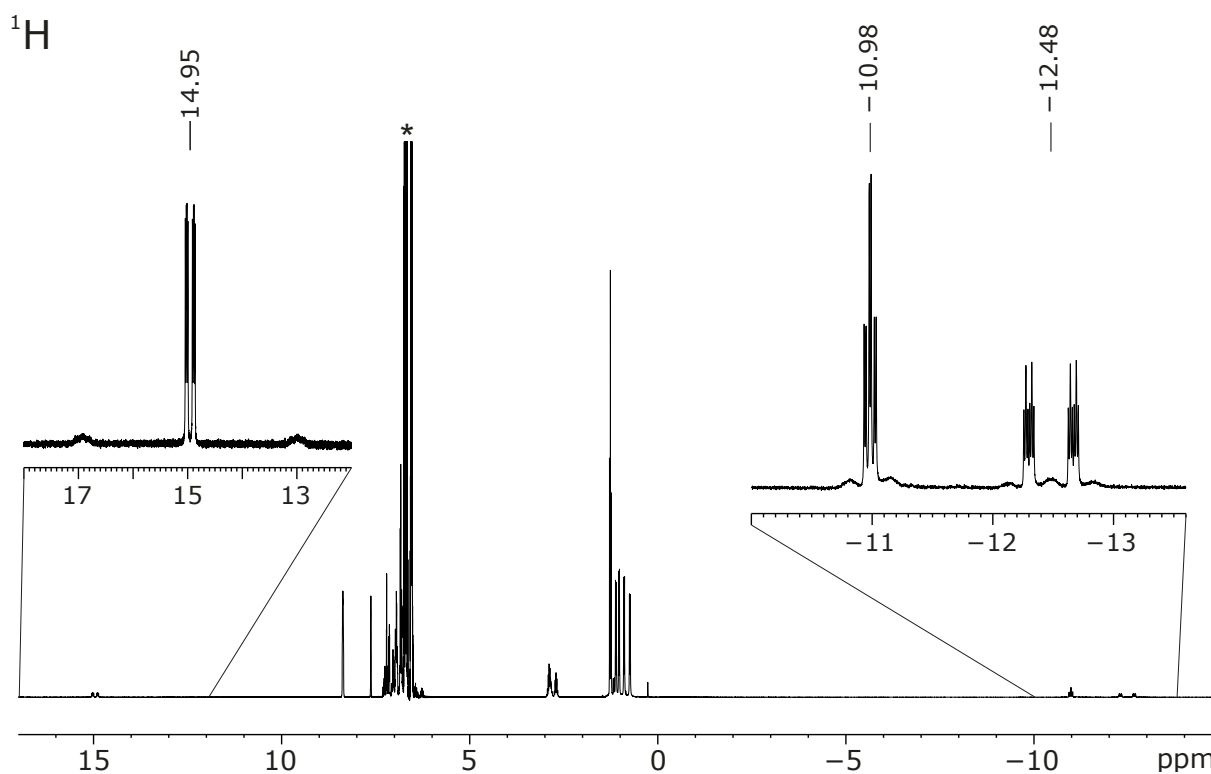
	$^1\text{H}$ (E–H) $\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{Sn-H}}$ [Hz]	$^1\text{H}$ (Ir–H) $\delta$ [ppm]	$^{31}\text{P}$ $\delta$ [ppm]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$ ( <b>22a</b> )	11.98		–9.57	21.9
$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})(\text{C}\{\text{SiMe}_3\}_3)]$ <sup>[261]</sup>	11.70		–8.90	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]$ ( <b>22b</b> )	18.87	700	–10.08	25.4
$[\text{Cp}^*(\text{Pr}_3\text{P})\text{Os}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})(\text{Trip})]$ <sup>[257]</sup>	19.30	775	–15.6	<sup>a</sup>
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2-\text{SnAr}^*]$ ( <b>23</b> )			–9.50 (ddd) –8.48 (ddd)	17.3 49.6
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2-\text{SnPh}_3]$ <sup>[408]</sup>			–11.42 (ddd) –10.30 (ddd)	4.1 7.4
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ( <b>24</b> )	14.96	1180	–12.48 (ddd) –10.98 (ddd)	–1.5 10.6

<sup>a</sup>: Vergleich nicht angebracht

Die Protonierung am Stannylenzinnatom und Bildung des Kations  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  kann per NMR-Spektroskopie zweifelsfrei bewiesen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Verschiebungen und Kopplungen für die Ir–H und Sn–H-Resonanzen (Abbildung 31). Außerdem zeigt das Iridostannylen **23** ein Signal im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei den für Metallostannylene typisch hohen Verschiebungen von 2736 ppm. Das Signal des protonierten Dihydrido-iridium-Hydridostannylen-Kations **24** ist dagegen deutlich weiter im Hochfeld bei 839 ppm zu finden, entsprechend der erhöhten Koordinationszahl am Zinnatom.<sup>[307,311]</sup> Neben der Resonanz im

charakteristischen Bereich für Hydridostannylen-Koordinationen ist die hohe aufgelöste Multiplizität des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals ein weiterer Strukturbeweis (dddd,  $3 \times J_{\text{Sn-H}}$ ,  $2 \times J_{\text{Sn-P}}$ ).<sup>[2]</sup>

Die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Iridiumkomplexe **23**  $\rightarrow$  **24** bei der Protonierung lässt sich IR-spektroskopisch beobachten. So weist der neutrale Komplex **23** eine CO-Valenzschwingung bei  $1927\text{ cm}^{-1}$  auf (identifiziert durch Vergleich mit dem  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnPh}_3)]$ -Komplex von Adams),<sup>[408]</sup> welche sich in dem kationischen und damit elektronenärmeren Komplex **24** zu  $1972\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Die  $\pi$ -Rückbindung vom Iridiumatom zum Carbonylliganden ist entsprechend geringer ausgeprägt.<sup>[34]</sup> Des Weiteren trägt das Iridium in **24** mit dem Stannylenliganden  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  nun einen  $\pi$ -aciden Liganden, während Metallostannylen-Funktionalitäten wie in **23** nur eine sehr geringe Tendenz zu  $\pi$ -Rückbindungen zum Zinnatom zeigen, was die Elektronendichte am Iridiumzentrum beim Übergang von **23** zu **24** weiter verringert.<sup>[357]</sup>



**Abbildung 31:**  $^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o$ -Difluorbenzol(\*)) von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  **24**. Besonders charakteristisch die Hydridsignale bei  $-12.48$  ( $[\text{Ir-H}]$  trans zu  $\text{PPh}_3$ ),  $-10.98$  ( $[\text{Ir-H}]$  trans zu CO) und  $14.95$  ppm ( $[\text{Sn-H}]$ ,  $^1J_{\text{Sn-H}} = 1180$  Hz).

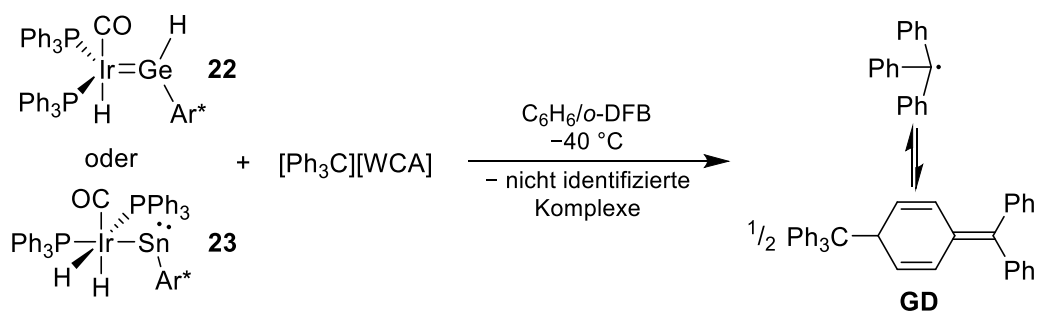
**Einordnung in die Literatur:** Der *in situ* beobachtete Iridiumhydrid-Hydridogermolen-Komplex **22a** reiht sich ein in Literaturberichte über Metallhydrid-Hydridogermylene des Mo<sup>[261]</sup> und W<sup>[262]</sup> von *Tobita/Hashimoto* oder des Ru<sup>[263]</sup> von *Tilley*. Das Reaktionsschema der 1,2-H-Wanderung und Umwandlung des Iridiumhydrid-Hydridostannylen **22b** in das Dihydrido-Iridostannylen **23** ist ein eindrucksvolles Beispiel für die hohe Mobilität von Hydridliganden in solch heterobimetallischen Komplexen des Zinns mit Übergangsmetallen. Vergleichbare 1,2-H-Verschiebungen und die Umwandlung einer Hydridostannylen-Koordination in ein Metallostannylen konnte *Tilley* für das Osmium und Ruthenium vorstellen und mechanistisch untersuchen (Os: radikalisch intermolekular, Ru: intramolekular), siehe auch Kapitel 2.5.3, Schema 20.<sup>[255,257]</sup> Die Betrachtung beider Fälle, Germanium (**22a**) und Zinn (**22b/23**), zeigt die höhere Tendenz des Zinns zur Ausbildung des Metallostannylen-Bindungsmodus, während das Germanium die Hydridogermolen-Koordination bevorzugt. Dies steht im Einklang mit dem postulierten Trend der Gleichgewichtslage zwischen Metallotetrylen und Hydridotetrylen-Koordination am Metall (Kapitel 2.5.3, Schema 21). Mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements wird die Metallotetrylen-Form bevorzugt.<sup>[256]</sup>

Einen vergleichbaren Komplex stellten *Youngs/Tessier* mit dem  $[(Et_3P)_3Ir(H)_2=Si(H)Ar'] [B(C_6F_5)_4]$  vor.<sup>[411]</sup> Die Protonierung eines Metallostannylen oder im Allgemeinen eines Metallotetrylen ist dem Autor bisher nicht bekannt. Erwähnenswert ist die Protonierung des  $[(^{Dip}NHC)Si=Si(^{Dip}NHC)]$  mit  $[H(Et_2O)_2][BAr^F_4]$  zum  $[(^{Dip}NHC)(H)Si=Si(^{Dip}NHC)][BAr^F_4]$  von *Filippou*.<sup>[412]</sup> Über die Protonierung eines Wolfram-Alkylidins zu einem kationischen Wolfram-Alkyliden und dessen erneute, reversible Deprotonierung berichtete *Okuda*.<sup>[413]</sup>

Die Protonierung eines Metallostannylen stellt eine elegante Methode zur Synthese von (kationischen) Hydridostannylen-Komplexen dar und zeigt erneut, wie bereitwillig Zinnliganden durch äußere Einflüsse zwischen ihren verschiedenen Koordinationsmodi wechseln können. Gleichzeitig sollte berücksichtigt werden, dass eine Protonierung zugleich als formale Oxidation des Zinns verstanden werden kann.

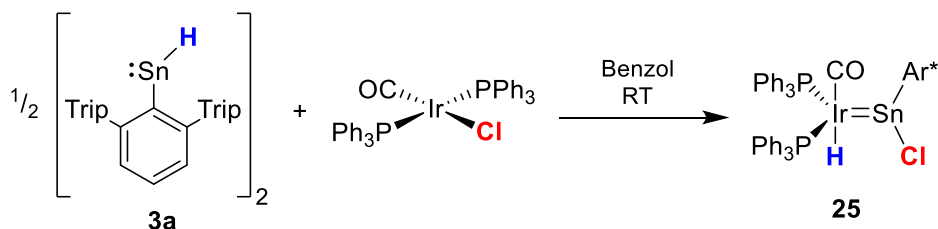
### 3.1.4.2 Iridium-Stannylid [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)Ir(H)≡SnAr\*]<sup>+</sup>

Neben der Protonierung und anschließender H<sub>2</sub>-Abspaltung kann die Umsetzung von Übergangsmetallhydrid-Komplexen mit starken Lewis-Säuren wie z.B. dem Tris(pentafluorophenyl)boran B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> oder Trityliumkationen [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> zur formalen Hydridabstraktion führen. Alle Versuche zur Abstraktion eines Hydridliganden von den Iridiumhydriden **22a** und **23** auf diese Weise schlugen fehl. Während die Reaktion mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sehr langsam und unselektiv verläuft, zeigen die Trityliumkationen eine Reaktivität als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel und bilden das Tritylradikal, das zu dem chinoiden *Gomberg's Dimer* **GD** reagiert (identifizierbar per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + *o*-DFB), charakteristisch bei 4.16 ppm (d) und 5.42 ppm (dd)).<sup>[404,405,414]</sup>



**Schema 57:** Versuche zur Hydridabstraktion mit Trityliumsalzen (WCA = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>], [Al(O<sup>F</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]) liefern in Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen das Tritylradikal bzw. dessen Dimer (*Gomberg's Dimer*, **GD**) und nicht identifizierte, vermutlich paramagnetische Metallspezies.

Um diese Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen zu umgehen, wurde ein anderer Ansatz zur Synthese eines Iridium-Zinn-Kations, über die Abstraktion eines Halogenids, gewählt. Hier bot sich die Reaktion von Vaskas Komplex [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)IrCl] mit einem halben Äquivalent des Organozinn(II)-Hydrids [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** an, der in einer oxidativen Addition desselbigen den Iridiumhydrid-Chloridostannylene-Komplex **25** liefert.



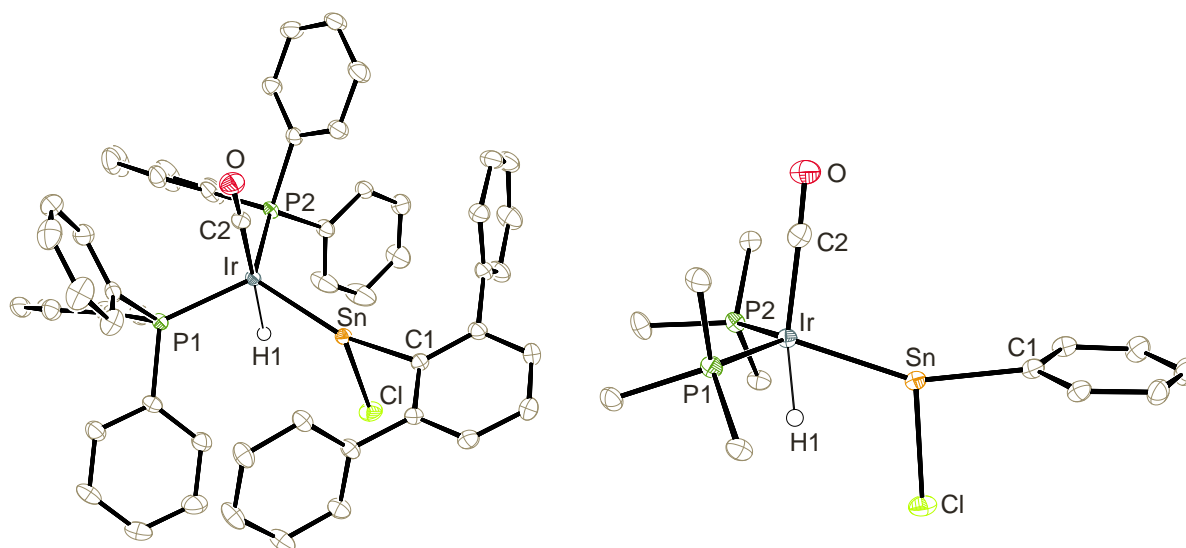
**Schema 58:** Oxidative Addition des Zinnhydrids 1/2 [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** an Vaskas Komplex ergibt das Iridiumhydrid-Chloridostannylene **25**.

Es findet ein Austausch der Substituenten statt, das ursprünglich iridiumgebundene Chlorid wandert zum Zinnatom, während das Hydrid vom Zinn- auf das Iridiumzentrum übertragen wird. Eine oxidative Addition von **3a** an Vaskas Komplex zu einem (Chlorido)(Hydrido)-Iridostannylene, analog zu **23**, mit

## Gruppe 9: Iridium

anschließender 1,2-Cl-Wanderung vom Iridium- zum Zinnatom wäre ein denkbarer Reaktionspfad. Eine vergleichbare Reaktion berichtete *Youngs/Tessier* bei der oxidativen Addition von  $\text{Ar}'\text{SiH}_3$  an  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}]$ . Sie beschreiben ebenfalls einen H/Cl-Austausch und die Bildung von  $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H})_2\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})\text{Ar}']$ .<sup>[411]</sup> Intermolekulare Halogenid-Hydrid-Austauschreaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  sind bekannt.<sup>[348,349,408]</sup>

Aus einem Gemisch Pentan/Toluol lassen sich bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  Einkristalle des Iridium-Stannylen **25** erhalten, die nach röntgendiffraktometrischen Untersuchungen die in Abbildung 32 dargestellte Molekülstruktur ergaben.



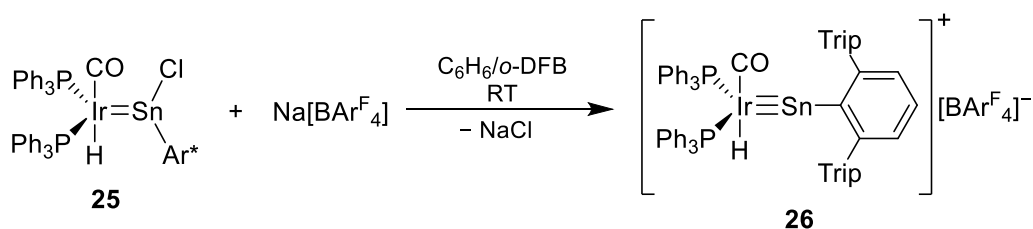
**Abbildung 32:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^*]$  **25** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Links ist klassische Ansicht von **25** dargestellt. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden und mit festgelegtem Abstand verfeinert. Rechts ist die stark vereinfachte Ansicht zur Verdeutlichung der Koordinationsgeometrie abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **25**: Ir-Sn 2.49389(19), Sn-Cl 2.4101(6), Sn-C1 2.173(2), Ir-P1 2.2870(6), Ir-P2 2.2992(6), Ir-C2 1.909(2), Ir-H1 1.46(2), C2-O 1.147(3), Ir-Sn-C1 155.15(6), Ir-Sn-Cl 112.231(18), C1-Sn-Cl 92.61(6), P1-Ir-P2 119.19(2), P1-Ir-Sn 118.913(16), P2-Ir-Sn 116.333(16), C2-Ir-Sn 101.32(7), Ir-C2-O 178.4(2).

Die Iridium-Zinn-Bindungslänge ist mit  $2.494\text{ Å}$  drastisch kürzer als die im Iridostannylen **23** ( $2.666\text{ Å}$ ) und stellt nach bestem Wissen des Autors den bisher kürzesten kristallographisch bestimmten Ir-Sn-Abstand dar (bisher kürzester, zuverlässig bestimmter Ir-Sn-Abstand:  $2.522\text{ Å}$ ).<sup>[415]</sup> Die Koordinationsumgebung des Zinnatoms ist gut vergleichbar mit *Filippous* Koordination des  $[\text{Ar}'\text{SnCl}]$  an ein Manganfragment mit M-Sn-C1  $158.5^\circ$  vs.  $155.2^\circ$  (**25**); M-Sn-Cl  $113.7^\circ$  vs.  $112.2^\circ$  (**25**) sowie C1-Sn-Cl  $87.7$  vs.  $92.6^\circ$  (**25**).<sup>[288]</sup>



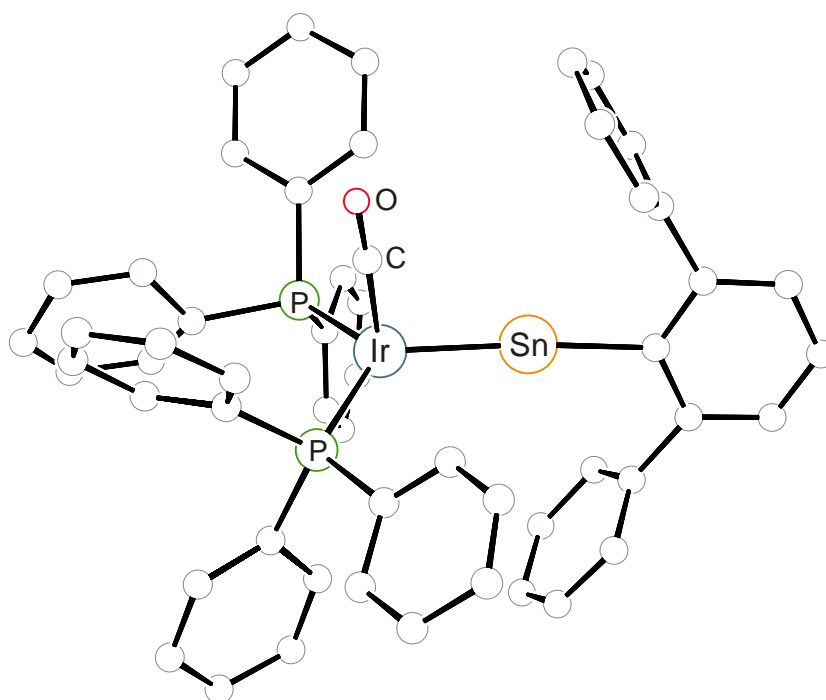
Die NMR-Spektroskopie bestätigt die vorliegende Molekülstruktur. Aufgrund der Spiegelsymmetrie ( $C_s$ ) wird nur eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz mit Zinnsatelliten (24.8 ppm,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 764$  Hz) beobachtet. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum liefert eine Verschiebung von 640 ppm für das Stannylenzinnatom, ähnlich zu dem Mangan-Chloridostannylen von *Filippou* (540 ppm).<sup>[288]</sup> Aus dieser Resonanz ist im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment die  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}}$ -Kopplung (Triplett) und im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Fall zusätzlich die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekannte  $^2J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung (Dublett vom Triplett) ersichtlich.

An diesem Iridium-Chloridostannylen-Komplex **25** war nun eine Chloridabstraktion mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  möglich, um den kationischen Iridium-Stannylidin-Komplex **26** zu erhalten (Schema 59). Auf diese Weise lassen sich die beim Einsatz des Trityliumkations beobachteten Redoxreaktionen vermeiden.



**Schema 59:** Chloridabspaltung am Chloridostannylen-Komplex **25** ergibt das kationische Iridium-Stannylidin  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\equiv\text{SnAr}^*][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  **26**.

Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und anschließender Kristallisation aus *o*-Difluorbenzol/Pentan bei  $-40$  °C kann **26** mit 52%iger Ausbeute als dunkelrot-brauner kristalliner Feststoff erhalten werden. Trotz vielfacher Kristallisationsversuche bei unterschiedlichen Bedingungen und aus unterschiedlichen Lösemitteln konnte nur eine rudimentäre Kristallstrukturanalyse von Verbindung **26** erhalten werden (Abbildung 33).



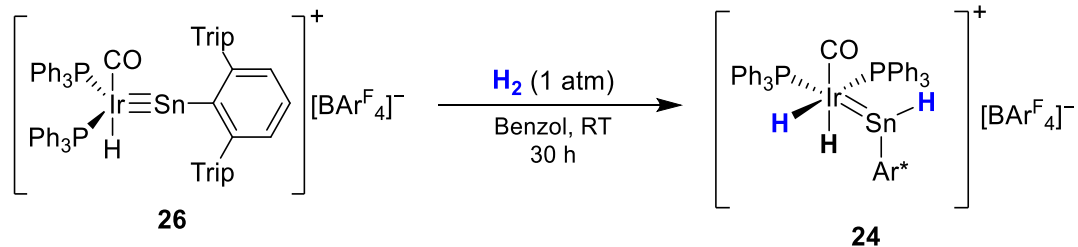
**Abbildung 33:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\equiv\text{SnAr}^*][\text{BARF}_4]$  **26** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Gegenion  $[\text{BARF}_4]^-$  und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aufgrund der schlechten Messparameter sind keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert worden, auch das Ir–H nicht. Es wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist nicht angebracht.

Alle vermessenen Kristalle zeigten eine Vielzahl an Fehlordnungen, sowohl im Anion  $[\text{BARF}_4]^-$  als auch im kationischen Komplextteil (nahezu alle  $\text{PPh}_3$ -Liganden sowie eine horizontal gespiegelte Fehlordnung der Ir–Sn-Einheit mit den Liganden), die mit den vorliegenden Daten nicht ausreichend gut modellierbar waren. Zweifelsohne konnte mit diesem Konnektivitätsbeweis jedoch die Abstraktion des Chlorids und die erfolgreiche Einführung des  $[\text{BARF}_4]^-$ -Anions bewiesen werden.

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich keine signifikanten Veränderungen beobachten:  $^1\text{H}$  [Ir–H]  $-10.60$  ppm (**25**)  $\rightarrow -10.77$  ppm (**26**);  $^{31}\text{P}$   $24.8$  ppm (**25**)  $\rightarrow 22.6$  ppm (**26**). Einzig charakteristisch und ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer Stannylidinkoordination mit Dreifachbindung zwischen Iridium- und Zinnatom, ist die chemische Verschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals von **26** mit  $1119$  ppm (vgl. zuvor **25**:  $640$  ppm). Diese reiht sich in die Liste bekannter Übergangsmetall-Stannylidin-Komplexe ein, angeführt von dem bereits vorgestellten  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** mit  $1149$  ppm, und den Beispielen des Mo ( $1040$  ppm)<sup>[249]</sup>, Nb ( $830$  ppm)<sup>[276]</sup> und Mn ( $761$  ppm)<sup>[275]</sup>.

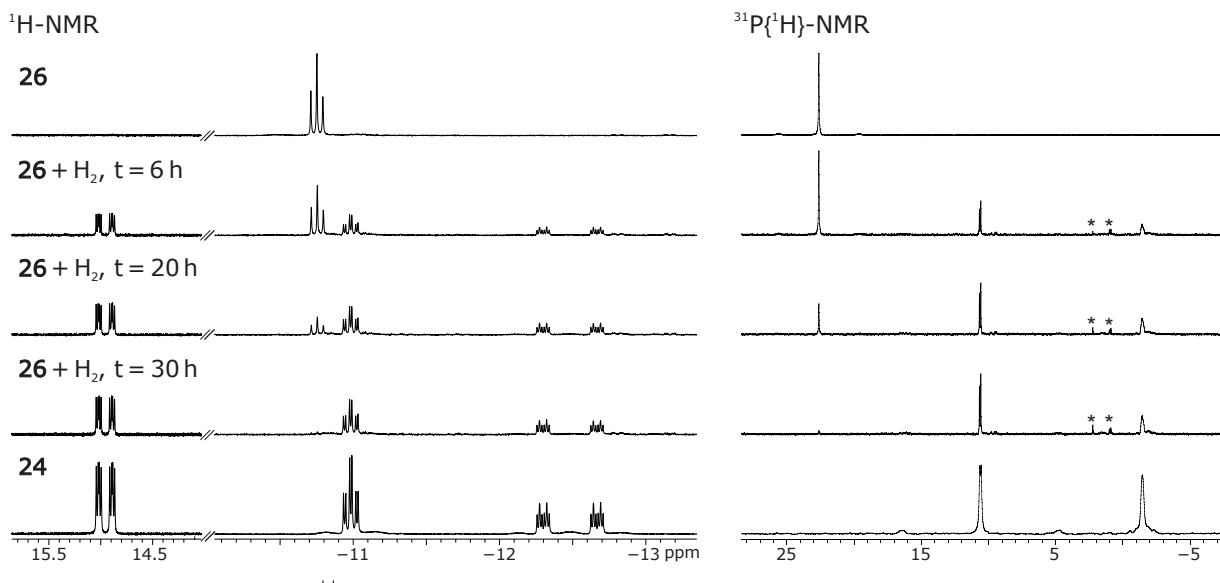
Nach bestem Wissen des Autors ist in der Literatur bisher kein Beispiel für ein Iridium-Stannylidin und auch keine Dreifachbindung zwischen Iridium und einem anderen schweren Gruppe 14-Element bekannt.<sup>[275]</sup> Für die gesamte Gruppe 14 gibt es nur ein Beispiel, einen kationischen Iridium-Alkylidinkomplex von *Bergman*.<sup>[416]</sup>

Um die Ir≡Sn-Dreifachbindung auf ihre Reaktivität zu untersuchen wurde **26**, analog zu den Rhodium-Tetrylidin-Komplexen **14a/14b**, mit Wasserstoffgas umgesetzt. Dieser reagiert nach etwa 30 Stunden bei Raumtemperatur vollständig ab und bildet den bereits bekannten, kationischen Dihydridoiridium-Hydridostannylen-Komplex **24**.



**Schema 60:** Hydrierung des kationischen Iridium-Stannylydins  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})\equiv\text{SnAr}^*][\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  **26** mit  $\text{H}_2$  zum kationischen Hydridostannylen-Komplex **24**.

In Abbildung 34 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion anhand der charakteristischen Verschiebungsbereiche des  $^1\text{H}$ -NMR- (Tiefeld 14 bis 16 ppm und Hochfeld  $-10$  bis  $-13.5$  ppm) und des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Signale von **26** bei gleichzeitiger Bildung von **24**. Es sind NMR-spektroskopisch nur geringe Mengen Nebenprodukte zu beobachten.



**Abbildung 34:** Zeitlicher Verlauf der Reaktion des Iridium-Stannylydins **26** mit  $\text{H}_2$  zum Iridium-Hydridostannylen **24**. Links:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ); rechts:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Ganz oben und ganz unten jeweils die Vergleichsspektren von **26** und **24**. Mit \* markiert sind unidentifizierte Verunreinigungen. Zur Verdeutlichung der Zinnsatelliten ist für das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Referenzspektrum von **24** die Linienbreite auf 10 Hz erhöht.

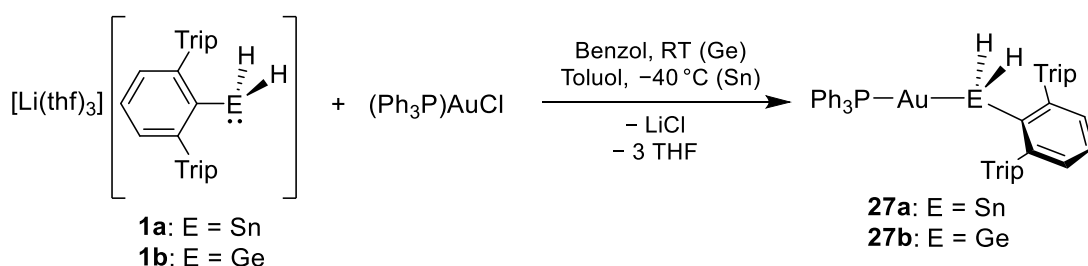
### 3.1.5 Gruppe 11: Gold und Silber

Einige Teile dieses Kapitels wurden im Rahmen der Bachelorarbeiten von *Jihye Choi* und *Yulia Kuznetsova* bearbeitet und dort bereits berücksichtigt.<sup>[12,13]</sup>

Auch in der 11. Gruppe des Periodensystems, den Münzmetallen, finden sich phosphan-stabilisierte Metallelektrophile, wie z.B. das gebräuchliche  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ . Es wurde untersucht, ob und wie eine Substitution an den Metallen mit den Gruppe 14-Nucleophilen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  **1a/1b** (E = Sn/Ge) möglich ist.

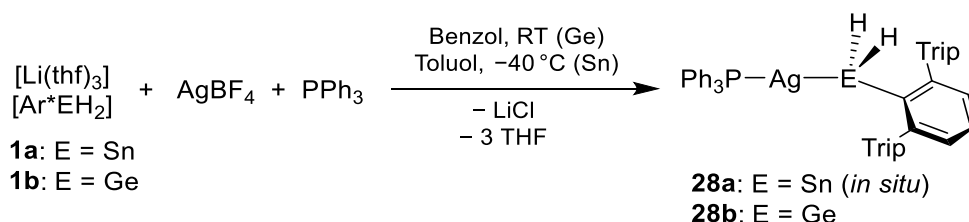
#### 3.1.5.1 Tetryl-Münzmetallkomplexe

Eine simple Umsetzung der Anionen des Zinns (**1a**) und Germaniums (**1b**) mit  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$  in aromatischen Lösemitteln ergibt die entsprechend substituierten Goldkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27a/27b** (E = Sn, Ge) wie in Schema 61 gezeigt. Die Goldkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27a/27b** sind gut durch Kristallisation aus Hexan/Toluol aufzureinigen (Ausbeute **27a** 67 %; **27b** 81 %).



**Schema 61:** Darstellung der Goldkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27a/27b** durch Substitution an  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ .

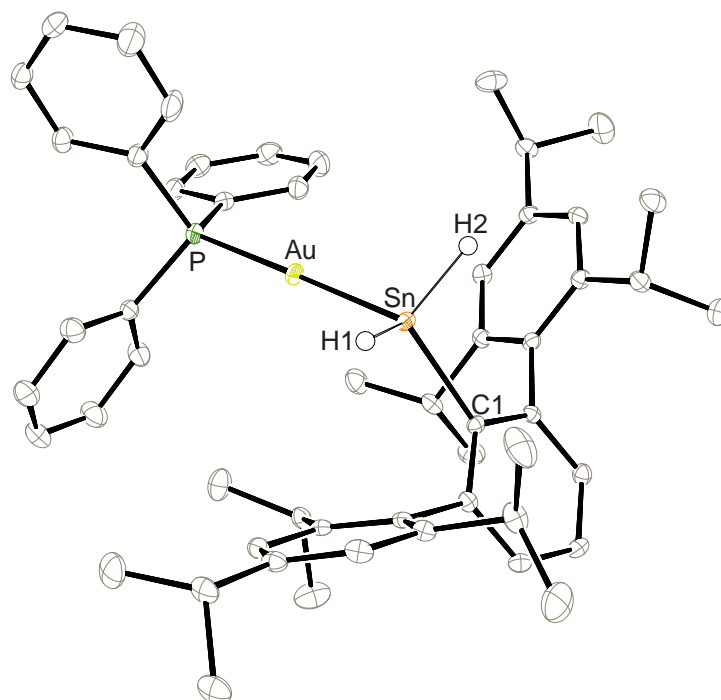
Eine analoge Umsetzung mit phosphan-stabilisierten Silberchloriden blieb erfolglos. Stattdessen ergab eine Umsetzung von *in situ* erzeugtem  $\text{PPh}_3$ -stabilisierten  $\text{AgBF}_4$  die zu den Goldkomplexen analogen Silber-tetrylkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **28a/28b** (E = Sn/Ge) wie in Schema 62 dargestellt. Hiervon konnte allerdings nur das Germanyl-derivat **28b** isoliert werden (Kristallisation aus Toluol, 59 %). Der Stannylkomplex **28a** zeigt eine solch thermische und photochemische Empfindlichkeit, dass alle Versuche zur Isolierung und Aufreinigung scheiterten.



**Schema 62:** Darstellung der Silberkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **28a/28b**. Komplex **28a** (E = Sn) ist thermisch außerordentlich instabil und konnte deshalb nur *in situ* beobachtet werden.

**Kristallstrukturanalyse:** Die erhaltenen Einkristalle der drei isolierten Komplexe **27** – **28** wurden röntgendiffraktometrisch untersucht. Alle Verbindungen sind prinzipiell isostrukturell, weshalb repräsentativ nur der Goldstannyl-Komplex [(Ph<sub>3</sub>P)Au–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **27a** in Abbildung 35 gezeigt ist.

Die Au–Ge-Bindungslänge in **27b** (2.416 Å) lässt sich gut mit denen von bekannten Germyl-Gold(I)-Komplexen vergleichen: 2.362 – 2.417 Å;<sup>[417-420]</sup> ebenso die Au–Sn-Bindungslänge in **27a** (2.580 Å) mit literaturbekannten Stannyl-Gold(I)-Komplexen: 2.565 – 2.609 Å.<sup>[417,419,421]</sup> Der Abstand Ag–Ge in **28b** liegt mit 2.464 Å im Bereich typischer Ag–Ge-Einfachbindungen, wie z.B. von Müller (2.462 Å, 2.467 Å) oder Marschner (2.485 Å) berichtet.<sup>[419,422]</sup> Erwartungsgemäß weisen die Bindungswinkel am Münzmetall (M = Au, Ag) für alle drei Komplexe mit 177.3° (**27b**), 176.7° (**27a**) und 175.2° (**28b**) auf eine nahezu lineare Koordination hin.<sup>[14,34]</sup> Die Tetrylliganden besitzen eine tetraedrische Koordinationsumgebung, wie an den Bindungswinkeln X–E–X erkennbar ist: 97° – 121°, ø 109°.



**Abbildung 35:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von [(Ph<sub>3</sub>P)Au–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **27a**. Die Derivate [(Ph<sub>3</sub>P)Au–GeH<sub>2</sub>Ar\*] **27b** und [(Ph<sub>3</sub>P)Ag–GeH<sub>2</sub>Ar\*] **28b** sind grundlegend isostrukturell und deshalb nicht gezeigt (alle in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ ). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 und H2 wurden für **27a**, **27b** und **28b** in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **27a**: Au–Sn 2.58016(13), Sn–C1 2.1817(15), P–Au 2.3293(4), Sn–H1 1.66(2), Sn–H2 1.62(2), P–Au–Sn 176.652(10), Au–Sn–C1 119.72(4), H1–Sn–H2 102.5(11), Au–Sn–H1 112.6(7), Au–Sn–H2 113.5(8), C1–Sn–H1 104.8(7), C1–Sn–H2 101.7(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **27b**: Au–Ge 2.4155(5), Ge–C1 1.982(3), P–Au 2.3279(8), Ge–H1 1.47(4), Ge–H2 1.43(4), P–Au–Ge 177.29(2), Au–Ge–C1 121.41(8), H1–Ge–H2 102(2), Au–Ge–H1 112.1(16), Au–Ge–H2 109.5(16), C1–Ge–H1 105.9(17), C1–Ge–H2 103.7(16). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **28b**: Ag–Ge 2.4644(5), Ge–C1 1.988(4), P–Ag 2.4265(11), Ge–H1 1.48(7), Ge–H2 1.37(6), P–Ag–Ge 175.18(3), Ag–Ge–C1 120.25(10), H1–Ge–H2 97(4), Ag–Ge–H1 112(3), Ag–Ge–H2 113(2), C1–Ge–H1 104(3), C1–Ge–H2 107(2).

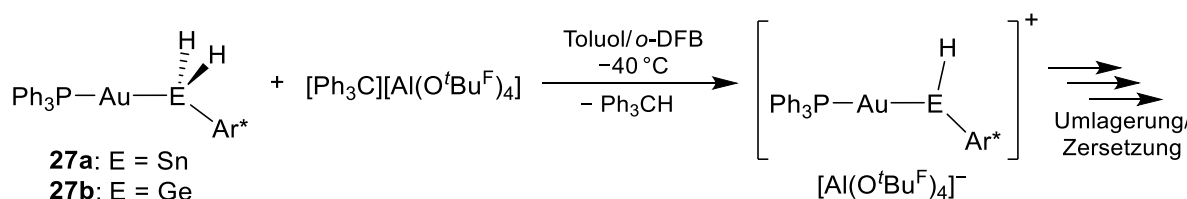
**NMR-Spektroskopie:** Die isolierten Tetryl-Komplexe **27a**, **27b** und **28b** und auch der *in situ* beobachtete Stannyl-Silberkomplex **28a** zeigen in Lösung ein erwartungsgemäßes NMR-spektroskopisches Verhalten. Erwähnenswert sind die Signale der Hydridliganden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Diese erscheinen, vergleichbar mit den entsprechenden  $\text{Ar}^*\text{EH}_3$ -Verbindungen, im Verschiebungsbereich zwischen 3.5 und 6 ppm (Tabelle 10).<sup>[215,310]</sup> Auch die  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne passen mit den Verschiebungen im Hochfeld von  $< 0$  ppm und den großen  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten ( $> 1000$  Hz) in das Bild eines tetravalenten Stannylliganden.<sup>[307]</sup>

**Tabelle 10:** Charakteristische NMR-Verschiebungen und Kopplungen der Tetryl-Münzmetallkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27a**, **27b**, **28a** und **28b** ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ;  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) und als Vergleich  $\text{Ar}^*\text{EH}_3$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ).<sup>[215,310]</sup>

	$^1\text{H}$ [ppm]	$^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ [Hz]	$^{31}\text{P}$ [ppm]	$^{119}\text{Sn}$ [ppm]
<b>27b</b> (Au, Ge)	5.21		49.2	
<b>28b</b> (Ag, Ge)	4.04		6.2	
$\text{Ar}^*\text{GeH}_3$ <sup>[215]</sup>	3.61			
<b>27a</b> (Au, Sn)	5.82	1380	48.6	-194
<b>28a</b> (Ag, Sn) <sup>a</sup>	4.49	1110	-2	-370
$\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ <sup>[310]</sup>	4.27 <sup>b</sup>	1935 <sup>b</sup>		-385

<sup>a</sup> nur *in situ* beobachtet, <sup>b</sup> eigene Messung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , siehe auch *Aicher/Wesemann*<sup>[5]</sup>

**Untersuchung zur Hydridabstraktionen:** Im Zuge weiterer Untersuchungen der Tetryl-Goldkomplexe **27a** und **27b** wurde versucht ein Hydridsubstituent („H<sup>-</sup>“) zu abstrahieren, um eine kationische Spezies der Art  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{E}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{WCA}]$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) zu erhalten.

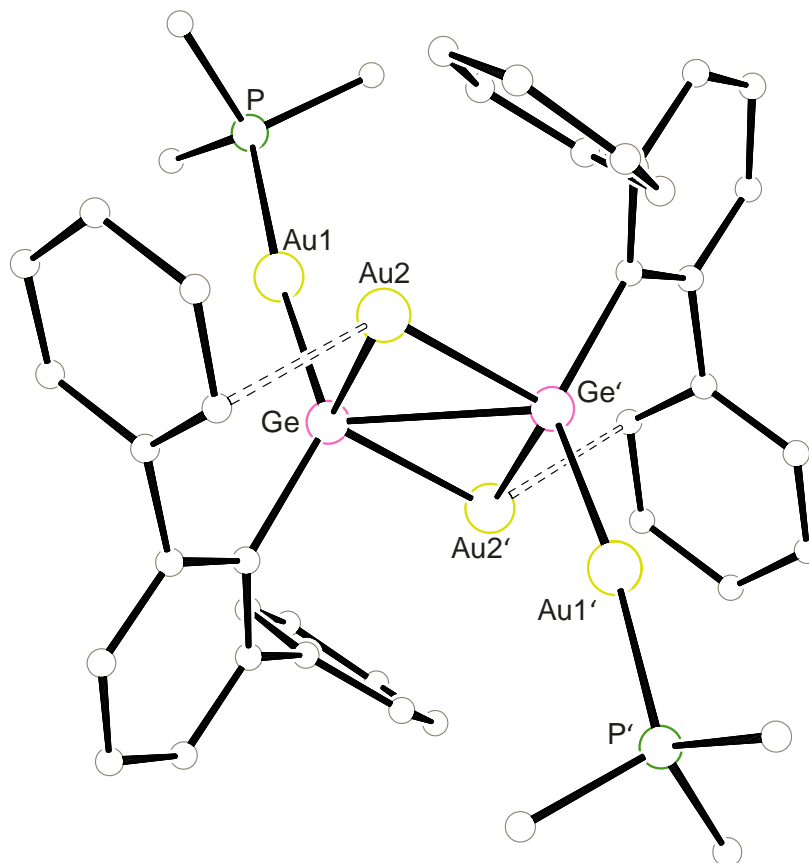


**Schema 63:** Versuche zur Hydridabstraktion an den Tetryl-Goldkomplexen **27a/27b**. Die angestrebten kationischen Spezies  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{E}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  konnten nicht isoliert werden.

Die Reaktion mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  führte sowohl für das Stannyl- als auch für das Germyl-Derivat zur Bildung von  $\text{Ph}_3\text{CH}$ , was auf eine erfolgreiche Hydridabstraktion hindeutet. Die Reaktionen verliefen allerdings nicht selektiv und es entstanden Produktgemische, jedoch konnte für beide Fälle im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei tiefem Feld ein Dublett beobachtet werden, für das Zinn mit entsprechenden Satelliten:  $E = \text{Ge}$  9.98 ppm,  $^3J_{\text{P-H}} = 30.3$  Hz;  $E = \text{Sn}$  14.16 ppm,  $^3J_{\text{P-H}} = 37.2$  Hz,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 1240$  Hz. Diese Daten sprechen für die Bildung der erwarteten Kationen,<sup>[2,215,261]</sup> welche auch als kationische Hydridotetrylen-Koordination an einem  $[\text{Ph}_3\text{PAu}]$ -Fragment verstanden werden können. Für  $E = \text{Sn}$  ist das Hydridsignal nur bei tiefen Temperaturen ( $-40^\circ\text{C}$ ) zu beobachten, bei Raumtemperatur

verschwindet es innerhalb weniger Minuten und es ist  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch  $\text{H}_2$  (4.45 ppm) zu erkennen.

Alle Ansätze, die Struktur der vermuteten Kationen mittels Einkristallstrukturanalyse zu beweisen, blieben erfolglos. Für die Zinnspezies konnten aufgrund der thermischen Empfindlichkeit keine Kristalle erhalten werden, das entstehende Gemisch neigte zur Ausbildung von Ölen. Aus den Reaktionsmischungen des Germyl-Derivats konnten wiederholt und in größeren Mengen orangefarbene Kristalle erhalten werden (Überschichten einer *o*-Difluorbenzollösung mit Pentan), die allesamt das gleiche Strukturmotiv eines dimeren Kations zeigten, wie in Abbildung 36 dargestellt. Der gezeigte Strukturausschnitt trägt zwei positive Ladungen, die entsprechend zugehörigen Gegenionen ( $2 \times [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ ) sind nicht dargestellt. Aufgrund starker Fehlordnungen konnten die Strukturen nicht bis zu einem kristallographisch zweifelsfrei belastbaren Minimum verfeinert werden und dienen somit nur als Strukturbeweis. Eine Aussage über etwaige Hydridsubstituenten am Germaniumatom lässt sich nicht treffen, auch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kristalle waren nicht aufschlussreich. Die erhaltenen Spektren stimmten nicht mehr mit denen der Reaktionslösung (Schema 58) überein und waren aufgrund ihrer Komplexität nicht auswertbar.



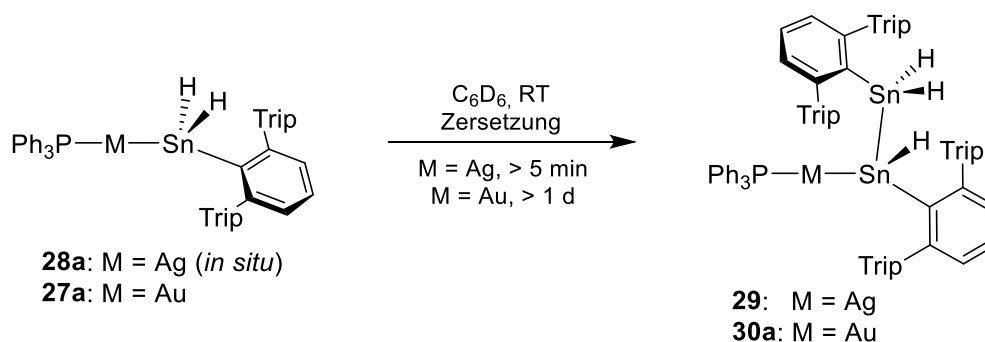
**Abbildung 36:** PLUTO-Darstellung des Dikations der Molekülstruktur des Umlagerungsproduktes  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Ge-Au}]_2[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]_2$ , entstanden aus dem *in situ* beobachteten  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Ge}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ , in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Anionen, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sowie die Phenylgruppen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden bis auf die *ipso*-C-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aufgrund der schlechten Messparameter sind keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert worden, außerdem wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist nicht angebracht.

Offensichtlich findet vor bzw. während der Kristallisation eine Umlagerungsreaktion statt. Bei dieser bindet ein zweites  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ -Fragment an das Germanium, was nach einfacher Phosphanabspaltung und Dimerisierung formal das Umlagerungsprodukt ergibt. Zwar ist diese Molekülstrukturanalyse nicht quantitativ belastbar, jedoch zeigen sich Aren-Au-Wechselwirkungen mit geschätzten Abständen deutlich unter  $3 \text{ \AA}$  (unter Vorbehalt: ca.  $2.5 - 2.6 \text{ \AA}$ ).<sup>[423]</sup>

Wie bereits in *in situ*-Untersuchungen beobachtet werden konnte, lassen sich die  $\text{PPh}_3$ -Liganden am Goldatom in den Tetryl-Komplexen  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  durch andere Liganden (z.B.  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ ,  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ,  $^{\text{Dip}}\text{NHC}$ ,  $\text{Ar}'\text{NC}$ ) ersetzen. Möglich ist dies entweder durch Verwendung der entsprechenden Vorstufen  $(\text{L})\text{AuCl}$  und die Substitution des Chlorids mit den Anionen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  **1a/1b** oder durch Umsetzung der Tetryl-Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27a/27b** ( $\text{E} = \text{Sn/Ge}$ ) mit den entsprechenden Liganden. Diese stärkeren  $\sigma$ -Donoren binden besser als  $\text{PPh}_3$  an das Goldzentrum, was in weiteren Untersuchungen zur Hydridabstraktion für die entstehenden Kationen stabilisierend wirken könnte.

### 3.1.5.2 Ditetryl-Münzmetallkomplexe

Zwar konnte, bedingt durch die hohe Temperatur- und Lichtempfindlichkeit des Stannyl-Silberkomplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **28a**, dieser nicht isoliert werden, jedoch konnten Einkristalle eines Abbauproduktes erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden. Es stellte sich als der Distannyl-Silberkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **29** heraus. Eine analoge Zersetzungsreaktion ist für den Stannyl-Goldkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **27a** ebenfalls zu beobachten. Diese liefert NMR-spektroskopisch Anzeichen für die Bildung des vergleichbaren Distannyl-Goldkomplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **30** (Schema 64).

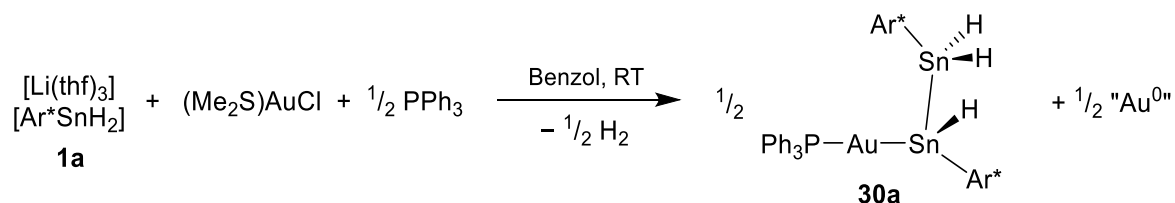


**Schema 64:** Abbau der Stannylkomplexe **28a/27a** liefert die Distannyl-Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **29/30a** ( $\text{M} = \text{Ag/Au}$ ), diese Reaktionen laufen jedoch nicht selektiv und nur unvollständig ab.

Größere Mengen des Distannyl-Goldkomplexes **30a** lassen sich in der Reaktion von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** mit  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  und einem halben Äquivalent  $\text{PPh}_3$  beobachten (Schema 65). Die Reaktion von **1a** mit reinem  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ , ohne Zugabe von Phosphan, resultiert in der

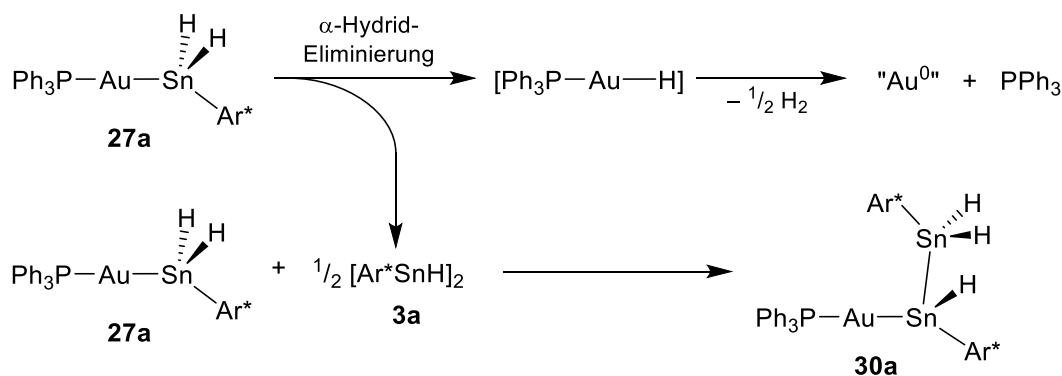


stöchiometrischen Bildung von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** und elementarem Gold. Letzteres ist an einer dunkelrot-braunen Färbung der Reaktionslösung und dem Absetzen eines entsprechenden Feststoffs visuell zu beobachten. Eine Hydridübertragung von **1a** auf das Goldatom ist anzunehmen. Das intermediäre  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuH}]$  ist instabil und reagiert unter  $\text{H}_2$ -Abgabe zu reduzierten Goldspezies, wobei auch die Bildung von Goldclustern denkbar ist.<sup>[424,425]</sup>



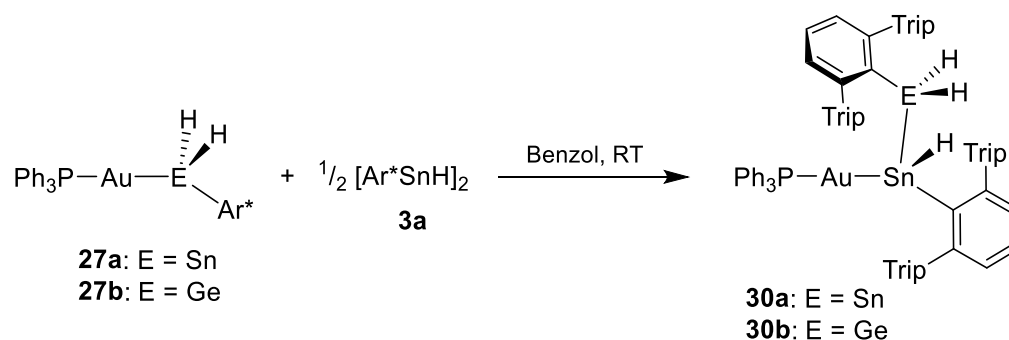
**Schema 65:** Umsetzung des Zinnanions  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** mit  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  und  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $\text{PPh}_3$  ergibt den Distannyl-Goldkomplex **30a**.

Entsprechend dieser Beobachtungen lässt sich vermuten, dass die Distannylkomplexe **29/30a** durch die Insertion des monomeren Organozinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  in die M–Sn-Bindung der Stannylkomplexe **28a/27a** gebildet werden (Schema 66). Das Zinnhydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** bzw. dessen Monomer kann im Rahmen der Zersetzung der Stannylkomplexe entstehen, wie auch bei der Umsetzung von **1a** mit  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  beobachtet, unter Ausbildung von reduzierten Goldspezies und elementarem Wasserstoff. Diese Deinsertion des Stannyllens  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  kann als  $\alpha$ -Hydrideliminierung am Gold verstanden werden.



**Schema 66:** Postulierter Mechanismus zur Zersetzungsreaktion der Stannylkomplexe **27a** und **28a**, repräsentativ für **27a**. Schlüsselschritt ist neben der  $\alpha$ -Hydrid-Eliminierung und Bildung des Zinnhydrids  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** die Insertion dessen in die Au–Sn-Bindung eines weiteren Stannyl-Goldkomplex-Moleküls **27a**.

Um diesen vorgeschlagenen Mechanismus weiter zu verifizieren, wurde versucht die Insertion des Stannyllens  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  in die Au–Sn-Bindung von **27a** zu untersuchen. Wird der Stannyl-Goldkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **27a** mit einem halben Äquivalent des Organozinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** in Benzol umgesetzt, so entsteht selektiv der Distannyl-Goldkomplex **30a** (Schema 67). In analoger Weise lässt sich aus dem Germyl-Goldkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$  **27b** mit dem Zinnhydrid **3a** der gemischte Ditetryl-Goldkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$  **30b** darstellen (Schema 67).



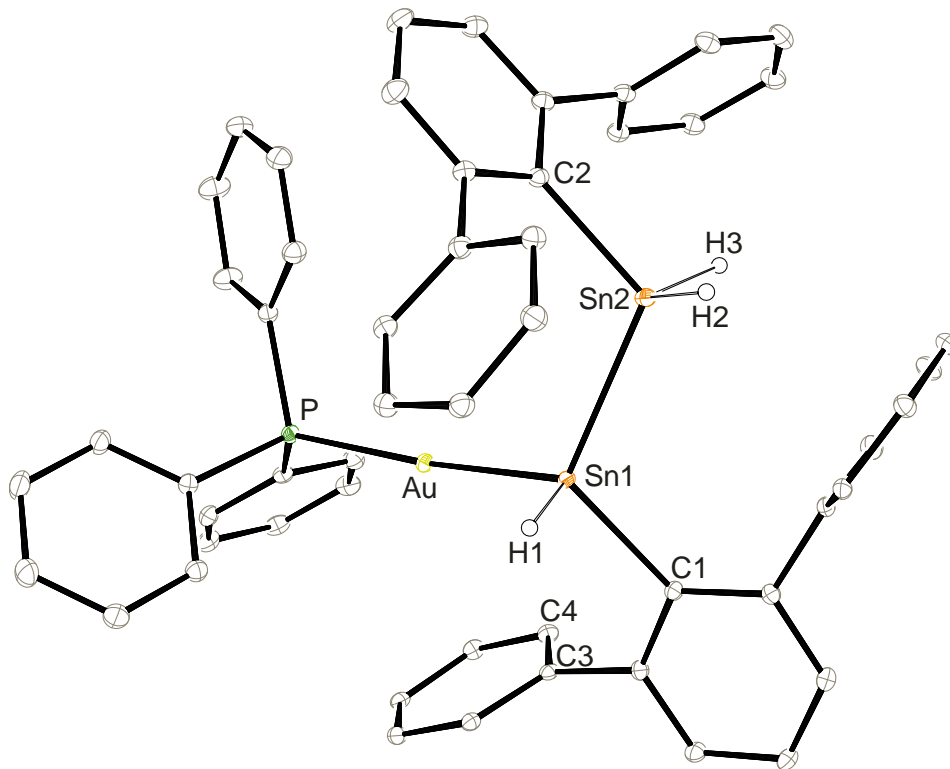
**Schema 67:** Selektive Synthese der Diteteryl-Goldkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{E}(\text{H})_2\text{Ar}^*]$  **30a/30b** (E = Sn/Ge) durch Insertion des Organozinn(II)-Hydrids  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$  **3a** in die Au–E-Bindung der Teteryl-Goldkomplexe **27a/27b**.

Versuche das Organoblei(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}_2]$  **3b** in die Au–Ge-Bindung von **27b** zu insertieren schlugen fehl, es konnte nur die Bildung eines zu *Diabs* Systemen analogen Germylplumbylens  $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$  beobachtet werden.<sup>[1,7]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Einkristalle der Diteterylkomplexe konnten aus Hexan (M = Ag, **29**) oder einem Pentan/Toluol-Gemisch (ca. 10:1, M = Au, **30a/30b**) bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden. Alle Molekülstrukturen zeigen das gleiche Strukturmotiv. Repräsentativ ist der Distannyl-Goldkomplexes **30a** in Abbildung 37 dargestellt.

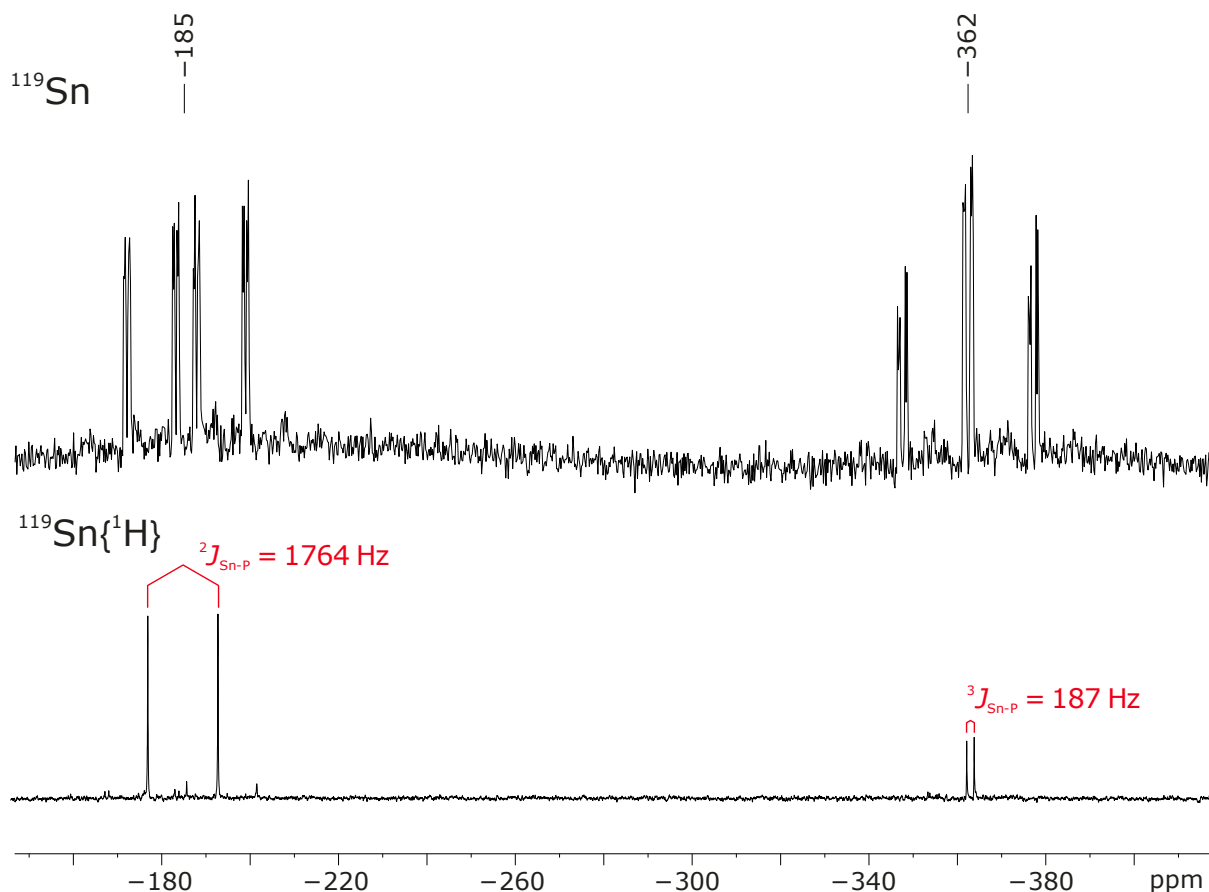
Die Au–Sn-Bindungslängen sind mit 2.586 (**30a**) und 2.578 Å (**30b**) etwas länger als in dem Stannyl-Goldkomplex **27a** (2.580 Å). Sie liegen weiterhin im Bereich klassischer Stannyl-Gold(I)-Komplexe der Literatur (2.565 bis 2.609 Å).<sup>[417,419,421]</sup> Der Ag–Sn-Abstand in **29** (2.629 Å) lässt sich gut mit einem Triamidostannyl-Silber(I)-Komplex von *Gade* vergleichen (2.657 Å).<sup>[426]</sup> Die Winkel P–M–Sn (M = Ag, Au) in **29**, **30a** und **30b** weisen auf eine deutliche Abweichung der Linearität, stärker als bei den Teteryl-Münzmetallkomplexen **27a**, **27b** und **28b**, hin:  $163.0^\circ$  (**29**),  $168.5^\circ$  (**30a**) und  $172.4^\circ$  (**30b**). In der Literatur konnte für terphenyl- oder biphenylsubstituierte Phosphane eine signifikante intramolekulare Aren–Au- oder –Ag-Wechselwirkung in Molekülstrukturen beobachtet werden, wobei maximale Abstände von 2.95 Å (Au(I)) und 3.03 Å (Ag(I)) für signifikante Wechselwirkungen diskutiert werden.<sup>[418,423]</sup> Solche Wechselwirkungen sind mit den hier vorliegenden großen Abständen (Ag–C3/C4  $\geq 3.3$  Å (**29**); Au–C3/C4  $\geq 3.5$  Å (**30a/30b**)) nicht anzunehmen.

Die Sn–Sn-Abstände in **29** (2.803 Å) und **30a** (2.793 Å) sind etwas größer als im vergleichbaren Distannan  $[\text{Ar}'\text{Sn}(\text{H})_2-\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}']$  mit 2.745 Å, was eventuell durch den größeren sterischen Anspruch des Ar\*- verglichen mit dem Ar'-Liganden verursacht wird.<sup>[175]</sup> Die naturgemäß kürzere Sn–Ge-Bindungslänge in **30b** ist mit 2.602 Å gut vergleichbar mit denen der Germylstannane  $[\text{Me}_3\text{E}-\text{E}'\text{Ph}_3]$  (E = Sn, E' = Ge: 2.611 Å; E = Ge, E' = Sn: 2.602 Å).<sup>[427]</sup>



**Abbildung 37:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **30a** ( $P2_1/n$ ). Die Derivate  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **29** ( $P2_1/n$ ) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$  **30b** ( $P2_1/c$ ) sind grundlegend isostrukturell und deshalb nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und cokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1, H2 und H3 wurden für **29**, **30a** und **30b** in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für **30a**: Au-Sn1 2.5862(3), Sn1-Sn2 2.7933(2), P-Au 2.3265(5), Au-C3 3.509(1), Au-C4 3.503(1), Sn1-C1 2.2032(19), Sn2-C2 2.190(2), Sn1-H1 1.67(4), Sn2-H2 1.52(4), Sn2-H3 1.59(3), P-Au-Sn1 168.528(17), Au-Sn1-Sn2 112.395(8), Au-Sn1-C1 117.71(5), C1-Sn1-H1 96.7(14), Au-Sn1-H1 109.8(13), Sn2-Sn1-H1 103.3(14), C1-Sn1-Sn2 114.60(5), Sn1-Sn2-C2 118.75(7), Sn1-Sn2-H2 114.4(14), Sn1-Sn2-H3 111.2(11), C2-Sn2-H2 104.5(14), C2-Sn2-H3 105.5(11), H2-Sn2-H3 105.2(18). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für **29**: Ag-Sn1 2.6286(2), Sn1-Sn2 2.80331(19), P-Ag 2.4280(5), Ag-C3 3.380(1), Ag-C4 3.300(1), Sn1-C1 2.2144(19), Sn2-C2 2.1940(19), Sn1-H1 1.69(3), Sn2-H2 1.57(3), Sn2-H3 1.67(3), P-Ag-Sn1 162.964(14), Ag-Sn1-Sn2 115.176(7), Ag-Sn1-C1 114.82(5), C1-Sn1-H1 96.5(11), Ag-Sn1-H1 115.0(11), Sn2-Sn1-H1 98.3(10), C1-Sn1-Sn2 114.38(5), Sn1-Sn2-C2 114.80(5), Sn1-Sn2-H2 115.3(12), Sn1-Sn2-H3 111.6(11), C2-Sn2-H2 103.5(12), C2-Sn2-H3 104.2(11), H2-Sn2-H3 106.4(16). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] für **30b**: Au-Sn 2.5780(10), Sn-Ge 2.6028(4), P-Au 2.3073(12), Au-C3 3.697(1), Au-C4 3.801(1), Sn-C1 2.216(3), Ge-C2 1.985(3), Sn-H1 1.71(7), Ge-H2 1.47(6), Ge-H3 1.48(2), P-Au-Sn 172.42(4), Au-Sn-Ge 112.47(3), Au-Sn-C1 119.76(8), C1-Sn-H1 103(2), Au-Sn-H1 109(2), Ge-Sn-H1 98(2), C1-Sn-Ge 111.10(8), Sn-Ge-C2 114.57(8), Sn-Ge-H2 110(2), Sn-Ge-H3 106(2), C2-Ge-H2 104(2), C2-Ge-H3 115(3), H2-Ge-H3 106(4).

**NMR-Spektroskopie:** Da der Distannyl-Silberkomplex **29** in Lösung nur in Gemischen beobachtet werden konnte, und eine Aufreinigung nicht möglich war, bietet sich eine Diskussion desselbigen nicht an. Die Gemische waren NMR-spektroskopisch nicht analysierbar. Für die Ditetryl-Goldkomplexe **30a/30b** liefern  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie wertvolle Informationen. Beispielhaft ist das  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Distannyl-Komplexes **30a** in Abbildung 38 dargestellt.



**Abbildung 38:**  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) des Distannyl-Goldkomplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Sn}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **30a**. Zu sehen sind zwei Multipletts (dddd) bei  $-362$  ( $[\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$ -Fragment) und  $-185$  ppm ( $[\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]$ -Fragment), wobei je eine Dublettierung durch die  $J_{\text{Sn-P}}$ -Kopplung und die anderen durch die  $J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen hervorgerufen wird.

Die goldgebundenen Stannylfragmente  $[\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]$  in **30a/30b** (Tabelle 11) sind gut vergleichbar mit dem Stannylsubstituenten  $[\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  in  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **27a**:  $^{119}\text{Sn}$   $-185/-152$  ppm (**30a/30b**) vs.  $-194$  ppm (**27a**);  $^1\text{H}$   $5.26/5.49$  ppm (**30a/30b**) vs.  $5.82$  ppm (**27a**);  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$   $1234/1250$  Hz (**30a/30b**) vs.  $1380$  Hz (**27a**). Die beiden Hydridsubstituenten der  $[\text{EH}_2\text{Ar}^*]$ -Fragmente sind aufgrund der Nachbarschaft zum asymmetrischen Zinnliganden diastereotop. Die Resonanzen der  $[\text{EH}_2\text{Ar}^*]$ -Fragmente (Tabelle 11) zeigen in ihren NMR-spektroskopischen Verschiebungen und Kopplungen Vergleichbarkeit zum Distannan  $[\text{Ar}'\text{Sn}(\text{H})_2-\text{Sn}(\text{H})_2\text{Ar}']$  mit  $3.92$  ppm,  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1770$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn-H}} \approx 140$  Hz,  $^{119}\text{Sn}$   $-397$  ppm.<sup>[175]</sup>

**Tabelle 11:** Charakteristische NMR-Verschiebungen und -Kopplungen der Ditetryl-Goldkomplexe [(Ph<sub>3</sub>P)Au–Sn(H)(Ar\*)EH<sub>2</sub>Ar\*] **30a/30b** (E = Sn/Ge).

	<sup>1</sup> H [ppm]	<sup>1</sup> J <sub>Sn-H</sub> / <sup>2</sup> J <sub>Sn-H</sub> [Hz] <sup>a</sup>	<sup>31</sup> P [ppm]	J <sub>Sn-P</sub> [Hz] <sup>a</sup>	<sup>119</sup> Sn [ppm]
<b>30a</b>	(SnH <sub>2</sub> ) 3.76	1646 / 110	45.6	<sup>2</sup> J = 1765	(SnH <sub>2</sub> ) –362
	(SnH <sub>2</sub> ) 4.43	1669 / 38		<sup>3</sup> J = 187	
	(SnH) 5.26	1234 / 47		(SnH) –185	
<b>30b</b>	(GeH <sub>2</sub> ) 3.45	– / 86	46.1	<sup>2</sup> J = 1750	
	(GeH <sub>2</sub> ) 3.69	– / 33			
	(SnH) 5.49	1250 / –		(SnH) –152	

<sup>a</sup> sofern aufgelöst, sind die Kopplungen des <sup>119</sup>Sn-Kerns angegeben.

**Einordnung in die Literatur:** Grundlegend ist die Erwähnung des Isolobal-Prinzips bei der Betrachtung der [(Ph<sub>3</sub>P)Au]-Fragmente angebracht. Nach diesem ist es isolobal zu einem Hydridliganden, bzw. das entsprechende Kation [Ph<sub>3</sub>PAu]<sup>+</sup> isolobal zu einem Proton H<sup>+</sup>.<sup>[428,429]</sup> Gerade unter diesem Aspekt ist der Vergleich der Tetryl-Goldkomplexe [(Ph<sub>3</sub>P)Au–EH<sub>2</sub>Ar\*] **27a/27b** mit den entsprechenden Trihydriden Ar\*EH<sub>3</sub> (E = Ge/Sn) naheliegend. Genauso ist Vergleich der Ditetryl-Komplexe [(Ph<sub>3</sub>P)Au–Sn(H)(Ar\*)EH<sub>2</sub>Ar\*] **30a/30b** mit dem entsprechenden Ditetrelan [Ar\*Sn(H)<sub>2</sub>–E(H)<sub>2</sub>Ar\*] (E = Ge/Sn) angebracht. Hier kann auf *Wibergs* Bericht über das H<sub>3</sub>Sn–GeH<sub>3</sub> als einfachster Vertreter der gemischten Germanium-Zinn-Ditetrelane verwiesen werden.<sup>[430]</sup>

Die Insertionsreaktionen von Tetrylenen in Au–X-Bindungen wurde bereits mehrfach beschrieben, so beispielsweise für SnCl<sub>2</sub>/GeCl<sub>2</sub>-Dioxan in Au–Cl/Au–N-Bindungen<sup>[418,431,432]</sup> oder für Diamidotetrylene (E = Ge, Sn) in Au–Cl-Bindungen.<sup>[417,420]</sup> Die Insertion des monomeren Organozinn(II)-Hydrids [Ar\*SnH] in die Metall-Zinn-Bindung der Verbindung K[SnH<sub>2</sub>Ar\*] konnte vom Autor in seiner Masterarbeit beschrieben werden.<sup>[1,9]</sup>

Im Prinzip besteht ein gewisses Interesse an der Untersuchung von Ditetryl-Komplexen, da für Disilanyl-Übergangsmetallkomplexe [L<sub>n</sub>M–SiR<sub>2</sub>–SiR<sub>3</sub>] die reversible 1,2-Silylwanderung und Bildung von Silylenen beschrieben ist.<sup>[433,434]</sup> Neben einigen Beispielen für *ansa*-Halbsandwich-Komplexe mit Distannyl-Einheiten<sup>[435]</sup> gibt es Berichte über z.B. Hafnium-,<sup>[436]</sup> Eisen-<sup>[437]</sup> und Osmium-Distannyl-Komplexe.<sup>[438]</sup>

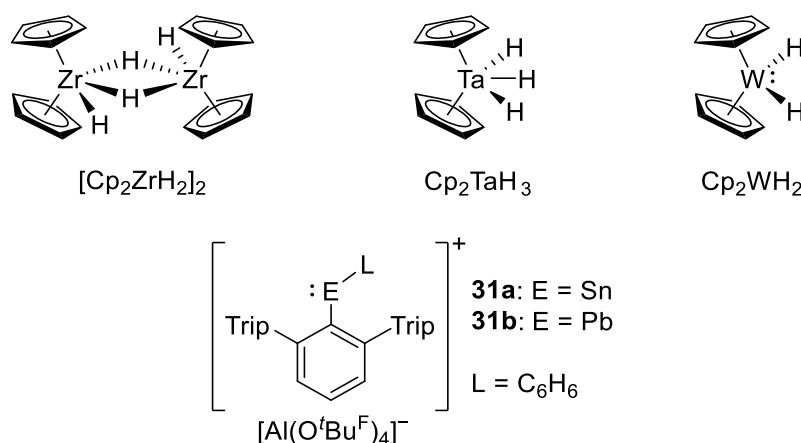
## 3.2 Reaktionen der Gruppe 14-Kationen

### 3.2.1 Vorbemerkungen

Niedervalente Organo-Element-Kationen der 14. Gruppe stellen, wie in Kapitel 2.4 bereits vorgestellt, eine relativ junge Substanzklasse dar, deren Reaktivität bisher noch nicht allzu ausführlich untersucht wurde. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Elektrophilie aus, deutlich sichtbar an den terphenylbasierten Kationen des Zinns und Bleis, die selbst von schwachen Donoren wie aromatischen Lösemittelmolekülen koordiniert werden, z.B.  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) (schneller Austausch in Lösung).<sup>[5,8,215]</sup> Sie weisen auch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem niedervalenten Gruppe 14-Atom und einem aromatischen Ligandenseitenarm auf.<sup>[5,8,215]</sup> Bedingt durch ihre Lewis-amphotere elektronische Situation (ein freies Elektronenpaar, zwei vakante p-Orbitale) versprechen diese Moleküle, wie bereits die Substanzklasse der Tetrylene (ein freies Elektronenpaar, ein vakantes p-Orbital), eine außergewöhnliche Reaktivität. Diese müsste durch die zusätzlich erhöhte Lewis-Acidität noch weiter gesteigert sein.

Die vorliegenden Organoelement(II)-Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **31a/31b** lassen sich nach *Aicher* ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) und *Weiß* ( $\text{E} = \text{Pb}$ ) aus dem Arbeitskreis *Wesemann* durch Hydridabstraktion an Elementhydriden mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  darstellen. Hierzu eignen sich entweder das Organozinntrihydrid  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ , gefolgt von einer bei Raumtemperatur spontanen  $\text{H}_2$ -Abspaltung, oder die Organoelement(II)-Hydride  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  **3a/3b** (siehe auch Kapitel 2.8).<sup>[5,8,215]</sup>

Um nähere Erkenntnisse über die Koordinationseigenschaften dieser niedervalenten Kationen gegenüber Übergangsmetallen zu erhalten, wurden ihre Reaktivitäten mit den Metallocenhydriden der frühen und mittleren Übergangsmetalle der Gruppe 4 (Zirconium),<sup>[439]</sup> 5 (Tantal)<sup>[440]</sup> und 6 (Wolfram)<sup>[440,441]</sup> untersucht (Schema 68).



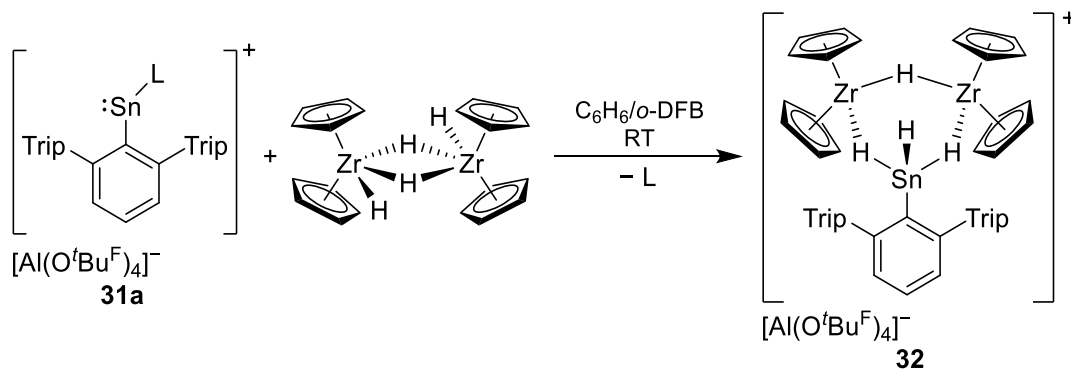
**Schema 68:** Übersicht der Metallocenhydride der Gruppe 4, 5 und 6, die im folgenden Kapitel in ihren Reaktionen gegenüber den niedervalenten Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **31a/31b** untersucht werden.

Für das Organoblei(II)-Kation **31b** lieferte ausschließlich die Umsetzung mit dem  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  verwertbare Produkte, weshalb für Zirconium und Tantal nur das Zinnkation **31a** diskutiert wird.

### 3.2.2 Gruppe 4: Zirconium

#### 3.2.2.1 Insertion in die Zr–H-Bindung

Für das sehr schwer lösliche Zirconocendihydrid wird im Festkörper eine polymere Struktur  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_x$  angenommen, wobei *McGlinchey* in aromatischen Lösemitteln eine dimere Struktur  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ , mit zwei verbrückenden und zwei terminalen Hydriden beweisen konnte.<sup>[439]</sup> Wird Zirconocendihydrid mit dem niedervalenten Zinnkation  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{L})]^+$  **31a** in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol (zur Löslichkeit) umgesetzt, so bildet sich der kationische heterobimetallische Polyhydridkomplex **32** (Schema 69).

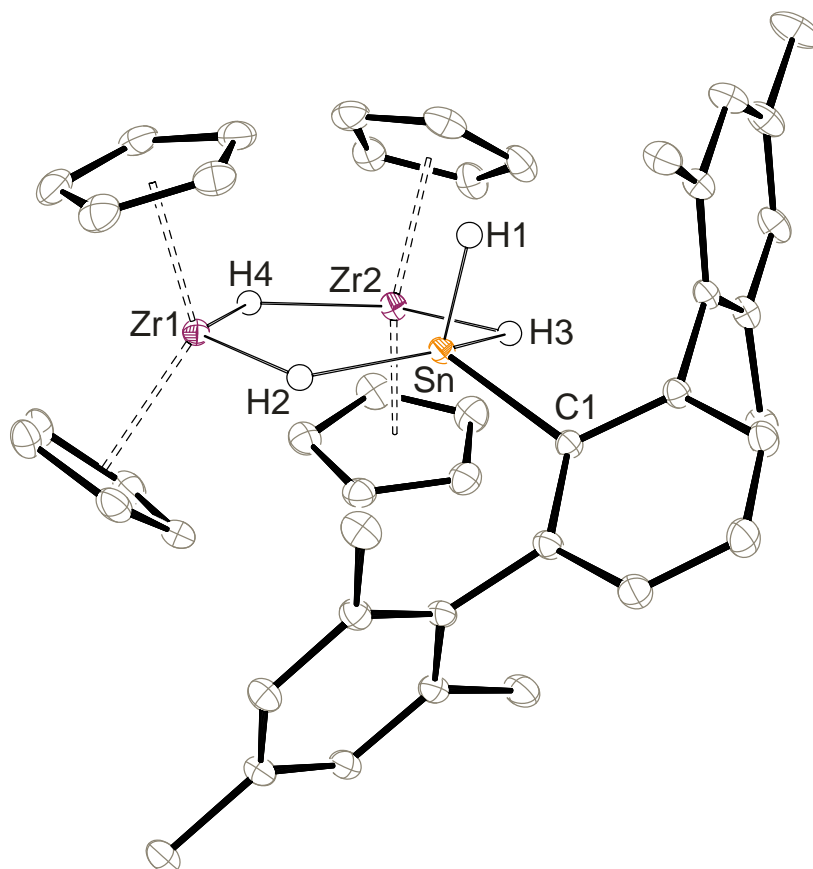


**Schema 69:** Reaktion des Organozinn(II)-Kations **31a** mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  zu dem Hydridostannylenkomplex **32** (L =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Diese neu entstandene kationische Koordinationsverbindung weist augenscheinlich ein Hydridostannylen-Fragment  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  auf, das symmetrisch über zwei Hydride an die Zirconiumatome eines  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{ZrCp}_2]$ -Fragmentes koordiniert ist. Die Reaktion liefert selektiv das Produkt **32**, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie der Edukte. Durch Waschen mit Pentan ist **32** als gelbes Pulver mit Ausbeuten von 90 % zugänglich. Die Kristallisation durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit Pentan liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in 69%iger Ausbeute.

**Kristallstrukturanalyse:** Das Kation von Verbindung **32** ist in Abbildung 39 dargestellt. Alle Wasserstoffatome konnten in der Restelektronendichte lokalisiert werden, wobei deren Lage durch NMR-Spektroskopie noch weiter bestätigt wurde (siehe unten). Besonders bemerkenswert ist das von den drei Metallatomen und drei verbrückenden Hydridliganden geformte sechsgliedrige planare Ringsystem (Innenwinkelsumme  $717.6^\circ$ , ideal:  $720^\circ$ ). Zusätzlich trägt das Zinnzentrum einen weiteren terminalen Hydridliganden. Das Zinnatom ist beinahe symmetrisch von den Zirconiumatomen Zr1 und Zr2 koordiniert:  $\text{Sn}-\text{Zr1}/-\text{Zr2}$  3.019/3.033 Å. Diese Zr–Sn-Abstände sind deutlich länger als in dem  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  von *Maudrich/Wesemann*. Dieses kann als Referenzwert für eine klassische Stannylen-Koordination von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  an ein Zirconocenfragment (ca. 2.80 Å) gesehen werden.<sup>[2,6]</sup> Andere literaturbekannte Stannylen-Zirconium-Komplexe zeigen Bindungslängen zwischen 2.794 und

2.872 Å.<sup>[315,317,319]</sup> Stattdessen lassen sich die signifikant größeren Zr–Sn-Abstände in **32** sich mit einer normalen Einfachbindung zwischen einem Stannylrest und einem Zirconocenfragment vergleichen: 3.016 – 3.040 Å.<sup>[442]</sup> Diese verhältnismäßig langen Zr–Sn-Bindungen in **32** sind vermutlich durch den nicht-klassischen Bindungsmodus des Stannylenliganden [Ar\*SnH] zu erklären, welcher im Folgenden noch näher beleuchtet wird.



**Abbildung 39:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von **32** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Das Anion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  ist nicht abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie cokristallisiertes Pentan und *o*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. H1 – H4 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **32**: Zr1–Sn 3.01852(17), Zr2–Sn 3.03253(15), Zr1–Zr2 3.577, Zr1–Cp 2.4845(14) – 2.5328(15), Zr2–Cp 2.4760(14) – 2.5162(15), Sn–C1 2.1678(12), Sn–H1 1.57(3), Sn–H2 2.07(3), Sn–H3 1.98(3), Zr1–H2 1.84(3), Zr1–H4 2.00(2), Zr2–H3 1.89(3), Zr2–H4 1.97(2), Zr1–Sn–Zr2 72.463(4), C1–Sn–H1 95.8(10), Zr1–Sn–C1 135.87(3), Zr2–Sn–C1 140.80(3), H1–Sn–H2 101.4(12), H1–Sn–H3 96.7(13), H2–Sn–H3 144.7(11), H2–Zr1–H4 121.6(11), H3–Zr2–H4 118.3(10).

**NMR-Spektroskopie:** Die NMR-Spektroskopie liefert weitere Beweise für die Struktur von **32** und die Lage der Hydridliganden in Lösung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden drei verschiedene Hydridresonanzen beobachtet, welche mit steigendem Einfluss des Zinnkerns eine Verschiebung ins Tieffeld erfahren und gleichzeitig Zinnsatelliten mit stärkeren Kopplungen offenbaren (Tabelle 12). Einen entsprechenden Kopplungsweg über  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungen bestätigt das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum.

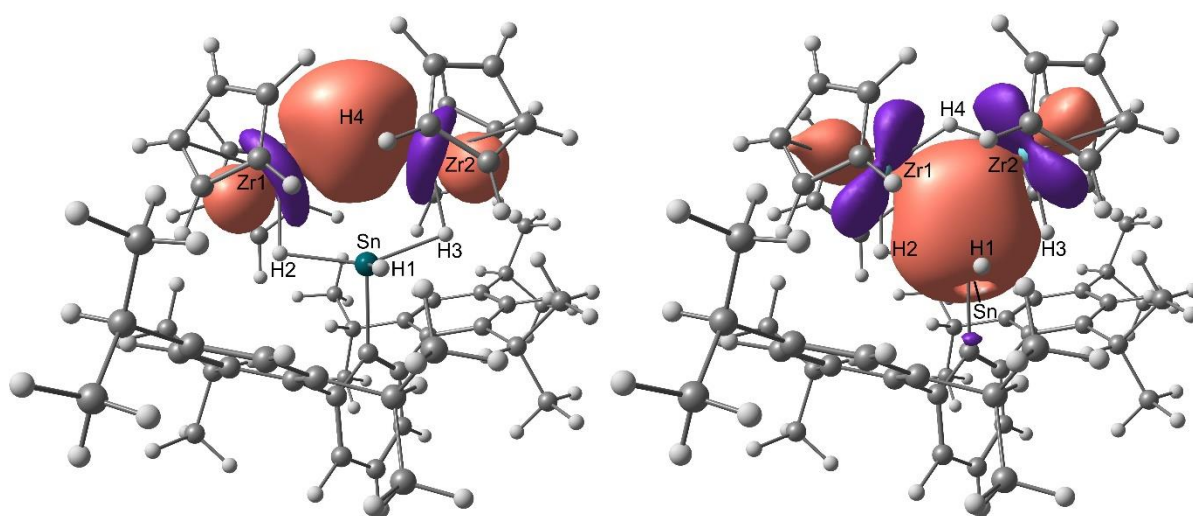


**Tabelle 12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen und  $J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen der drei verschiedenen Hydridliganden in **32**.

	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	$J_{\text{Sn-H}}$ [Hz]
[Sn-H] (H1)	9.06	1344
[Zr( $\mu$ -H)Sn] (H2/H3)	-0.06	199
[Zr( $\mu$ -H)Zr] (H4)	-6.24	32

Das Signal des terminalen Hydridliganden am Stannylene bei 9.06 ppm ist mit seiner chemischen Verschiebung im Tieffeld und seiner großen  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung charakteristisch für eine Hydridostannylene-Koordination, wie z.B. im  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  (12.49 ppm, 750 Hz).<sup>[2,6]</sup> Die Resonanz des Zinnkerns von **32** ist im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (440 ppm) bei höherem Feld als andere Hydridostannylene-Komplexe zu finden (z.B.  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$ : 1125 ppm).<sup>[2,6]</sup> Das ist in Übereinstimmung mit der literaturbekannten Hochfeldverschiebung bei einer Koordinationszahl-erhöhung am Zinnkern, in diesem Fall hervorgerufen durch die verbrückenden Hydride.<sup>[307,309]</sup> Die Multiplizität des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals gibt als Dublett vom Triplett die entsprechenden Kopplungen zu drei der vier Hydridliganden wieder. Die Kopplung zum [Zr( $\mu$ -H)Zr]-Hydridliganden ist zu klein um aufgelöst zu werden.

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Aufgrund des eher ungewöhnlichen Strukturmotivs wurden auf Basis der DFT-optimierten Struktur von **32** NBO-Analysen durchgeführt. Hierbei bestätigten sich *in silico* der verbrückende Charakter der Hydride H2 – H4. Exemplarisch ist das NLMO der [Zr( $\mu$ -H)Zr]-Einheit in Abbildung 40 (links) dargestellt. Weiterhin ergibt sich eine bindende Wechselwirkung in der Ringebene durch Überlappung des 5s-Orbitals des Zinnatoms mit je einem der 4d-Orbitale der beiden Zirconiumatome (Abb. 40, rechts). Die NLMOs und entsprechende Bindungsbeiträge sind in Tabelle 13 aufgeführt.

**Abbildung 40:** DFT-optimierte Struktur des Kations von **32** mit dem NLMO der [Zr( $\mu$ -H)Zr]-Hydridbrücke (links) und der 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung der drei Metallatome Zr1-Sn-Zr2 (rechts).

**Tabelle 13:** NLMOs der NBO-Analyse von **32** und relevante Beiträge der Atomorbitale. Festlegung des Orbitaltyps bei  $\geq 90\%$  Beitrag des jeweiligen Orbitals.

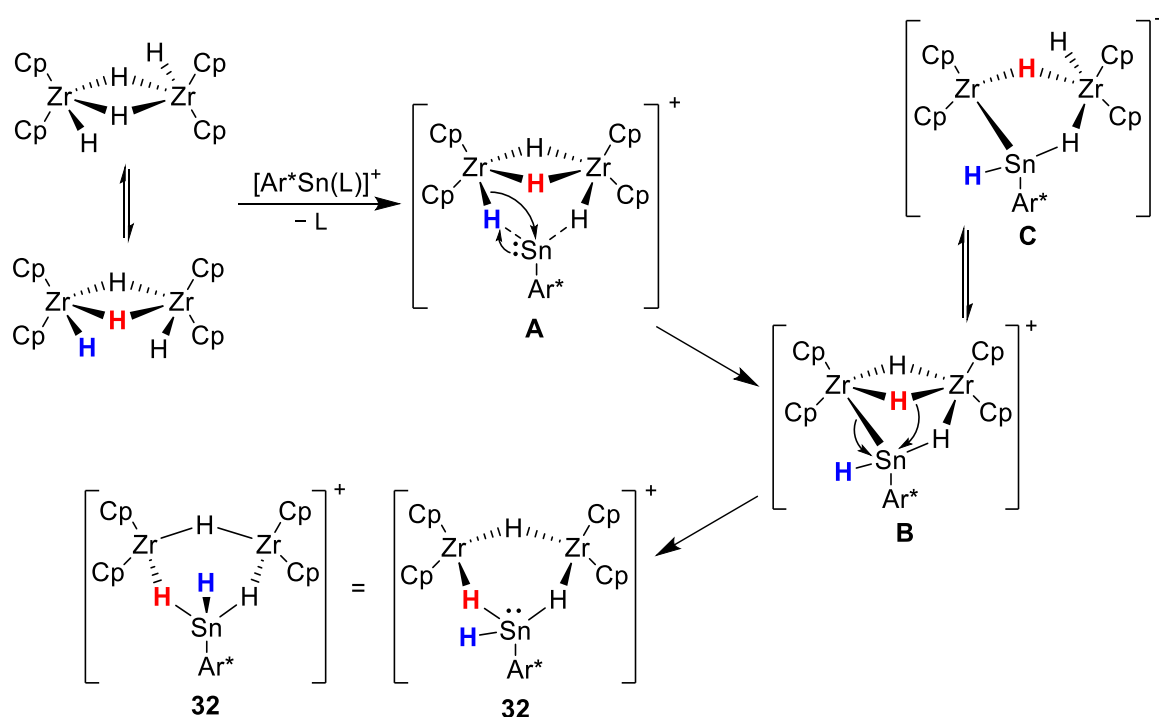
Einheit	Beitrag <b>Zr1 / Zr2</b> [%]	Orbitaltyp <b>Zr</b>	Beitrag <b>Sn</b> [%]	Orbitaltyp <b>Sn</b>	Beitrag <b>H</b> [%] <sup>a</sup>
[Zr1( $\mu$ -H4)Zr2]	19.4 / 19.0	d <sup>b</sup>			59.4
[Zr1( $\mu$ -H2)Sn]	28.1 / 2.0	d	9.4	p <sup>b</sup>	57.3
[Zr2( $\mu$ -H3)Sn]	1.5 / 26.1	d	11.5	p <sup>b</sup>	58.2
[Zr1–Sn–Zr2]	24.1 / 23.4	d	47.6	s/p <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> erwartungsgemäß ergibt sich für die H-Atome reiner s-Orbital-Charakter ( $\geq 99.9\%$ ); <sup>b</sup> s-Anteile von  $\leq 13\%$  enthalten; <sup>c</sup> 67.8 % s-Anteil, 32.0 % p-Anteil

Auf Basis dieser DFT-Analyse lässt sich die Bindung in **32** besser verstehen. Der Stannylene ligand fungiert nicht als klassischer  $\sigma$ -Donor, sondern bildet eine für beide Zirconiumatome gleichwertige 3-Zentren-2-Elektronenbindung aus. So lassen sich auch die längeren Zr–Sn-Abstände als in anderen Stannylene-Zirconium-Systemen verstehen. Neben der klassischen [Zr( $\mu$ -H)Zr]-Hydridbrücke werden zwei weitere verbrückende Hydride [Zr( $\mu$ -H)Sn] lokalisiert, die das vakante p-Orbital des Stannylene liganden durch koordinative Wechselwirkungen absättigen.

**Einordnung in die Literatur:** Wie bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellt, gibt es eine Handvoll Beispielen für stannylenekoordinierte Metallocene der 4. Gruppe. Eine Koordinationsform wie in **32**, in der ein Stannylene über Hydride verbrückend an zwei Metallocenfragmente koordiniert, ist dem Autor nicht bekannt. Das vorliegende Strukturmotiv ist am ehesten mit *Powers* dimeren Ferrostannylene [Cp(CO)Fe( $\mu$ -SnAr\*)]<sub>2</sub> oder dem dimeren Platinostannylene [Ar\*Sn{<sup>Me</sup>NHC-Pt( $\mu$ -H)}<sub>2</sub>SnAr\*] von *Sindlinger/Wesemann* vergleichbar.<sup>[254,265]</sup>

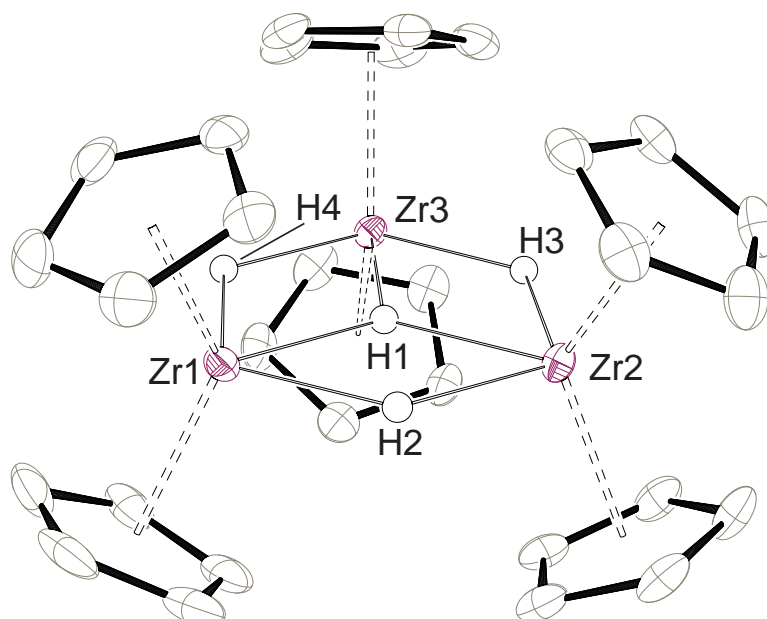
Formal lässt sich Komplex **32** als Insertionsprodukt des Zinnatoms von [Ar\*Sn(L)]<sup>+</sup> **31a** in eine Zr–H-Bindung interpretieren. Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 70 dargestellt. Die Hydridliganden in den Zirconocendihydrid-Dimerstrukturen unterliegen einem dynamischen Positionswechsel.<sup>[439]</sup> Dennoch sind zum besseren Verständnis zwei essentielle Hydridliganden farblich markiert. Anfänglich ist eine Koordination der beiden terminalen Hydride an das elektrophile Zinnatom des Kations anzunehmen (**A**), welche dann in einer Insertion des Zinnatoms in eine der Zr–H-Bindung resultiert, beziehungsweise anders formuliert eine oxidative Addition ebenjener an das Zinnatom. Das entstandene Kation **B** kann im Prinzip mit zwei (**B**) oder nur einer (**C**) [Zr( $\mu$ -H)Zr]-Brücken vorliegen. **C** ist vergleichbar mit dem später diskutierten Komplex **33**. Aus **B** kann dann über einen Wechsel einer direkten Zr–Sn-Wechselwirkung hin zu einer [Zr( $\mu$ -H)Sn]-Hydridbrücke das Produkt **32** gebildet werden. Dass ein solcher Wechsel bereitwillig möglich ist, wird ebenfalls später an Komplex **33** gezeigt.



**Schema 70:** Postulierter Mechanismus der Bildung von **32** aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  und dem Kation  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{L})]^+$ . Das Gegenion  $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  ist nicht dargestellt ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$ ).

Oxidative Additionen von nicht-metallbasierten E–H-Bindungen an niedervalenten Kationen sind für Organogermanium(II)-Kationen bekannt, wie *Tobita* für einen kationischen Wolframogermolen-Komplex ( $\text{E} = \text{H}, \text{B}, \text{Si}$ ) und *Aldridge* für NHC-, boryl- oder amidostabilisierte Germanium(II)-Kationen zeigen konnte.<sup>[211,216,396,443]</sup> Für niedervalente Zinn(II)-Kationen sind dem Autor die oxidativen Additionen von E–H-Bindungen ( $\text{E} = \text{H}, \text{B}, \text{N}, \text{O}, \text{Si}$ ) nur für neutrale Systeme wie Stannylene und Distannine bekannt.<sup>[116,117,177,392,394,395,444-446]</sup>

Wird für die Synthese von **32** (Schema 67) das Organozinn(II)-Kation  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{L})][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  *in situ* hergestellt und ein Überschuss  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  verwendet, so reagiert das Trityliumsalz mit dem  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  und es bildet sich eine Reihe von Nebenprodukten. Eines davon, ein trinuklearer kationischer Hydridkomplex  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **Zr3**, konnte per Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden (Abbildung 41). Zwar wurden die Hydridliganden in der Restelektronendichte der Röntgenstrukturanalysen-Messung gefunden, jedoch ist die Aussagekraft bei dieser Messmethode bezüglich Wasserstoffatomen begrenzt. Einen entsprechenden weiteren Hinweis für verbrückende Hydridliganden bietet allerdings der Zr–Zr-Abstand mit 3.526 – 3.570 Å. Dieser ist vergleichbar und noch etwas länger als der Zr–Zr-Abstand in dem über zwei Hydridliganden verbrückten Dimer  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\mu\text{-H})_2]$  (3.467 Å).<sup>[447]</sup> Eine NMR- oder ESR-spektroskopische Analyse des Komplexes gelang im Rahmen der Arbeit aufgrund der geringen anfallenden Mengen und möglichen Verunreinigungen nicht.

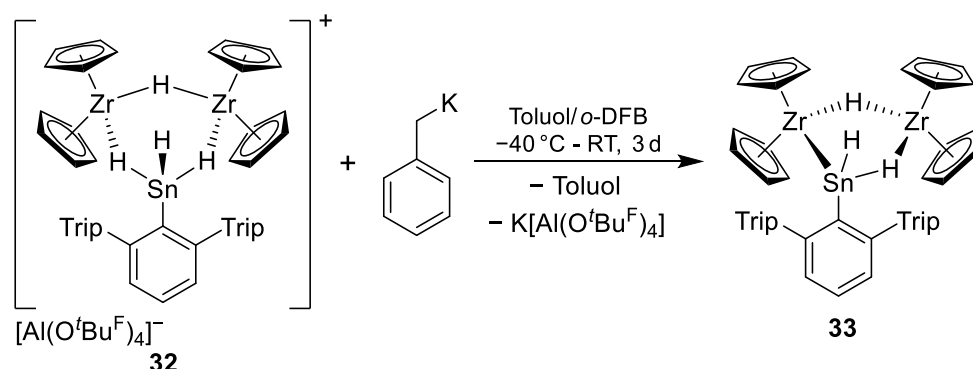


**Abbildung 41:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von  $[(Cp_2Zr)_3(\mu_2-H)_3(\mu_3-H)][Al(O^tBu^F)_4]$  **Zr3** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Das Anion  $[Al(O^tBu^F)_4]^-$  ist nicht abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie kokristallisiertes *o*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 – H4 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **Zr3**: Zr1-Zr2 3.5700(3), Zr1-Zr3 3.5262(3), Zr2-Zr3 3.5273(3), Zr1-Cp 2.482(2) – 2.518(2), Zr2-Cp 2.491(2) – 2.5285(19), Zr3-Cp 2.497(2) – 2.530(2), Zr1-H1 2.07(3), Zr1-H2 2.06(3), Zr1-H4 1.97(3), Zr2-H1 2.03(2), Zr2-H2 1.99(3), Zr2-H3 1.94(3), Zr3-H1 2.04(2), Zr3-H3 2.03(3), Zr3-H4 2.01(3), H2-Zr1-H4 115.2(12), H2-Zr2-H3 116.2(12), H3-Zr3-H4 114.5(11).

### 3.2.2.2 Deprotonierung: Neutrale Zirconocen-Stannylene-Hydride

Organoelementkationen der Gruppe 14 können neben ihrer hohen Lewis-Acidität, besonders wenn sie direkt gebundene Wasserstoffatome tragen, eine ausgesprochen starke Brønsted-Acidität aufweisen.<sup>[7,334]</sup> Diab konnte in ihrer Dissertation mehrmals beobachten, dass das Germanium(IV)-Kation  $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2]^+$  in der Lage ist Diethylether zu protonieren.<sup>[7]</sup> Aus diesem Anlass wurde versucht, das erhaltene hydridreiche Zirconocen-Stannylene-Kation **32** mit starken Basen zu deprotonieren.

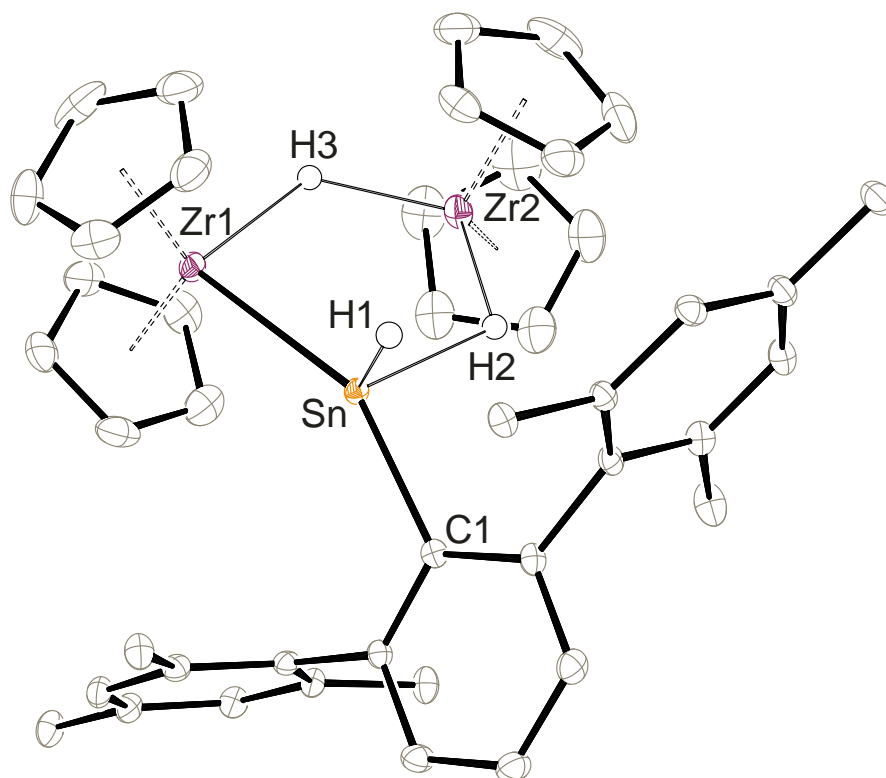
Zu diesem Zweck wurde das Kation **32** mit verschiedenen Basen umgesetzt. Reaktionen mit schwachen Aminbasen wie z.B.  $\text{NEt}_2\text{Me}$  zeigten keine Umsetzung, während Reaktionen mit stärkeren Basen wie z.B. Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  keine interpretierbaren Ergebnisse zeigten. Die Umsetzung mit der sehr starken Base Benzylkalium (BnK) dagegen war erfolgreich und führte neben der Bildung von Toluol und entsprechender Abspaltung von  $\text{K}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  zu dem deprotonierten und damit neutralen Zirconocen-Stannylene-Polyhydrid **33** (Schema 71). Im Zuge der Reaktion findet eine starke Farbänderung statt, vom hellgelben kationischen Edukt **32** zum tief dunkelrotbraunen neutralen Produkt **33**. Es findet formal eine Deprotonierung an einer Hydridbrücke zwischen Zirconium- und Zinnatom statt.



**Schema 71:** Deprotonierung des Kations **32** mit der starken Base Benzylkalium zum neutralen Zirconocen-Stannylene-Polyhydrid **33**.

**Kristallstrukturanalyse:** Der Zirconocen-Stannylene-Komplex **33** lässt sich bei  $-40\text{ °C}$  aus einer gesättigten Hexanlösung kristallisieren. Die bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 42 gezeigt. Im Gegensatz zur symmetrischen Koordinationsform im kationischen Komplex **32** zeigt die Neutralverbindung **33** eine asymmetrische Koordination des Stannylene-Liganden an die Zirconocen-Fragmente:  $\text{Zr1-Sn}$   $2.860\text{ Å}$ ,  $\text{Zr2-Sn}$   $3.222\text{ Å}$ . Einer der Zirconium-Zinn-Abstände verringert sich also um ca.  $0.166\text{ Å}$ , während der andere sich um ca.  $0.197\text{ Å}$  vergrößert. Die Bindungslänge  $\text{Zr1-Sn}$  liegt nun im typischen Bereich von Stannylene-Zirconocen-Koordinationsabständen ( $2.79$  bis  $2.87\text{ Å}$ ), was für eine direkte und klassische Bindung zu diesem Zirconiumzentrum spricht.<sup>[2,315,317,319]</sup> Der vergrößerte Abstand zum über eine Hydridbrücke koordinierten Zirconocen-Fragment  $\text{Zr2-Sn}$  lässt sich vermutlich auf eine schwächere Hydrid-Stannylene-Wechselwirkung ( $\text{H2-Sn}$ ) durch die fehlende kationische Ladung erklären.

Einen strukturanalogen Titanocen-Silylenkomplex konnte Harrod mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\mu\text{-(HSi(Ph)H)}\}(\mu\text{-H})\text{TiCp}_2]$  als Intermediat in der titankatalysierten dehydrierenden Kupplung von primären Silanen isolieren.<sup>[448]</sup>



**Abbildung 42:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **33** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. H1 – H3 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Das Sn-Atom ist über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 79:21 % fehlgeordnet, wobei je die direkte Sn–Zr-Bindung und die  $[\text{Sn}(\mu\text{-H}_2)\text{Zr}]$ -Hydridbrücke getauscht sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **33** [Werte in Klammer für das fehlgeordnete Zinn]: Zr1–Sn 2.8597(5) [3.193(2)], Zr2–Sn 3.2228(6) [2.8822(19)], Zr1–Zr2 3.482(1), Zr1–Cp 2.478(2) – 2.551(2), Zr2–Cp 2.494(2) – 2.520(2), Sn–C1 2.2257(18) [2.1789(19)], Sn–H1 1.67(3), Sn–H2 2.14(4), Zr1–H3 2.05(3), Zr2–H2 1.77(4), Zr2–H3 1.96(3), Zr1–Sn–C1 152.19(5) [132.78(14)], Zr2–Sn–C1 126.49(6) [149.45(15)], Zr1–Sn–H1 109.9(12), Zr1–Sn–H2 99.8(12), H2–Zr2–H3 118.4(16), H3–Zr1–Sn 88.9(9).

**NMR-Spektroskopie:** Bei Raumtemperatur lassen sich nur die zwei verbrückenden Hydride von **33** mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachten. Eine Integration lässt jedoch vermuten, dass der terminale Hydridligand am Zinnatom (H1) als breite Resonanz im gleichen Bereich wie die aromatischen Terphenylligandprotonen (ca. 7.0 bis 7.2 ppm) erscheint. Auch die Cyclopentadienyl-Protonen erzeugen im  $^1\text{H}$ -NMR ein breites Signal. Bei niedrigerer Temperatur ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) findet eine Dekoaleszenz statt und es werden vier scharfe Singulets sichtbar, eines für jeden Cyclopentadienylring. Außerdem lassen sich nun alle Resonanzen der Hydridliganden eindeutig lokalisieren, auch die des terminalen Sn–H ( $-12.90\text{ ppm}$  [ $\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{Zr}$ ];  $-3.08\text{ ppm}$  [ $\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{Sn}$ ];  $7.19\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 860\text{ Hz}$  [ $\text{Sn-H}_{\text{terminal}}$ ]).

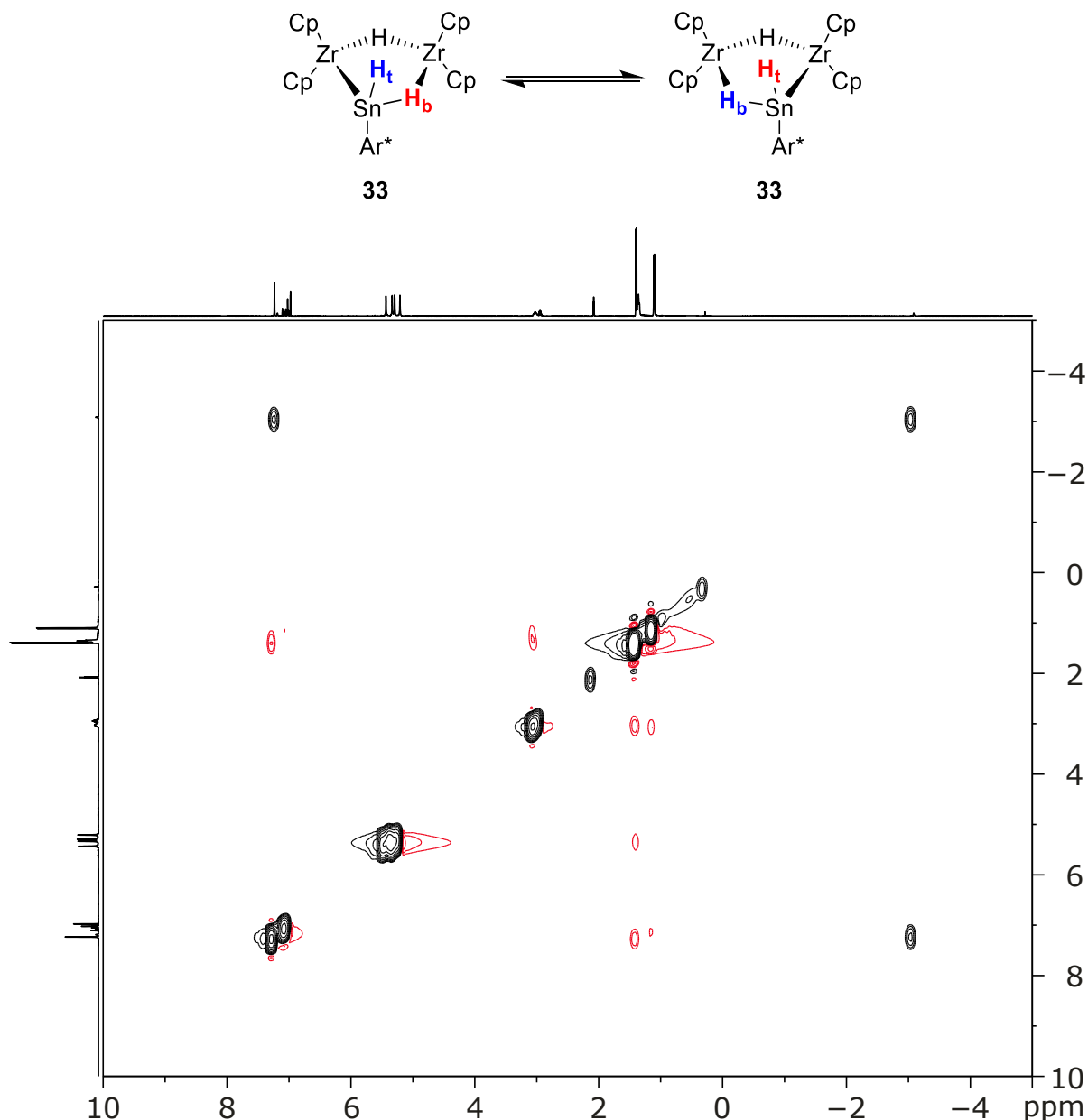
Wie bei **32** wird eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen mit steigendem Grad der Wechselwirkung mit dem Stannylen-Zinnkern beobachtet, jedoch unterliegen alle Signale einer allgemeinen Hochfeldverschiebung von ca. 1.9 – 6.7 ppm, verglichen mit dem kationischen, protonierten Analogon **32**. Eine solch starke Hochfeldverschiebung, vor allem für das Hydridsignal bei –12.90 ppm, ist für Zr–H-Resonanzen ungewöhnlich und wurde von *Harrod*, der in der Reaktion von sekundären Silanen mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  ebenfalls Signale bei ca. –12 ppm beobachtete, einer diamagnetischen Zr(III)-Spezies zugeschrieben.<sup>[449]</sup> Er vermutete eine zu einem silylsubstituierten Titanocen(III)-Dimer  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\mu\text{-(HSi}\{\text{Ph}\}\text{H})\}\mu\text{-(H)TiCp}_2]$  analoge Zirconiumspezies, was sich mit dem hier beschriebenen Fall des Zinns deckt.<sup>[448,449]</sup>

Da in **33** zwei Gruppe 4-Metallzentren vorhanden sind, befinden sich die Zirconiumatome im Mittel in der Oxidationsstufe +III (Annahme: Neutraler Stannylenligand  $\rightarrow$  Zinn +II). Während eine Protonierung als Oxidation zu verstehen ist, gilt umgekehrt eine Deprotonierung eines Metalls als Reduktion. Den Diamagnetismus in ähnlichen Komplexen der Art  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\text{-(}\mu\text{-H)}_2\text{-AlX}_2]$  mit zwei Zr(III)-d<sup>1</sup>-Zentren erklärt *Bulychev* über verschiedene Bindungsmodelle wie eine direkte Zr–Zr-Bindung oder eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung Zr–Al–Zr.<sup>[450]</sup> Eine solche Bindung konnte *in silico* für das Kation **32** und für den Neutralkomplex **33** gefunden werden (siehe DFT-Rechnungen).

Das <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal zeigt nahezu keine Änderung der chemischen Verschiebung zum Kation **32**: 440 (**32**) vs. 446 ppm (**33**). Eine potentielle Erklärung dafür ist die unveränderte Koordinationszahl am Zinnkern, wobei sich alternativ mehrere andere Effekte gegenseitig nivellieren können.<sup>[307,309]</sup> Für **33** ist analog zum <sup>1</sup>H- auch im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum nur die <sup>1</sup>J<sub>Sn-H</sub>-Kopplung zum terminalen Hydrid aufgelöst.

Wie bereits durch die Verbreiterung der Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angedeutet wird, liegt in Verbindung **33** eine Dynamik vor. Diese kann bei tieferen Temperaturen  $\leq 0$  °C für die NMR-Zeitskala ausreichend verlangsamt werden. Mittels <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-EXSY bei 0 °C kann diese chemische Dynamik nachverfolgt werden (Abbildung 43). Es findet ein Austausch zwischen dem terminalen Stannylen-Hydrid (**H<sub>t</sub>**) und dem Zirconium- und Zinnatom verbrückenden Hydridliganden (**H<sub>b</sub>**) statt. Dies ist an den schwarzen Kreuzsignalen zwischen dem Signal des [Sn–H<sub>t</sub>] bei 7.19 ppm und dem Signal des [Zr(μ-H<sub>b</sub>)Sn] bei –3.08 ppm zu sehen, die einen Austausch anzeigen (gleiches Vorzeichen wie die Diagonalsignale).

Es findet also ein Wechsel des terminalen Hydrid- mit einem verbrückenden Hydridliganden statt. Das [Zr(μ-H)Zr] und auch alle Hydridsubstituenten in dem vorhergehenden Kation **32**, zeigen keinen Austausch. Ein Austausch zwischen den terminalen und verbrückenden Hydridliganden des Dimers  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  ist bekannt.<sup>[439]</sup>

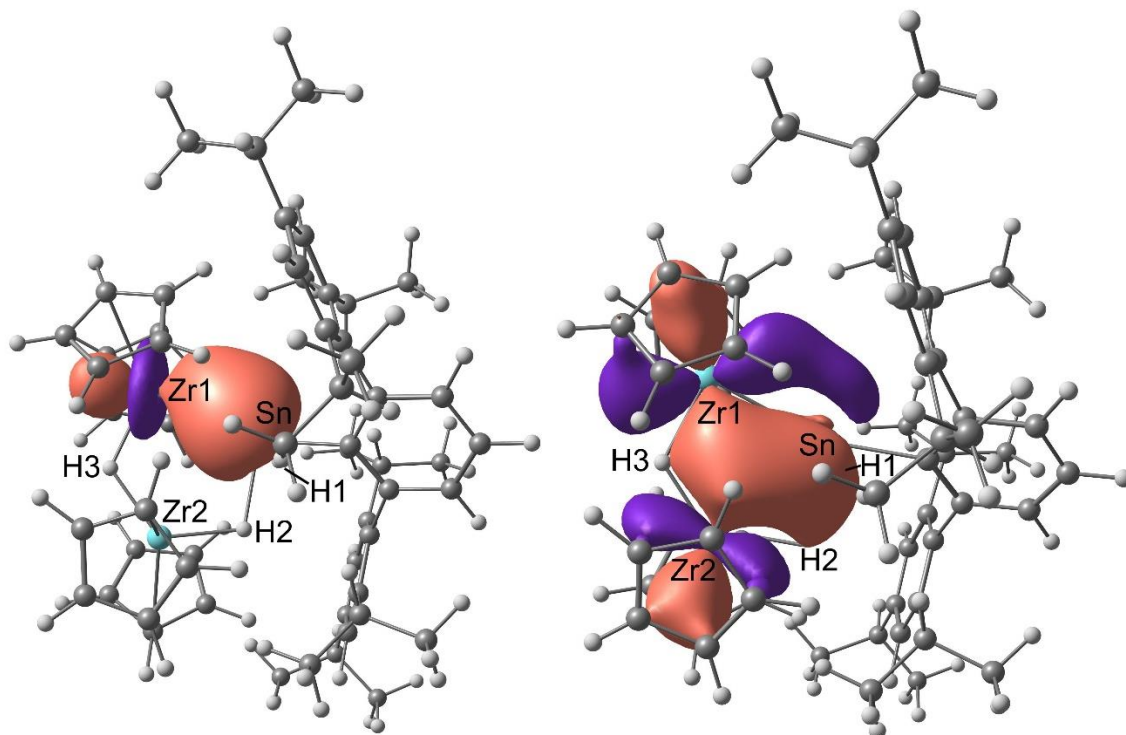


**Abbildung 43:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -EXSY-NMR (500.13 MHz, Tol- $d_8$ , 0 °C) von **33**. Schwarz: Positiv (Diagonalpeaks und Austauschpeaks), Rot: Negativ (COSY/NOE-Peaks). Zu sehen sind die schwarzen/positiven Kreuzsignale zwischen dem  $[\text{Zr}(\mu\text{-H}_b)\text{Sn}]$  (-3.08 ppm) und dem  $[\text{Sn-H}_t]$  (7.19 ppm), die den Austausch zeigen.

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Für den nun deprotonierten Neutralkomplex **33** wurde ausgehend von der röntgendiffraktometrischen Molekülstrukturanalyse eine Geometrieoptimierung und anschließende NBO-Analyse durchgeführt. Es ergaben sich *in silico* für beide Hydridbrücken eine vergleichbare Bindungssituation wie für die Hydridbrücken im Kation **32**, jedoch mit leicht geringer ausgeprägter Wechselwirkung zum Zinnatom (Beteiligung Sn am NLMO: Kation **32** 9.4 / 11.5 %; Neutralkomplex **33** 6.7 %), vermutlich aufgrund der fehlenden positiven Ladung. Zusätzlich wurde, wie schon durch experimentelle Daten untermauert, eine direkte  $\sigma$ -Bindung zwischen Zirkonium- und Zinnatom gefunden (Abbildung 44, links). Die bereits im Kation **32** gefundene 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkung zwischen Zr1-Sn-Zr2 lässt sich in vergleichbarer Weise in **33**



wiederfinden (Abbildung 44, rechts), was den beobachteten Diamagnetismus trotz Zr(III) ( $d^1$ ) nach *Bulychevs* Postulat bei strukturähnlichen Komplexen erklärt. Komplex **33** weist einen Zr–Zr-Abstand von 3.482 Å auf und zeigt damit eine sehr gute Übereinstimmung mit ebendiesen Komplexen (3.483 – 3.506 Å).<sup>[450]</sup>



**Abbildung 44:** DFT-optimierte Struktur von **33** mit dem NLMO der [Zr1–Sn]- $\sigma$ -Bindung (links) und der 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung der drei Metallatome Zr1–Sn–Zr2 (rechts).

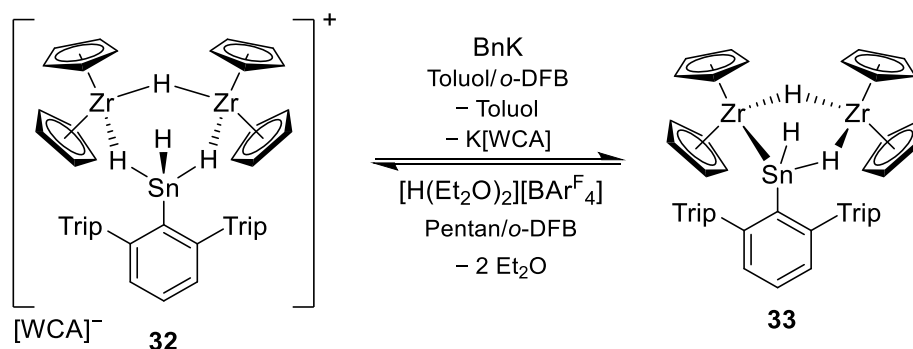
**Tabelle 14:** NLMOs der NBO-Analyse von **33** und relevante Orbitalbeiträge der Atome. Festlegung des Orbitaltyps bei  $\geq 90\%$  Beitrag des jeweiligen Orbitals.

Einheit	Beitrag Zr1 / Zr2 [%]	Orbitaltyp Zr	Beitrag Sn [%]	Orbitaltyp Sn	Beitrag H [%] <sup>a</sup>
[Zr1( $\mu$ -H3)Zr2]	18.1 / 20.8	$d^b$			58.8
[Zr2( $\mu$ -H2)Sn]	30.8 / 1.4	d	6.7	$p^b$	57.0
[Zr1–Sn]	35.0 / 1.5	$d^b$	58.3	s + $p^c$	
[Zr1–Sn–Zr2]	33.7 / 29.0	d	22.8	p + $s^d$	

<sup>a</sup> erwartungsgemäß ergibt sich für die H-Atome ein reiner s-Orbital-Charakter ( $\geq 99.9\%$ ); <sup>b</sup> s-Anteile von  $\leq 18\%$  enthalten; <sup>c</sup> 65.1 % s-Anteil, 35.7 % p-Anteil; <sup>d</sup> 74.4 % p-Anteil, 25.5 % s-Anteil

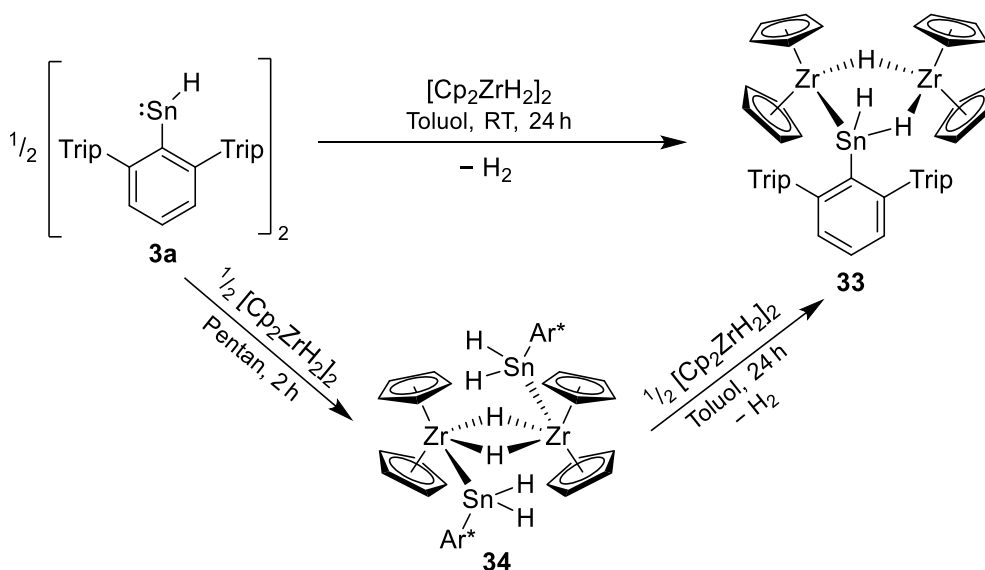
**Reprotonierung – Reversibles System 32  $\rightleftharpoons$  33:** Da der Neutralkomplex **33** durch eine Deprotonierung des Kations **32** darstellbar ist, wurde die Möglichkeit einer Reprotonierung von **33** untersucht. Wird **33** mit der starken Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  umgesetzt, so bildet sich erneut der kationische Komplex **32** (Schema 72). Diese Reaktion ist entfernt vergleichbar mit der Protonierung des Iridostannylen **23** zum kationischen Hydridostannylen-Iridiumkomplex **24** (siehe Kapitel 3.1.4). *Tilley* berichtete über die reversible Deprotonierung/Protonierung in dem Tetraalen-System  $[\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{Ru}(\text{H})=\text{Ge}(\text{Mes})_2] / [\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{Ru}(\text{H})_2=\text{Ge}(\text{Mes})_2]^+$  an einem Rutheniumzentrum.<sup>[264]</sup>

Es lässt sich kein NMR-spektroskopischer Einfluss ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) des Gegenions ( $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^- / [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ) auf die Verschiebungen und Kopplungen von **32** feststellen. Beide schwach koordinierenden Anionen stabilisieren das Kation **32** also in ausreichendem Maße, jedoch ist für das Borat  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  die Stabilität in Lösung deutlich geringer (merkliche Zersetzung nach einer Nacht, für  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  erst nach etwa zwei Tagen).



**Schema 72:** Deprotonierung und Protonierung in dem reversiblen Säure-Base-System **32**  $\rightleftharpoons$  **33**.  $[\text{WCA}]^- = [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^- / [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ .

**Alternative Syntheseroute:** Es stellte sich heraus, dass die Verbindung **33** auch über eine alternative Syntheseroute zugänglich ist, nämlich über die direkte Umsetzung von  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit einem Äquivalent des  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ . Unter Eliminierung von Wasserstoff bildet sich nach ca. 24 Stunden in Toluol beinahe quantitativ (ca. 92 % Ausbeute, Reinheit NMR-spektroskopisch > 95 % des Hexanextrakts) Komplex **33** (Schema 73). Eine  $\text{H}_2$ -Abspaltung entspricht einer formalen Reduktion des Metallzentrums um zwei Oxidationsstufen, wie sie schon bei der Bildung der Metallocenkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{M}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti} - \text{Hf}$ ) gesehen wurde (siehe Kapitel 3.1.1).



**Schema 73:** Alternative Syntheseroute zum Zirconocen-Stannylen-Polyhydrid **33** ausgehend von  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ . Als isolierbare Zwischenstufe bildet sich ein bis(stannylen)-substituiertes Zirconocenyhydrid-Dimer  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$  **34**.

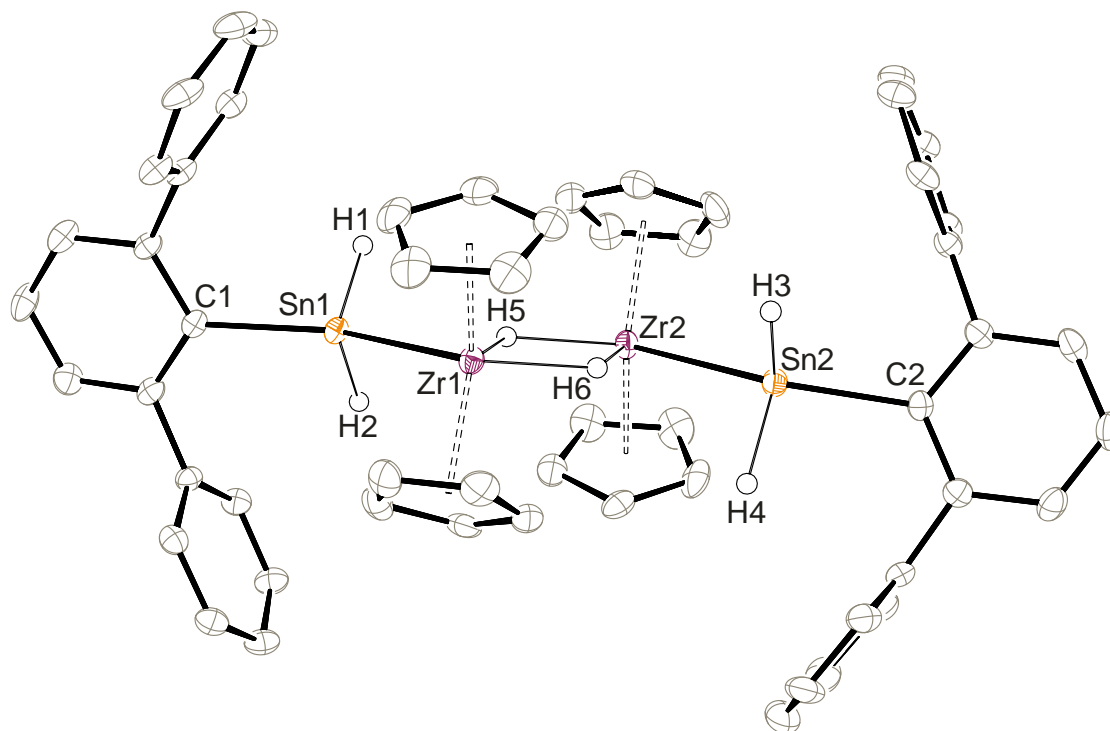
Wird die Reaktion zu **33**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt, so lässt sich die Bildung einer Zwischenstufe erkennen. Durch den Wechsel von aromatischen Lösemitteln zu Pentan und dem Einsatz von nur  $\frac{1}{2} [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  lässt sich nach zwei Stunden bei Raumtemperatur ein gelber Feststoff durch einfache Filtration in guten Ausbeuten (82 %) erhalten. Dieser stellt sich als das bis(stannylen)-substituierte Zirconocenyhydrid-Dimer **34** heraus. Es entsteht formal aus der Insertion des monomeren  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  in die terminale  $\text{Zr-H}$ -Bindung des  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ .

Ein vergleichbares Strukturmotiv ist mit bis(silyl)-substituierten Derivaten wie  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SiHR}_2)]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) oder  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SiH}_2\text{R})]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) bekannt.<sup>[449,451]</sup> Diesen hydridverbrückten Dimeren werden von *Harrod* mitunter eine Rolle in der  $\text{H}_2$ -Abspaltung bei der dehydrierenden Kupplung von Silanen zugesprochen und *Negishi* isolierte ein vergleichbares Derivat als Nebenprodukt von Hydrosilylierungsreaktionen.<sup>[449,451]</sup>

Das Edukt  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  zeigt bei erhöhten Temperaturen ( $> 60\text{ }^\circ\text{C}$ ) ein NMR-spektroskopisch beobachtbares Dimer-Monomer-Gleichgewicht.<sup>[439]</sup> Vermutlich unterliegt ebenfalls **34** einem solchen Gleichgewicht, verstärkt durch den sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden. Die Reaktion **34**  $\rightarrow$  **33** verläuft wahrscheinlich über eine monomere Spezies. Wird **34** bei Raumtemperatur in Lösung gelagert, so kann bereits nach wenigen Stunden die beginnende Zersetzung zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass  $\text{H}_2$  und  $\frac{1}{2} [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  als Nebenprodukte entstehen, wenngleich beide nicht beobachtet werden konnten, eventuell durch ihr heterogenes Austreten aus der Lösung als Gas oder unlöslicher Feststoff.<sup>[2,6]</sup>

Wird  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  mit dem tetravalenten Stannan  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  umgesetzt, so bildet sich unter starker Wasserstoffgas-Entwicklung ebenfalls **34**. Bei Anwesenheit von weiterem  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  bildet sich der Zirconocen-Bis(stannylen)-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  (siehe Kapitel 3.1.1).<sup>[2,6]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Zur Strukturaufklärung geeignete Einkristalle von **34** sind aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhältlich (Abbildung 45). Der Komplex **34** ist strukturell analog zu den Silylderivaten von *Negishi* und *Harrod*  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SiR}_3)]_2$ . Die Zr–Sn-Abstände entsprechen mit  $2.981/2.979\text{ \AA}$  einer klassischen, eher kurzen Zr–Sn(IV)-Einfachbindung.<sup>[442,452]</sup>



**Abbildung 45:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **34** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 – H6 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^{\circ}$ ] für **34**: Sn1–Zr1 2.9813(4), Sn2–Zr2 2.9794(4), Sn1–C1 2.211(3), Sn2–C2 2.216(3), Zr1–Zr2 3.4468(4), Zr1–Cp 2.480(4) – 2.538(4), Zr2–Cp 2.475(4) – 2.526(4), Sn1–H1 1.58(6), Sn1–H2 1.65(4), Sn2–H3 1.66(5), Sn2–H4 1.72(6), Zr1–H5 2.04(4), Zr1–H6 1.97(4), Zr2–H5 1.95(4), Zr2–H6 2.01(4), C1–Sn1–Zr1 139.85(7), C2–Sn2–Zr2 137.79(8), C1–Sn1–H1 99(2), C1–Sn1–H2 99.2(15), H1–Sn1–H2 101(2), C2–Sn2–H3 101.6(17), S2–Sn2–H4 97.9(18), H3–Sn2–H4 101(3), Sn1–Zr1–H5 59.7(12), Sn1–Zr1–H6 119.2(13), Sn2–Zr2–H5 121.7(13), Sn2–Zr2–H6 61.1(13), H5–Zr1–H6 59.7(17), H5–Zr2–H6 60.7(18).

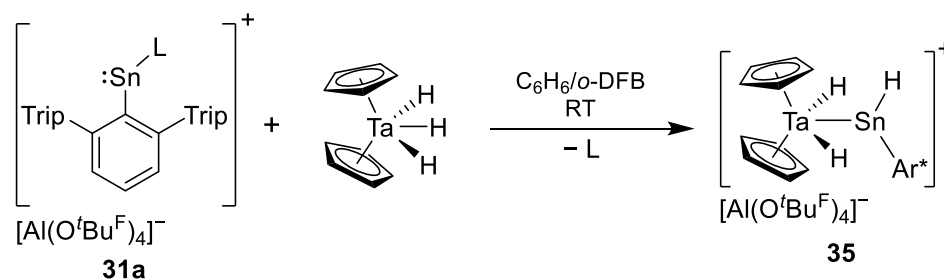
**NMR-Spektroskopie:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erzeugt **34** zwei Hydridresonanzen in den erwarteten Bereichen. Ein Signal für die verbrückenden Hydridliganden bei  $-5.16\text{ ppm}$ <sup>[449]</sup> (mit einem AA'X-Satellitenspektrum, siehe 6.2 Anhang, Abbildung. 67) mit  $^2J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen von 190 und 44 Hz sowie ein Hydridsignal für die zinngebundenen Wasserstoffatome bei 4.55 ppm mit einer großen  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung (1023 Hz).<sup>[3,310]</sup> Ebenso spricht das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal ( $-230\text{ ppm}$ , tdd) für einen klassischen tetravalenten  $[\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$ -Substituenten am Metallzentrum, wie bereits mehrfach beobachtet wurde (siehe auch Kapitel 3.1.3.9 oder 3.1.5).

Erste Experimente, die vorliegenden Reaktivitäten ausgehend vom Hafnocendihydrid  $[\text{Cp}_2\text{HfH}_2]_x$  zu untersuchen, zeigten vergleichbare Ergebnisse. Es war ebenso möglich, den Stannylkomplex **34-Hf** und das Hafnium-Analoga des Kations, **32-Hf**, darzustellen. Letzteres war jedoch nicht kristallographisch charakterisierbar. Versuche zur Deprotonierung von **32-Hf** wurden nicht unternommen. Eine Reaktion von **34-Hf** zu dem theoretisch denkbaren **33-Hf** mit überschüssigem  $[\text{Cp}_2\text{HfH}_2]_x$  konnte nicht beobachtet werden. Die isolierten Hafnium-Analoga zeigen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch deutlich ausgeprägte Tieffeldverschiebungen der hafniumgebundenen Hydride (um ca. 5 ppm), entsprechend des SO-HALA-Effekts.<sup>[158]</sup>

### 3.2.3 Gruppe 5: Tantal

Das lange Zeit eher schwer zugängliche Tantalocentrihydrid  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  sollte als Vertreter der Gruppe 5 auf seine Reaktivität gegenüber dem niedervalenten Organozinn(II)-Kation **31a** untersucht werden.<sup>[440,453]</sup> Die verwendete Synthese des Edukts lieferte aus dem  $\text{TaCl}_5$  und  $\text{CpSn}^n\text{Bu}_3$  das  $\text{Cp}_2\text{TaCl}_2$ , das mittels *Red-Al* (Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid) in das  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  überführt wurde.<sup>[454]</sup>

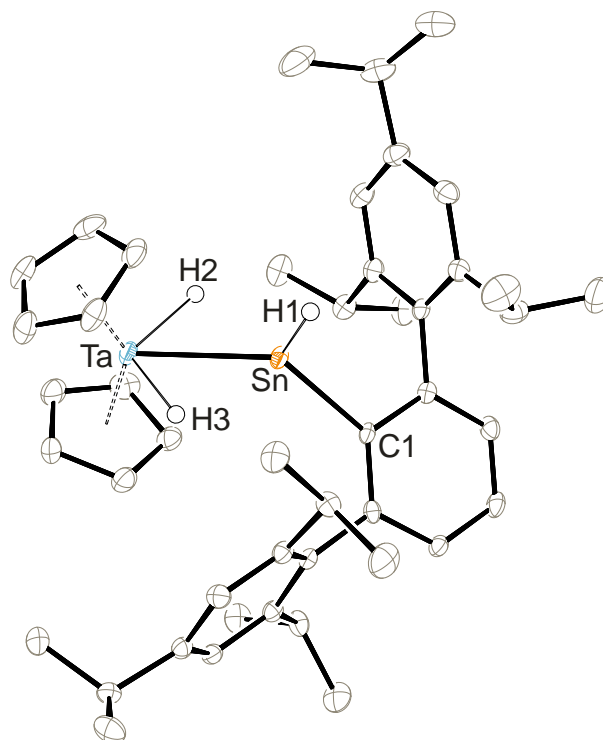
Die Umsetzung des niedervalenten Zinnkations **31a** mit Tantalocentrihydrid  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  führt in einer schnellen und selektiven Reaktion zu dem kationischen Hydridostannylenekomplex **35** (Schema 74). Eine Aufreinigung per Kristallisation (*o*-Difluorbenzol/Pentan) ergibt **35** als hellgelbe Kristalle in 52%iger Ausbeute.



**Schema 74:** Die Reaktion des niedervalenten Organozinn(II)-Kations **31a** mit  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  liefert den kationischen Tantalocenkomplex **35** als Insertionsprodukt des Zinnatoms in eine Ta-H-Bindung ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$ ).

Diese Reaktion lässt sich, wie schon für das Zirconocendihydrid, ebenso als Insertion des Zinnatoms in eine der Ta-H-Bindungen auffassen. Es ergibt sich ein Hydridoorganostannylene  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ , das formal an ein  $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2]^+$ -Fragment koordiniert. Eine  $\pi$ -Rückbindung vom Tantal in das leere Stannylene-p-Orbital in **35** ist aufgrund der formalen  $d^0$ -Konfiguration am Ta(V) nicht anzunehmen. Dagegen ist eine gewisse Absättigung des vakanten Zinn-p-Orbitals über die Ta-H-Einheiten denkbar. Im Folgenden werden die Bindungsverhältnisse näher beleuchtet.

**Kristallstrukturanalyse:** Die bereits erwähnten Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und es konnte die in Abbildung 46 dargestellte Molekülstruktur des Kations **35** erhalten werden. *Marschner* konnte ein Disilylstannylene-Trichlorotantal-Komplex isolieren, jedoch nicht kristallographisch analysieren.<sup>[319]</sup> Somit stellt Verbindung **35** den ersten strukturell charakterisierten Stannylene-Tantal-Komplex dar. Mittels CCDC-Suche konnten nur Kristallstrukturdaten zu einer einzigen Verbindung mit einer Ta–Sn-Bindung, dem Stannylkomplex  $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{SnMeCl}_2)]$ , gefunden werden. Dieser liegt mit einem Ta–Sn-Abstand von 2.752 Å etwas über dem in **35** mit 2.721 Å.<sup>[455]</sup>

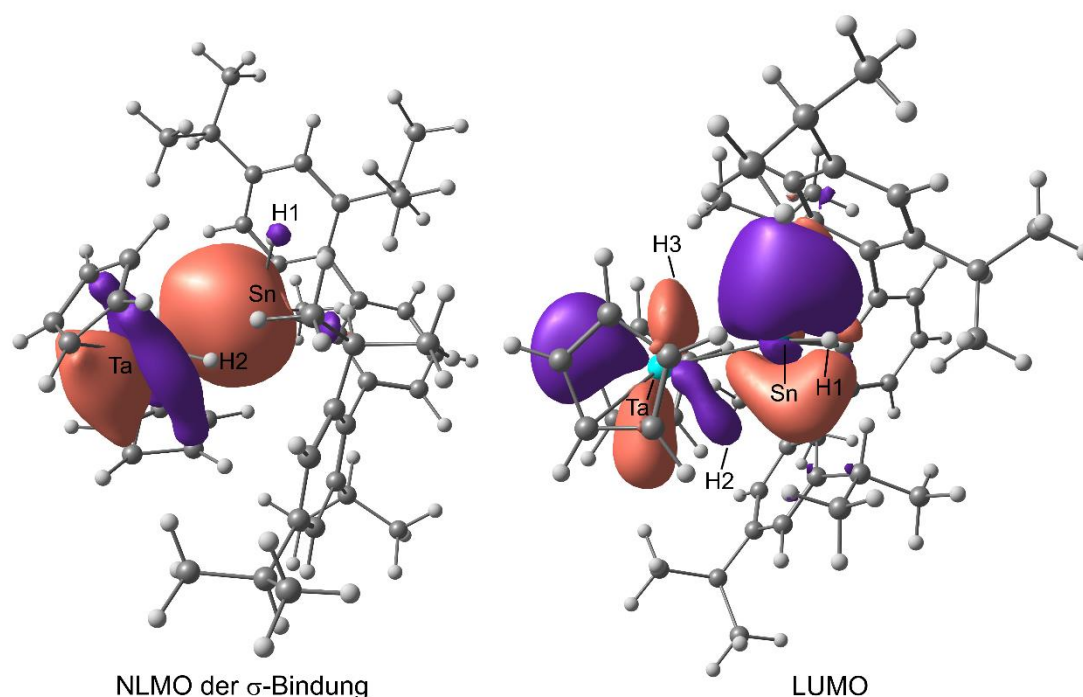


**Abbildung 46:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von **35** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Das Anion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]^-$  ist nicht abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und cokrystallisiertes *o*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 – H3 wurden in der Restelektronendichte gefunden, wobei H3 mit festgelegten Abständen verfeinert werden musste. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **35**: Ta–Sn 2.7207(2), Sn–C1 2.161(3), Ta–H2 1.81(3), Ta–H3 1.770(19), Sn1–H1 1.68(4), Sn–H2 2.18(3), Sn–H3 2.26(1), Ta–Cp 2.372(3) – 2.402(3), Ta–Sn–H1 115.7(14), Ta–Sn–C1 133.30(7), H2–Ta–H3 108.7(12).

**NMR-Spektroskopie:** Der Tantalocenkomplex **35** liefert im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei verschiedene Hydridsignale. Die tantalgebundenen Hydride resonieren mit  $-3.75$  ppm bei leicht höherem Feld als im Edukt  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  ( $-1.52$  und  $-2.91$  ppm) und weisen zusätzlich eine starke Kopplung zum Zinn mit  $^2J_{\text{Sn-H}} = 300$  Hz auf. Solch hohe Kopplungskonstanten konnten auch in den Stannylkomplexen  $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{SnMe}_n\text{Cl}_{3-n})]$  gefunden werden ( $^2J_{\text{Sn-H}} = 308 - 578$  Hz für  $n = 2 - 0$ ).<sup>[455]</sup> Eine etwaige Sn–H-Interaktion wurde von *Bulychev* für diese Komplexe bereits diskutiert, jedoch aufgrund einer Hochfeldverschiebung der Ta–H-Signale verglichen zum  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  für unwahrscheinlich erklärt.<sup>[455]</sup> Das Stannylene-Hydridsignal kann wie erwartet bei hohen Verschiebungen von  $15.55$  ppm ( $^1J_{\text{Sn-H}} = 1040$  Hz)

beobachtet werden und fügt sich damit in den Bereich von Hydridostannylen-Koordinationsverbindungen ein.<sup>[2,255,257]</sup> Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebung wird bei 1161 ppm als Dublett vom Triplett, bedingt durch die Kopplung zu den drei Hydridliganden, gefunden und liegt sehr ähnlich zu den Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{M}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 1250 – 1060 ppm) (siehe auch Kapitel 3.1.1).<sup>[2,6]</sup>

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Zur Beurteilung von etwaigen Wechselwirkung der Ta–H-Einheiten mit dem leeren p-Orbital des Stannylenzinnns wurden basierend auf der DFT-optimierten Molekülstruktur des Kations  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H})_2\text{SnAr}^*]^+$  **35** NBO-Analysen durchgeführt. Es ergab sich wie erwartet eine  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Zinn- und Tantalatom, wie in Abbildung 47 (links) dargestellt. Das NLMO der  $\sigma$ -Bindung setzt sich aus 44.5 % Zinnanteil mit hohem s-Orbitalcharakter (73.1 %, dazu 26.8 % p-Orbitalcharakter) und 47.8 % Tantalanteil mit nahezu reinem d-Orbitalcharakter (> 92 %) zusammen. Die Tantal-Hydrid-Bindungen (43.0 – 48.0 % Ta, 46.2 – 47.7 % H) zeigen nur eine gering ausgeprägte Wechselwirkung mit dem Zinnzentrum (2.0 – 6.0 % Sn), wengleich dieser geringe Anteil tatsächlich einen sehr hohen Zinn-p-Orbitalcharakter aufweist (87.8 – 94.4 %). Das LUMO wird entsprechend zu signifikanten Teilen aus dem leeren p-Orbital des Zinnatoms gebildet (Abbildung 47, rechts).



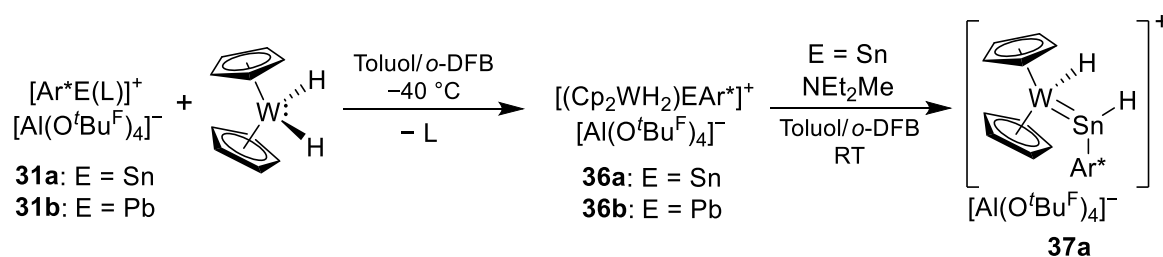
**Abbildung 47:** DFT-optimierte Struktur des Kations von **35** mit dem NLMO der Ta–Sn- $\sigma$ -Bindung (links) und dem LUMO (rechts), das zu signifikanten Anteilen aus dem vakanten p-Orbital des Zinnatoms besteht.

### 3.2.4 Gruppe 6: Wolfram

#### 3.2.4.1 Reaktion der Organoelement(II)-Kationen $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$ mit $\text{Cp}_2\text{WH}_2$

Im Gegensatz zum  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  besitzt das Wolframocendihydrid  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  ein freies Elektronenpaar, welches dessen Chemie merklich beeinflusst. So lässt es sich bereitwillig protonieren und liefert das zum  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  isoelektronische Kation  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3]^+$ .<sup>[440,441]</sup>

In der Reaktion der niedervalenten Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$  des Zinns (**31a**) und Bleis (**31b**) wird die Basizität von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  ebenfalls deutlich. So bilden sich bei Umsetzung der nur schwach farbigen Edukte **31a/31b** und  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  in der Kälte ( $-40\text{ °C}$ ) sehr intensiv gefärbte Lösungen (Sn: pink, Pb: violett) der Addukte des Wolframocendihydrids an die elektrophilen Kationen (Schema 75). Für den Fall des Zinn(II)-Kations ergibt sich bei Verwendung eines Überschusses  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  eine Entfärbung des Reaktionsgemisches von einem dunklen Pink zu einem hellen Orange und es bildete sich das kationische Wolframocendihydrid-Hydridostannylen **37a**. Eine elegantere Methode für diesen, vermutlich basenkatalysierten, 1,2-Protonentransfer stellt die Verwendung einer anderen und leichter abtrennbaren Brønsted-Base wie z.B.  $\text{NEt}_2\text{Me}$  dar.



**Schema 75:** Reaktion der niedervalenten Organoelement(II)-Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$  **31a/31b** (E = Sn/Pb) mit Wolframocendihydrid ergibt die  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ -Addukte der Kationen **36a/36b** (E = Sn/Pb). Für E = Sn findet bei Anwesenheit einer Brønsted-Base wie  $\text{NEt}_2\text{Me}$  eine 1,2-H-Wanderung statt, es entsteht **37a** (L =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

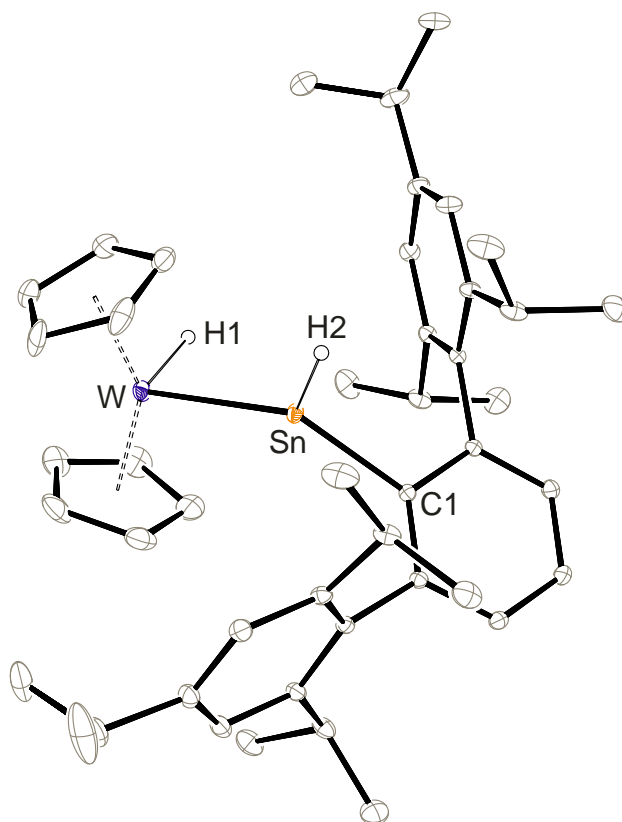
Durch Waschen mit Hexan sind die jeweiligen Endprodukte für **37a** (E = Sn) und **36b** (E = Pb) in nahezu quantitativen Ausbeuten von  $\geq 96\%$  zugänglich. Alle Komplexe sind in kristalliner Form aus einem *o*-Difluorbenzol/Pentan-Gemisch erhältlich (**36a** 79 %; **36b** 74 %; **37a** 70 %).

Komplex **37a** ist das formale Insertionsprodukt des Zinnatoms in eine der W–H-Bindungen. Das Kation **31a** zeigt hier die grundlegend gleiche Reaktivität wie gegenüber den Zr–H- und Ta–H-Bindungen in vorherigen Reaktionen. Für das Bleiderivat wird diese Reaktion nicht beobachtet, da die Pb–H-Bindung energetisch deutlich ungünstiger als die Sn–H-Bindung ist. Deutlich wird dies auch darin, dass abgesehen von den Bleihydriden  $[\text{ArPbH}]_2$  (Ar =  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}'$ ,  $\text{Ar}^+$ ) und einem NHC-Addukt keine chemischen Derivate dieser niedervalenten Bleiverbindungen mit einer intakten Pb–H-Bindung bekannt sind.<sup>[155,456]</sup>



Hinsichtlich der Koordinationschemie der niedervalenten schweren Gruppe 14-Elemente sind die Metalle der Gruppe 6, allen voran Molybdän und Wolfram, mit die am besten untersuchten (siehe auch Kapitel 2.5). Einige Beispiele für Metallotetrylene und –tetrylidine sind bekannt.<sup>[241,243,258,259,275]</sup> Besonders naheliegend sind die Vergleiche mit *Tobitas/Hashimotos* Komplexen der Art  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}(\text{H})=\text{E}(\text{H})\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ), welche als neutrale Germanium- und Siliciumanaloga das gleiche Strukturmotiv eines Metallhydrid-Hydridotetrylens aufweisen, jedoch mit deutlich anderem Substitutionsmuster am Gruppe 6-Metall.<sup>[261,262,457]</sup> Einen kationischen Vergleichskomplex zeigte *Tilley* mit der Hydridogermolenkoordination in  $[\text{Cp}^*(^i\text{Pr}_3\text{P})(\text{H})_2\text{Ru}=\text{Ge}(\text{H})\text{Trip}]^+$ .<sup>[264]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Einkristalle von **37a** konnten per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden und ergaben die in Abbildung 48 dargestellte Molekülstruktur, wobei nur das Kation abgebildet ist. Der W–Sn-Abstand in **37** liegt bei 2.622 Å und damit zwischen denen der terphenylbasierten Stannylidinkomplexe (2.464 bis 2.504 Å)<sup>[283,284]</sup> und Wolframostannylene (2.903 und 2.911 Å).<sup>[243]</sup> Stannylsubstituierte  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{X})]$ -Fragmente weisen deutlich längere W–Sn-Bindungsabstände als **37** auf (2.702 – 2.811 Å).<sup>[458,459]</sup>

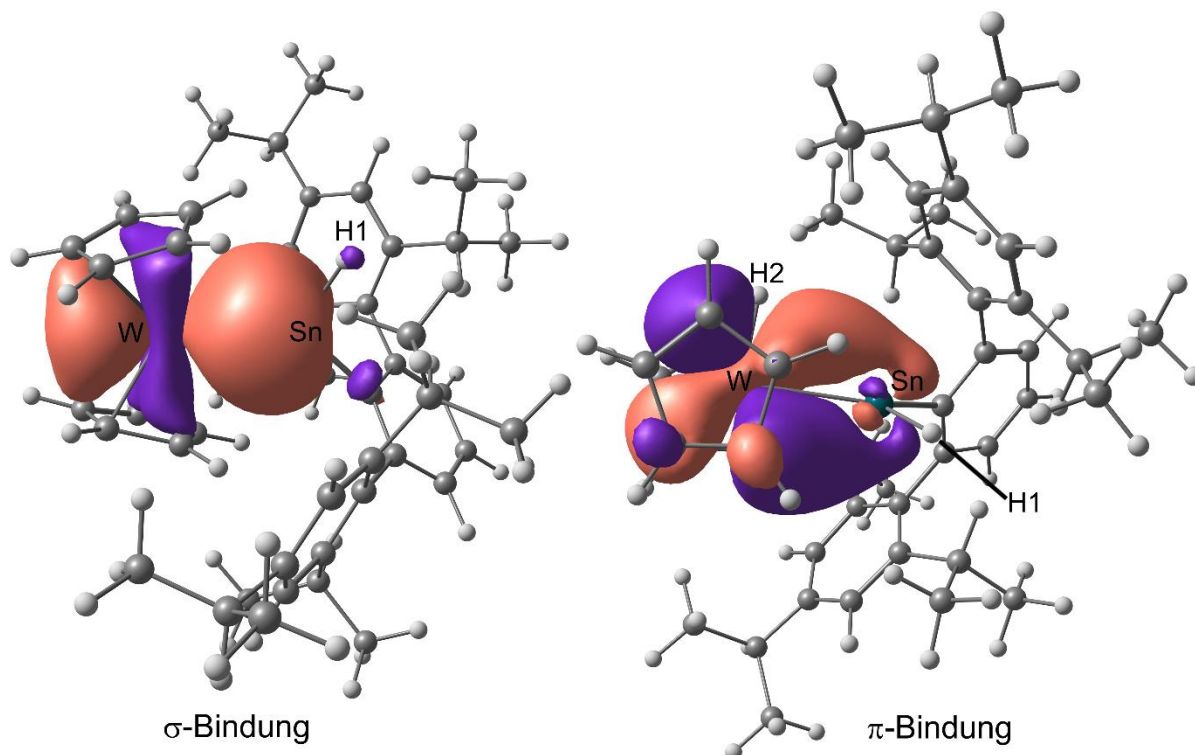


**Abbildung 48:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von **37a** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Das Anion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  ist nicht abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 und H2 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **37**: W–Sn 2.62211(17), Sn–H1 1.65(4), W–H2 1.61(4), W–Cp 2.283(3) – 2.331(3), Sn–C1 2.1433(18), W–Sn–C1 138.66(5), H2–W–Sn 88.5(15), W–Sn–H1 117.3(14), H1–Sn–C1 104.0(14), H2–W–Sn–H1 103.72.

**NMR-Spektroskopie:** Das Wolfram besitzt mit dem  $^{183}\text{W}$ -Kern ein NMR-aktives Isotop (14.31 % natürliche Häufigkeit, Kernspin  $I = 1/2$ ), welches für die Charakterisierung der folgenden Verbindungen wertvolle Informationen liefern kann.<sup>[460]</sup> Für alle Wolframkomplexe wurden  $^{183}\text{W}$ -NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt, eine Diskussion dieser chemischen Verschiebungen erfolgt am Ende dieses Kapitels in einem Überblick.

Das kationische Wolframhydrid-Hydridostannylene **37a** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein Hydridsignal im Hochfeld ( $-12.57$  ppm [W–H]) und eines im Tieffeld (15.13 ppm [Sn–H]) mit typischen Kopplungen zum Wolfram- ( $^1J_{\text{W-H}} = 67$  Hz bzw.  $^2J_{\text{W-H}} = 32$  Hz) und Zinnkern ( $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1165$  Hz bzw.  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 120$  Hz).<sup>[2,255,257,458]</sup> Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanz bei 1057 ppm mit der entsprechenden Multiplizität (dd) durch die  $^1J$  und  $^2J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungen spricht ebenfalls eindeutig für eine Stannylene-Koordination (siehe Kapitel 3.1.1).<sup>[2]</sup>

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Im Gegensatz zu dem  $d^0$ -System des Tantal **35**, in dem keine  $\pi$ -Rückbindung zum Stannylene möglich ist, liegt in Komplex **37a** mit dem Wolfram(IV)-Zentrum ein prinzipiell zur Rückbindung befähigtes  $d^2$ -System vor. Eine Bestätigung liefern hier DFT-Rechnungen auf Basis einer optimierten Molekülstruktur des Kations **37a**. Die NBO-Analyse offenbart, neben einer  $\sigma$ -Bindung zwischen Wolfram- und Zinnatom, eine  $\pi$ -Rückbindung (Abbildung 49).

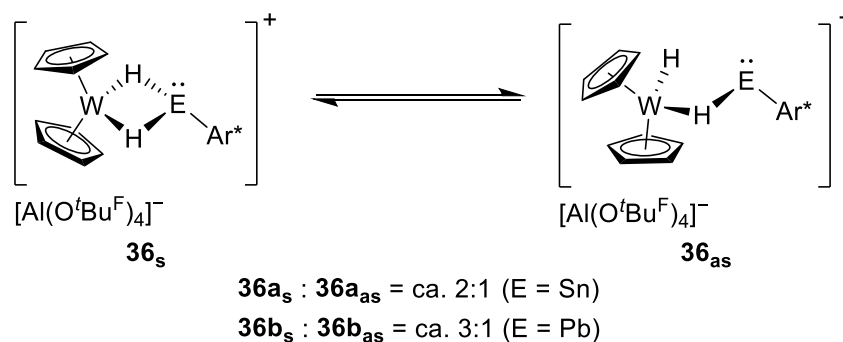


**Abbildung 49:** DFT-optimierte Molekülstruktur des Kations **37a** und NLMOs der  $\sigma$ -Bindung (links) und der  $\pi$ -Rückbindung (rechts) zwischen Wolfram und Zinn.

Das NLMO der Wolfram-Zinn- $\sigma$ -Bindung setzt sich aus 41.0 % Sn-Anteil mit hohem s-Orbitalcharakter (71.0 %, dazu 28.7 % p-Orbitalcharakter) und 53.8 % W-Anteil mit hohem d-Orbitalcharakter (89.0 %, dazu 10.9 % s-Orbitalcharakter) zusammen. Das NLMO der  $\pi$ -Rückbindungswechselwirkung vom Wolfram- zum Zinnzentrum geht hauptsächlich (75.8 %) aus einem nahezu reinen (99.8 %) Wolfram-d-Orbital hervor und zeigt mit 6.5 % nur geringe Beiträge des Zinnatoms, jedoch auch hier ein nahezu reines p-Orbital (97.7 %). Die  $\pi$ -Rückbindung ist somit nur schwach ausgeprägt.

Die kationischen Addukte des  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  an die Terphenylelement-Einheiten  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{EAr}^*]^+$  **36a/36b** konnten zwar kristallisiert werden, jedoch zeigen alle erhaltenen Kristalle ein sehr schlechtes Streuverhalten bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und lieferten nur die Position der Schweratome als Konnektivitätsbeweis. Auf Basis NMR-spektroskopischer Untersuchungen lassen sich durch die NMR-aktiven Heterokerne dennoch wertvolle Informationen über die vorliegenden Systeme ableiten.

Beide Komplexe weisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur eine sehr breite Hydridresonanz auf:  $-10.83$  ppm (**36a**);  $-7.55$  ppm (**36b**). Bei tieferen Temperaturen ( $\text{E} = \text{Sn} < 0$  °C;  $\text{E} = \text{Pb} < -20$  °C) tritt Dekoaleszenz auf und es lassen sich zwei verschiedene Spezies beobachten, eine symmetrische Spezies **36<sub>s</sub>** und eine asymmetrische Spezies **36<sub>as</sub>** (siehe Schema 76 sowie Abbildung 50 für VT-NMR-Experimente).



**Schema 76:** Dynamik und postulierte Struktur der  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ -Addukte der niedervalenten Kationen  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{EAr}^*]^+$  **36a/36b** ( $\text{E} = \text{Sn/Pb}$ ). Das symmetrische (**36<sub>s</sub>**) und das asymmetrische (**36<sub>as</sub>**) Isomer stehen miteinander im Gleichgewicht. Die Mengenverhältnisse wurden per Integration der Hydridsignale/Cyclopentadienylsignale ( $^1\text{H}$ -NMR) unterhalb der Koaleszenztemperatur (**36a**:  $-20$  °C, **36b**:  $-40$  °C) bestimmt.

## Gruppe 6: Wolfram

Die symmetrische Spezies zeichnet sich durch ein einzelnes Hydridsignal aus:

$$\mathbf{36a_s}: -10.86 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} = 78 \text{ Hz}$$

$$\mathbf{36b_s}: -7.49 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} = 75 \text{ Hz},$$

während die asymmetrische Spezies zwei Signale aufweist, je eines im Tieffeld ([W( $\mu$ -H)E]-Hydrid) und eines im Hochfeld mit einer deutlich reduzierten  $J_{\text{W-H}}$ -Kopplung:

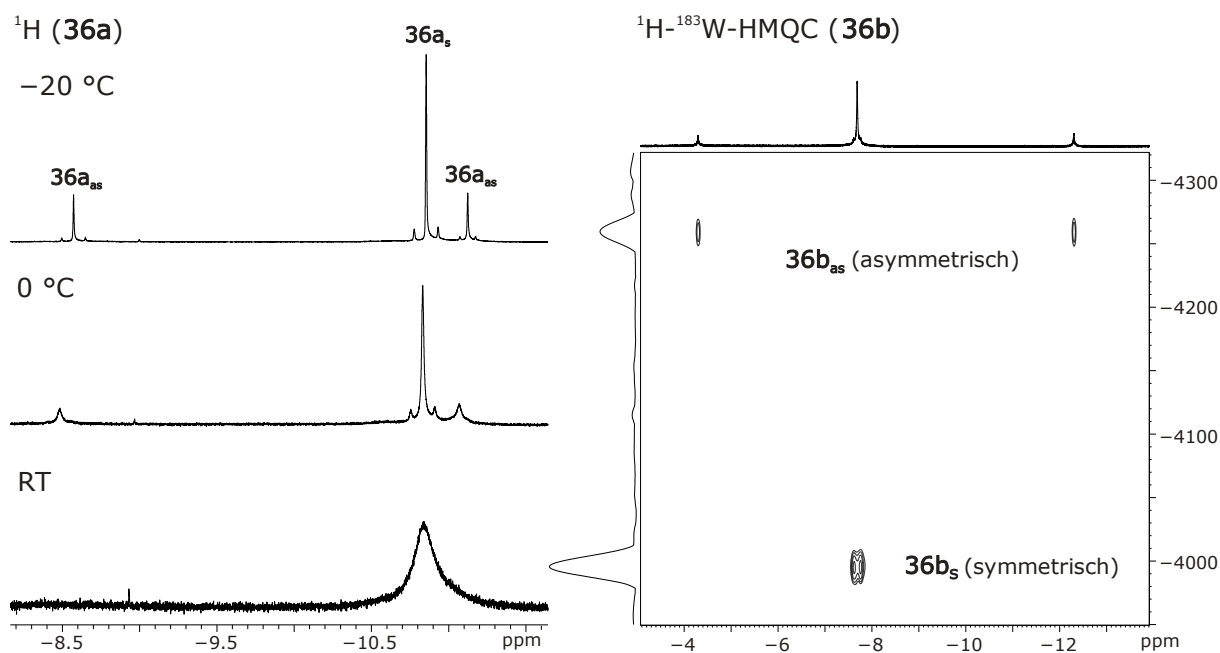
$$\mathbf{36a_{as}}: -8.57 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} 77 \text{ Hz [W( $\mu$ -H)Sn]} \text{ und } -11.13 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} 51 \text{ Hz [W-H}_{\text{terminal}}]$$

$$\mathbf{36b_{as}}: -4.30 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} 76 \text{ Hz [W( $\mu$ -H)Pb]} \text{ und } -12.31 \text{ ppm}, {}^1J_{\text{W-H}} 52 \text{ Hz [W-H}_{\text{terminal}}]$$

Erst kürzlich publizierten *Rocchigiani/Hrobárik/Bochmann* Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit Au(I)- und Au(III)-Fragmenten.<sup>[461]</sup> Dabei beobachteten sie sowohl eine symmetrische als auch eine asymmetrische Koordination über zwei bzw. einen Hydridliganden des  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  oder eine Koordination durch  $\sigma$ -Donation des freien Elektronenpaares des Wolframs. Letztere ist in dem hier vorliegenden Fall ebenfalls denkbar, jedoch geht diese mit einer deutlichen Verschiebung des Hydridsignals in Richtung Tieffeld und einer Reduktion der Kopplungskonstante  ${}^1J_{\text{W-H}}$  einher, wie dies für W(VI)-Hydride charakteristisch ist, z.B.  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3]^+$  ( $-6.4/-5.8$  ppm; 47/68 Hz) oder  $\text{Cp}^*\text{WH}_5(\text{PMe}_3)$  ( $-2.56$  ppm, 42 Hz).<sup>[461,462]</sup> Fungiert  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit seinem freien Elektronenpaar als  $\sigma$ -Donor zu einem Au(III)-Kation, so zeigt es eine Hydridresonanz mit  $-3.3$  ppm und  ${}^1J_{\text{W-H}} = 38$  Hz.<sup>[461]</sup> Ein solcher Koordinationsmodus ist für  $\mathbf{36_s}$  also eher unwahrscheinlich. Stattdessen passen die Verschiebungen und Kopplungen zu denen der doppelt hydridverbrückten Au(I)- und Au(III)- $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ -Komplexe von *Bochmann*:  $-11.5$  bis  $-8.4$  ppm,  ${}^1J_{\text{W-H}} = 66$  bis 92 Hz.<sup>[461]</sup> Eine gewisse Tieffeldverschiebung entsteht durch den SO-HALA-Effekt des niedervalenten Bleizentrums ( $\mathbf{36a_s} \rightarrow \mathbf{36b_s}$ :  $-10.86$  ppm  $\rightarrow -7.49$  ppm), erreicht aber dennoch nicht die Dimensionen der W(VI)-Hydridverschiebungen.<sup>[461]</sup>

Eine asymmetrische Koordination über ein Hydrid wie in  $\mathbf{36_{as}}$  wurde in *Bochmanns* Arbeiten ebenfalls vorgestellt und zeigt NMR-spektroskopisch Analogien zu  $\mathbf{36a_{as}}/\mathbf{36b_{as}}$ : Ein Signal für das verbrückende Hydrid ist leicht tieffeldverschoben ( $-9.6$  ppm,  ${}^1J_{\text{W-H}} = 61$  Hz) und das terminale Hydrid resoniert weiter im Hochfeld mit einer deutlich reduzierten W-H-Kopplung ( $-11.4$  ppm,  ${}^1J_{\text{W-H}} = 48$  Hz).<sup>[461]</sup> Für die Fälle  $\mathbf{36_{as}}$  ist wiederum eine Auswirkung des SO-HALA-Effekts zu sehen.

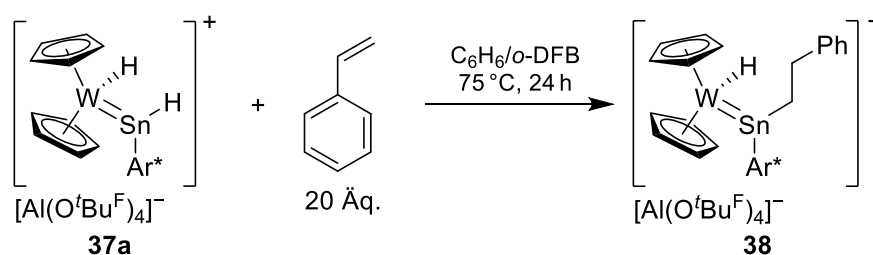
Die Existenz beider Isomere (asymmetrisch und symmetrisch) wird auch im  ${}^1\text{H}$ - ${}^{183}\text{W}$ -HMQC- ( $\mathbf{36a_s}$ :  $-3910$  ppm;  $\mathbf{36a_{as}}$ :  $-4309$  ppm;  $\mathbf{36b_s}$ :  $-3994$  ppm;  $\mathbf{36b_{as}}$ :  $-4259$  ppm; siehe Abbildung 50) und im  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\mathbf{36a_s}$ : 1786 ppm,  $\mathbf{36a_{as}}$ : 1735 ppm) bewiesen. Weiterhin konnte mittels  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ -ESXY ein Austausch der Hydride untereinander bewiesen werden. Das  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal von  $\mathbf{36a_s}/\mathbf{36a_{as}}$  zeigt, verglichen mit dem niedervalenten Kation  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  (1034 ppm), eine deutliche Verschiebung ins Tieffeld (um 700 – 750 ppm). Die  ${}^{207}\text{Pb}$ -NMR-Resonanz von  $\mathbf{36b}$  (nur ein Signal detektierbar) liegt mit 7986 ppm nahezu gleich wie die des Kations  $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  (8069 ppm).<sup>[5,8,215]</sup>



**Abbildung 50:**  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektrum (500.13 MHz, Tol- $d_8$ ) von **36a** (links) und  $^1\text{H}$ - $^{183}\text{W}$ -HMQC-NMR-Spektrum (500.13, 20.84 MHz, Tol- $d_8$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) von **36b** (rechts). Zu sehen ist jeweils das symmetrische Hauptisomer (**36b<sub>s</sub>**) und die im Hoch- bzw. Tieffeld liegenden Hydridsignale des asymmetrischen Isomers (**36b<sub>as</sub>**).

### 3.2.4.2 Styrolinsertion in $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$

Die Sn–H-Bindung im  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** geht bereitwillig Hydrostannylierungsreaktionen mit Alkenen wie Norbornen oder Ethen ein, jedoch ist auch die Reaktion der W–H-Bindung von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit aktivierten Alkenen und Alkinen bekannt.<sup>[165-167,463]</sup> Aus diesem Grund wurde die Reaktivität des Kations **37a** gegenüber Styrol untersucht und eine Insertion des Alkens in die Sn–H-Bindung festgestellt (Schema 77).



**Schema 77:** Das Kation  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37a** reagiert mit Styrol in einer Hydrostannylierung am wolframkoordinierten Hydridostannylen zu dem Diorganostannylen-Komplex **38**.

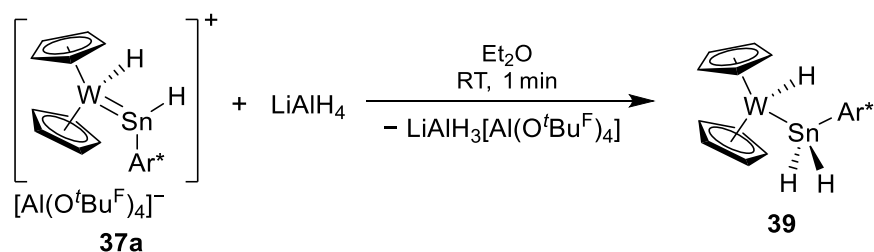
Bei der Verwendung eines Überschusses Styrol (ca. 20 Äquivalente) ist nach 24 Stunden bei  $75\text{ }^\circ\text{C}$  ein vollständiger Umsatz zu **38** festzustellen. Nach Trocknen des Gemisches und dreimaligem Waschen mit Pentan ist  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  **38** mit 84%iger Ausbeute isolierbar. Es findet chemo- (nur Sn–H-, nicht W–H-Bindung) und regioselektiv (anti-Markownikow-Produkt) die Insertion des Alkens in **37a** bzw. die Hydrostannylierung in der Koordinationssphäre des Wolframs statt.<sup>[464]</sup>

Tilley beschrieb an seinem kationischen Ruthenium-Hydridogermolenkomplex  $[\text{Cp}^*(\text{Pr}_3\text{P})\text{Ru}(\text{H})_2=\text{Ge}(\text{H})\text{Trip}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ebenfalls eine analoge Hydrogermylierung von Alkenen wie z.B. 1-Hexen oder Styrol.<sup>[264]</sup> Diese läuft jedoch bedeutend schneller ab ( $< 5$  min bei Raumtemperatur) als die Reaktion **37a**  $\rightarrow$  **38**.<sup>[264]</sup> Die Insertion von Alkenen in vergleichbare kationische Hydridosilylenkomplexe stellte sich als Schlüsselschritt in einer neuen Art der katalytischen Hydrosilylierung heraus, die nur durch kationische, nicht aber durch neutrale Hydridosilylen-Komplexe katalysiert wird.<sup>[465,466]</sup> Eine Anwendung von **37a/38** in einer potentiellen Reaktion mit primären Stannanen in einer metallkatalysierten Hydrostannylierung wäre denkbar.

Komplex **38** konnte eindeutig per NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich keine Sn–H-Resonanz lokalisieren, nur ein Signal des Wolframhydridliganden im Hochfeld bei  $-12.51$  ppm mit Kopplungen zum Wolfram- ( $^1J_{\text{W-H}} = 68$  Hz) und Zinnkern ( $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 100$  Hz). Die Methylenprotonen erzeugen charakteristische Multipletts bei  $1.29$  ppm ( $[\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]$ ) und  $2.52$  ppm ( $[\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]$ ) auf. Entsprechend der erhaltenen Stannylenkoordination am Wolframzentrum zeigt das  $^{119}\text{Sn}$ -Signal von **38** ( $1223$  ppm) keine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zu **37** ( $1057$  ppm), jedoch eine entsprechend andere Multiplizität (d (**38**) statt dd (**37**)).<sup>[2]</sup> Eine vergleichbar starke  $^1J_{\text{W-Sn}}$ -Kopplung ist nach wie vor zu beobachten (**37**: ca.  $1350$  Hz; **38**: ca.  $1250$  Hz).

### 3.2.4.3 Hydridaddition an $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$

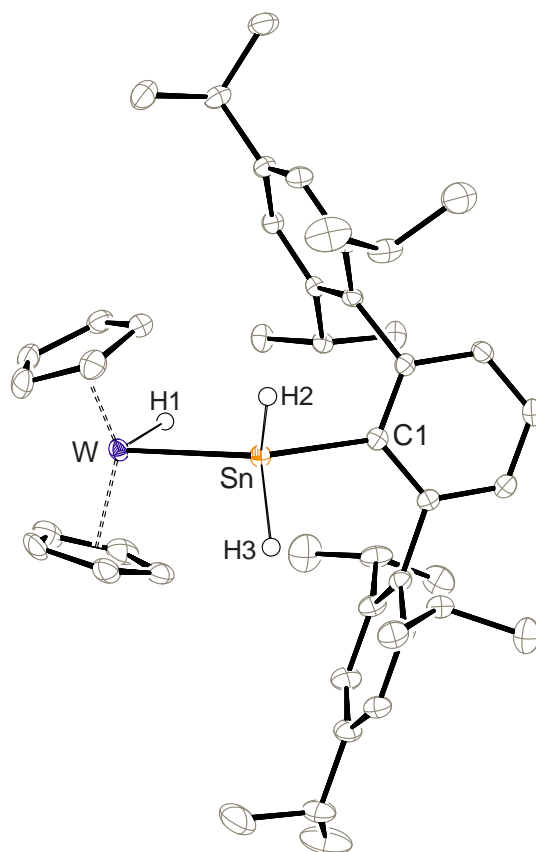
Das formale Hydridion „H<sup>-</sup>“ stellt einen einfachen Vertreter dar, um die Elektrophilie des kationischen Hydridostannylens **37a** synthetisch zu nutzen. Die Umsetzung von **37a** mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) in Diethylether ist durch einen sofortigen Farbwechsel von Orange zu Hellgelb verfolgbar. Es findet eine Hydridaddition an das Kation **37a** statt, woraufhin der neutrale Wolframocenhydrid-Stannylkomplex **39** entsteht (Schema 78). Die Hydridostannylenkoordinationsform in **37a** wandelt sich in einen klassischen Stannyliganden  $[\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  in **39** um.



**Schema 78:** Hydridaddition an das Kation  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37a** ergibt den Stannylkomplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **39**.

Nach Trocknen und zweimaligem Extrahieren mit Pentan wird **39** als gelber Feststoff mit 89%iger Ausbeute erhalten. Eine Kristallisation ist aus Hexan bei  $-40$  °C möglich.

**Kristallstrukturanalyse:** Eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **39** bestätigte die Molekülstruktur (Abbildung 51). Die Bindungslänge W–Sn 2.758 Å liegt nun deutlich über der in **37** (2.622 Å) und im typischen Bereich für Stannylsubstituenten an Wolframocenfragmenten (2.702 – 2.811 Å).<sup>[458,459]</sup>



**Abbildung 51:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **39** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 – H3 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **39**: W–Sn 2.7582(2), Sn–C1 2.196(3), W–Cp 2.247(3) – 2.357(3), W–H1 1.69(5), Sn–H2 1.75(4), Sn–H3 1.76(3), W–Sn–C1 134.10(8), H1–W–Sn 87.0(15), W–Sn–H2 108.5(14), W–Sn–H3 112.8(10), H2–Sn–C1 100.1(14), H3–Sn–C1 97.6(10).

**NMR-Spektroskopie:** Der Wechsel vom Hydridostannyl- zum Stannyl-Liganden wird auch spektroskopisch deutlich (siehe auch Kapitel 3.1.3.9 oder 3.1.5). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Zinnhydridsignal nun vom Tieffeld (15.13 ppm, **37a**) deutlich ins Hochfeld gewandert (5.12 ppm, **39**). Ebenso weist es typisch für Zinn(IV)-Hydridsubstituenten eine große  $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 1274 Hz auf.<sup>[307]</sup> Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanz erscheint erwartungsgemäß im Hochfeld bei –236 ppm mit entsprechender Multiplizität (Triplett vom Dublett).<sup>[307,310]</sup>

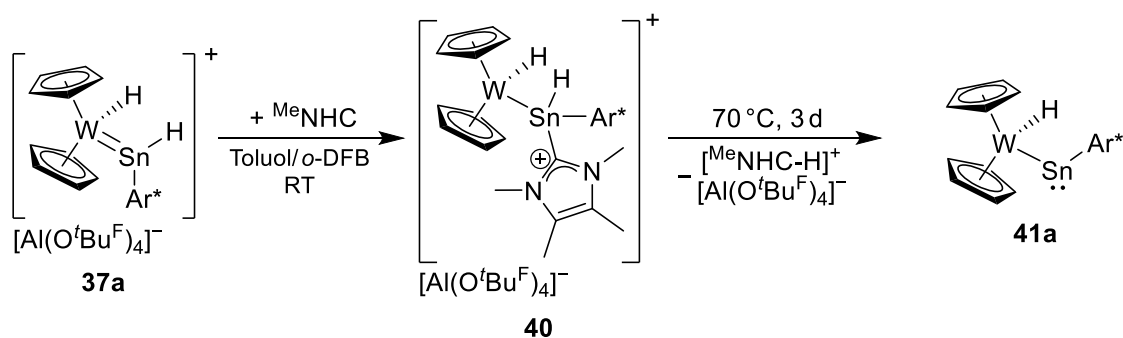
Eine selektive Synthese des Stannylwolframocens **39** ist bisher nur durch die Hydridaddition an **37a** gelungen. Ein weiterer Syntheseansatz war die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** als Insertion des Stannylens in die W–H-Bindung, welche nach etwa einem Tag bei 70 °C ein Reaktionsgemisch mit **39** als Hauptprodukt (ca. 65 %) ergab. Darüber hinaus lieferte die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  nach etwa einem Tag Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe ein Gemisch mit **39** als Hauptprodukt (ca. 75 %), jedoch mit Metallabscheidung im Reaktionsgefäß. Eine intermediäre Bildung des Wolframocens  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  ist anzunehmen, gefolgt von der oxidativen Addition einer Sn–H-Bindung des  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ .<sup>[467]</sup>

Eine erneute Hydridabstraktion mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  an **39** liefert bei einem *in situ*-Experiment erneut die kationische Spezies  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37a** und  $\text{Ph}_3\text{CH}$ . Allerdings nur mit einer Ausbeute von etwa 70 % (Integration im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum). Es bilden sich ca. 30 % Nebenprodukte, allen voran *Gomberg's Dimer* – ein Hinweis auf radikalische Nebenreaktionen.<sup>[414]</sup>

#### 3.2.4.4 Deprotonierung der Wolframocen-Tetrylen-Kationen

Analog zu der Deprotonierung des Zirconocen-Kations **32** mit Benzylkalium wurden Untersuchungen zur Deprotonierung des Wolframocenhydrid-Hydridostannylen-Kations **37a** durchgeführt. Reaktionen mit Benzylkalium ( $\text{BnK}$ ) führten, analog wie die Hydridaddition, zu einem zu **39** vergleichbaren Stannylkomplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{Sn}(\text{H})(\text{Bn})\text{Ar}^*]$  und Abspaltung von  $\text{K}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ . Die Umsetzungen mit der starken Amidbasen LDA führte zu keiner selektiven Reaktion.

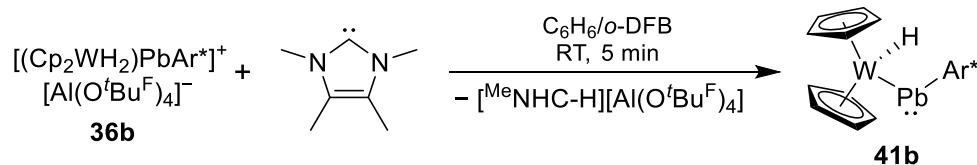
Erfolgreich dagegen ist die Umsetzung von **37a** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ , sie liefert zuerst das NHC-Addukt **40**. Aus diesem kann thermisch eine Eliminierung des Imidazoliumsalzes  $[\text{MeNHC-H}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  und damit die Bildung des intensiv dunkelgrünen Metallostannylens **41a** erzwungen werden (Schema 79). Die Reaktion von **37** zu **41a** stellt als Gesamtreaktion eine Deprotonierung mit einem NHC als Brønsted-Base dar.<sup>[468]</sup>



**Schema 79:** Reaktion des Kations **37a** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  zum kationischen NHC-Addukt **40** und anschließende thermische Eliminierung von  $[\text{MeNHC-H}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  zum Wolframostannylene **41a**.



Ebenso ist für Wolframocendihydrid-Addukt des niedervalenten Bleikations  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*]^+$  **36b** eine Deprotonierung mit dem  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  möglich (Schema 80). Es entsteht das Metalloplumbylen des Wolframs **41b** mit einer tiefschwarzen Färbung.

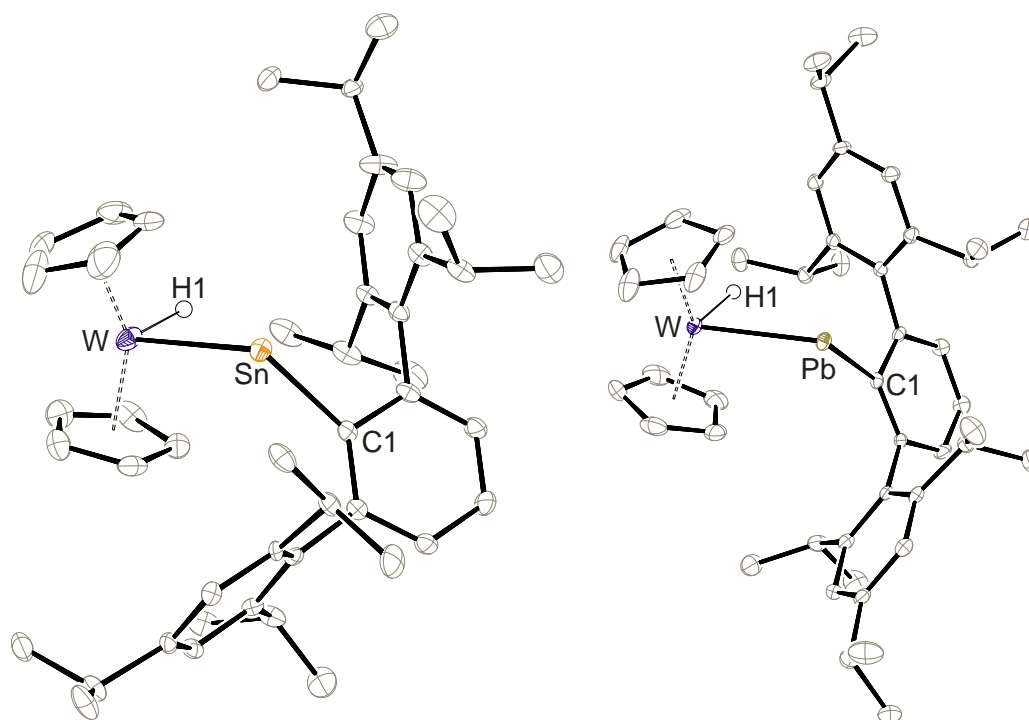


**Schema 80:** Deprotonierung des Wolframocendihydrid-Addukts  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*]^+$  **36b** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  zum Wolframoplumbylen **41b**.

Das NHC-Addukt  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{--Sn}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **40** ist durch mehrmaliges Waschen mit Pentan als gelbes Pulver mit 94%iger Ausbeute erhältlich. Die Wolframotetrylene **41a** und **41b** können über Extraktion mit Pentan und anschließender Kristallisation aus Pentan ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) aufgereinigt werden: **41a**: 44 %, **41b**: 45 %. Das Plumbylen **41b** zeigt bereits im Pentanextrakt eine NMR-spektroskopische Reinheit von ungefähr 95 % (ca. 86 % Ausbeute), das Stannylene **41a** dagegen nur von ca. 75 %. Die hohe Selektivität ist auf die milderen Reaktionsbedingungen beim Plumbylen (Raumtemperatur, fünf Minuten) als beim Stannylene ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ , drei Tage) zurückzuführen.

**Kristallstrukturanalyse:** Die obig erhaltenen Kristalle von **41a/41b** aus Pentan sind für röntgenstrukturanalytische Messungen geeignet und liefern die Molekülstrukturen der Wolframotetrylene (Abbildung 52).

Beide Molekülstrukturen **41a** und **41b** sind grundlegend ähnlich. Die Bindungswinkel  $\text{W--E--C1}$  weisen mit typischen Werten von  $108.3$  bis  $117.1^\circ$  auf das divalente Tetrylen mit seinem freien Elektronenpaar hin.<sup>[241,243,250,254,256]</sup> Die Bindungslängen  $\text{W--Sn}$  ( $2.759/2.749\text{ \AA}$ ) und  $\text{W--Pb}$  ( $2.822\text{ \AA}$ ) sind deutlich kürzer als die der entsprechenden Wolframotetrylene von *Power*:  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W--EAr}]$  ( $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}'$ )  $E = \text{Sn}$   $2.903\text{ \AA}, 2.911\text{ \AA}$ ;  $E = \text{Pb}$   $2.981/3.006\text{ \AA}$ .<sup>[241,243]</sup> Selbst das kationische Wolframostannylene  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{W--Sn}(\text{DipNHC})]^+$  von *Filippou* weist mit  $2.803\text{ \AA}$  einen deutlich längeren Bindungsabstand als **41a** auf.<sup>[259]</sup> Stattdessen zeigt das Wolframostannylene **41a** eine nahezu gleiche Bindungslänge wie das Wolframstannylene **39**:  $2.759/2.749\text{ \AA}$  (**41a**) vs.  $2.758\text{ \AA}$  (**39**) und damit eine klassische  $\text{W--Sn(IV)}$ -Einfachbindung.<sup>[458,459]</sup>



**Abbildung 52:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-SnAr}^*]$  **41a** (links,  $P\bar{1}$ ) und  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-PbAr}^*]$  **41b** (rechts,  $P2_1/c$ ). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Wolframgebundene Wasserstoffatome wurden in der Restelektronendichte gefunden, mussten jedoch mit festgelegtem Abstand verfeinert werden. **41a** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **41a** [Werte in Klammer für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül]: W-Sn 2.7589(4) [2.7488(4)], W-Cp 2.266(5) – 2.330(5) [2.272(5) – 2.316(5)], Sn-C1 2.264(4) [2.256(4)], W-Sn-C1 108.27(10) [117.07(10)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **41b**: W-Pb 2.82261(18), W-Cp 2.260(3) – 2.330(3), Pb-C1 2.353(3), W-Pb-C1 110.08(7).

Die kurzen Bindungslängen in **41a/41b** sind vermutlich mit der elektronisch deutlich anderen Situation am Wolframzentrum zu erklären: Das  $[\text{Cp}_2\text{WH}]$ -Fragment ist deutlich elektronenreicher als die  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ -Fragmente der Literatur mit den starken  $\pi$ -Akzeptorliganden CO.<sup>[34]</sup> Einen solchen, aber eher gering ausgeprägten Effekt konnte *Pandey* bei *in silico*-Untersuchungen beim Austausch beider CO-Liganden in  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-}\ddot{\text{E}}\text{Ph}]$  mit  $\text{PMe}_3$  beobachten ( $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ ,  $\Delta d = 0.036 - 0.013 \text{ \AA}$ ).<sup>[247]</sup> Die  $\pi$ -Bindung spielt in Metallotetrylenen keine dominierende Rolle. Stattdessen spielen elektrostatische Wechselwirkungen eine größere Rolle als kovalente Bindungsanteile. Eine Beschreibung als  $[\text{L}_n\text{M}]^-$  und  $[\text{ER}]^+$ -Fragment ist dienlich.<sup>[244,357]</sup> Für das deutlich elektronenreichere Fragment  $[\text{Cp}_2\text{WH}]$  könnten diese elektrostatischen Wechselwirkungen stärker ausfallen als für das  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ -Fragment.

**NMR-Spektroskopie:** Die Bildung des NHC-Adduktes  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{Sn}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Ar}^*]^+$  **40** aus **37a** und  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  ist spektroskopisch eindeutig nachvollziehbar. So verschiebt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Sn–H-Resonanz deutlich ins Hochfeld: 15.13 ppm (**37a**)  $\rightarrow$  6.33 ppm (**40**), charakteristisch für die Basenstabilisierung von Hydridotetrylenen an Metallen mit NHCs.<sup>[292,469]</sup> In gleicher Weise spiegelt  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal die NHC-Koordination wieder und erscheint im Bereich für vierfach koordinierte Zinnkerne bei  $-230$  ppm mit der erwarteten Multiplizität eines Dubletts vom Dublett (vgl. **37a**: 1057 ppm, dd).<sup>[307,309]</sup>

Beide Wolframotetrylene **41a/41b** zeigen im  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum typisch stark entschirmte Metallotetrylenresonanzen, jedoch noch etwas höhere chemische Verschiebungen als die verwandten Systeme  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$ :  $E = \text{Sn}$  2650 ppm, **41a**: 2883 ppm;  $E = \text{Pb}$  9374 ppm, **41b**: 10534 ppm.<sup>[241,243]</sup>

Erwähnenswert sind die Resonanzen der Wolframhydride im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Basierend auf den Beobachtungen der Dihydrido-Metallotetrylene  $[\text{L}_n\text{M}(\text{H})_2-\ddot{\text{E}}\text{Ar}]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}$ ,  $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) wird durch den starken SO-HALA-Effekt des Bleis eine Tieffeldverschiebung des Hydridsignals beim Wechsel  $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$  erwartet (siehe auch Kapitel 3.1.3.3). In den Systemen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$  ist allerdings ein umgekehrter Effekt zu beobachten: **41a** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ):  $-12.37$  ppm  $\rightarrow$  **41b** ( $\text{E} = \text{Pb}$ ):  $-16.15$  ppm. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine unterschiedlich stark ausgeprägte H–E-Wechselwirkung sein, die für das Zinn stärker ausfallen würde als für das Blei. Solche H–E-Wechselwirkungen in Hydrido-Metallotetrylenen wurden für  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}$  und  $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$  bereits beobachtet, jedoch dominiert dort der stärkere SO-HALA-Einfluss des Bleis und sorgt für eine Tieffeldverschiebung:  $\text{M} = \text{Ru}$ :  $-11.97$  ppm ( $\text{E} = \text{Sn}$ )  $\rightarrow$   $-5.36$  ppm ( $\text{E} = \text{Pb}$ ),  $\text{M} = \text{Rh}$ :  $-4.13$  ppm ( $\text{E} = \text{Sn}$ )  $\rightarrow$   $+3.62$  ppm ( $\text{E} = \text{Pb}$ ) (für Rh siehe 3.1.3.3).<sup>[256]</sup> Pandey berichtete über DFT-Rechnungen zu den Systemen  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})\text{M}(\text{H})_2-\ddot{\text{E}}\text{Ph}]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ ) und zeigt dort für  $\text{E} = \text{Si}/\text{Ge}$  eine signifikante H–E-Wechselwirkung auf, die für die schwereren Homologen schwächer wird.<sup>[357]</sup> Dies untermauert die vorliegende Hypothese.

**Einordnung in die Literatur:** Es sind einige Beispiele für Gruppe 6- bzw. Wolframotetrylene bekannt, jedoch beschränken diese sich alle auf carbonylsubstituierte und damit relativ elektronenarme Systeme, zumeist  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\ddot{\text{E}}\text{Ar}]$ .<sup>[241,243,249,259]</sup> Die vorliegenden Metallotetrylene erweitern dieses Feld um die elektronenreichere Metallocenstruktur  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$  **41a/41b** ( $\text{E} = \text{Sn}/\text{Pb}$ ).

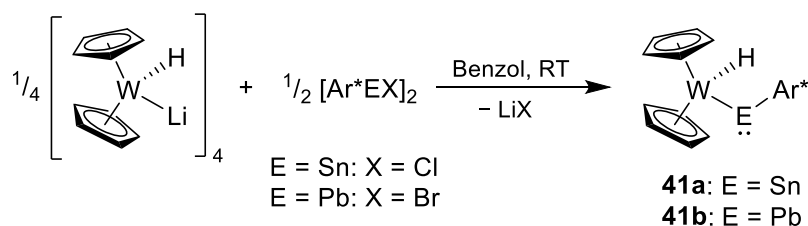
Literaturvergleiche zu Deprotonierungen an Übergangsmetall-Gruppe 14-Hydridsystemen sind wenige bekannt. Vergleichbar zur Deprotonierung von  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*]^+$  **41b** berichtete Tilley über die Deprotonierung eines kationischen Dihydridoruthenium-Germylens  $[\text{Cp}^*(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ru}(\text{H})_2=\text{Ge}(\text{Mes})_2]^+$  zu dem entsprechenden neutralen Hydridoruthenium-Germylenkomplex.<sup>[264]</sup> Tobita/Hashimoto berichteten über die Deprotonierung der neutralen Wolframhydrid-Hydridotetrylene  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})=\text{E}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) mit NHCs zu den anionischen Hydridotetrylenen  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{E}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]^-$ .<sup>[292,386,470]</sup> Dabei findet ebenfalls formal die Deprotonierung am

Wolframzentrum statt. Diese Protonenabspaltung erfolgte für das Germaniumderivat über eine zum NHC-Addukt **40** analoge Zwischenstufe:  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\text{H})-\text{Ge}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ , vergleiche  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{Sn}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Ar}^*]^+$  **40**. Die reduktive Eliminierung der C–H-Bindung und Bildung des Imidazolium-Kations  $[\text{MeNHC-H}]^+$  ist ebenfalls ein Schlüsselschritt. Es bildet sich nach 1,2-H-Wanderung vom Wolfram zum Germanium ein anionischer Hydridogermolenkomplex als Imidazoliumsalz  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{E}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}][\text{NHC-H}]$ .<sup>[292]</sup>

Die Sequenz der (oxidativen) Addition von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  an die niedervalenten Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$  **31a/31b** und anschließende Deprotonierung stellt einen neuartigen synthetischen Zugang zu Metallotetrylenen des Wolframs dar. Bisherige Synthesen von Metallotetrylenen sind die Substitution an niedervalenten Tetrylenelektrophilen (z.B.  $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$  mit  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit nucleophilen Metallatkomplexen,<sup>[241-243,248,251-254,256,258,259,363]</sup> die 1,2-H-Wanderung von Metall-Hydridostannylene zu Hydrido-Metallostannylene<sup>[255,257]</sup> oder die Reaktion von Ditetrylenen  $[\text{Ar}^*\text{E}=\text{EAr}^*]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit dinuklearen Übergangsmetallkomplexen (z.B.  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  oder  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ).<sup>[249,250]</sup>

### 3.2.4.5 Wolframotetrylene aus $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$ und $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$ ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )

Um eine andere Route zu den Metallotetrylenen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$  **41a/41b** ( $\text{E} = \text{Sn}/\text{Pb}$ ) des Wolframs zu testen, wurde *M. L. H. Greens* tetrameres Wolframnucleophil  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  über die Deprotonierung des  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit *n*-BuLi synthetisiert.<sup>[471]</sup> Dieses ergibt in der Umsetzung mit den Organoelement(II)-Halogeniden  $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ebenfalls die Wolframotetrylene **41a** und **41b** (Schema 81).



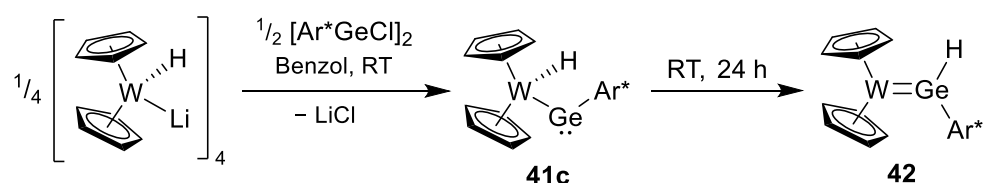
**Schema 81:** Nucleophile Substitution mit dem tetrameren Lithio-Wolfram-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  an den Organoelement(II)-Halogeniden  $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$  ergibt die Wolframotetrylene **41a/41b**.

Diese Synthese liefert beide Wolframotetrylene **41a** und **41b** nach Pentanextraktion schon als Rohprodukte (Reinheit NMR-spektroskopisch > 97 %) in beinahe quantitativen Ausbeuten (**41a**: 96 %; **41b**: 89 %). Eine weitere Aufreinigung ist wie oben bereits beschrieben durch Kristallisation aus Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  möglich: **41a**: 81 %; **41b**: 55 %.

### 3.2.4.6 Metallogermylen und Hydridogermylen: 1,2-H-Shift

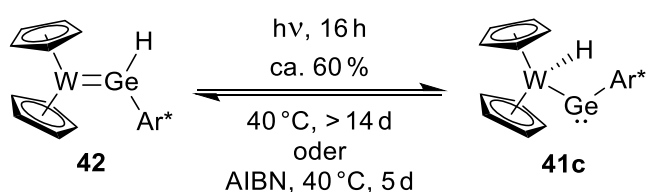
Die Verwendung des nucleophilen Wolframocen-Edukts  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  eröffnet die Möglichkeit, die Chemie durch die Verwendung des  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  auf das Germanium zu übertragen. Ein Einstieg über ein niedervalentes Germanium(II)-Kation ist nicht möglich, da das hypothetische  $[\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{L})]^+$  nur NHC-donorstabilisiert bekannt ist.<sup>[216]</sup>

Wird  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  mit dem Terphenylgermylenchlorid  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  umgesetzt, so ergibt sich eine dunkelgrüne Lösung eines Gemisches mehrerer Verbindungen. Hierbei sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben geringen Mengen  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  (ca. 6 – 7 %) vor allem zwei charakteristische, aber voneinander unabhängige Hydridsignale mit Wolframsatelliten zu beobachten:  $-11.02$  ppm ( $^1J_{\text{W-H}} = 92$  Hz) und  $+10.02$  ppm ( $^2J_{\text{W-H}} = 35$  Hz). Ersteres spricht für das Wolframogermylen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-GeAr}^*]$  **41c**, während letzteres für eine Hydridogermylen-Koordination am Wolframfragment spricht:  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** (Schema 82). Nach etwa 24 Stunden bei Raumtemperatur ist das Hydridsignal für **41c** verschwunden und **42** verbleibt als Hauptprodukt ( $\mathbf{42} / \mathbf{41c} \approx 97\% / 3\%$ ; *in situ*-Ausbeute von **42** ca. 90 %). Eine Aufreinigung ist durch Kristallisation aus Pentan bei  $-40$  °C möglich und liefert  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** mit 53%iger Ausbeute als grüne Kristalle.



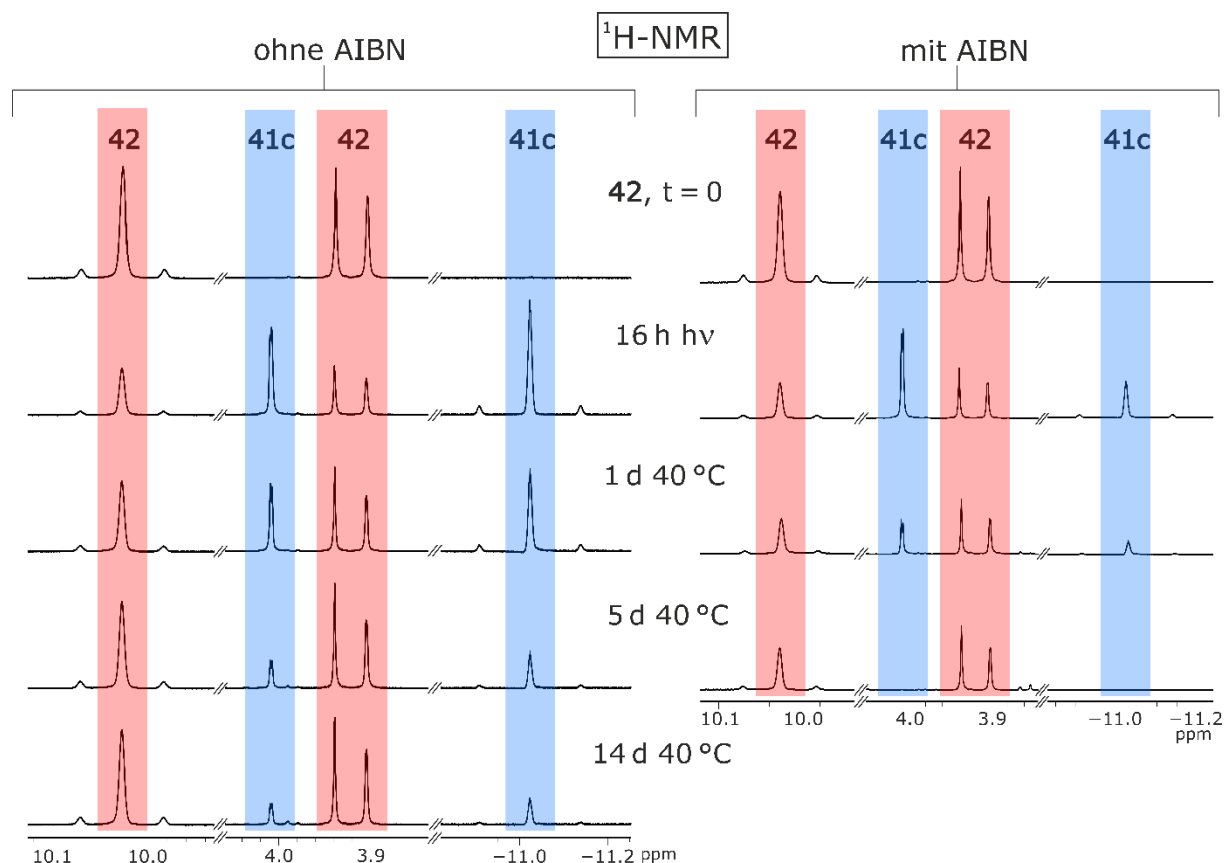
**Schema 82:** Reaktion des Wolframnucleophils  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  mit  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  ergibt das Hydrido-Wolframogermylen **41c**, das über einen 1,2-H-Shift in das Wolframocen-Hydridogermylen **42** umlagert.

Wird das Wolframocen-Hydridogermylen **42** mit einer Quecksilberdampflampe belichtet, so lässt sich die erneute Rückbildung zu **41c** feststellen. Bei einem Verhältnis von ca. 40 % (**42**) : 60 % (**41c**) stagniert diese 1,2-H-Wanderung vom Germanium- zum Wolframatom allerdings (Schema 83, siehe auch Abbildung 53).



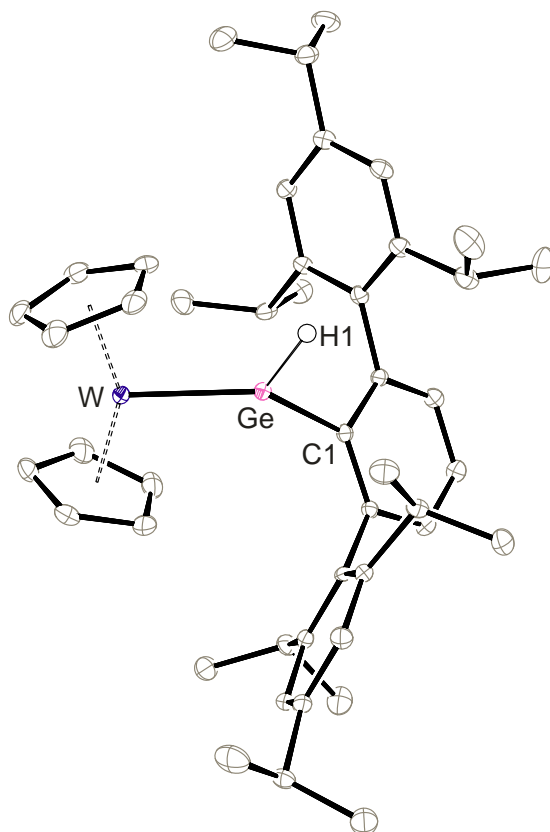
**Schema 83:** Photochemisch und thermisch induzierte, reversible 1,2-H-Wanderung zwischen Wolfram und Germanium in dem Wolframocen-Germylen-Komplexen **42** und **41c**.

Die Rückreaktion, also die 1,2-H-Wanderung vom Wolfram- zum Germaniumatom, lässt sich thermisch induzieren. So ist zu nach mehreren Tagen bei 40 °C die deutliche Abnahme des Wolframogermylens **41c** und erneute Zunahme des Hydridogermylens **42** zu erkennen (Abb. 53, links). Da diese Reaktion im Rahmen der Synthese von **42** (Schema 82) innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur vollständig abläuft, wird diese im Reaktionsgemisch vermutlich katalysiert. Die erste Annahme einer Brønsted-Basenkatalyse durch das Nebenprodukt  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  ließ sich durch Zusatz von  $\text{NEt}_2\text{Me}$  ausschließen. Stattdessen ergab der Zusatz des Radikalstarters Azobis(isobutyronitril) (AIBN, ca. 5 mg auf 15 mg **42**, entspricht ca. 2 Äq.) (Abb. 53, rechts) eine deutliche Beschleunigung der 1,2-H-Wanderung, womit ein radikalischer Mechanismus angenommen werden kann. Radikalische Nebenprodukte sind in dem Reaktionsgemisch prinzipiell denkbar. Kleinere Verunreinigungen, erkennbar im Bereich der Cyclopentadienyl- $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen, sind durch die lange Reaktionszeit und radikalischen Bedingungen nicht vermeidbar.



**Abbildung 53:** Reversibilität der 1,2-H-Wanderung im System **41c** (rot) – **42** (blau) anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Links: ohne AIBN; rechts: mit AIBN als Radikalquelle. Charakteristisch sind die Hydridresonanzen des Ge-H-Protons (ca. 10 ppm) und des W-H-Protons (ca. -11 ppm). Auch die Cp-Resonanzen (ca. 4 ppm) zeigen die Bildung von **42** bei Belichtung und dessen stetige Abnahme durch die thermisch/radikalisch induzierte Rückreaktion zu **41c** an. Die Skalierung der Cp-Resonanzen zu den Hydridresonanzen ist zur Übersichtlichkeit angepasst.

**Kristallstrukturanalyse:** Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an einem Einkristall offenbarten die Molekülstruktur von **42** wie in Abbildung 54 dargestellt. Das germaniumgebundene Wasserstoffatom konnte in der Restelektronendichte gefunden werden. Darüber hinaus ist Winkel am Germaniumatom (W–Ge–C1 134.7°) ein eindeutiges Zeichen für einen anderen Koordinationsmodus in **42** als in den Wolframotetrylenen **41a/41b** (108.3 – 117.1°). Der Abstand W–Ge liegt mit 2.427 Å im Bereich bekannter Germylen-Wolfram-Doppelbindungen (2.389 – 2.459 Å).<sup>[262,279,292,472,473]</sup>

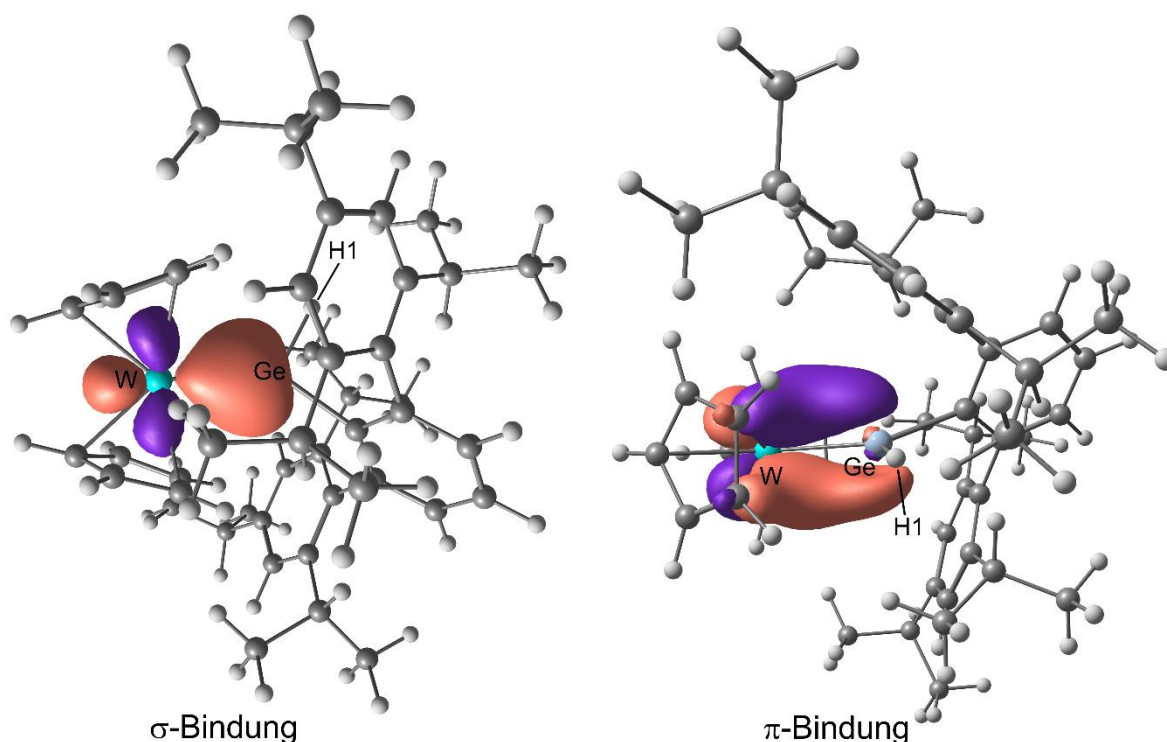


**Abbildung 54:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **42**: W–Ge 2.4271(3), W–Cp 2.248(2) – 2.310(2), Ge–C1 1.9842(18), Ge–H1 1.53(2), W–Ge–C1 134.74(5).

**NMR-Spektroskopie:** Das intermediär beobachtbare Hydrido-Wolframogermylen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{GeAr}^*]$  **41c** fügt sich mit seiner Hydridresonanz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (–11.02 ppm,  $^1J_{\text{W-H}} = 92$  Hz) in die Reihe der analogen Wolframotetrylene ein: **41b** (E = Pb): –16.15 ppm → **41a** (E = Sn): –12.37 ppm → **41c** (E = Ge): –11.02 ppm. Der Trend der Verschiebungen wird durch die Germaniumspezies weiter ausgebaut und bestätigt. Der stattfindende 1,2-H-Shift vom Wolfram- zum Germaniumzentrum (**41c** → **42**) ist der abschließende Beweis für die These, dass die Wechselwirkung des Tetrylenliganden mit dem Hydridsubstituenten mit sinkender Ordnungszahl zunimmt, wie Pandey für andere Systeme *in silico* zeigen konnte.<sup>[357]</sup> Die  $^1J_{\text{W-H}}$ -Kopplung des Metallogermylens **41c** bestätigt dessen Analogie zu den anderen Wolframotetrylenen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$ : 90 Hz (**41a**), 91 Hz (**41b**), 92 Hz (**41c**).

Nach der 1,2-Wanderung des Wasserstoffatoms zeigt **42**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale mit einer für Tetrylenhydrid-Liganden typischen Tieffeldverschiebung bei 10.04 ppm. Dies lässt sich mit *Tobitas/Hashimotos* Hydridogermolenkoordination am Wolfram und Molybdän vergleichen (13.33 und 11.70 ppm).<sup>[261,262]</sup>

**Bindungssituation und DFT-Rechnungen:** Die Bindungssituation von  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** wurde *in silico* auf Basis der DFT-optimierten Molekülstruktur durch NBO-Analyse untersucht. Erwartungsgemäß ergaben sich zwei relevante NLMOs, die einerseits einer  $\sigma$ -Bindung und andererseits einer  $\pi$ -Bindung entsprechen (Abbildung 55). Das NLMO der W–Ge- $\sigma$ -Bindung geht, analog zum kationischen Stannylenkomplex **37a**, zu ungefähr gleichen Teilen vom Wolfram- (44.1 % mit 84.3 % d-Orbitalcharakter und 15.6 % s-Orbitalcharakter) und Germaniumatom (53.7 % mit 63.1 % s-Orbitalcharakter und 36.9 % p-Orbitalcharakter) aus. Die  $\pi$ -Rückbindung vom Wolfram- zum Germaniumatom wird ebenfalls durch signifikante Bindungsanteile beider Metallatome am NLMO verifiziert: 57.4 % Wolfram (99.9 % d-Orbitalcharakter) und 23.1 % Germanium (99.8 % p-Orbitalcharakter). Die Wechselwirkung eines d-Orbitals des Wolframs mit einem p-Orbital des Germaniums entspricht den Erwartungen einer  $\pi$ -Rückbindung.



**Abbildung 55:** DFT-optimierte Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** und NLMOs der  $\sigma$ -Bindung (links) und der  $\pi$ -Rückbindung (rechts) zwischen Wolfram- und Germaniumatom.



**Einordnung in die Literatur:** Sowohl Metallogermylene der Gruppe 6 als auch die Koordination von Hydridogermylenen an Wolframzentren sind bereits gut untersucht.<sup>[242,258,259,262,292]</sup> *Tobita/Hashimoto* und *Tilley* ebenso zeigten signifikante Wechselwirkungen von Wolfram- und Molybdän-Hydridsubstituenten mit koordinierten Germylen und Silylenliganden.<sup>[260,262,457]</sup> *Tilley* beschrieb die irreversible 1,2-H-Wanderung für Hydridostannylene des Osmiums und Rutheniums zu den entsprechenden Hydrido-Metallostannylene.<sup>[255,257]</sup> Für das Rutheniumsystem fand er in DFT-Rechnungen zum Mechanismus eine agostische Wechselwirkung zwischen der Sn–H-Einheit und dem Rutheniumzentrum.<sup>[255]</sup>

Bereits 1979 postulierte und untersuchte *M. L. H. Green* das Gleichgewicht  $[\text{Cp}_2\text{W}-\text{CH}_3]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{CH}_2]^+$  zur Erklärung von beobachteten Umlagerungsreaktionen. Damit zeigte er als einer der Ersten ein reversibles System einer 1,2-H-Wanderung auf, welches auch als  $\alpha$ -Eliminierung verstanden werden kann.<sup>[266]</sup> Direkte Beobachtungen von reversiblen  $\alpha$ -Eliminierungen sind selten.<sup>[268,474-476]</sup> Vor allem *Tilley* beschrieb für die schweren Gruppe 14-Elemente *in silico* untersuchte<sup>[331,477,478]</sup> sowie indirekt<sup>[465]</sup> und direkt beobachtete 1,2-H-Wanderungen, letztere aber irreversibel.<sup>[255-257,479-481]</sup>

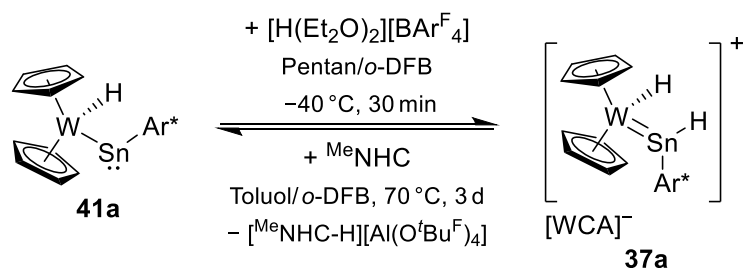
Ein vergleichbares Beispiel für eine reversible 1,2-H-Wanderung zwischen zwei direkt beobachtbaren Komplexen, wie im Gleichgewicht Hydrido-Wolframogermylen **41c**  $\rightleftharpoons$  Wolfram-Hydridogermylen **42**, ist dem Autor nicht bekannt. Am nächsten liegt der Vergleich mit einem System von *Tilley*, der die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen des hydridverbrückten Silylen-Komplexes  $[\text{Cp}^*(^i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{Fe}(\mu\text{-H})\text{Si}(\text{H})\text{Ar}']$  einem dynamischen Gleichgewicht mit dem paramagnetischen Silyl-Derivat  $[\text{Cp}^*(^i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{FeSi}(\text{H})_2\text{Ar}']$  zuschrieb.<sup>[482]</sup>

Darüber hinaus ist  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** eines der wenigen Beispiele für strukturell analysierte Systeme mit einem  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{}]$ -Fragment (CCDC-Suche). Für die schweren Gruppe 14-Elemente ist nur ein Silylenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Si}\{\text{Si}_3(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{Me})_4\}]$  von *Sekiguchi* bekannt.<sup>[483]</sup>

### 3.2.4.7 Protonierung der Wolframotetrylene **41a/41b** und **42**

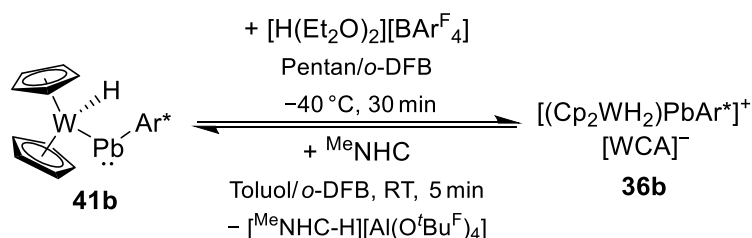
Auf Basis der vorhergehenden Erkenntnisse und der Tatsache, dass die Wolframotetrylene **41a/41b** aus einer Deprotonierung zugänglich sind, wurde untersucht ob, eine erneute Protonierung dieser möglich ist. Es wurde wiederum die starke Brønsted-Säure *Brookharts Säure*  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  verwendet.

Die erneute Protonierung des Wolframostannylens **41a** mit dem Oxoniumion läuft selektiv ab und liefert **37a** (Schema 84). Nach Trocknen und Waschen mit Pentan ist **37a** in Ausbeuten von 90 % isolierbar. Ein Einfluss des Gegenions ( $[\text{WCA}]^- = [\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  oder  $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ ) auf das Kation von **37a** ist nicht festzustellen. Eine Bildung eines anderen Isomers, z.B. aus der Protonierung am Wolframatom folgend das  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{SnAr}^*]^+$  **36a**, ist nicht zu beobachten.



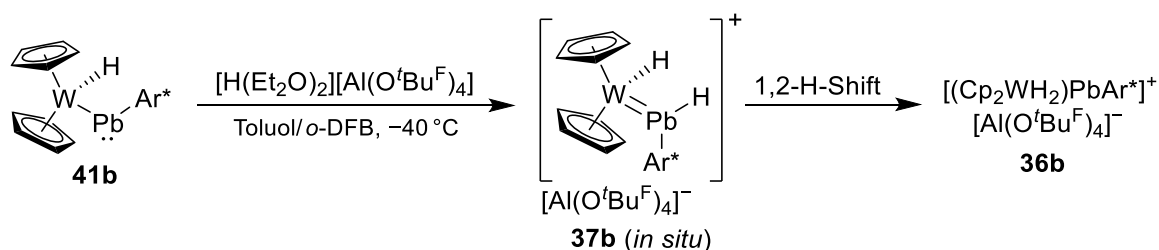
**Schema 84:** Reversible Protonierung und Deprotonierung von **41a/37a** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  als Brønsted-Säure und  $\text{MeNHC}$  als Brønsted-Base.

Eine vergleichbare Reversibilität ist für **41b** ( $\text{E} = \text{Pb}$ ) gegeben (Schema 85). Hier bildet sich das für das Blei bevorzugte Isomer mit zwei Hydridsubstituenten am Wolframatom **36b**. Nach Trocknen und Waschen mit Pentan ist **36b** in 86%iger Ausbeute isolierbar.

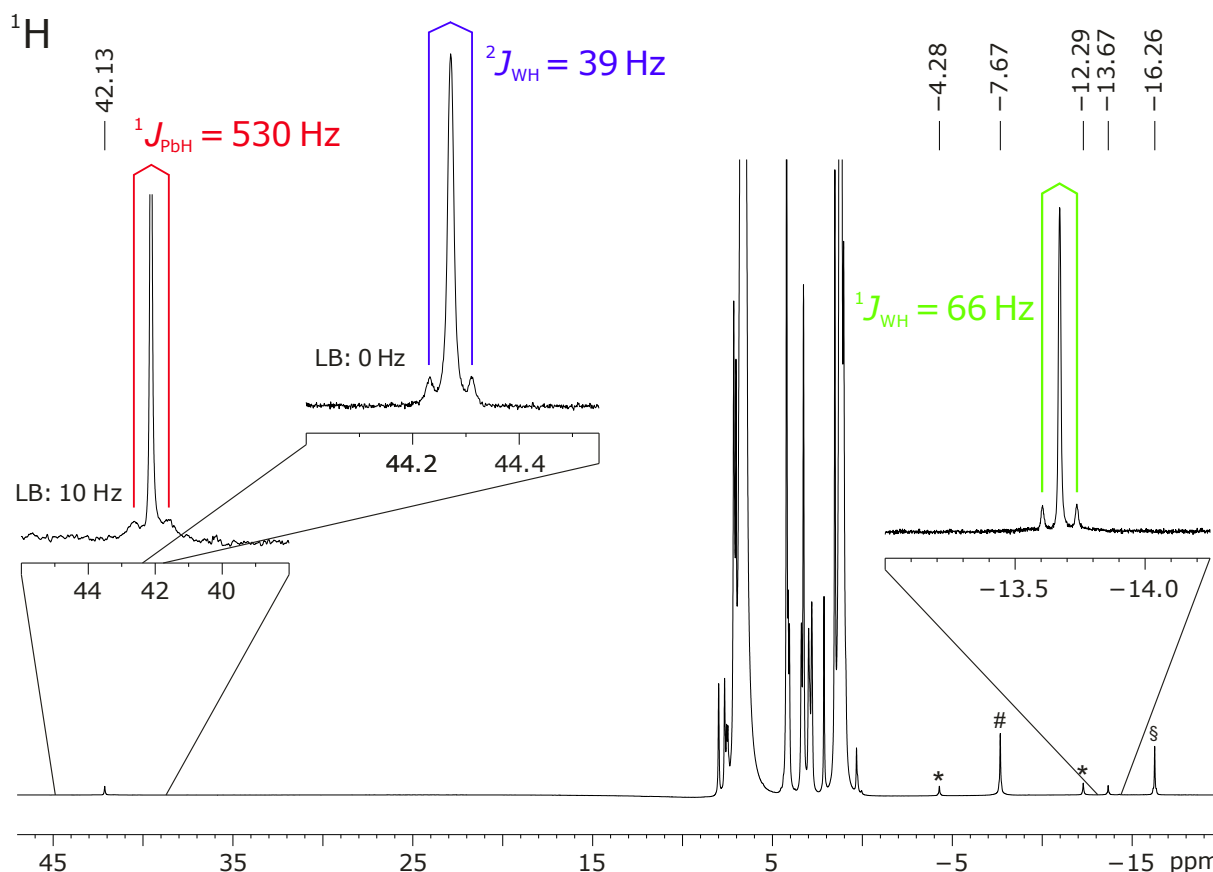


**Schema 85:** Reversible Protonierung und Deprotonierung von **41b/36b** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  als Brønsted-Säure und  $\text{MeNHC}$  als Brønsted-Base.

Wird die Protonierung von **41b** mit dem analogen Oxoniumsalz des perfluorierten Alkoxyaluminats, dem  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ,<sup>[484]</sup> bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und unter Kühlung direkt  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abbildung 56), so lassen sich neben den Hydridsignalen des Edukts  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-PbAr}^*]$  **41b** und denen des Produkts  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*]^+$  **36b** (mit **36b<sub>s</sub>** (symmetrisch) und **36b<sub>as</sub>** (asymmetrisch)) auch eine neue Resonanz im Hoch- und eine neue Resonanz im Tieffeld beobachten. Diese Signale gehören zu dem intermediär gebildeten, zum Stannylene **37a** analogen, kationischen Wolframhydrid-Hydridoplumbylen-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37b** (Schema 86). Es ist jedoch nur in geringen Mengen vorhanden, vermutlich aufgrund der sehr schwachen Blei-Wasserstoff-Bindung.<sup>[127]</sup> Bei Raumtemperatur ist nur noch **36b** zu beobachten, welches aus **37b** durch eine formale 1,2-H-Wanderung vom Blei- zum Wolframatom gebildet wird.



**Schema 86:** Protonierung des Wolframoplumbylens **41b** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  liefert ein Reaktionsgemisch, in dem als Intermediat der Protonierung, das kationische Wolframhydrid-Hydridoplumbylen  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37b**, beobachtet werden kann.



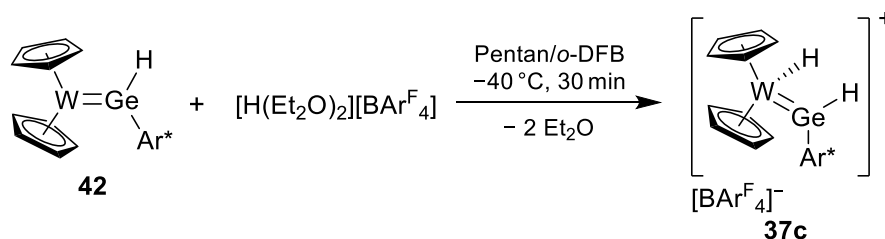
**Abbildung 56:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol,  $-40^\circ\text{C}$ ) der Umsetzung  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-PbAr}^*]$  **41b** (markiert mit §) mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Zu sehen ist neben dem finalen Produkt  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **36b** (markiert mit # für das symmetrische Isomer **36b<sub>s</sub>** und \* für das asymmetrische Isomer **36b<sub>as</sub>**) das Zwischenprodukt  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-Pb}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **37b**. Bei 42.13 ppm die  $[\text{Pb-H}]$ -Resonanz mit Blei- und Wolframsatelliten, bei  $-13.67$  ppm die  $[\text{W-H}]$ -Resonanz mit Wolframsatelliten.

Besonders charakteristisch für den Hydridoplumbylen-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  sind die Hydridresonanzen im Hochfeld ( $-13.67$  ppm  $[\text{W-H}]$ ) und sehr weit im Tieffeld (42.13 ppm  $[\text{Pb-H}]$ ). Die Zusammengehörigkeit beider Resonanzen wurde mittels eines  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-LR-NMR-Experiments (LR = long range) bewiesen. Die Wolframhydridresonanz zeigt Ähnlichkeiten zu der des analogen Stannylene-Komplexes:  $-13.67$  ppm,  $^1J_{\text{W-H}} = 66$  Hz (**37b**) vs.  $-12.57$  ppm,  $^1J_{\text{W-H}} = 67$  Hz (**37a**). Darüber hinaus ist vor allem die extrem weit im Tieffeld liegende Resonanz (42.13 ppm) des bleigebundenen Hydrids ein fundamentaler Beweis für die Existenz von **37b**. Dieses weist breite Bleisatelliten auf ( $^1J_{\text{Pb-H}} \approx 530$  Hz), die bei einer Erhöhung der Linienbreite auf 10 Hz ersichtlich werden (Abbildung 55, Ausschnitt links), und scharfe Wolframsatelliten, die bereits bei einer Linienbreite von 0 Hz identifizierbar sind (Ausschnitt mittig), mit einer typischen  $^2J_{\text{W-H}}$ -Kopplung von 39 Hz (vgl. Stannylene **37a** mit  $^2J_{\text{W-H}} = 32$  Hz). Durch ADF-NMR-Rechnungen, basierend auf einer DFT-optimierten Struktur von **37b** (abgeleitet von **37a**), konnten die Hydridresonanzen *in silico* auf  $-11.5$  ppm  $[\text{W-H}]$  und auf 39.3 ppm  $[\text{Pb-H}]$  lokalisiert werden.<sup>[214]</sup>

Eine solch starke Entschirmung einer  $^1\text{H-NMR}$ -Hydridresonanz wie in **37b** ist für ein metallkoordiniertes Hydridoplumbylen denkbar. Die bisher höchste gefundene chemische Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$  für eine isolierte diamagnetische Verbindung stellt die des Organoblei(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** mit 35.62 ppm dar, dicht gefolgt von den Derivaten  $[\text{Ar}'\text{PbH}]_2$  und  $[\text{Ar}^+\text{PbH}]_2$ .<sup>[155,456]</sup> Weiß konnte in seiner Dissertation *in situ* für ein NacNac-Blei(II)-Hydrid eine  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz bei 51.07 ppm beobachten.<sup>[8]</sup> Das Kation  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37b** zeigt eine noch stärkere Tieffeldverschiebung von 42.13 ppm durch den ausgeprägten SO-HALA-Effekt und ist das erste Beispiel für die Koordination eines Hydridoorganoplumbylens an ein Übergangsmetall.<sup>[158]</sup>

Die Bildung des kationischen Hydridoplumbylens  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37b** kann bei der Verwendung der Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  zur Protonierung von **41b** nicht beobachtet werden. Ein gewisser Einfluss des schwach koordinierenden Anions ist also gegeben. Bei Reaktion des Wolframoplumbylens  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{PbAr}^*]$  **41b** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  und Anwesenheit des Anions  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  durch Zusatz eines Äquivalents  $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  wird ebenfalls die Bildung von **37b** beobachtet, jedoch in geringeren Mengen.

Abschließend wurde die Protonierung des Wolfram-Hydridogermylens **42** untersucht. Es bildet sich ein zu **37a** analoger kationischer Wolframocenhydrid-Hydridogermylen-Komplex **37c** (Schema 87). Diese Protonierung verläuft ebenso relativ selektiv, es ist  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lediglich die Bildung von nicht identifizierbaren Nebenprodukten (< 10 %) zu erkennen. Nach Kristallisation aus *o*-Difluorbenzol/Pentan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  ist **37c** mit 68%iger Ausbeute erhältlich.

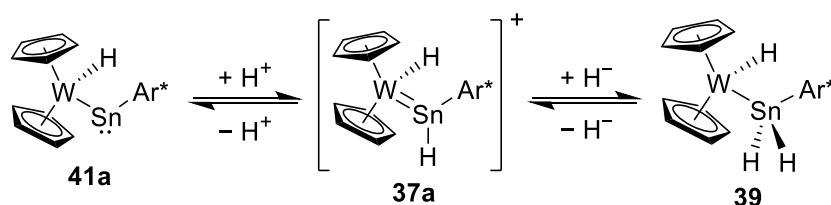


**Schema 87:** Protonierung von **42** zum kationischen Hydridogermylen **37c** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  als Brønsted-Säure.

Die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse der Kristalle von **37c** war aufgrund von starken Verzwilligungen nicht möglich und reichte nur für einen Konnektivitätsbeweis. Dennoch ist das kationische Hydridogermylen **37c** über die NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisierbar. Erwartungsgemäß zeigt es zum Stannylen **37a** analoge  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen, ein Signal im Tieffeld  $[\text{W}-\text{H}]$  bei  $-11.08\text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{W-H}} = 69\text{ Hz}$ ) und im Hochfeld  $[\text{Ge}-\text{H}]$   $11.30\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{W-H}} = 30\text{ Hz}$ ).<sup>[261,262]</sup>

### 3.2.4.8 Weitere Zusammenhänge

In den vorherigen Erläuterungen konnte dargestellt werden, dass die niedervalenten Organoelement(II)-Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{L})]^+$  einen Einstieg in die Koordinationschemie der schweren Gruppe 14-Elemente bieten und vor allem am Beispiel der Wolframspezies wurde demonstriert, welche weiteren Derivatisierungen und Wechsel der Bindungsmodi durch Einführen oder Entfernen der Wasserstoffatoms substituenten möglich sind. Für das Zinn ist Bandbreite vom Metallostannylen ( $[\text{L}_n\text{M}-\text{SnAr}^*]$  **41a**), über die Koordination eines Stannylen ( $[\text{L}_n\text{M}=\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}]$  **37a**) bis zum klassischen Stannylen substituenten ( $[\text{L}_n\text{M}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **39**) zugänglich (Schema 88). Als Nettoreaktion stellt die Umwandlung **41a**  $\rightleftharpoons$  **39** die Addition bzw. Eliminierung von  $\text{H}_2$  am Zinnatom dar.



**Schema 88:** Verschiedene Bindungsmodi des Zinnliganden und Überführung dieser ineinander durch  $\text{H}^+/\text{H}^-$ -Abstraktion/-Addition.

Die direkte Reaktion zwischen **41a** und **39** konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden. Keine Umsetzung des Metallostannylen **41a** mit  $\text{H}_2$  (1 atm/3.5 atm, thermisch/photochemisch/baseninduziert mit  $\text{NEt}_2\text{Me}$ ) zeigte die Bildung von **39**. Umgekehrt war auch keine  $\text{H}_2$ -Eliminierung (thermisch, photochemisch) aus **39** zu erzwingen, es konnte stets die Zersetzung beobachtet werden. Die schrittweise, ionische Addition und Eliminierung von  $\text{H}_2$  ist dagegen reversibel durchführbar (Schema 88).

Versuche zur Hydridabstraktion an **41a** zur potentiellen Bildung eines Stannylenidins  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{SnAr}^*]^+$  schlugen bisher fehl.<sup>[244]</sup> Hydridabstraktionen mit Trityliumsalzen  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  zeigten Radikalübertragungsreaktionen und die quantitative Bildung von *Gomberg's Dimer*.<sup>[414]</sup> Die Reaktion mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führt zu einer nicht näher identifizierten Verbindung mit  $[\text{W}-\text{H}]$ -Einheit, vermutlich findet ein elektrophiler Angriff des Borans am Cyclopentadienylring statt, wie bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[485]</sup>

In Tabelle 15 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der diskutierten Wolfram-Komplexe **36** – **42** noch einmal dargestellt, inklusive aller bestimmter  $^{183}\text{W}$ -NMR-Verschiebungen. Vergleichbare  $^{183}\text{W}$ -NMR-Verschiebungen von Wolframocen(hydrid)-Komplexen sind in der Literatur selten, da diese Spektroskopie vorzugsweise zur Analyse von Polyoxowolframat und Alkylenidinkomplexen eingesetzt wird.<sup>[458,486,487]</sup>

Gruppe 6: Wolfram

**Tabelle 15:** Zusammengefasste charakteristische  $^1\text{H}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{183}\text{W}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten der vorgestellten Wolframkomplexe **36** – **42** (E = Sn, Pb).

Verbindung	$^1\text{H}$ $\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{W-H}}$	$^1\text{H}$ $\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{E-H}}$ [Hz]	$^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$	$^{183}\text{W}$
	W–H	[Hz]	E–H	( $^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$ )	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]
$\text{Cp}_2\text{WH}_2^{\text{a}}$	–12.27	73				–4664
$[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{SnAr}^*]^+$ ( <b>36a</b> )						
<b>36as</b>	–10.86	78			1786	–3910
<b>36aas</b>	–11.13 <sup>b</sup>	51 <sup>b</sup>			1735	–4309
	–8.57 <sup>c</sup>	77 <sup>c</sup>				
$[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*]^+$ ( <b>36b</b> )						
<b>36bs</b>	–7.49	75				–3994
<b>36bas</b>	–12.31 <sup>b</sup>	52 <sup>b</sup>			7986	–4259
	–4.30 <sup>c</sup>	76 <sup>c</sup>				
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$ ( <b>37b</b> ) <sup>e</sup>	–13.67	66	42.13	530		
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$ ( <b>37a</b> )	–12.57	67	15.13	1193	1057	–3629
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$ ( <b>37c</b> )	–11.08	69	11.30			–3585
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{R})\text{Ar}^*]^+$ ( <b>38</b> ) <sup>d</sup>	–12.51	68			1223	–3526
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Sn}(\text{H})(\text{NHC})\text{Ar}^*]^+$ ( <b>40</b> )	–13.82	63	6.33	1344	–231	–4378
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$ ( <b>39</b> )	–12.91	66	5.12	1274	–236	–3921
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{PbAr}^*]$ ( <b>41b</b> )	–16.15	91			10534	–2772
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnAr}^*]$ ( <b>41a</b> )	–12.37	90			2883	–4182
$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{GeAr}^*]^{\text{e}}$ ( <b>41c</b> )	–11.02	92				–4079
$[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$ ( <b>42</b> )			10.04			–3096

<sup>a</sup> eigene Referenzmessung, <sup>b</sup> [W–H] terminal, <sup>c</sup> [W( $\mu$ -H)E] verbrückend, <sup>d</sup> R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph, <sup>e</sup> *in situ*

Das  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  zeigt als Referenz mit –4664 ppm das Signal bei höchstem Feld. Die Addukte der niedervalenten Kationen  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{EAr}^*]^+$  **36a/36b** zeigen in ihrer symmetrischen und asymmetrischen Koordinationsform  $^{183}\text{W}$ -NMR-Verschiebungen in einer vergleichbaren Größenordnung von –4309 bis –3910 ppm. Alle kationischen Komplexe der Art  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{E}(\text{R})\text{Ar}^*]^+$  (**37/38**, E = Ge, Sn; R = H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph) weisen sehr ähnliche Verschiebungen von –3629 bis –3526 ppm auf. Das Gernylen  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** resoniert mit –3096 ppm um ca. 500 ppm weiter im Tieffeld, verglichen mit seinem am Wolframzentrum protonierten kationischen Analogon  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]^+$  **37c**. Der Stannylkomplex  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **39** (–4378 ppm) und das vergleichbare kationische NHC-Addukt  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{Sn}(\text{H})(\text{MeNHC})\text{Ar}^*]^+$  **40** (–3921 ppm) erzeugen wiederum Signale im Bereich des  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  und vor allem der Kationen **36a/36b**, was sich als Indikator für ein klassisches, intaktes  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{R})]$ -Fragment interpretieren lässt. Die  $^{183}\text{W}$ -NMR-Resonanzen der Wolframotetrylene  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\ddot{\text{E}}\text{Ar}^*]$  **41** zeigen eine drastische Tieffeldverschiebung beim Wechsel von den leichteren Elementen E = Sn/Ge mit –4182/–4079 ppm (**41a/41c**) auf E = Pb mit –2772 ppm (**41b**). Diese Differenz von etwa 1300 – 1400 ppm ist vermutlich dem SO-HAHA-Effekt zuzuschreiben.<sup>[158]</sup>

### 3.3 Reaktionen der neutralen Hydride $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ und $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$

Inspiriert durch die Alkaneliminierungsreaktionen von *Tilley* mit dem Organozinntrihydrid  $\text{TripSnH}_3$  und Übergangsmetallalkylen des Osmiums und Rutheniums wurde in der Arbeit versucht, diesen Syntheseansatz für die Koordination niedervalenter Zinnliganden auf andere Übergangsmetalle zu übertragen.<sup>[255,257]</sup>

Hierzu wurden die Benzylkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Bn})_2]$  und  $[\text{CpTi}(\text{Bn})_3]$  synthetisiert und mit unterschiedlich substituierten Organozinntrihydriden  $\text{RSnH}_3$  umgesetzt ( $\text{R} = \text{Ar}^*, \text{Ar}', \text{Trip}, \text{Mes}, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Es konnten keine neuen Produkte in den Reaktionsmischungen identifiziert werden, einzig die Umsetzung von  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Bn})_2]$  lieferte *in situ* den bekannten Titanocen-Bis(stannylen)-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2**. Ein analoges Produkt konnte für die Umsetzung des  $\text{Ar}'\text{SnH}_3$  beobachtet werden. Eine hierzu vergleichbare Reaktion stellt die Synthese des Zirconium-Analogons von **2** durch eine  $\text{H}_2$ -Abspaltung aus  $\frac{1}{2} [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  und  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  dar, wie in Kapitel 3.2.2.2 vorgestellt.

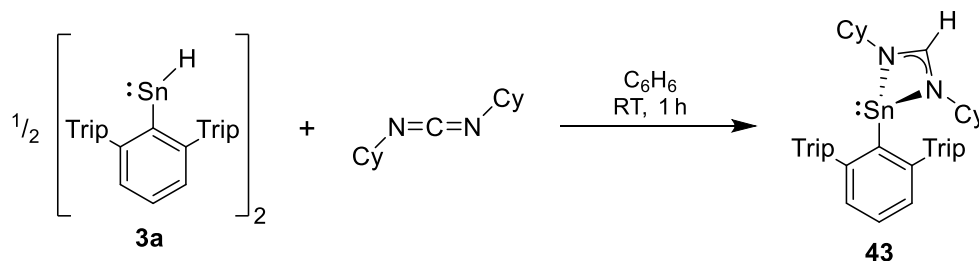
Im Folgenden soll ein Überblick über die erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse gegeben werden, die sich aus den Umsetzungen der neutralen Zinnhydride  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  und  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** ergaben.

#### 3.3.1 Hydrostannylierungen von Heteroallen

Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen des Bis(stannylen)-Titanocens  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2]$  **2** wurden die Reaktionen gegenüber ungesättigten organischen Verbindungen, darunter Heteroallene wie Carbodiimide und Isocyanate, untersucht. Es konnten in den NMR-Spektren neue und bisher unbekannte Verbindungen beobachtet werden. Als Referenzexperiment wurden dieselben Substrate auch mit dem niedervalenten Zinnhydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** umgesetzt, wobei sich schneller ablaufende und quantitative sowie selektivere Reaktionen ergaben. In der beobachteten Reaktivität von **2** gegenüber Heteroallen fungierte der Bis(stannylen)-Komplex nur als Lieferant des Organozinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ . Es entwickelte sich hieraus eine weitergehende Untersuchung der Chemie des Zinnhydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** bzw. dessen Monomer  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  gegenüber Heteroallen. Parallel untersuchte *Sebastian Weiß* im Rahmen seiner Dissertation diesbezüglich die analoge Chemie des Bleihydrids  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b**.<sup>[4,8]</sup>

### 3.3.1.1 Organische Heteroallene: Carbodiimid, Isocyanat, Azid

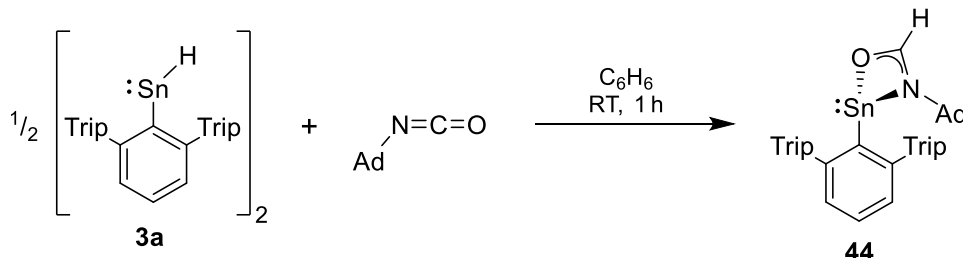
Die Reaktion des niedervalenten Zinnhydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit Dicyclohexylcarbodiimid  $\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}$  resultiert in etwa einer Stunde bei Raumtemperatur zur Verfärbung der blauen Lösung zu einem hellen Gelb und Bildung des Zinn-Formamidinats **43** (Schema 89).



**Schema 89:** Hydrostannylierung des Carbodiimids mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** zum Zinn-Formamidinat **43** (Cy = Cyclohexyl).

Es findet eine Hydrostannylierung<sup>2</sup> des Heteroallens und Übertragung des Hydrids auf das elektrophile Kohlenstoffatom der Carbodiimidfunktion statt. Das Amidinat fungiert für das Stannylzinnatom als klassischer, monoanionischer bidentater Stickstoffligand.<sup>[161,163]</sup>

In analoger Weise bildet sich bei Umsetzung von **3a** mit dem Adamantylisocyanat  $\text{Ad}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  ein Zinn-Formamidat **44** (Schema 90). Auch der Amidatligand bindet in einer  $\eta^2$ -Koordination an das niedervalente Zinnzentrum.



**Schema 90:** Hydrostannylierung des Isocyanats mit  $\frac{1}{2} [\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** zum Zinn-Formamidat **44** (Ad = Adamantyl).

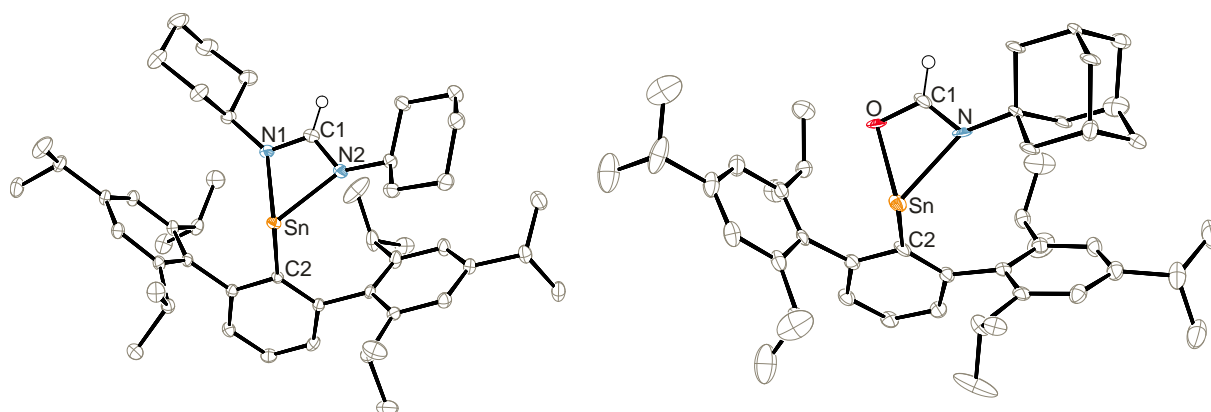
Vergleichbare Hydrostannylierungen mit NacNac-basierten niedervalenten Zinn(II)-Hydriden stellte *Roesky* an organischen Carbodiimiden, Carbonylen, Alkinen und  $\text{CO}_2$  vor (siehe auch Kapitel 2.2.2).<sup>[161,163]</sup> Das Organoblei(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** zeigte in *Sebastian Weiß'* Untersuchungen die gleichen Reaktionsprodukte.<sup>[4,8]</sup>

Beide Hydrostannylierungsprodukte **43** und **44** sind ohne weitere Aufarbeitung in beinahe quantitativen Ausbeuten von  $> 97\%$  zu erhalten ( $> 95\%$  Reinheit NMR-spektroskopisch). Die kristalline Ausbeute (Hexan,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist aufgrund der guten Löslichkeit, vor allem des Amidinats, niedriger:  $38\%$  (**43**),  $68\%$  (**44**).

<sup>2</sup> auf die Verwendung des eigentlich korrekten Begriffs der „Hydrostannylenylierung“ bzw. „Hydrostannylierung“ wird hier, wie auch in der bisherigen Fachliteratur, verzichtet.



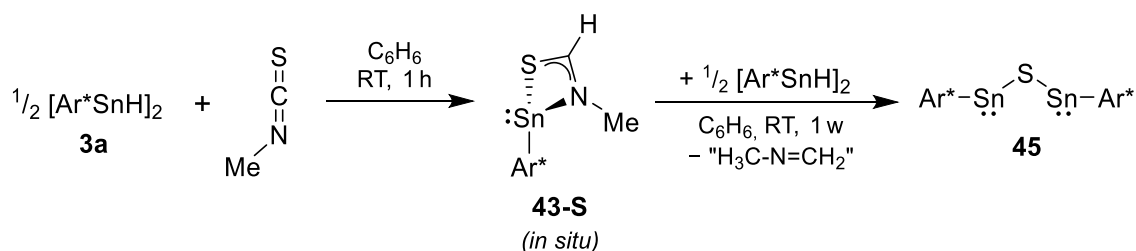
Die erhaltenen Kristalle waren für die röntgendiffraktometrische Bestimmung der Molekülstrukturen geeignet, wie sie in Abbildung 57 dargestellt sind. Die gefundenen Bindungsabstände und -winkel sind im Einklang mit bekannten Amidat- und Amidinat-koordinierten Stannylene und bestätigen die  $\eta^2$ -Koordination über beide Heteroatome.<sup>[73,488,489]</sup> Die Winkelsumme am Zinnatom stellt ein Indiz für die Pyramidalisierung und infolgedessen die Existenz des freien Elektronenpaares am Zinnatom dar: 269.5° (**43**), 260.5° (**44**).



**Abbildung 57:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{Cy})\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{Cy})\}]$  **43** (links) und  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{N}(\text{Ad})\}]$  **44** (rechts), beide in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, außer C1-H, sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **43**: Sn-N1 2.2193(12), Sn-N2 2.2333(12), Sn-C2 2.2332(14), N1-C1 1.3214(19), N2-C1 1.3154(19), C2-Sn-N1 101.84(5), C2-Sn-N2 107.87(5), N1-Sn-N2 59.77(4), N1-C1-N2 114.58(13). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **44**: Sn-O 2.211(4), Sn-N 2.294(5), Sn-C2 2.258(3), O-C1 1.295(7), N-C1 1.296(8), C2-Sn-O 95.18(15), C2-Sn-N 106.28(16), O-Sn-N 59.11(17), O-C1-N 118.2(5).

NMR-spektroskopisch zeigen die Stannylene **43** und **44** für die Formamidinat- bzw. Formamidat-Protonen charakteristisch im Tieffeld liegende Resonanzen bei 8.22 (**43**) und 8.41 ppm (**44**) mit  $^3J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung zum Zinn (35 Hz (**43**), 53 Hz (**44**)). Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum sind die Zinnkerne bei 151 ppm (**43**) und 377 ppm (**44**) im Bereich für dreifachkoordinierte Stannylene zu finden.<sup>[73,307,309,488,489]</sup>

In Untersuchungen zur Hydrostannylierung von Methylisothiocyanat  $\text{Me-N}=\text{C}=\text{S}$  wurde festgestellt, dass eine weitere Reaktion bei Anwesenheit eines Überschusses an  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** stattfindet. Es bildet sich der Bis(stannylene)-Thioether **45** (Schema 91).

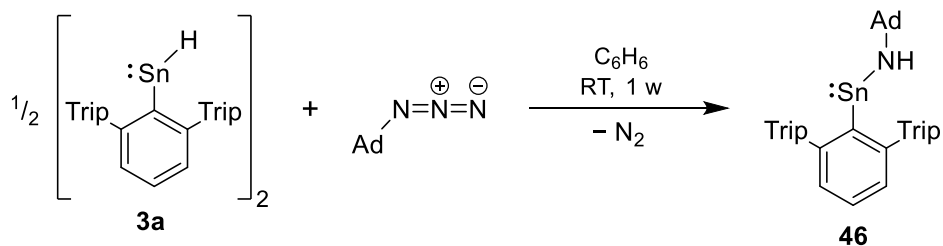


**Schema 91:** Hydrostannylierung von Methylisothiocyanat zum *in situ* beobachteten Thioformamidat **43-S** und Weiterreaktion zum Bis(stannylene)-Thioether **45**.

Das intermediär gebildete Hydrostannylierungsprodukt **43-S** lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand eines charakteristischen Quartetts ( $^4J_{\text{H-H}}$ ) bei 8.42 ppm mit Zinnsatelliten ( $^3J_{\text{Sn-H}} = 34 \text{ Hz}$ ) identifizieren, in Analogie zu **43**. Nach einer Woche bei Raumtemperatur sind im Spektrum nur noch die Ligandensignale für **45** zu beobachten, jedoch nichts was auf den eindeutigen Verbleib von einem methylgruppenhaltigen Nebenprodukt schließen lässt. Theoretisch könnte sich als Nebenprodukt das *N*-Methyl-Methylenimin  $\text{H}_3\text{C-N=CH}_2$  bilden, was vermutlich zur Oligo- oder Polymerisation neigt. Das Bis(stannylene)  $[\text{Ar}^*\text{Sn-S-SnAr}^*]$  **45** lässt sich durch Kristallisation aus Hexan mit 60%iger Ausbeute gewinnen. Die Molekülstruktur konnte per Röntgenstrukturanalyse an diesen Kristallen bestimmt werden (Abbildung 58). Der Sn-S-Bindungsabstand (2.467 Å) ist vergleichbar mit denen in den Polychalkogen-Distannanen von *Saito* (2.381 – 2.511 Å).<sup>[310]</sup>

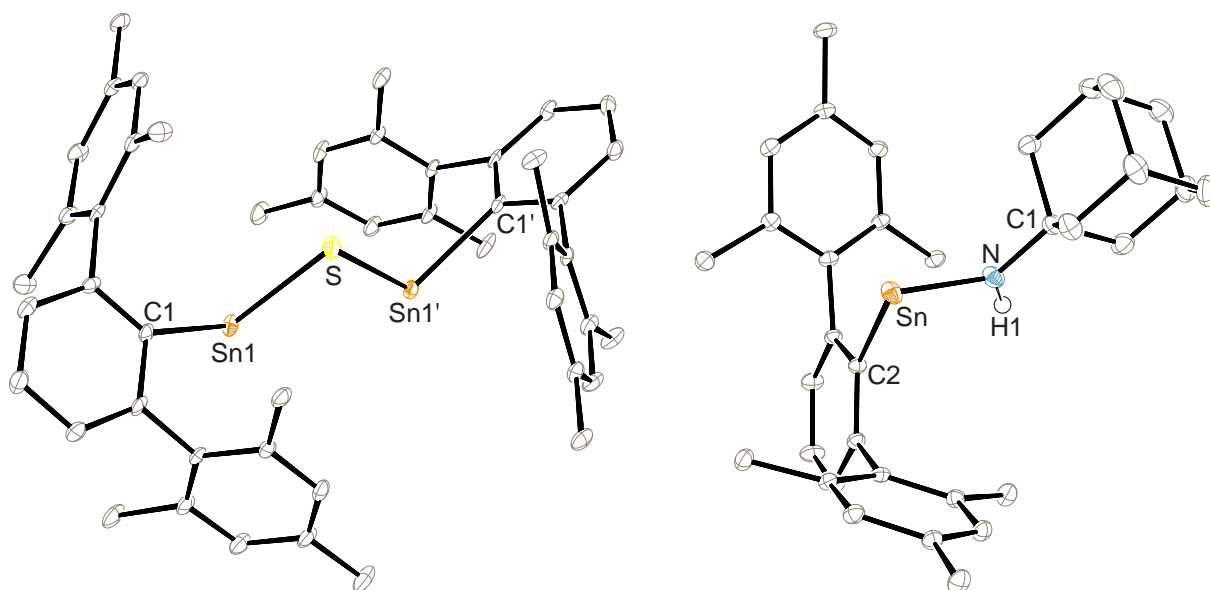
Ein vergleichbarer Bis(stannylene)-Ether ist dem Autor lediglich von *Power* bekannt, der in einer Mischung neben  $[\text{Ar}^+\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2\text{SnAr}^+]$  noch das  $[\text{Ar}^+\text{Sn-O-SnAr}^+]$  charakterisieren konnte. Im  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum erzeugt der Thioether **45** bei 1343 ppm ein Signal weiter im Tieffeld als der Bis(stannylene)-Ether (904 ppm).<sup>[490]</sup>

Die Reaktion des Hydridostannylene  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit Adamantylazid  $\text{Ad-N}_3$  liefert nach etwa einer Woche und Stickstoffabspaltung das Amid **46** (Schema 92). Mittels NMR-spektroskopischer Analyse konnte kein eindeutiges Zwischenprodukt identifiziert oder postuliert werden.



**Schema 92:** Reaktion des Zinnhydrids **3a** mit Adamantylazid zu dem Stannylene-Amid **46** unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung.

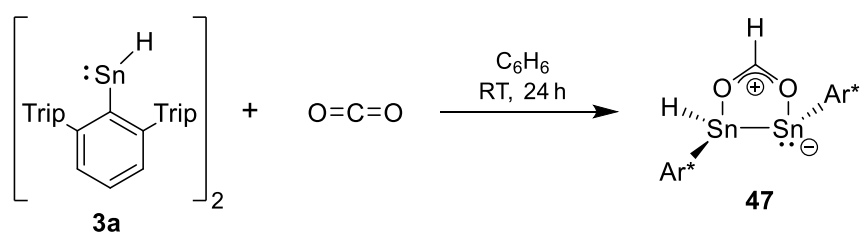
Das Amidostannylene **46** kann aus einer Hexanlösung bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 48%iger Ausbeute als gelbe, zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung geeignete Kristalle isoliert werden (Abbildung 58). Amido-Organo-Stannylene sind nur bei sterisch sehr anspruchsvollen Liganden monomere Spezies.<sup>[164,171,491]</sup> Die interatomaren Abstände und Winkel in **46** sind sehr ähnlich zu denen in *Frederik Aichers* vergleichbarem Amidostannylene  $[\text{Ar}^*\text{SnN}(\text{CH}_3)\text{Ad}]$ . Auch bezüglich der  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Resonanz ähnelt **46** (835 ppm) diesem (890 ppm).<sup>[5,491]</sup>



**Abbildung 58:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{S}-\text{SnAr}^*]$  **45** (links,  $C2/c$ ) und  $[\text{Ar}^*\text{SnN}(\text{H})\text{Ad}]$  **46** (rechts,  $Pbca$ ). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie kokristallisiertes Hexan sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **45**: Sn1-S 2.4669(6), Sn1-C1 2.325(2), C1-Sn1-S 103.94(5), Sn1-S-Sn1' 93.36(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **46**: Sn-N 2.0266(11), Sn-C2 2.2055(12), N-C1 1.4652(17), C2-Sn-N 93.10(4), Sn-N-C1 128.34(8).

### 3.3.1.2 Anorganische Heteroallene $\text{X}=\text{C}=\text{X}$ ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ )

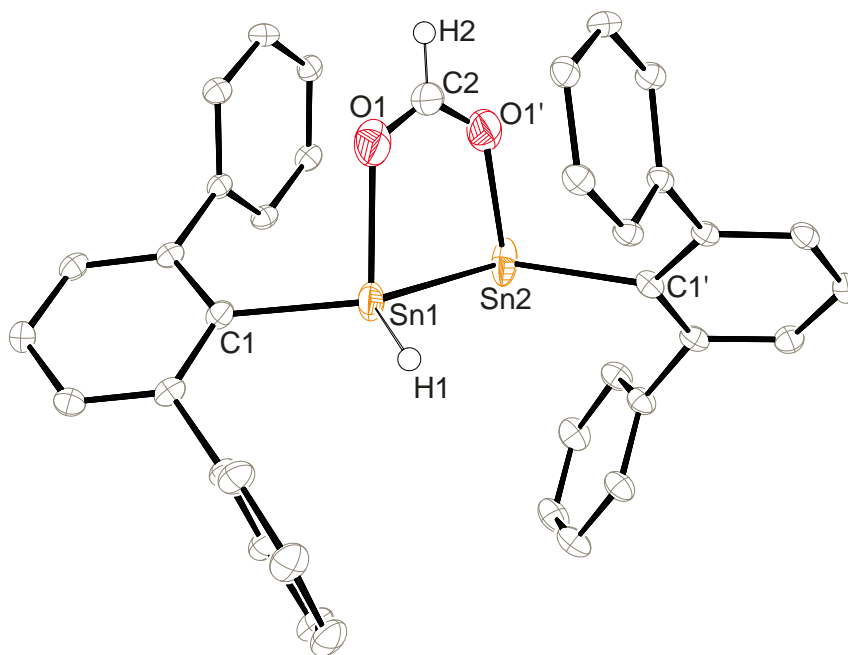
**Kohlenstoffdioxid:** Als eines der einfachsten, nicht organisch substituierten Heteroallene wurde Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) mit dem Organozinn(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** umgesetzt. Es findet ebenfalls eine Hydrostannylierung einer  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und Übertragung des Hydrids auf das zentrale Kohlenstoffatom statt, jedoch wird in dieser Reaktion die dimere Struktur des Hydrids **3a** formal erhalten (Schema 93). Es entsteht ein fünfgliedriger Heterocyclus mit zwei Zinnatomen und einem verbrückenden Formiatliganden.



**Schema 93:** Reaktion von  $\text{CO}_2$  (1 atm) mit  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** ergibt den fünfgliedrigen Distanna-Heterocyclus **47**.

Über die Reaktion von NacNac- oder amidsubstituierten niedervalenten Zinnhydriden mit  $\text{CO}_2$  und Hydrostannylierung wurde von *Roesky* und *Jones/Maron* berichtet.<sup>[161,172]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Einkristalle des Komplexes **47** sind durch Kristallisation aus Hexan bei  $-40\text{ °C}$  in Ausbeuten von 55 % zugänglich. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser ergab die in Abbildung 59 gezeigte Molekülstruktur. Das vorliegende Strukturmotiv eines verbrückenden Carboxylatliganden ist für Distannane bekannt.<sup>[492,493]</sup> Der vorliegende Formiatkomplex **47** zeigt einen größeren Sn–Sn-Abstand ( $2.880\text{ Å}$ ) als ebenjene Distannane mit  $2.691\text{ – }2.720\text{ Å}$ .<sup>[492]</sup> Die Bindungslänge ist gut vergleichbar mit denen in terphenylsubstituierten Stannyl-Stannylene (z.B.  $2.879\text{ Å}$ ,  $2.891\text{ Å}$ ).<sup>[174,494]</sup> Die Sn–O-Bindungsabstände liegen ebenfalls im Bereich bekannter Zinnformiate.<sup>[161,172,495]</sup> Die Winkelsumme an Zinnatom Sn2 ist mit  $282.6^\circ$  ein Indiz für die pyramidale Koordinationsumgebung und damit ein Hinweis auf ein freies Elektronenpaar an selbigem.

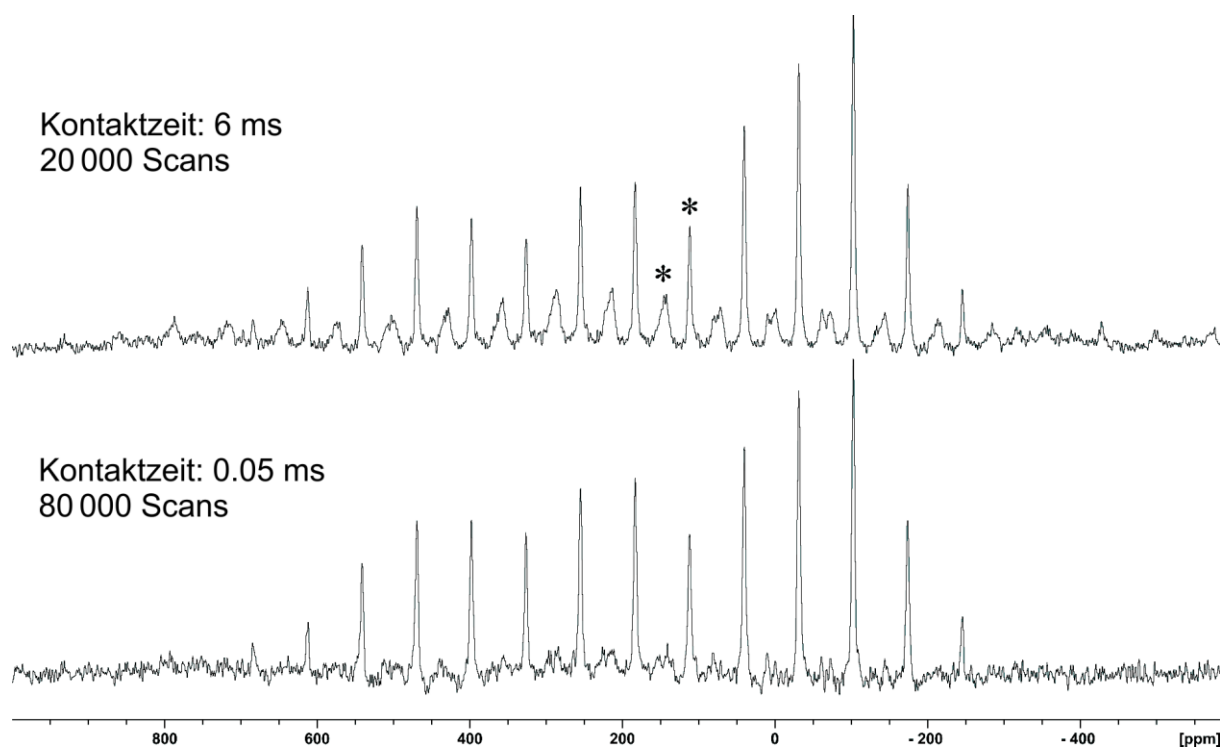


**Abbildung 59:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Ar}^*(\text{H})\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}\text{SnAr}^*]$  **47** in monokliner Raumgruppe  $C2/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome außer H1 und H2, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sowie cokrystallisiertes Hexan sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Sn1 und Sn2 sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Das Molekül besitzt eine pseudo  $C_2$ -Symmetrie mit einer Rotationsachse durch C2 und die Mitte der Sn–Sn-Bindung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **47**: Sn1–Sn2 2.8796(7), Sn1–O1 2.226(2), Sn2–O1' 2.097(3), Sn1–C1 2.145(2), Sn2–C1' 2.267(2), O1–C2 1.241(3), Sn1–H1 1.79(2), C1–Sn1–Sn2 127.9(2), Sn1–Sn2–C1' 108.1(1), O1–Sn1–Sn2 84.8(1), O1'–Sn2–Sn1 77.8(5), O1–C2–O1' 129.1(5).

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen des Zinnhydrids (11.23 ppm,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 890\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 183\text{ Hz}$ ) und des Formiatliganden (6.18 ppm,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 18\text{ Hz}$ ) sind charakteristisch. Die  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung ist gut vergleichbar mit denen in dem 4-(Dimethylamino)pyridin-Addukt des niedervalenten Zinnhydrids **3a**:  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2\text{–Sn}(\text{DMAP})\text{Ar}^*]$  mit  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1230/1045\text{ Hz}$ .<sup>[174]</sup> Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei kaum getrennte Signale für die zufällig isochronen Zinnkerne. Über ihre Kopplungen im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum sind sie jedoch den entsprechenden Koordinationsumgebungen zuzuordnen: 114.0 ppm (d,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 890\text{ Hz}$ ) und 114.2 ppm

(dd,  ${}^2J_{119\text{Sn-H}} = 187$  Hz,  ${}^3J_{119\text{Sn-H}} = 18$  Hz). Das deuterierte Analoga von **47**, ausgehend vom  $[\text{Ar}^*\text{SnD}]_2$ , wurde *in situ* hergestellt, NMR-spektroskopisch untersucht und lieferte für die  ${}^{119}\text{Sn}$ -Kerne die entsprechenden Resonanzen als Triplets: 112.3 ppm (t,  ${}^1J_{119\text{Sn-D}} = 139$  Hz) und 111.7 ppm (t,  ${}^2J_{119\text{Sn-D}} = 28$  Hz), mit Sn-D-Kopplungen, welche nach den entsprechenden magnetogyrischen Verhältnissen bzw. Frequenzverhältnissen von D ( ${}^2\text{H}$ ) und  ${}^1\text{H}$ , mit den Sn-H-Kopplungen zusammenhängen ( ${}^2\text{H}/{}^1\text{H} = 15.350609\%$ ).<sup>[460]</sup> Im  ${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **47** lässt sich bei beiden Resonanzen durch  ${}^{117}\text{Sn}$ -Satelliten eine  ${}^1J_{119\text{Sn-}117\text{Sn}}$ -Kopplung von 9590 Hz feststellen, vergleichbar mit den Bis(carboxylat)-verbrückten Distannanen der Art  $[\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{O}_2\text{CCR}_3)_2]$  (R = H, Cl, F) mit 9443 bis 16870 Hz.<sup>[492]</sup> Dies spricht für den Erhalt der Festkörpermolekülstruktur in Lösung.

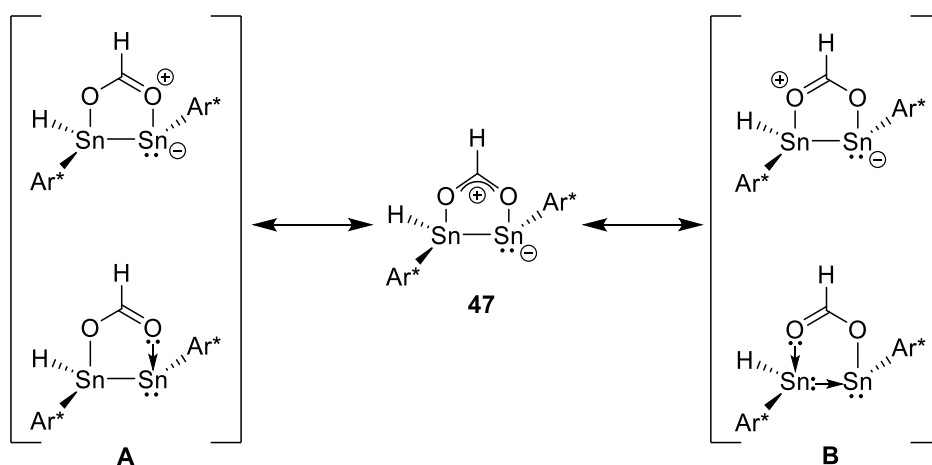
Die nahezu gleichen chemischen Verschiebungen der beiden Zinnkerne lassen sich nicht durch dynamische Effekte wie eine 1,2-H-Wanderung des Hydridliganden zwischen den beiden Zinnatomen erklären, da die Kopplungen ( ${}^1J_{\text{Sn-H}}$  und  ${}^2J_{\text{Sn-H}}$ ) scharf aufgelöst sind und so keine Anzeichen eines Austausches gegeben sind. Im Rahmen weiterer Untersuchungen zu dieser Isochronie wurden DFT-Rechnungen und Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt.



**Abbildung 60:**  ${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum einer kristallinen Probe von **47** (111.92 MHz, 8 kHz). \* markiert die isotrope chemische Verschiebung.  $[\text{Sn-H}]$   $\delta_{\text{iso}} = 112$ ,  $\delta_{11} = 658(8)$ ,  $\delta_{22} = -62(6)$ ,  $\delta_{33} = -261(6)$ ,  $\Omega = 919(5)$  ppm, Skew  $\kappa = -0.57(2)$ ,  $[\text{Sn}]$   $\delta_{\text{iso}} = 146$ ,  $\delta_{11} = 885(29)$ ,  $\delta_{22} = 218(20)$ ,  $\delta_{33} = -665(21)$ ,  $\Omega = 1550(11)$  ppm, Skew  $\kappa = 0.14(4)$ .<sup>[377,380]</sup> Die Aufspaltung der Rotationsseitenbanden der  $[\text{Sn}]$  (H-freien) Spezies im Bereich von ca. 50 bis  $-200$  ppm wird durch eine Überlagerung mit Satelliten ( ${}^1J_{\text{Sn-Sn}} \approx 9200$  Hz) der Rotationsseitenbanden der intensiveren  $[\text{Sn-H}]$ -Spezies verursacht. Das obere Spektrum wurde mit einer Kontaktzeit von 6 ms aufgenommen; das untere dagegen mit einer kurzen Kontaktzeit von 0.05 ms, um das Signal des hydridfreien Zinnatoms abzuschwächen bzw. zu eliminieren.

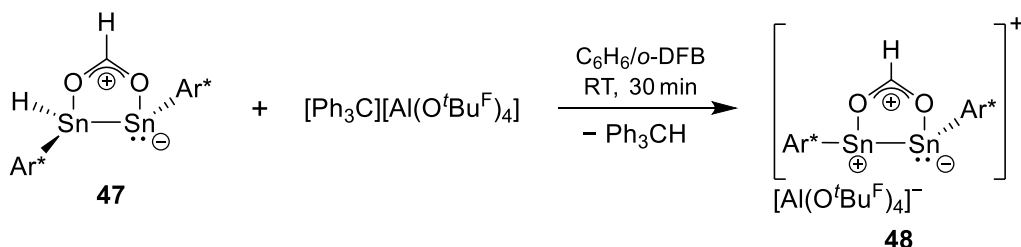
Mittels ADF-NMR-Rechnungen auf Basis der DFT-optimierten Struktur von **47** konnten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen von 78 ppm (Sn-H) und 198 ppm (Sn, H-frei) erhalten werden.<sup>[214]</sup> Per  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie konnten die isotropen chemischen Verschiebungen im Festkörper bei 112 ppm (Sn-H) und 146 ppm (Sn, H-frei) bestimmt werden. Über eine Verringerung der Kontaktzeit der Kreuzpolarisation von 6 ms (Abbildung 60, oben) auf sehr kurze 0.05 ms (Abb. 60, unten) lässt sich das Signal des hydridfreien Zinnatoms weitestgehend unterdrücken, sodass auch im Festkörper eine eindeutige Zuordnung der Signale möglich ist.

**Weitere Überlegungen und Einordnung in die Literatur:** Die Bildung des Zinnformiats **47** lässt sich formal als Insertion eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls in die Sn–H-Bindung des Stannylstannylene-Isomers von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** ( $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2\text{--SnAr}^*]$ ) verstehen.<sup>[146,168]</sup> Hieraus ergibt sich eine Beschreibung von **47a** als Stannylstannylene  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}\text{--SnAr}^*]$ , wobei der Formiatligand intramolekular in das leere p-Orbital am Stannylzinn doniert (Schema 94, Beschreibung **A**). Alternativ kann von einer Beschreibung als zwei Stannylene ausgegangen werden (Schema 94, **B**). Das Stannylene  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}]$  fungiert hierbei als Chelatligand für das Stannylene  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ . Es ergibt sich formal ein Push-Pull-System. Der Formiatsauerstoff koordiniert in das leere p-Orbital von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  und das freie Elektronenpaar von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$  doniert in das leere p-Orbital von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}]$ .



**Schema 94:** Potentielle mesomere Resonanzstrukturen des Zinnformiats **47**. Oben die Darstellung mit Formalladungen, unten mit dativen Bindungen. Die Pfeilschreibweise soll nur zum Verständnis der Bindungssituation beitragen, erhebt jedoch keinen Anspruch auf Abbildung der Realität. Links (**A**) Beschreibung als intramolekular stabilisiertes Stannylstannylene. Rechts (**B**) Beschreibung als chelatisiertes Stannylene  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ .

**Hydridabstraktion am Zinnformiat **47**:** An Komplex **47** wurde versucht eine Hydridabstraktion durchzuführen. Mittels dem Trityliumkation gelang dies, es konnte die Bildung von Triphenylmethan beobachtet werden (Schema 95).

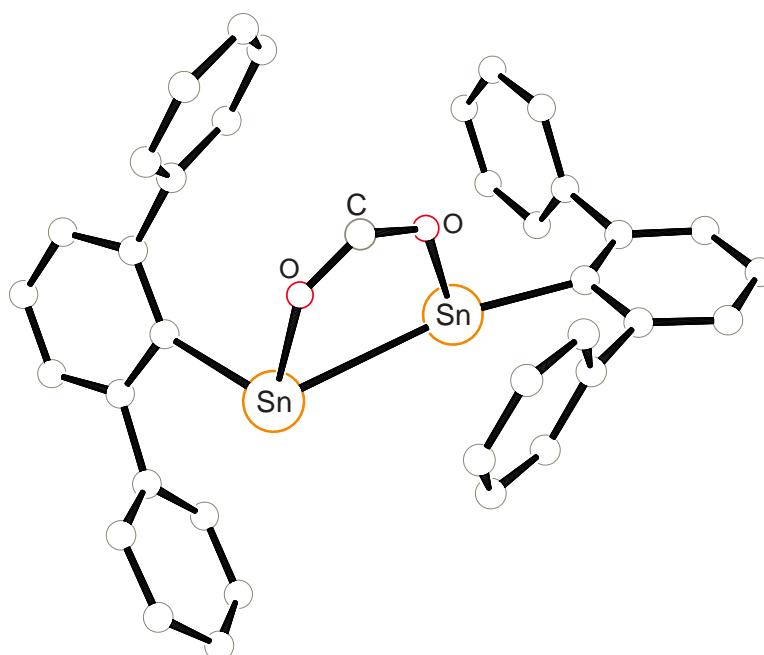


**Schema 95:** Hydridabstraktion am Zinnformiat **47** mit dem Trityliumkation ergibt neben  $\text{Ph}_3\text{CH}$  den ionischen Komplex **48**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutet eine Erhöhung der Symmetrie beziehungsweise einen dynamischen Austausch an. Während in **47** für jede *iso*-Propylgruppe des Liganden eine Protonenresonanz beobachtet werden konnte ( $\rightarrow$  12 Dubletts für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen), zeigt **48** insgesamt nur noch drei Resonanzen für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Liganden. Es konnte nur ein sehr breites  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal bei 702 ppm detektiert werden (Halbwertsbreite FWHM ca. 3500 – 3800 Hz). In diesem Verschiebungsbereich lassen sich auch die cyclischen Distannene mit Ferrocen-, Xanthen- oder Naphthalin-Rückgrat von *Henning* und *Henoch* aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* finden (bei Raumtemperatur 396 – 863 ppm).<sup>[496,497]</sup> Eine Beschreibung von **48** als kationisches cyclisches Distannen ist denkbar. Es konnten weder im  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, noch über zweidimensionale Experimente ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC/-HMBC) Resonanzen für den Formiatliganden beobachtet werden, eventuell bedingt durch eine vorherrschende Dynamik.

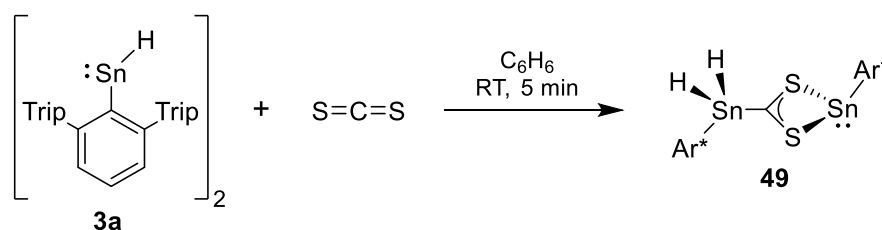
Für **48** konnte nur ein kristallographischer Konnektivitätsbeweis erhalten werden (Abbildung 61), da die erhaltenen Kristalle in röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nur intensitätsschwache Beugungsmuster und vielfache Fehlordnungen, vor allem in Anion, aufwiesen. Rein qualitativ lässt sich, auch ohne Diskussion genauer Strukturparameter, die Inäquivalenz der beiden Zinnatome erkennen. Während das eine Zinnatom eine pyramidale Koordinationsumgebung aufweist, was auf ein freies Elektronenpaar hindeutet, zeigt das andere Zinnatom in etwa eine trigonal planare Koordination, was für ein vakantes p-Orbital und damit das kationische Zentrum spricht.

Auf Basis dieser Daten kann ein dynamischer Austausch für **48** vermutet werden. Es war nicht möglich diesen durch VT-NMR-Messung (bis  $-60^\circ\text{C}$ ) auszufrieren. Zur endgültigen Charakterisierung wären die Lokalisierung der Resonanzen des Formiatliganden und eine zweifelsfrei belastbare Einkristallstrukturanalyse notwendig.



**Abbildung 61:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}\text{SnAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$  **48** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Gegenion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  sowie die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aufgrund der schlechten Messparameter sind keine Wasserstoffatome angerechnet oder lokalisiert worden, außerdem wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist nicht angebracht.

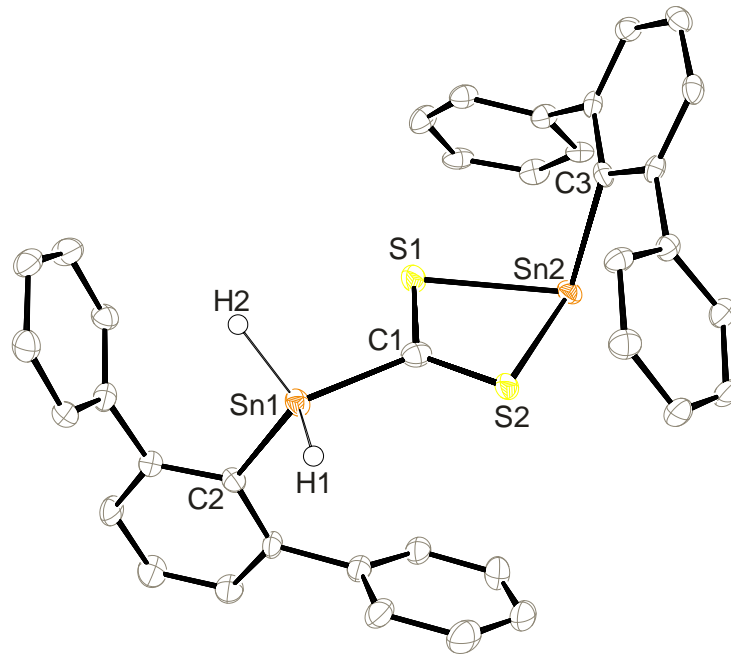
**Kohlenstoffdisulfid:** Darüber hinaus wurde das Zinnhydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit Kohlenstoffdisulfid umgesetzt. Bei Zugabe von einem Überschuss  $\text{CS}_2$  färbt sich die blaue Lösung von **3a** sofort intensiv rot und es ist das Dithiocarboxylat-Stannylene **49** nach einfacher Benzolextraktion in 89 % Ausbeute zugänglich (Schema 96).



**Schema 96:** Reaktion des Hydridostannylen  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit  $\text{CS}_2$  ergibt durch Insertion in die Sn–Sn-Bindung das Stannyldithiocarboxylat-Stannylene **49**.

Die Insertion von Kohlenstoffdisulfid in Zinn-Kohlenstoff- oder Zinn-Stickstoffbindungen von Stannylene ist eine bekannte Reaktion und führt zu entsprechenden Dithiocarboxylat- oder Dithiocarbamat-kordinierten Stannylene.<sup>[498-500]</sup> Komplex **49** ist das Produkt der Insertion von  $\text{CS}_2$  in die Sn–Sn-Bindung des Stannylstannylene-Isomers von **3a**  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2-\text{SnAr}^*]$  und damit ein Stannyldithiocarboxylat-Stannylene.





**Abbildung 62:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2\text{C}(\mu\text{-S})_2\text{SnAr}^*]$  **49** in monokliner Raumgruppe  $P2_1$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. **49** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wobei beide eine Fehlordnung der Dithiocarboxylat-Einheit aufweisen (Besetzungsverhältnisse 49:51 %, 92:8 %). Es werden nur die Bindungsdaten des dominierenden Parts (92 % Besetzung) diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **47**: Sn1-C1 2.180(4), Sn1-C2 2.152(4), Sn2-S1 2.6333(12), Sn2-S2 2.5963(14), Sn2-C3 2.226(4), C1-S1 1.658(4), C1-S2 1.690(4), C2-Sn1-C1 115.39(15), Sn1-C1-S1 119.7(2), Sn1-C1-S2 118.6(2), C1-S1-Sn2 84.76(16), C1-S2-Sn2 85.35(15), S1-Sn2-S2 67.78(4), S1-Sn2-C3 104.31(10), S2-Sn2-C3 97.93(11).

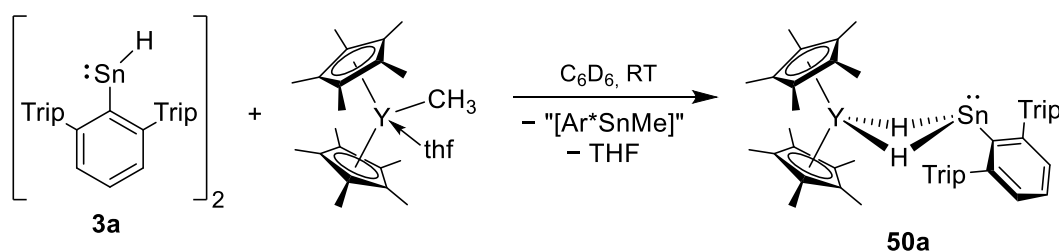
Aus einer konzentrierten Hexanlösung konnten bei  $-40\text{ °C}$  Einkristalle erhalten werden, die nach röntgendiffraktometrischer Analyse die Molekülstruktur aus Abbildung 62 liefern. Diese zeigt das Strukturmotiv des stannylsubstituierten Dithiocarboxylats, welches an das niedervalente Stannylzinnatom koordiniert. Die gefundenen Bindungslängen und Winkel decken sich mit den bereits in der Literatur berichteten Werten für Dithiocarboxylat- und Dithiocarbamat-Stannylene.<sup>[498-501]</sup>

Weitere Bestätigung für die Struktur von **49** in Lösung liefern NMR-spektroskopische Untersuchungen. So zeigt der Stannylsubstituent  $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  die erwarteten Charakteristika, wie eine Protonenresonanz bei 5.82 ppm mit einer großen  $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 2030 Hz und einer  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz bei  $-235\text{ ppm}$  als Triplett mit ebenjener Sn-H-Kopplung (siehe auch Kapitel 3.1.3.9 und 3.1.5).<sup>[307,309,310]</sup> Der Stannylzinnkern zeigt im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 499 ppm, im Bereich für dreifach koordinierte Zinnatome, wie auch ein Dithiocarboxylat-Organostannylene  $[\text{ArC}(\mu\text{-S})_2\text{SnAr}]$  von Weidenbruch (652 ppm).<sup>[498]</sup> Beide Zinnresonanzen von **49** verdeutlichen ihre Zusammengehörigkeit durch Zinnsatelliten mit derselben Kopplung  $^3J_{119\text{Sn}-117\text{Sn}} = 750\text{ Hz}$ .

### 3.3.2 Gruppe 3 und Lanthanoide

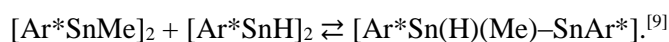
Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, ist die Koordinationschemie der schweren Gruppe 14-Elemente an die Seltenerdmetalle bisher nur wenig erforscht. Allen voran die Chemie der niedervalenten Tetrylene und die Gruppe 14-Hydridverbindungen sind in diesem Zusammenhang ein bisher wenig bis gar nicht beachtetes Feld.<sup>[235,293]</sup>

Der Autor beschäftigte sich in seiner Masterarbeit bereits mit dieser Chemie, die durch erste *in situ*-Beobachtungen von *Martin Bonath* (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Anwender) und *Frederik Aicher* (Arbeitskreis Prof. Dr. L. Wesemann) motiviert war.<sup>[9]</sup> Sie fanden heraus, dass bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}_3(\text{thf})]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl) mit  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** unter anderem ein neuer heterobimetallischer Komplex **50a** entstand. Dessen Molekülstruktur wurde durch erste röntgendiffraktometrische Messungen, die einen Konnektivitätsbeweis lieferten, als  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  postuliert (Schema 97), eine Isolierung und umfangreiche Charakterisierung gelang allerdings nicht.



**Schema 97:** Die Reaktion von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}_3(\text{thf})]$  ergibt das  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  **50a** wie von *Martin Bonath* und *Frederik Aicher* in Vorarbeiten beobachtet und in der Masterarbeit des Autors weitergehend untersucht.<sup>[9]</sup>

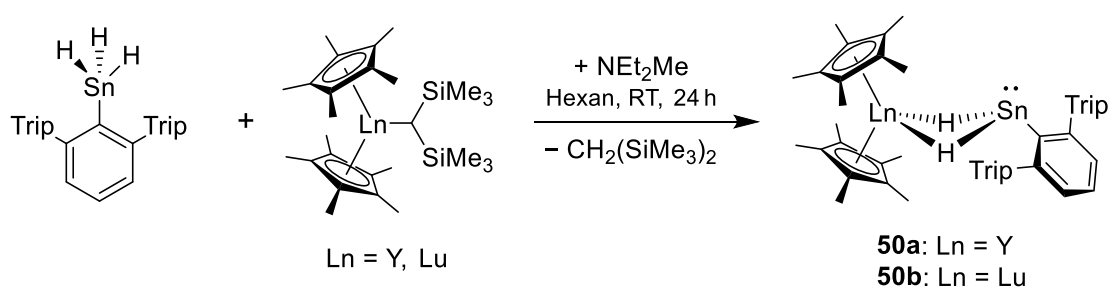
In der Masterarbeit des Autors wurde versucht, diesen neuartigen Komplex **50a** und dessen Lutetium-Derivat aufzureinigen und zu isolieren, was jedoch nicht erfolgreich war. Stattdessen konnten Erkenntnisse über die Nebenprodukte dieser Hydrid-Methyl-Metathese, nämlich  $[\text{Ar}^*\text{SnMe}]_2$  und dessen Gleichgewicht mit **3a** in Form des dimeren Stannylstannylens herausgefunden werden:



Solche Hydrid-Alkyl-Austauschreaktionen sind zumindest für vierwertige Gruppe 14-Elementhydride wie Silane, Germane und Stannane bekannt.<sup>[502]</sup>

Weitere, alternative Syntheseansätze für **50a**, die unter anderem auf Substitutionsreaktionen des Organodihydrido-zinn-Anions  $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^-$  **1a** mit Yttriumelektrophilen, wie z.B.  $[\text{Cp}^*_2\text{YI}]_2$ , aufbauten, blieben erfolglos und lieferten nur Produkte einer dehydrierenden Sn-Sn-Kupplung.<sup>[9]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Dissertationsarbeit wurden erneut Syntheseveruche für das System des hydridverbrückten Yttrium-Stannylen-Komplexes **50a** untersucht. Zur Vermeidung von potentiellen Nebenreaktionen wurde ein donorfreies Yttriumalkyl, das  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,<sup>[503]</sup> synthetisiert und versucht, eine Alkanabspaltung durch Reaktion mit  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  zu erreichen. Eine direkte Umsetzung beider Verbindungen miteinander führt zu keiner Reaktion. Erst die Zugabe der Base Diethylmethylamin ( $\text{NEt}_2\text{Me}$ ), die bereits mehrfach für die Aktivierung der Sn–H-Bindungen von Stannanen eingesetzt wurde,<sup>[174,176,491]</sup> führte zu einer selektiven Reaktion und Bildung von **50a**. Eine analoge Reaktion zeigt das Lutetiumderivat zur Bildung von **50b** (Schema 98).



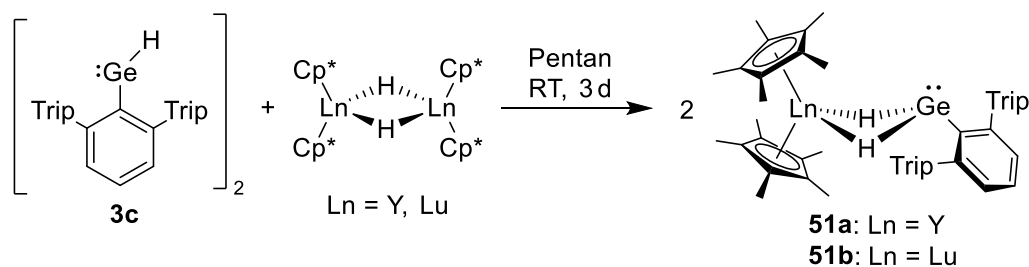
**Schema 98:** Synthese der Hydridostannylen-Komplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  **50a/50b** durch Reaktion des  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  mit den Seltenerdmetallalkylen  $[\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $\text{NEt}_2\text{Me}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ).

Wird die Reaktion als Suspension in der passenden Menge Pentan durchgeführt, so fallen die Stannylenkomplexe **50a/50b** nach Filtration direkt als neongelbe, analysenreine Pulver in Ausbeuten von 87 und 68 % an.

Als Vergleich wurde das niedervalente Zinnhydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** mit *in situ* erzeugtem  $[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$ , aus  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $\text{H}_2$ ,<sup>[504]</sup> umgesetzt und ebenfalls die Bildung von **50a** als dominierendes Reaktionsprodukt identifiziert. Hier liegt die Annahme nahe, dass beide Hydrid-Dimere, **3a** und das  $[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$ , mit ihren jeweiligen Monomeren im Gleichgewicht stehen und diese zu dem heterobimetallischen Hydridkomplex **50a** rekombinieren. Die Reaktion lässt sich als Dimer-Metathese bezeichnen.

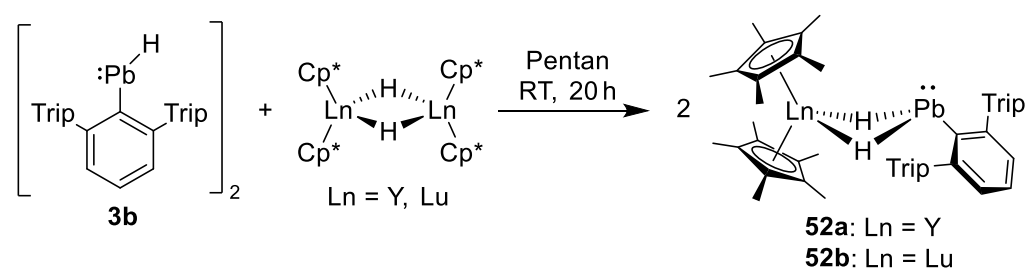
Eine analoge Umsetzung der Alkyle  $[\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit dem Organogermaniumtrihydrid  $\text{Ar}^*\text{GeH}_3$  führt zu keiner vergleichbaren Reaktion. Theoretisch könnten die zu **50a/50b** analogen Germaniumkomplexe aber aus der Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ) mit  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  **3c**<sup>[1]</sup> zugänglich sein. Für diese Untersuchung wurde sowohl  $[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$ <sup>[504]</sup> als auch  $[\text{Cp}^*_2\text{LuH}]_2$ <sup>[505]</sup> synthetisiert und mit  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  **3c** in Pentan umgesetzt. Reaktionen in nicht-aliphatischen Lösemitteln sind aufgrund der Reaktivität der Seltenerdmetallhydride gegenüber diesen eher zu vermeiden. Des Weiteren findet beispielsweise in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein sehr schneller H-D-Austausch statt.<sup>[504-506]</sup> Im Verlauf von etwa drei Tagen entfärbt sich die anfänglich grüne Suspension zu einem blassen Gelb und es bilden sich die analogen Germylenkomplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{GeAr}^*]$  **51a/51b** ( $\text{Ln} = \text{Y/Lu}$ ) (Schema 99).

Zur Aufreinigung dieser Komplexe ist mitunter mehrfaches Waschen mit Pentan nötig, da sich diverse Nebenprodukte bilden. Das dominierendste Nebenprodukt ist NMR-spektroskopisch als das Digerman  $[\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2-\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ar}^*]$  (ca. 15 %) identifizierbar. Möglich ist dies durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Hydridsignale mit denen von Powers analogem Digerman auf Basis des  $\text{Ar}^+$ -Liganden: 3.21 ppm ( $\text{Ar}^+$ ) im Vergleich zu 3.39 ppm ( $\text{Ar}^*$ ) und den passenden Integralverhältnissen von 4 ( $\text{GeH}_2$ ) zu den Ligandensignalen (8 + 4 (CH) und  $3 \times 24$  ( $\text{CH}_3$ )).<sup>[118]</sup> Entsprechend sind die Germylenkomplexe **51a/51b** in moderaten Ausbeuten von etwa 47 und 41 % zugänglich.



**Schema 99:** Synthese der Seltenerdmetall-Germylen-Hydridkomplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{GeAr}^*]$  **51a/51b** aus der Reaktion des niedervalenten Germaniumhydrids  $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$  **3c** mit  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  (Ln = Y, Lu).

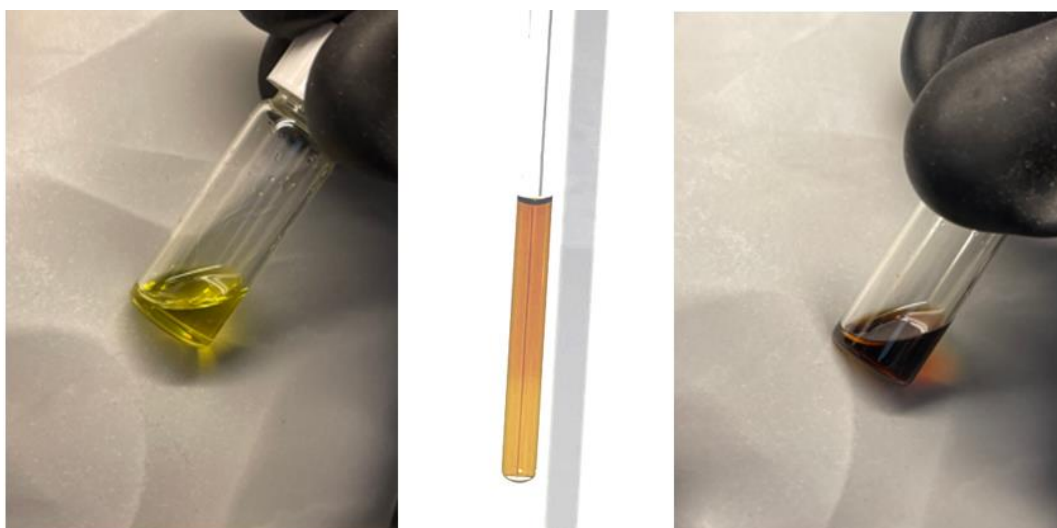
Auf Basis dieser Syntheseroute war eine Übertragung auf das bisher noch weniger untersuchte Bleihydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** möglich. Die Umsetzung dessen mit den Hydriden des Yttriums und Lutetiums  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  in Pentan ergibt nach 20 Stunden eine orange-braune (Ln = Y) bzw. gelb-orange (Ln = Lu) Suspension. Aus dieser lässt sich per Filtration und anschließender Extraktion mit Benzol eine Lösung des Yttrium-Plumbylen-Komplexes **52a** bzw. nach Extraktion mit Benzol und anschließendem Waschen mit Pentan das Lutetium-Plumbylen-Hydrid **52b** (52 %) erhalten (Schema 100).



**Schema 100:** Synthese der Seltenerdmetall-Plumbylen-Hydridkomplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52a/52b** aus der Reaktion des niedervalenten Bleihydrids  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** mit  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  (Ln = Y, Lu).

Bedingt durch die notwendige Reaktionsdauer von ca. 20 Stunden entstehen gewisse Mengen unlösliche, dunkelgrün bis schwarze Nebenprodukte, vermutlich auch metallisches Blei, was über eine Benzolextraktion abgetrennt werden kann. Hiernach werden für beide Plumbylenkomplexe **52a/52b** hellgelbe und NMR-spektroskopisch saubere Lösungen erhalten.

Für das Yttriumderivat **52a** ist ein erneutes Trocknen dieser Lösung am Vakuum allerdings nicht ohne eine visuell sichtbare Zersetzungsreaktion möglich, es stellt sich eine dunkelrote Färbung ein. Der Rückstand ergibt dennoch eine zufriedenstellende Elementaranalyse und entspräche einer Ausbeute von 62 %. Erneutes Lösen in  $C_6D_6$  zeigt NMR-spektroskopisch nach wie vor **52a** als Hauptprodukt (ca. 85 %) an, allerdings auch Zersetzungsprodukte wie das Diplumbin  $[Ar^*PbPbAr^*]$  und bisher unidentifizierte,  $Cp^*$ -haltigen Spezies. Die Zersetzungsreaktion des  $[Cp^*_2YH]_2$  zum bekannten, rot gefärbten tuck-over-Komplex  $[Cp^*Y(\mu-H)\{\mu-\eta^5, \eta^1(C_5Me_4CH_2)\}YCp^*_2]$  unter  $H_2$ -Abspaltung ist denkbar, jedoch konnte dieser NMR-spektroskopisch (sowohl in  $C_6D_6$  als auch in  $C_6H_6$ ) nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.<sup>[507]</sup> Bei genauer Beobachtung der ursprünglich gelben Lösung im J. Young-NMR-Rohr lässt sich an der Phasengrenze Lösung/Gasraum (Argon) eine orange Färbung beziehungsweise ein Farbverlauf erkennen (Abbildung 63). Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ist unter anderem die Bildung des Diplumbins  $[Ar^*PbPbAr^*]$  zu erkennen, was ebenso beim bekannten thermischen Abbau des  $[Ar^*PbH]_2$  **3b** als Produkt der  $H_2$ -Abspaltung entsteht.<sup>[155]</sup>



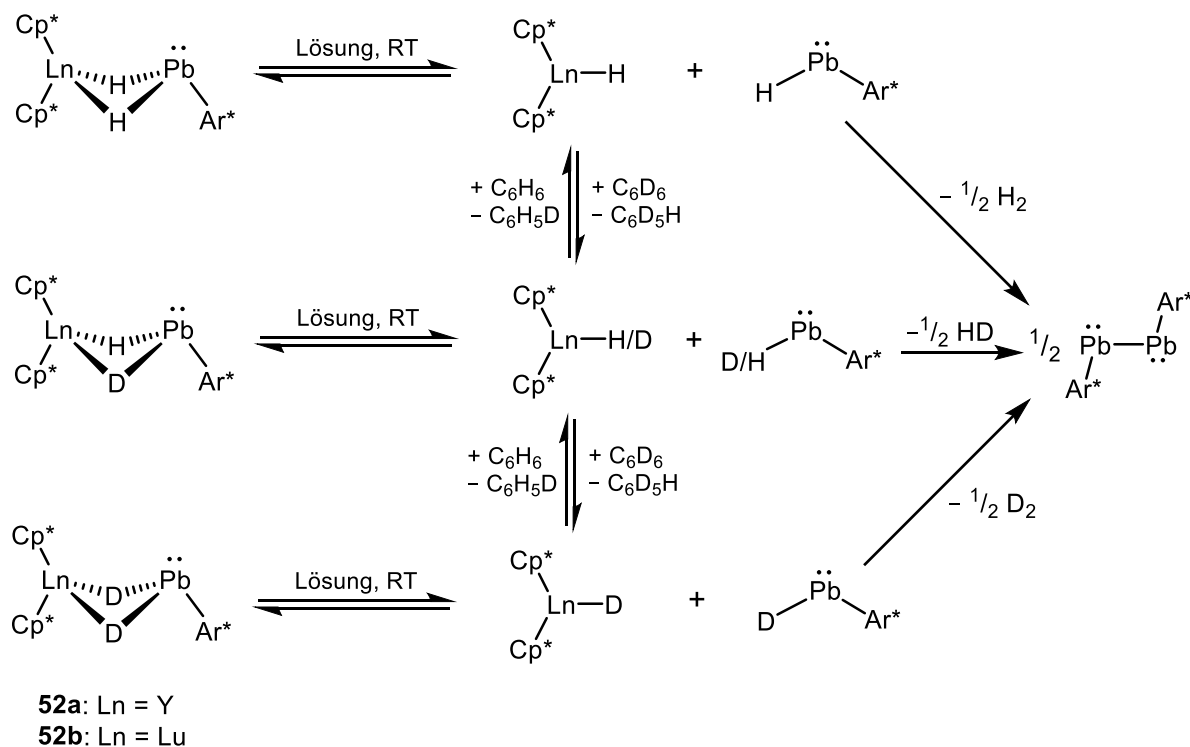
**Abbildung 63:** Links: Frisch filtrierte, gelbe Lösung des  $[Cp^*_2Y(\mu-H)_2PbAr^*]$  **52a** in  $C_6D_6$  nach < 1 min bei Raumtemperatur; Mittig: nach ca. 30 min bei Raumtemperatur im J. Young-NMR-Rohr ohne Schütteln und starke Bewegungen, ein Farbverlauf von der Phasengrenze oben (Dunkelorange) nach unten (Hellorange – Gelb) ist erkennbar; Rechts: Selbige Lösung nach einmal Trocknen am Vakuum und erneutem Lösen in  $C_6D_6$  (rötlich).

Das analoge Lutetium-Plumbylen **52b** ist dagegen weit weniger empfindlich gegenüber  $H_2$ -Abspaltung. Lösungen von diesem lassen sich bereitwillig am Vakuum trocknen und zeigen eine geringere Neigung zur Farbänderung und NMR-spektroskopisch beobachtbaren Bildung des Diplumbins  $[Ar^*PbPbAr^*]$ .

Eine intermediäre Dissoziation der Komplexe **52a** zum Yttriumhydrid  $[Cp^*_2YH]$  und Bleihydrid  $[Ar^*PbH]$  und dessen Folgereaktionen, unter anderem sichtbar an der Bildung des Diplumbins, ist also anzunehmen. Dennoch verlangsamt sich dieser Abbau und auch nach mehreren Tagen ist noch ca. 80 % des Yttrium-Plumbylens vorhanden und nur etwa 20 % Diplumbin, was verglichen mit dem Bleihydrid

[Ar\*PbH]<sub>2</sub> **3b** eine deutlich erhöhte Langzeitstabilität bedeutet (vollständige Zersetzung von **3b** nach ungefähr 2.5 h bei Raumtemperatur).<sup>[155]</sup> Analog zeigt sich für das Lutetium-Derivat **52b** die Einstellung eines solchen Gleichgewichts bei ca. 80 % (**52b**) und 20 % Diplumbin [Ar\*PbPbAr\*].

**H-D-Austausch mit Benzol(-d<sub>6</sub>):** Zusätzlich zu den oben beschriebenen Zersetzungsreaktionen zeigen die beiden Plumbylene **52a/52b** die Fähigkeit zum H-D-Austausch mit aromatischen Lösemitteln, wie beim Lösen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zu beobachten ist. Dieser macht sich bei zeitlicher Beobachtung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch ein Verschwinden des Hydridsignals bemerkbar (siehe unten, NMR-Spektroskopie), während im gleichen Maße zuerst ein weiteres, leicht hochfeldverschobenes Hydridsignal mit Bleisatelliten nahezu gleicher Kopplungen der entsprechenden halbdeutierten (H)(D)-Spezies [Cp\*<sub>2</sub>Ln(μ-H)(μ-D)PbAr\*] erscheint. Dieses verschwindet im weiteren Verlauf vollkommen und es hat sich die volldeuterte [Cp\*<sub>2</sub>Ln(μ-D)<sub>2</sub>PbAr\*]-Spezies gebildet. Die analoge Rückreaktion über die (H)(D)- zur (H)<sub>2</sub>-Spezies ist durch Lösen der Verbindung in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (NMR-spektroskopische Untersuchungen mit abgeschmolzener C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapillare) oder durch Begasen mit Wasserstoffgas (1 atm H<sub>2</sub>) möglich, wobei hier im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben H<sub>2</sub> (4.45 ppm, s) auch molekulares HD-Gas (4.42 ppm, t, <sup>1</sup>J<sub>H-D</sub> = 43 Hz)<sup>[508]</sup> zu erkennen ist. Die übrigen Ligandensignale sind, bis auf wenige Ausnahmen des zentralen Terphenylaromaten (*meta*-Protonen, *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoff), für die H-D-Austausch-Spezies isochron. Die (H)<sub>2</sub>- und (D)<sub>2</sub>-Spezies sind auch per <sup>207</sup>Pb-NMR-Spektroskopie detektierbar (siehe unten, NMR-Spektroskopie).



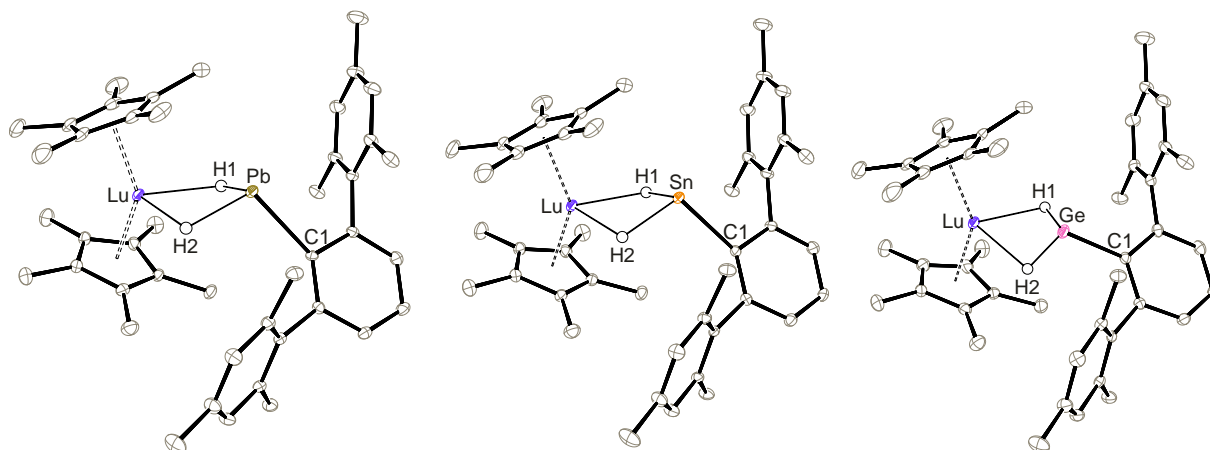
**Schema 101:** Mechanismus des H-D-Austausches der Lanthanoid-Plumbylen-Hydride **52a/52b** in Benzol (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Eine Spaltung in die Monomere wird angenommen, wobei [Cp\*<sub>2</sub>LnH] für den H-D-Austausch verantwortlich ist und [Ar\*PbH] für die Bildung des Diplumbins [Ar\*PbPbAr\*].

Die Seltenerdmetallhydride  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) sind bekannt für ihre Neigung zum H-D-Austausch über  $\sigma$ -Bindungsmetathesen.<sup>[504-506,509-511]</sup> Auf Basis aller vorangegangenen Beobachtungen wird der untenstehende Mechanismus (Schema 101) für den beobachteten H-D-Austausch und die Bildung des Diplumbins postuliert. Beides sind sehr starke Indizien für ein Gleichgewicht zwischen den monomeren Hydriden  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]/[\text{Ar}^*\text{PbH}]$  und dem gemischten Heterodimer  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52a/52b**.

Auffällig ist der Reaktivitätsunterschied zwischen dem in diesem Fall reaktiveren Yttrium- und dem reaktionsträgeren Lutetium-Komplex, welcher auf die unterschiedlichen Ionenradii der Seltenerdmetalle zurückgeführt werden kann. So findet sich nach etwa einer Stunde bei Raumtemperatur per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein Verhältnis der  $(\text{H})_2$ - zur  $(\text{H})(\text{D})$ -Spezies für **52a** ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ) von ca. 60:40 %, wohingegen für den Lutetiumfall **52b** dieses Verhältnis erst nach etwa fünf Stunden erreicht ist. Das Heterodimer  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52** ist somit für das kleinere Lutetium- weniger anfällig für eine Spaltung in die Monomere als für das größere Yttriumion.<sup>[14,512]</sup>

Für die Zinnderivate **50a/50b** ist ein solcher H-D-Austausch anhand der Bildung der  $(\text{H})(\text{D})$ -Spezies erst nach mehreren Stunden bei erhöhter Temperatur (50 °C) in geringen Mengen zu beobachten (nach 15 Stunden bei 50 °C ca. 20 %  $(\text{H})(\text{D})$ -Spezies für  $\text{Ln} = \text{Y}$  **50a**). Zusätzlich ist nach thermischer Behandlung  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** identifizierbar.

**Kristallstrukturanalyse:** Aus konzentrierten Pentanlösungen gelang die Isolierung von Einkristallen von **50a/50b**, **51b** und **52a/52b**, die nach röntgendiffraktometrischen Untersuchungen die grundsätzlich isostrukturellen Molekülstrukturen der Yttrium- und Lutetium-Tetrylen-Hydride ergaben. Für **51a** (Ln = Y, E = Ge) konnte nur eine rudimentäre Kristallstruktur als Konnektivitätsbeweis erhalten werden. Die Reihe der Lutetiumkomplexe **52b**, **50b** und **51b** ist in Abbildung 64 dargestellt.



**Abbildung 64:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Lutetium-Tetrylen-Hydridkomplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{EAr}^*]$  E = Pb **52b** (links), E = Sn **50b** (mittig) und E = Ge **51b** (rechts), alle in orthorhombischer Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zu Methylgruppen reduziert. Die Yttriumkomplexe **50a** und **52a** sind grundlegend isostrukturell. H1 und H2 wurden für alle Komplexe in der Restelextronendichte gefunden, mussten für **51b** jedoch mit festgelegten Abständen verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **52b**: Lu-Pb 3.24408(16), Lu-H1 2.25(5), Lu-H2 2.19(4), Pb-H1 1.87(5), Pb-H2 1.95(4), Lu-Cp\* 2.557(3)-2.628(3), Pb-C1 2.344(3), Lu-Pb-C1 120.76(6), H1-Lu-H2 66.1(16), C1-Pb-H1 98.3(14), C1-Pb-H2 105.6(13), H1-Pb-H2 79(2), Lu-H1-Pb 103.7(4), Lu-H2-Pb 103.0(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **50b**: Lu-Sn 3.1868(4), Lu-H1 2.17(4), Lu-H2 2.20(5), Sn-H1 1.82(4), Sn-H2 1.91(4), Lu-Cp\* 2.552(3)-2.626(3), Sn-C1 2.251(3), Lu-Sn-C1 121.57(6), H1-Lu-H2 65.1(16), C1-Sn-H1 100.1(12), C1-Sn-H2 104.2(14), H1-Sn-H2 78.2(19), Lu-H1-Sn 105.8(9), Lu-H2-Sn 101.8(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **51b**: Lu-Ge 2.7719(5), Lu-Cp\* 2.550-2.603, Ge-C1 2.010(3), Lu-Ge-C1 142.95(11). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **50a**: Y-Sn 3.2374(5), Y-H1 2.27(3), Y-H2 2.25(3), Sn-H1 1.84(3), Sn-H2 1.85(3), Y-Cp\* 2.600(3)-2.666(3), Sn-C1 2.244(2), Y-Sn-C1 122.20(7), H1-Y-H2 63.2(12), C1-Sn-H1 98.6(10), C1-Sn-H2 104.8(11), H1-Sn-H2 79.9(15), Y-H1-Sn 103.1(1), Y-H2-Pb 103.7(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **52a**: Y-Pb 3.2957(4), Y-H1 2.23(4), Y-H2 2.20(4), Pb-H1 1.93(4), Pb-H2 1.95(4), Y-Cp\* 2.602(3)-2.674(4), Pb-C1 2.340(3), Y-Pb-C1 120.81(8), H1-Y-H2 66.7(14), C1-Pb-H1 103.3(13), C1-Pb-H2 105.1(12), H1-Pb-H2 77.8(17), Y-H1-Sn 104.4(2), Y-H2-Pb 104.8(2).

Erwartungsgemäß ist als allgemeiner Trend erkennbar, dass die Ln–Sn- bzw. Ln–Pb-Abstände für das kleinere Lutetium- etwas kürzer ausfallen als für das etwas größere Yttriumzentrum: (Y → Lu)  $E = \text{Sn}$  3.237 → 3.187 Å bzw.  $E = \text{Pb}$  3.296 → 3.244 Å.<sup>[512]</sup> Ebenso deutlich wird ein Trend zu kürzeren Ln–E-Abständen in der Reihe der Lutetiumkomplexe **52**:  $E = \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Ge}$ : 3.244 Å → 3.187 Å → 2.772 Å, wobei vor allem die Germaniumspezies einen verhältnismäßig deutlich geringeren Abstand aufzeigt.



Aufgrund der geringen Zahl der strukturell charakterisierten Komplexe der schweren Gruppe 14-Elemente und den Lanthanoiden, fallen Vergleiche mit der Literatur schwer. Entfernt diskutierbar ist der Dy–Sn-Abstand in dem Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Dy}(\text{SnPh}_3)(\text{thf})]$  mit 3.239 Å, welcher sehr ähnlich zu dem Y–Sn-Abstand von 3.237 Å in **50a** ist. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass  $\text{Dy}^{3+}$  einen etwas größeren Ionenradius als  $\text{Y}^{3+}$  besitzt ( $\text{Dy}^{3+}$  0.912 Å,  $\text{Y}^{3+}$  0.900 Å, Koordinationszahl 6).<sup>[512]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die Hydridliganden in den vorliegenden Komplexen **50a** – **52b** fungieren spektroskopisch als wertvolle Sonden und zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum je nach Element eine Dublettierung ( $^{89}\text{Y}$ , Kernspin  $I = 1/2$ ) und/oder Satelliten ( $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ , jeweils Kernspin  $I = 1/2$ ). Diese und andere charakteristischen NMR-Verschiebungen und -Kopplungen der synthetisierten Seltenerdmetallkomplexe **50a** – **52b** sind in Tabelle 16 aufgeführt.

**Tabelle 16:** Übersicht charakteristischer NMR-spektroskopischer Signale, deren Verschiebungen und Kopplungen der Seltenerdmetall-Tetrylen-Hydridkomplexe **50a** – **52b**. Alle Messungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$  und bei Raumtemperatur.

(Ln, E)	$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{E-H}}$ [Hz] E = $^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$	$^1J_{\text{Y-H}}$ [Hz]	$^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$ - NMR $\delta$ [ppm]	$^{89}\text{Y}$ -NMR <sup>a</sup> $\delta$ [ppm] ( $J_{\text{E-Y}}$ ) <sup>b</sup>
<b>52a</b> (Y, Pb)	14.16	1090	22.0	2261	173 (386 Hz)
<b>52b</b> (Lu, Pb)	14.48	1069		2251	
<b>50a</b> (Y, Sn)	4.83	148	19.3	–36	65 (85 Hz)
<b>50b</b> (Lu, Sn)	5.84	228		–54	
<b>51a</b> (Y, Ge)	3.64		7.4		105
<b>51b</b> (Lu, Ge)	4.31				

<sup>a</sup> ermittelt per  $^{89}\text{Y}$ - $^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum über die Hydridsignale; <sup>b</sup> ermittelt aus den Multiplizitäten der  $^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$ -NMR-Resonanzen

Gut ersichtlich sind die Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Hydridresonanzen ins Tieffeld für die schwereren Gruppe 14-Elemente (ca. 4 ppm (Ge)  $\rightarrow$  ca. 14 ppm (Pb)), erklärbar durch den SO-HALA-Effekt. Dieser Effekt ist bei den niedervalenten Terphenylelement(II)-Hydriden  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  mit 6.30 ppm (E = Ge),<sup>[7]</sup> 7.87/9.82 ppm (E = Sn),<sup>[146,148]</sup> und 35.61 ppm (E = Pb)<sup>[155]</sup> deutlich ausgeprägt, und in abgeschwächter Weise beim Vergleich von  $[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$  (5.45 ppm)<sup>[509]</sup> mit  $[\text{Cp}^*_2\text{LuH}]_2$  (9.11 ppm)<sup>[505]</sup> festzustellen.<sup>[158]</sup> Der Einfluss des Seltenerdmetalls ist in den Komplexen **50a** – **52b** eher gering ausgeprägt ( $\Delta\delta = 0.32$  – 1.01 ppm).

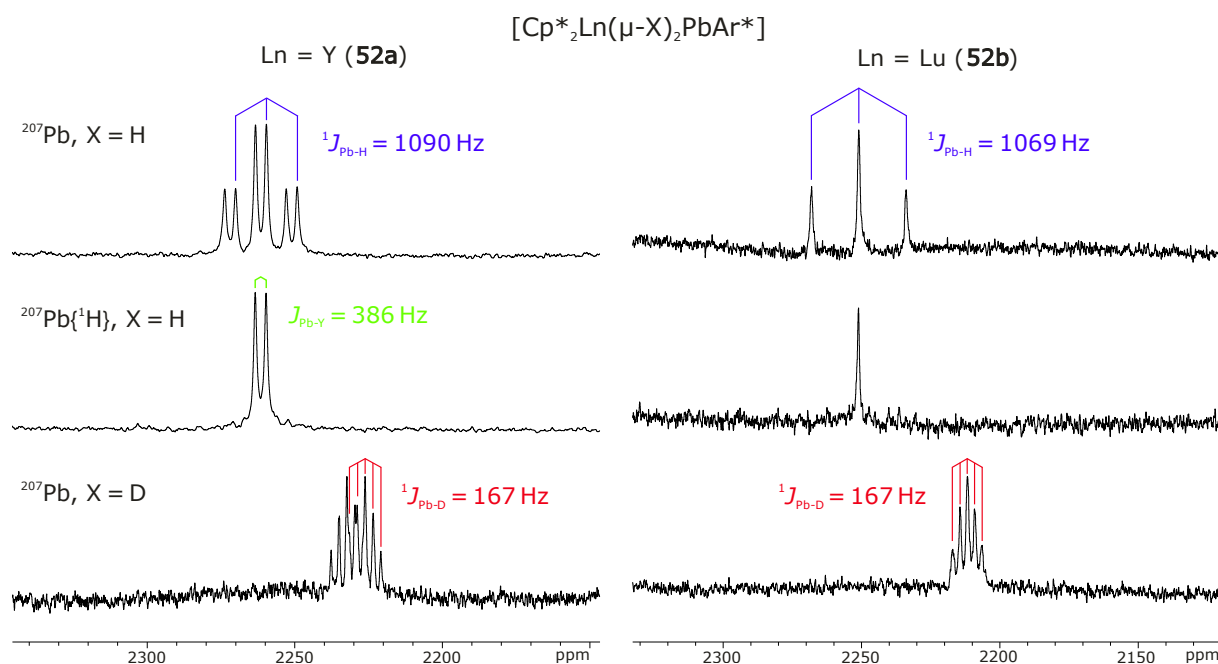
Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen liegen mit  $-36$  ppm (**50a**) und  $-54$  ppm (**50b**)<sup>3</sup> im Bereich von dreifach koordinierten, niedervalenten Zinnhydriden:  $[\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{DMAP})]$  225 ppm,<sup>[174]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{EtNHC})]$   $-338$  ppm,<sup>[173]</sup>  $[(\text{Dip}^i\text{NacNac})\text{SnH}]$   $-225$  ppm.<sup>[151]</sup> Diese liegen jedoch signifikant weiter im Hochfeld als die  $(\mu\text{-H})$ -verbrückten Organozinn(II)-Hydrid-Dimere der Art  $[\text{ArSn}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}]$  (ca. 650 – 700 ppm, Ar: Terphenylsysteme).<sup>[146,148]</sup> Die niedervalenten Organostannylhydride bzw. deren Addukte mit Lewis-Basen zeigen aufgrund des kleinen s-Orbitalanteils der Sn–H-Bindung eher geringe  $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten von 64 bis 238 Hz.<sup>[1,146,151,173,174]</sup> Die  $(\mu\text{-H})$ -verbrückten Heterodimere  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  **50a/50b** liegen mit  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 148/228$  Hz in diesem Bereich und lassen sich außerdem gut mit dem TMPDA-Addukt des Organodihydrido-zinn-Anions **1a**  $[(\text{TMPDA})\text{Li}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  ( $^1J_{\text{Sn-H}} = 175$  Hz, TMPDA = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin) vergleichen, welches ebenfalls eine heterobimetallische doppelt hydridverbrückte Bindungssituation aufweist.<sup>[1]</sup>

Die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Resonanzen der analogen Yttrium- und Lutetium-Komplexe **52a** und **52b** liegen mit 2251 und 2261 ppm sehr nahe an den erwarteten Verschiebungen, die nach *Wrackmeyers* Korrelationsformel (siehe Kapitel 2.7.2) erwartet wurden ( $< 94$  ppm Abweichung).<sup>[312]</sup> Die  $^1J_{\text{Pb-H}}$ -Kopplungen erscheinen auf den ersten Blick mit 1090 und 1069 Hz verglichen mit den analogen Stannylkomplexen sehr groß, jedoch zeigen die einzig drei bekannten Organoblei(II)-Hydride  $[\text{ArPb}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}]$  (Ar = Ar\*, Ar<sup>+</sup>, Ar') ähnlich starke Kopplungen von 696 – 725 Hz und auch das Lewis-Basen-Addukt  $[\text{Ar}^*\text{PbH}(\text{MeNHC})]$  eine noch besser vergleichbare  $^1J_{\text{Pb-H}}$  mit 955 Hz.<sup>[155,456]</sup> In analoger Weise kann für das Yttrium-Plumbylen **52a** eine deutlich größere Tetrel- $^{89}\text{Y}$ -Kopplung ( $J_{\text{Pb-Y}} \approx 386$  Hz) als das Stannylen **50a** ( $J_{\text{Sn-Y}} \approx 85$  Hz) festgestellt werden.

Anhand der Heterokern-NMR-Spektren war der H-D-Austausch der Plumbylenkomplexe **52a/52b** zu beobachten. In Abbildung 65 sind die  $^{207}\text{Pb}$ - (oben) und  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (mittig) der Komplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52a/52b** (Ln = Y/Lu) abgebildet, aufgenommen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Darunter sind die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der entsprechenden Isotopologen  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-D})_2\text{PbAr}^*]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  dargestellt, welche aufgrund der Kopplungen zum Deuterium (Kernspin  $I = 1$ ) Resonanzen in Form eines pseudo-Quintetts (Dublett vom Triplet) erzeugen. Für das Yttrium-Derivat (links) ist jeweils noch eine Dublettierung durch die Kopplung zum  $^{89}\text{Y}$  ( $I = 1/2$ ) präsent. Die Pb-D-Kopplungen hängen mit den Pb-H-Kopplungen entsprechend den magnetogyrischen Verhältnissen bzw. Frequenzverhältnissen von  $^2\text{H}$  und  $^1\text{H}$  zusammen ( $^2\text{H}/^1\text{H} = 15.350609\%$ ).<sup>[460]</sup>

---

<sup>3</sup> Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen der reinen Komplexe **50a/50b** weisen eine definierte Multiplizität auf (dt bzw. t), im Gegensatz zu den *in situ*-Beobachtungen in der Masterarbeit des Autors (breite Signale). Auch die chemische Verschiebung unterscheidet sich signifikant. Weiterhin ist keine zeitliche Veränderung der chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Hydridresonanz mehr beobachtbar.<sup>[9]</sup>



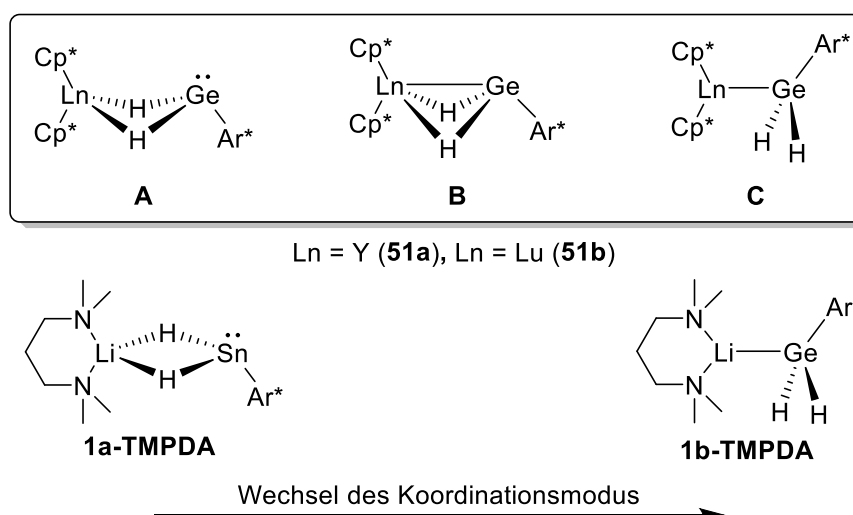
**Abbildung 65:** <sup>207</sup>Pb- (oben) und <sup>207</sup>Pb{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (mittig) der Plumbylenkomplexe [Cp\*<sub>2</sub>Ln(μ-H)<sub>2</sub>PbAr\*] (Ln = Y, links **52a**; Ln = Lu, rechts **52b**) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. <sup>207</sup>Pb-NMR-Spektren (unten) des isotopologen Dideuteriden [Cp\*<sub>2</sub>Ln(μ-D)<sub>2</sub>PbAr\*] in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT. Alle Spektren sind bei 72.79 MHz, außer **52a** oben und mittig bei 104.63 MHz, aufgenommen.

Die unterschiedliche Lage der Resonanzen der isotopologen Deuteride verglichen mit den Hydriden **52** ( $\Delta\delta$   $-32$  bzw.  $-39$  ppm) ist durch die Isotopeneffekte auf die Kernabschirmung bedingt. Diese Isotopenverschiebung, klassischerweise ins Hochfeld, hängt von vielen verschiedenen Parametern ab und führt vor allem bei der Substitution leichter Atome an schweren Kernen zu deutlichen Auswirkungen.<sup>[513]</sup> Für das Element Blei wurden mögliche Isotopenverschiebungen im zweistelligen Bereich, wie hier beobachtet, vorhergesagt.<sup>[514]</sup>

Die <sup>1</sup>J<sub>Y-H</sub>-Kopplungen in den Plumbylen- und Stannylen-Yttrium-Hydriden **52a** und **50a** liegen mit 22.0 und 19.3 Hz etwas niedriger als die Kopplungen in dem dimeren [Cp\*<sub>2</sub>YH]<sub>2</sub> (37.5 Hz)<sup>[509]</sup> oder dem fulven- und hydridverbrückten [Cp\*Y(μ-H){μ-η<sup>5</sup>,η<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)}YCp\*<sub>2</sub>] (47.8, 29.5 Hz)<sup>[507]</sup>, allerdings sehr vergleichbar zu heterobimetallischen [Y(μ-H)Al]-Systemen (20.5 – 25.5 Hz)<sup>[515,516]</sup> von *Schädle* aus der Arbeitsgruppe *Anwander*. Monomere Yttriumhydride weisen stärkere Y–H-Kopplungen auf, z.B. [Cp\*<sub>2</sub>YH(thf)] (82 Hz).<sup>[504]</sup> Ein drastischer Unterschied ist allerdings beim Wechsel auf das Germanium zu beobachten, die Y–H-Kopplung sinkt für **51a** auf nur noch 7.4 Hz. Dies kann ein Indiz für eine andere elektronische Situation oder gar einen anderen Bindungsmodus sein. Da für das Element Yttrium bisher keine vergleichbaren α-H-substituierten Tetryl-Komplexe (E = Ge, Sn, Pb) bekannt sind, und die Literatur der α-H-substituierten Silyl-Komplexe keine Angaben zu Y–H-Kopplungen macht, lassen sich als entfernte Vergleiche nur Yttrium-Komplexe mit

Methylenfragmenten heranziehen. Diese zeigen  $^2J_{Y-H}$ -Kopplungen von 2.1 Hz ( $Y-CH_2-Ph$ )<sup>[517]</sup>, 2.4 Hz ( $Y-CH_2-PR_3$ ), 3.7 Hz ( $Y-CH_2-C_5Me_4$ ) oder im Fall des *in situ* beobachteten, donorfreien  $[Cp^*_2YCH_2Ph]$  von 6.0 Hz.<sup>[509]</sup>

**Bindungssituation in den Germanium-Komplexen 51a/51b:** Aus diesem Grund ist eine kurze Betrachtung der möglichen isomeren Bindungsmodi des  $[H_2GeAr^*]$ -Fragments notwendig (Schema 102). Ein Vergleich mit den  $[Ar^*EH_2]$ -Anionen ( $E = Sn, Ge$ ) ist angebracht. Sie stellen als TMPDA-Addukte **1a-1b-TMPDA** die beiden Extrema der denkbaren Bindungsmodi dar. Das Stannylanion **1a** liegt hydridverbrückt vor, während das Germanylanion **1b** als Komplex mit direkter Element-Lithium-Wechselwirkung existiert.<sup>[1]</sup> Dies lässt sich durch das HSAB-Konzept besser verstehen: Das harte Lithium-Kation wechselwirkt bevorzugt mit dem härteren Teil des Anions: Für  $E = Sn$  sind dies die Hydridliganden, für  $E = Ge$  dagegen das Germaniumatom.<sup>[1,518]</sup>



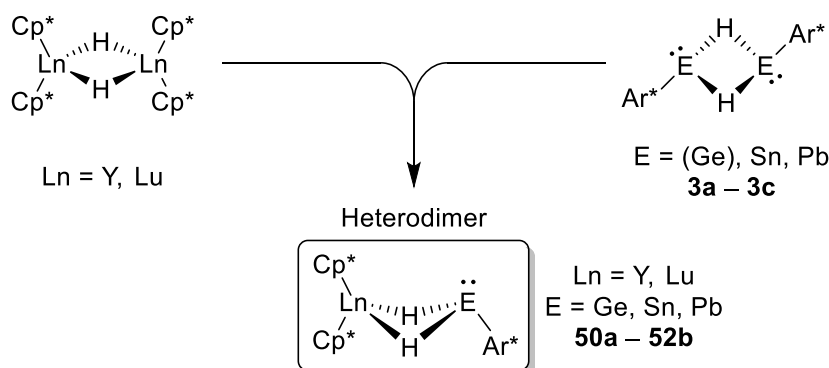
**Schema 102:** Drei mögliche Darstellungsformen des Kontinuums der verschiedenen Bindungsmodi der Seltenerdmetall-Germanium-Komplexe  $[Cp^*_2Ln(\mu-H)_2GeAr^*]$  **51a/51b**: Doppelt hydridverbrückt (**A**), als Intermediat mit Wechselwirkungen zwischen Germanium sowie Hydridliganden und Seltenerdmetall (**B**) oder als klassischer  $Ln-Ge$ -Komplex (**C**). Darunter zum Vergleich die TMPDA-Addukte der Anionen **1a** und **1b**, die für die Zinnspezies eine hydridverbrückten Bindungsmodus aufzeigen, für die Germaniumspezies dagegen eine direkte  $Li-Ge$ -Wechselwirkung.<sup>[1]</sup>

Prinzipiell ist ein Kontinuum an Bindungsmodi des  $[H_2GeAr^*]$ -Fragments mit dem  $Ln$ -Atom zwischen den drei dargestellten Fällen **A** (Koordination über die Hydridliganden), **B** (Wechselwirkung über Hydridliganden und Germaniumzentrum) und **C** (nur Koordination des Germaniumatoms) denkbar. Eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung, wie sie in Komplexen der Lanthanoide mit  $\alpha$ -H-Atomen oft beobachtet wird, läge im Bereich zwischen **B** und **C**.<sup>[503,511,519-521]</sup> Die Darstellung **B** kann entweder als Ausbildung einer (dativen) Bindung des freien Elektronenpaares des Germaniumatoms hin zum elektrophilen  $Ln$ -Zentrum gesehen werden (Übergang von **A** zu **B**) oder als Ausbildung von zwei 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen der Hydride zwischen  $Ln$  und  $Ge$  (Übergang von **C** zu **B**).

Es lässt sich neben den vorherig erwähnten Indizien für eine leicht veränderte Bindungssituation auch der Trend der  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Verschiebungen in gleicher Weise interpretieren. Vom Bleiderivat (**52a**, 173 ppm) zum Zinnderivat (**50a**, 65 ppm) lässt sich eine Hochfeldverschiebung beobachten, wohingegen die Germaniumspezies (**51a**, 105 ppm) diesem Trend entgegenwirkt und eine Resonanz zwischen den beiden schwereren Homologen aufweist. Aufgrund der großen gesamten Verschiebungsbreite der  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektroskopie (ca. 1300 ppm) und der Tatsache, dass bisher kein eindeutiger Trend aus den Verschiebungen und der Koordinationszahl des Metalls bekannt ist, sollten diese Daten nicht zu sehr interpretiert werden.<sup>[515]</sup> Darüber hinaus liegt die IR-spektroskopisch gefundene Ge–H-Schwingungsbande von **51a/51b** mit 1943/1958  $\text{cm}^{-1}$  eher im Bereich klassischer Metall-Germeryl-Komplexe  $[\text{L}_n\text{M}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*]$  (z.B. M = Au, Ag, Rh; 1936 – 1988  $\text{cm}^{-1}$ ; aus Kapitel 3.1.3.9 und 3.1.5). Die auch für den Fall der Stannylene **50a/50b** nahezu gleichen Hydrid-IR-Schwingungen (1748/1761  $\text{cm}^{-1}$ ) sind aufgrund des großen Masseunterschieds des Yttriums und Lutetiums zuerst unerwartet, dies wurde jedoch ebenso für heterobimetallische Komplexe der Art  $[\text{Cp}_2\text{Ln}\{(\mu\text{-H})_2\text{AlH}_2\}\text{NEt}_3]_2$  (Ln = Y, Lu) beobachtet.<sup>[522]</sup>

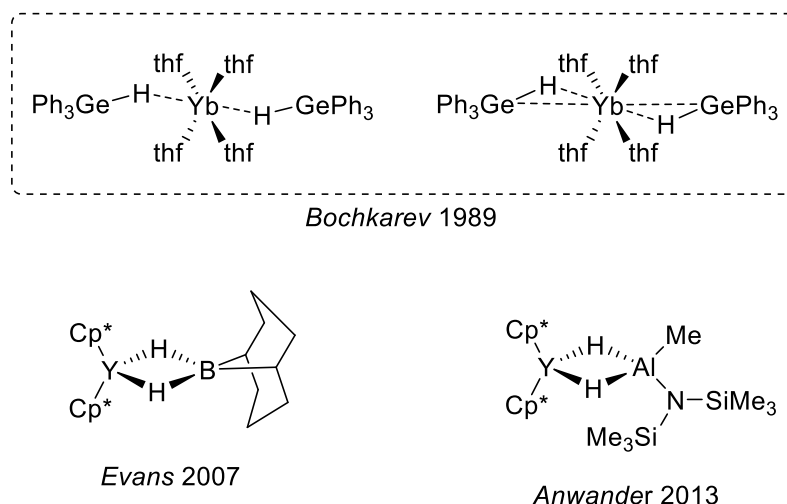
Eine genaue und abschließende Entscheidung, welcher Bindungsmodus in den Germaniumkomplexen **51a/51b** vorliegt, lässt sich mit den bisherigen experimentellen Daten nicht treffen. Für die Stannylene- (**50a/50b**) und Plumbylen-Komplexe (**52a/52b**) ist die Form  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{EAr}^*]$  **A** anzunehmen. Auf Basis der spektroskopischen Daten wird für E = Ge eine mehr oder minder stark veränderte Situation (Tendenz zu **B** oder gar **C**) angenommen (Schema 102).

**Einordnung in die Literatur:** Zu Beginn des Literaturvergleichs soll noch einmal die Analogie der dimeren Hydridkomplexe aufgezeigt werden (Schema 103). Sowohl die Seltenerdmetallhydride  $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$  als auch die Organoelement(II)-Hydride  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  (E = Sn, Pb, Ge) **3a – 3c** bilden aufgrund ihrer koordinativen und elektronischen Untersättigung dimere Strukturen aus.<sup>[147,523]</sup> Vor allem in Seltenerdmetall-Hydridkomplexen ist die Neigung zur Aggregation über Hydridbrücken stark ausgeprägt.<sup>[523-525]</sup>



**Schema 103:** Schematische Gegenüberstellung der dimeren Seltenerdmetall- und Tetrylen-Hydride und der daraus entstehenden, formal als „Heterodimere“ interpretierbaren, Komplexe **50a – 52b**. Für E = Ge liegt das Dimer  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  **3c** als Digermen vor, die hier gezeigte  $(\mu\text{-H})$ -verbrückte Spezies ist energetisch ungünstiger, aber zur Vergleichbarkeit gezeigt.<sup>[7,147,149]</sup> **3a** (E = Sn) liegt im Gleichgewicht mit der  $(\mu\text{-H})_2$ -verbrückten Form.<sup>[146]</sup>

Ein solches Strukturmotiv für die Seltenerdmetall-Tetrylen-Hydride **50a** – **52b**, wie hier präsentiert, ist in der Literatur für die schweren Gruppe 14-Elemente dem Autor nicht bekannt. Dennoch gibt es verschiedene Literaturbeispiele, die genannt werden sollten. So berichtete *Bochkarev* bereits 1989 über den Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{GeH})_2\text{Yb}(\text{thf})_4]$  (Schema 104), wobei jedoch der genaue Bindungsmodus nicht geklärt werden konnte. Sowohl eine rein  $\mu\text{-H}$ -verbrückte Koordination mit einem formal nullwertigen Ytterbiumzentrum (linke Darstellung) als auch die Beschreibung mit einer Ge–Yb-Wechselwirkung und einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung wurde diskutiert (rechte Darstellung).<sup>[524,526]</sup>



**Schema 104:** Beispiele für relevante, vergleichbare Komplexe aus der Literatur mit hydridverbrückten Bindungsmotiven.<sup>[526-528]</sup>

Darüber hinaus sind seit einigen Jahrzehnten neben wenigen Beispielen für heterobimetallische Hydridkomplexverbindungen mit Nebengruppenmetallen auch Borohydrid und Aluminohydrid-Komplexe der Seltenerdmetalle bekannt, die eine große Strukturvielfalt aufweisen.<sup>[523]</sup> Von diesen sind, aufgrund der besten Vergleichbarkeit und ihrer monomeren Struktur, die Komplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})]$  von *Evans* und  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\text{Me})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  von *Anwander* in Schema 104 dargestellt.<sup>[527,528]</sup> Ersteres wurde unter anderem aus der Reaktion der Dimere  $[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$  und 9-BBN (9-Borabicyclo(3.3.1)nonan)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{B}(\mu\text{-H})_2(\text{C}_8\text{H}_{14})]$  dargestellt, eine zu den Synthesen der Tetrylenkomplexe **50a** – **52b** analoge Dimer-Metathese.<sup>[527]</sup>

Davon abgesehen sind die in Kapitel 2.6 (Einleitung) vorgestellten Tetryl-Seltenerdmetall-Komplexe bekannt. Erwähnenswert sind *Tilleys* Berichte über Hydridosilyl-substituierte Lanthanoidkomplexe wie  $[\text{Cp}^*_2\text{LnSi}(\text{H})(\text{SiMe}_3)_2]$  und deren agostische Si–H-Wechselwirkung für  $\text{Ln} = \text{Nd}$  und die Gemische mehrkerniger Samarium-Silyl-Komplexe, unter anderem  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-SiH}_3)]_3$ .<sup>[520,529]</sup> *Gambaratto* stellte einen Thulium-Komplex mit  $\text{Si}(\mu\text{-H})\text{Tm}$ -Wechselwirkung einer  $\gamma$ -ständigen  $\text{SiH}_3$ -Funktion vor.<sup>[530]</sup> Diese Verbindungen weisen alle mehr oder minder stark ausgeprägte, teils verbrückende (Si–H)–Ln-Wechselwirkung auf.

## 4 Zusammenfassung

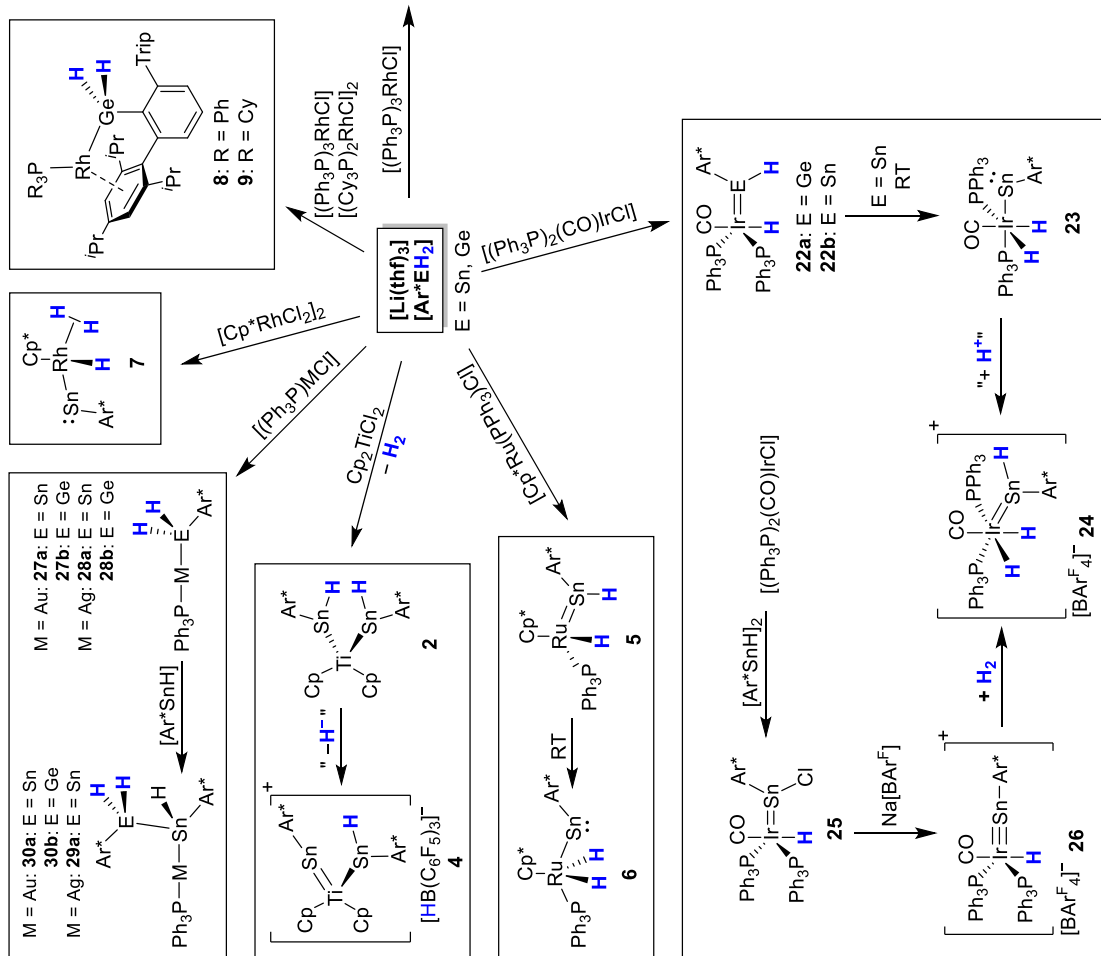
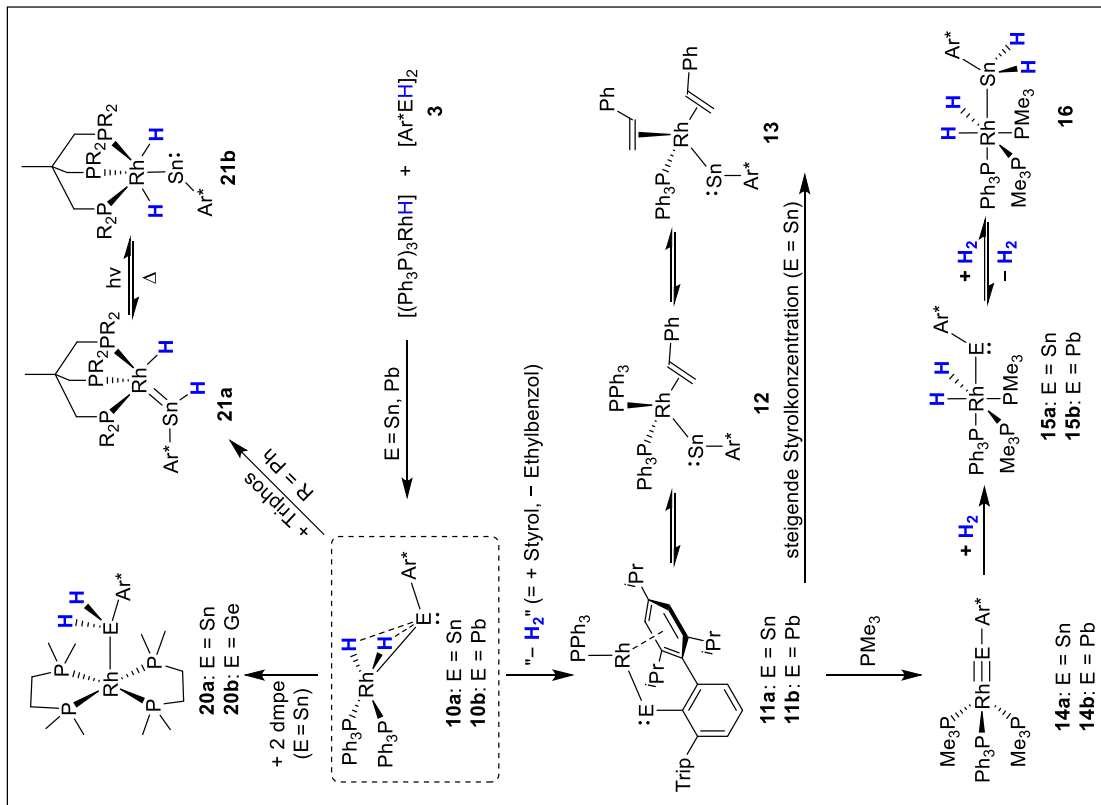
Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden heterobimetallische Hydridkomplexe der schweren Gruppe 14-Elemente Germanium, Zinn und Blei mit den Übergangsmetallen und Lanthanoiden untersucht. Grundlegende Basis war eine kinetische Stabilisierung der reaktiven Elementzentren durch den Einsatz des von *Power* etablierten sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden 2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl ( $\text{Ar}^*$ ).<sup>[531]</sup> Hierbei stand neben deren Synthese auch die Folgechemie der Hydridsubstituenten im Fokus, wie die intramolekulare Mobilität ebendieser sowie die Hydrid-, Protonen- und Wasserstoffabstraktion oder –addition. Es konnten durch derartige chemische Modifizierungen der Komplexverbindungen verschiedene Bindungsmodi der Gruppe 14-Liganden, auch einhergehend mit Veränderungen der Bindungsordnung, realisiert werden.

Die vorgestellten Darstellungsmethoden umfassen verschiedene Syntheseansätze, ausgehend von ionischen oder neutralen Organo-Gruppe-14-Verbindungen: Umsetzungen von Übergangsmetallelektrophilen mit den nucleophilen Tetryl-Anionen  $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[1,6,7]</sup>, oxidative Addition der Organoelement(II)-Hydride  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[148,155]</sup> an Metallzentren (Schema 105) oder die Insertion der Organoelement(II)-Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[5,8,215]</sup> in Metall-Hydrid-Bindungen (Schema 106).

Beispielhaft für die Nucleophilie der Anionen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  konnten aus ihnen Münzmetallkomplexe der Art  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}-\text{EH}_2\text{Ar}^*]$  **27/28** ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ;  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) dargestellt werden. Stannyleninsertionen in diese M–E-Bindungen wurden realisiert (**29/30**).

Durch Substitution an  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  konnte unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung ein Bis(stannylen)-Titanocen **2** isoliert werden,<sup>[6]</sup> das durch Hydridabstraktion in einen Titan-Stannylidin-Komplex **4** mit einer Ti=Sn-Doppelbindung überführt werden konnte.<sup>[2]</sup> In weiteren *in situ*-Untersuchungen mit dem  $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^-$  ließ sich, analog zu *Tilley*, ein Rutheniumhydrid-Hydridostannylen **5** beobachten, das sich über eine 1,2-H-Wanderung in ein Dihydrido-Ruthenostannylen **6** umwandelt.<sup>[256]</sup> Ebenfalls *in situ* gelang die Substitution an  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  zu einem Trihydrido-Rhodostannylen  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_3\text{SnAr}^*]$  **7**.

Startend mit der Umsetzung der Anionen  $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$  konnten in der Reaktion mit dem Wilkinson-Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  für  $\text{E} = \text{Ge}$  ein Germyl-Komplex **8** mit  $\eta^6$ -Arenkoordination und für  $\text{E} = \text{Sn}$  die Übertragung beider Hydridliganden vom Zinn- zum Rhodiumzentrum beobachtet werden (**10a**) – formal eine  $\text{H}_2$ -Übertragung. Der hierbei entstehende Dihydrido-Rhodostannylen-Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** ist, genau wie sein Blei-Analogon **10b**, auch aus der oxidativen Addition der Organoelement(II)-Hydride  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  an  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  zugänglich. Beide Komplexe **10a/10b** neigen zur Wasserstoffeliminierung, was durch Styrol in einer Transferhydrierung begünstigt wird. Das entstehende Stannylen **11a** zeigt ein von der vorliegenden Styrolkonzentration abhängiges Gleichgewicht verschiedener Koordinationsverbindungen **11a – 13**.



Ar\* = 2,6-Trip<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl; Cp\* = 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl; Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

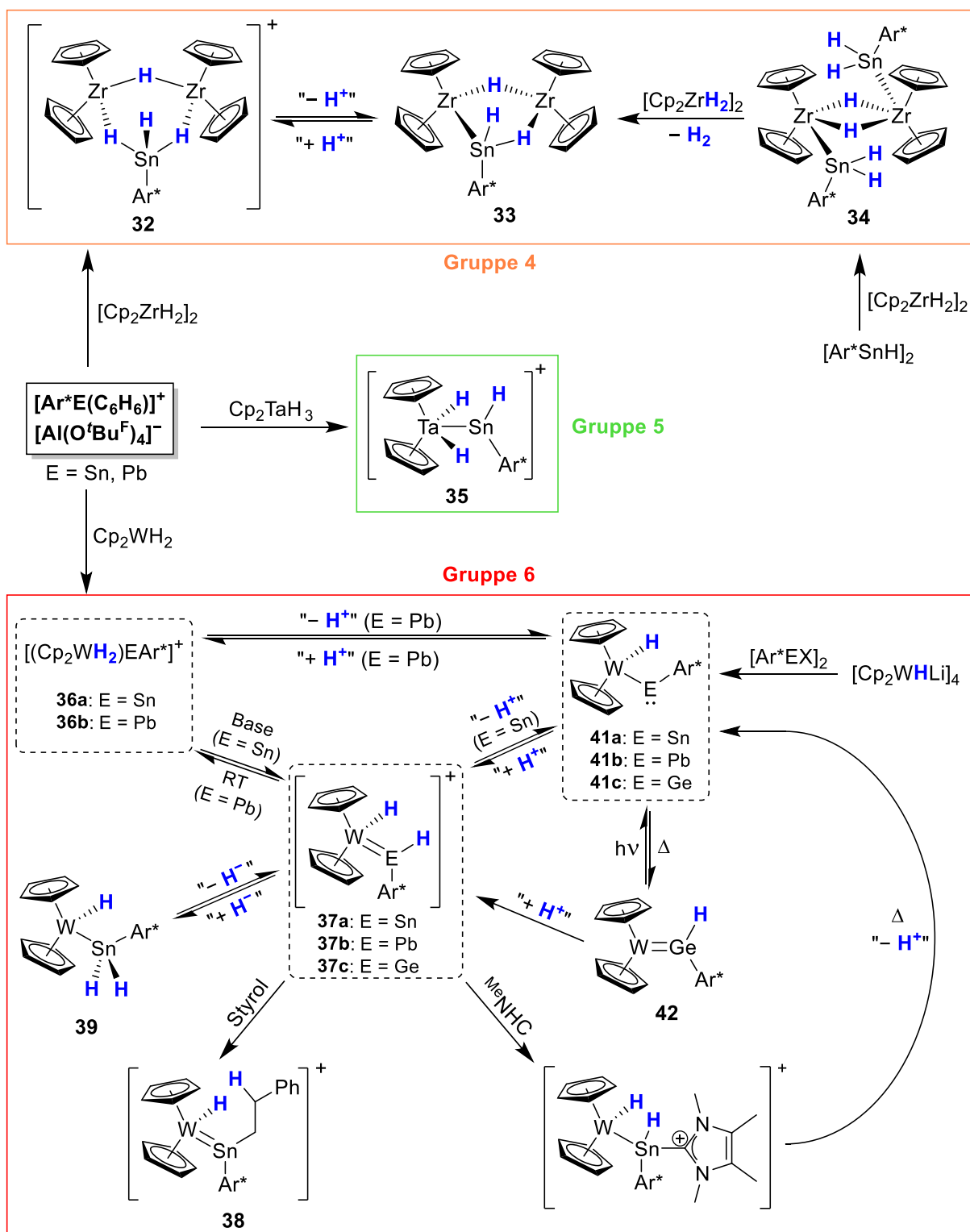
**Schema 105:** Zusammenfassung der Umsetzungen der Organodihydroelement-Anionen [Ar\*EH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (E = Ge, Sn) mit Übergangsmetallelektrophilen der Gruppe 4 (Ti), 8 (Ru), 9 (Rh, Ir) und 11 (Au, Ag) und deren Folgechemie.



Die entstehenden Rhodotetrylene **11a/11b** lassen sich durch  $\text{PMe}_3$ -Zugabe in die ersten Beispiele für schwere Homologe von Gruppe-9-Carbinen, den Tetrylidin-Komplexen  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{EAr}^*]$  **14a/14b** ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit  $\text{Rh}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindungen, überführen. Diese reagieren bei Raumtemperatur bereitwillig mit  $\text{H}_2$  (1 atm) in einer oxidativen Addition. Während die Bleispezies ein Äquivalent  $\text{H}_2$  unter Bildung eines Dihydrido-Rhodoplumbylens **15b** aufnimmt, reagiert das Zinnderivat mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2$  über eine zum Blei analoge Zwischenstufe **15a**. Die Addition des zweiten Äquivalents  $\text{H}_2$  am Stannylenzinn (**16**) ist reversibel und damit eines der wenigen Beispiele für eine reversible oxidative Addition/reduktive Eliminierung von  $\text{H}_2$  an einem Zinnatom.<sup>[117,177]</sup> Mittels 1,2-Bis-(dimethylphosphino)ethan (dmpe) ist eine intramolekulare Übertragung des Wasserstoffs vom Rhodium- zurück auf das Zinnatom möglich (**20a**). Mit dem tripodalen Triphosliganden  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  ist ein System zugänglich, in dem licht- bzw. wärmeinduziert eine reversible 1,2-H-Wanderung zwischen den Metallatomen realisierbar ist (**21a/21b**).

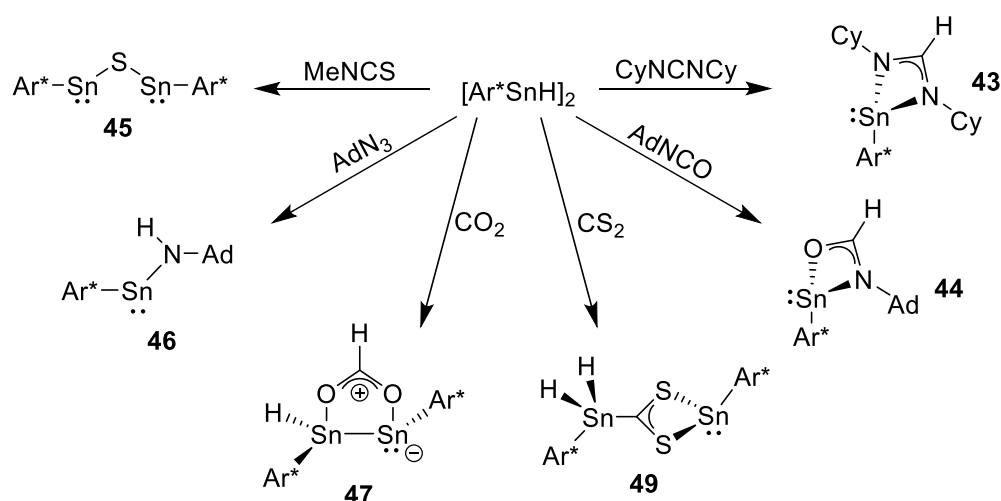
Die Substitution an Vaskas Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  mit  $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$  resultiert für  $\text{E} = \text{Ge}$  (**22a**) in der Wanderung eines und für  $\text{E} = \text{Sn}$  in der schrittweisen Wanderung zweier Hydridliganden (**22b**  $\rightarrow$  **23**) vom Tetrel- zum Iridiumatom. In einem neuartigen Syntheseansatz zur Erzeugung eines kationischen Hydridostannylen-Koordinationsmodus lässt sich das Iridostannylen mit der starken Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  am Zinnatom protonieren (**24**). Die Reaktion des  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  mit Vaskas Komplex führt zu einem Iridium-Chloridostannylen **25**, das nach Halogenidabstraktion mit  $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ein Iridiumstannylidin **26** mit einer  $\text{Ir}\equiv\text{Sn}$ -Dreifachbindung ergibt. Wenngleich deren kristallographische Charakterisierung nicht ausreichend gut gelang, wurde diese NMR-spektroskopisch und in der Reaktion mit Wasserstoff durch oxidative Addition eines Äquivalents  $\text{H}_2$  bestätigt.

In einem weiteren Syntheseansatz wurden die, in ihrer Reaktivität bisher wenig untersuchten, niedervalenten Organoelement(II)-Kationen der Gruppe 14 ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[5,8,213,215,333]</sup> zum Aufbau von Koordinationsverbindungen mit den Metallocenhydriden der Gruppe 4, 5 und 6 verwendet (Schema 106). Das allgemein entdeckte Reaktionsmotiv ist die Insertion der kationischen Tetrylenzentren in die Metall-Hydrid-Bindungen und Bildung von kationischen Metall-Hydridostannylen-Komplexen (**32**, **35**, **37a**). Für den Fall des Zirconiums bleibt die dimere Struktur des Zirconocendihydrids im Produkt **32** erhalten. Eine reversible De- und Reprotonierung zwischen **32** und **33** mit starken Brønsted-Basen/-Säuren ist möglich. Das Wolframocendihydrid  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  neigt zur Ausbildung von Adduktkomplexen **36**. Deprotonierungen zu den Wolframotetrylenen **41a/41b** sind mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  möglich. Die erneute Protonierung regeneriert die kationischen Hydridkomplexe, wobei für den Fall des Bleis intermediär das erste Beispiel eines Hydridoplumbylen-Komplexes **37b** mit einer extremen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung bei 42.13 ppm beobachtet werden konnte. Die Metallotetrylene **41** sind auch aus dem nucleophilen Wolframat  $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$  und den Organoelement(II)-Halogeniden ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) zugänglich. Der Germylenkomplex **41c** zeigt eine photochemisch bzw. thermisch induzierbare reversible 1,2-H-Wanderung zwischen dem Wolfram- und Germaniumatom (**41c** und **42**).



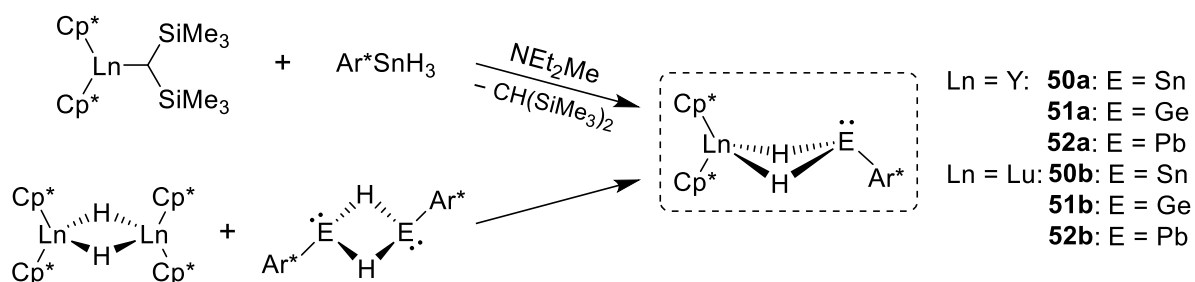
**Schema 106:** Übersicht der gefundenen Reaktivität der Organoelement(II)-Kationen  $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ . Insertion in die M-H-Bindungen von Metallocenhydriden der Gruppe 4, 5 und 6, Bildung von kationischen Hydridostannylenkoordinationen sowie reversible De- und Reprotonierungen und andere Folgechemie dieser Komplexe. Gegenion:  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]^-$  oder  $[\text{BAr}^F_4]^-$ ;  $\text{O}^t\text{Bu}^F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ;  $\text{Ar}^F = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ .

Im Rahmen von Reaktivitätsuntersuchungen ergaben sich neue Aspekte der Hydrostannylierungen von Heteroallen mit dem Organozinn(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  (Schema 107).<sup>[148]</sup> Neben der klassischen Hydrostannylierung von organischen Carbodiimiden **43** und Isocyanaten **44** konnten Folgeprodukte wie ein Bis(stannylen)-Thioether **45**, ein Stannylen-Amid **46** und eine besondere Reaktivität bei den anorganischen Heteroallen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  beobachtet werden, die beide aus dem Stannylstannylen-Isomer  $[\text{Ar}^*\text{SnSnH}_2\text{Ar}^*]$  stammende Struktur motive liefern (**47**, **49**).



**Schema 107:** Übersicht der vorgestellten Reaktionen des Organozinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  mit substituierten und unsubstituierten Heteroallen. Me = Methyl; Ad = Adamantyl; Cy = Cyclohexyl.

Darüber hinaus konnte eine Reihe von, in dieser Art bisher unbekanntem, heterodimeren Hydriden der Lanthanoide und den schweren Organoelement(II)-Hydriden dargestellt und charakterisiert werden (Schema 108, **50a** – **52b**). Für  $\text{E} = \text{Pb}$  findet sich ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht, erkennbar an den bekannten Reaktivitäten beider Monomere.



**Schema 108:** Die beiden entwickelten Synthesemethoden zur Darstellung der neuartigen Seltenerdmetall-Tetrylen-Hydridkomplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{EAr}^*]$  des Yttriums und Lutetiums ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), aus einer formalen Hydrostannylierung (oben) oder einer Hydrid-Dimer-Metathese (unten). Für  $\text{E} = \text{Ge}$  liegt das Edukt  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  als Digermene-Isomer und nicht als hydridverbrücktes Dimer vor, wie hier der Übersichtlichkeit wegen gezeichnet.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Schutzgas-Atmosphäre (Argon, *Westfalen AG*, 99.999 %) durchgeführt, entweder mittels gängiger Schlenktechnik oder in einer *MBraun* Glovebox. Das für die Schlenktechnik verwendete Argon wurde zuvor über Phosphor(V)oxid (SICAPENT®, *Merck Millipore*) getrocknet. Alle Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung getrocknet, durch dreimaliges „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast und inert gelagert. *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mit einem *MBraun* Solvent-Purification-System (SPS) getrocknet. Zusätzlich wurde Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran über eine NaK-Legierung destilliert und Benzol und 1,2-Difluorbenzol über aktiviertes Aluminiumoxid getrocknet. Styrol wurde entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert, *N,N*-Diethylmethylamin wurde über CaH<sub>2</sub> und anschließend über KH destilliert. Acetonitril wurde über CaH<sub>2</sub> destilliert. Sonstige kommerziell erworbene Chemikalien wurden, im Falle von Flüssigkeiten, zuvor entgast, und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Mit der Bezeichnung Hexan oder Pentan sind stets die linearen *n*-Alkanisomere gemeint. Die Gase H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurden von der Firma *Westfalen AG* in der Reinheit 5.0 (99.999 %) bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Filtrationen erfolgten, soweit nicht anders erwähnt, über Spritzenfilter des Typs CHROMAFIL Xtra PTFE (Porengröße 0.20 µm) der Firma *Macherey-Nagel* oder über handelsübliche Glasfritten (P4). Für Belichtungsreaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe des Typs TQ150 des Herstellers *Peschl Ultraviolet GmbH* verwendet.

Die Verbindungen Ar\*I,<sup>[531]</sup> Ar\*Li(OEt)<sub>2</sub>,<sup>[531]</sup> [Ar\*GeCl]<sub>2</sub>,<sup>[91]</sup> [Ar\*SnCl]<sub>2</sub>,<sup>[91,92]</sup> [Ar\*PbBr]<sub>2</sub>,<sup>[94]</sup> Ar\*GeH<sub>3</sub>,<sup>[215]</sup> Ar\*SnCl<sub>3</sub>,<sup>[532]</sup> Ar\*SnH<sub>3</sub>,<sup>[310]</sup> [Ar\*GeH]<sub>2</sub>,<sup>[1,7]</sup> [Ar\*SnH]<sub>2</sub>,<sup>[5,148]</sup> [Ar\*PbH]<sub>2</sub>,<sup>[314]</sup> [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*GeH<sub>2</sub>],<sup>[1]</sup> [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>],<sup>[1]</sup> Me<sup>e</sup>NHC,<sup>[533]</sup> [Ph<sub>3</sub>C][Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub> (= [Ph<sub>3</sub>C][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]),<sup>[534]</sup> [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>],<sup>[484]</sup> [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>,<sup>[390]</sup> Na[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>,<sup>[390]</sup> [Ar\*Sn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>],<sup>[215]</sup> [Ar\*Pb(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>],<sup>[8]</sup> [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl],<sup>[535]</sup> [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhH],<sup>[347]</sup> [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub>,<sup>[536]</sup> [(dmpe)<sub>2</sub>RhCl],<sup>[537]</sup> [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)IrCl],<sup>[538]</sup> Benzylkalium (BnK),<sup>[539]</sup> Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>,<sup>[540]</sup> [Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>[541]</sup> [Cp<sub>2</sub>HfH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>[541]</sup> Cp<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>,<sup>[454]</sup> [Cp<sub>2</sub>WHLi]<sub>4</sub>,<sup>[471]</sup> [Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>],<sup>[542]</sup> [Cp\*<sub>2</sub>YCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[503]</sup> [Cp\*<sub>2</sub>LuCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[505]</sup> [Cp\*<sub>2</sub>YH]<sub>2</sub>,<sup>[504]</sup> und [Cp\*<sub>2</sub>LuH]<sub>2</sub>,<sup>[505]</sup> wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt und inert gelagert. Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> wurde bei *Sigma Aldrich* erworben.

### 5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturbestimmungen erfolgten an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit-Monochromator durch Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Folgende Programme wurden zur Datenprozessierung verwendet: *Bruker* APEX2v20011.8-0 mit SADABS zur Absorptionskorrektur, SAINT zur Datenreduktion und SHELXS zur Strukturlösung.<sup>[543-545]</sup> Die Strukturverfeinerung wurde mit dem WinGX 1.70.01 Programmpaket oder dem GUI ShelXle mit SHELXL durchgeführt.<sup>[546-551]</sup> Stark fehlgeordnete und nicht modellierbare Lösungsmittelmoleküle wurden, wenn nötig, mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[552,553]</sup> Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen und die Bestimmung zusätzlicher, nicht in der .cif-Datei enthaltenen Strukturinformationen wurde mit dem Programm ORTEP-3 v2014-1 bewerkstelligt.<sup>[547]</sup>

### 5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden entweder an einem *Bruker* DRX-250 Spektrometer (5 mm ATM-Probenkopf), einem *Bruker* AVIII-300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf), einem *Bruker* AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf), einem *Bruker* AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO, 5 mm BBO ATM oder 10 mm low- $\gamma$  Probenkopf mit VT-NMR-Einheit), einem *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer (5 mm Prodigy BBO Kryo Probenkopf) oder einem *Bruker* Avance III HDX 700 Spektrometer (5 mm Prodigy TCI Kryo Probenkopf) durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur (26 °C) oder der entsprechend angegebenen Temperatur statt. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  findet in ppm relativ zu einem externen Standard statt, wobei die Spektren über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösemittels referenziert werden (Tabelle 17). An den *Bruker* Avance III HDX 600 und *Bruker* Avance III HDX 700-NMR-Spektrometern wurden ausschließlich  $^1\text{H}$ - (600.13 / 700.29 MHz),  $^{13}\text{C}$ - (150.90 / 176.10 MHz) und  $^{31}\text{P}$ -Kerne (242.94 / – MHz) vermessen.

Die Resonanzen der  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{183}\text{W}$  und  $^{89}\text{Y}$ -Kerne wurden über ihre Kopplungen zu Hydriden mittels zweidimensionaler Experimente gemessen:  $^1\text{H}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC (10 mm low- $\gamma$  Probenkopf),  $^1\text{H}$ - $^{183}\text{W}$ -HMQC (5 mm BBO ATM),  $^1\text{H}$ - $^{89}\text{Y}$ -HSQC (5 mm BBO ATM). Zur Lokalisierung der  $^{103}\text{Rh}$  oder  $^{183}\text{W}$ -Resonanz wurde der  $^{103}\text{Rh}$ - bzw.  $^{183}\text{W}$ -Entkoppler schrittweise durch einen erwarteten Verschiebungsbereich verschoben und gleichzeitig die Veränderung des Hydridmultipletts ( $^{103}\text{Rh}$  /  $^{89}\text{Y}$ ) bzw. der  $^{183}\text{W}$ -Satelliten des Hydridsignals betrachtet. Anschließend wurde die exakte chemische Verschiebung über ein zweidimensionales Experiment ermittelt.

Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte durch Verwendung folgender ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -anti-z-COSY<sup>[369,370]</sup>. Die Multiplizität der Signale wird über die nachstehenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett bzw.

nicht aufgelöstes Signal und br = breites Signal. Die Kopplungen NMR-aktiver Kerne werden für die entsprechenden einzig existenten oder gemessenen Isotope ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ) in der Form  $^nJ_{\text{X-X}}$  angegeben. Wenn eine genaue Differenzierung der unterschiedlichen Kopplungen der verschiedenen Zinnisotope  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}$  (in Ausnahmefällen auch  $^{115}\text{Sn}$ ) möglich war, so sind diese explizit als  $^nJ_{^{119}\text{Sn-X}}$  bzw.  $^nJ_{^{117}\text{Sn-X}}$  angegeben, bei Überlagerung allgemein als  $^nJ_{\text{Sn-X}}$ .

**Tabelle 17:** Übersicht über die Eigenschaften und Frequenzen der gemessenen NMR-aktiven Kerne.<sup>[554]</sup>

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Spektrometer-Frequenz [MHz]				Referenz	Frequenzverhältnis [%]
		DRX-250	AVIII-300	AVII+400	AVII+500		
$^1\text{H}$	99.9885	250.13	300.13	400.11	500.13	$\text{SiMe}_4$	100
$^{11}\text{B}$	80.1		96.29			$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	32.083974
$^{13}\text{C}$	1.07	62.90	75.47	100.13	125.76	$\text{SiMe}_4$	25.145020
$^{19}\text{F}$	100			376.43		$\text{CCl}_3\text{F}$	94.094011
$^{31}\text{P}$	100	101.25		161.98	202.46	85 % $\text{H}_3\text{PO}_4$	40.480742
$^{89}\text{Y}$	100				24.51	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	4.900198
$^{103}\text{Rh}$	100				15.80	$\text{Rh}(\text{acac})$	3.186447
$^{119}\text{Sn}$	8.59	93.35	111.92		186.87	$\text{SnMe}_4$	37.290632
$^{183}\text{W}$	14.31				20.84	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	4.166387
$^{207}\text{Pb}$	22.1	53.33	62.79		104.63	$\text{PbMe}_4$	20.920599

Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung ebenfalls per dreifachem „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast und folgendermaßen getrocknet: Benzol- $\text{d}_6$  über NaK destilliert und anschließend mit aktiviertem Aluminiumoxid getrocknet, Toluol- $\text{d}_8$  über NaK destilliert, THF- $\text{d}_8$  über NaK destilliert und unter Lichtausschluss gelagert.

Festkörper-NMR-Spektren ( $^{119}\text{Sn}$  und  $^{31}\text{P}$ ) wurden als CP/MAS (cross-polarization / magic-angle spinning) an einem *Bruker* Avance III HD 300 wide-bore NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$  300.13 MHz,  $^{31}\text{P}$  121.5 MHz,  $^{119}\text{Sn}$  112.0 MHz) von Dr. Klaus Eichele am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen aufgenommen und ausgewertet. Die gepulverten Proben wurden in  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren (4 mm Außendurchmesser) in einer Glovebox gepackt und um den magischen Winkel mit Rotationsfrequenzen zwischen 4 – 10 kHz rotiert. Die Spektren wurden nach Kreuzpolarisation mit einer Rampe von 100 bis 70 % auf dem X-Kanal und spinal64-Entkopplung aufgenommen. Die Referenzierung erfolgte über die Substitutionsmethode: Eine externe Probe von  $\text{CHCl}_3$  in Aceton wurde mit einer Frequenz von 1.5 kHz rotiert und das externe Magnetfeld so eingestellt, dass die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische chemische Verschiebung von  $\text{CHCl}_3$  mit einer vorbestimmten chemischen Verschiebung, bezogen auf eine externe, 1%ige Lösung von Tetramethylsilan (TMS) in  $\text{CHCl}_3$ , übereinstimmte. MAS-Spektren wurden über die Herzfeld-Berger-Analyse (HBA) ausgewertet.<sup>[380]</sup>

### 5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herrn Wolfgang Bock und Herrn Mohammad Ghani an einem *elementar vario MICRO Cube* durchgeführt. Verbindungen mit den schwach koordinierenden Anionen  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  oder  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  wurden aufgrund ihres hohen Fluorgehalts nur in Einzelfällen per Elementaranalyse charakterisiert.<sup>[534,555]</sup>

### 5.1.5 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren erfolgte als KBr-Pressling an einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer. Die Herstellung der KBr-Presslinge erfolgte inert nach vorheriger Präparation in einer *MBraun* Glovebox. Die anschließende Messung erfolgte zügig an Luft.

### 5.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen der UV/Vis-Spektren erfolgte an einem *PerkinElmer Lambda 35* Zweistrahl-Spektrometer in Quarzglasküvetten ( $d = 1 \text{ cm}$ ) mit Teflonstopfen. Die Messungen wurden in absolutem Hexan (zusätzlich mehrere Wochen über einem Kaliumspiegel gelagert) oder absolutem Toluol durchgeführt, wobei die Quarzglasküvetten zuvor mit dem reinen Lösemittel gespült wurden, um an der Glasoberfläche haftende Wasserrückstände zu entfernen. Für die Referenzmessung wurde das entsprechende reine Lösemittel in einer baugleichen Quarzglasküvette ( $d = 1 \text{ cm}$ ) verwendet. Es wurden Proben mit Konzentrationen von ca.  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vermessen. Die Probenpräparation erfolgte unter inerten Bedingungen in einer Glovebox mit anschließender zügiger Vermessung.

### 5.1.7 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-spektroskopische Untersuchung wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster von Steffen Klenner in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Pöttgen durchgeführt. Es wurde eine  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle in einer üblichen Transmissionsgeometrie verwendet. Verbindung **14a** wurde bei 78 K in einem Kryostaten untersucht, während die Quelle bei Raumtemperatur gehalten wurde. Die Gesamtmesszeit betrug 4 Tage. Zur Probenvorbereitung wurde diese in einer Glovebox in einen dünnwandigen PMMA-Behälter gefüllt und mit einem Zweikomponentenkleber versiegelt. Die optimale Absorberdicke wurde nach *Long et al.* berechnet.<sup>[556]</sup> Das Spektrum wurde mit dem Programmpaket WinNormos for Igor6 gefittet.<sup>[557]</sup>

### 5.1.8 DFT-Rechnungen

Die Strukturoptimierungen der Verbindungen **2**, **4**, **10a**, **10b**, **14a**, **14b**, **32**, **33**, **35**, **37a** und **47** erfolgten auf Grundlage von experimentell ermittelten Kristallstrukturdaten oder, im Falle von **37b**, auf Basis einer modifizierten, strukturverwandten Verbindung (**37a**). Falls nötig wurden periphere Fragmente des Terphenylliganden entfernt, um die nötigen Rechenkapazitäten und -zeiten zu verringern.

Hierfür wurde entweder das Programm Gaussian09<sup>[558]</sup> oder ORCA4.2<sup>[559,560]</sup> mit dem BP86-Funktional mit den implementierten def2-SVP-Basissätzen für alle leichten Atome und def2-TZVP/ECP (ECP: „effective core potential“, Stuttgart-Dresden effektive Kernpotentiale) für die schweren Atome (Sn, Pb, Rh, Ti, Zr, Ta, W) verwendet.<sup>[561-570]</sup> Die Berücksichtigung empirischer Dispersionskorrekturen erfolgte durch Anwendung von Grimme's Dispersion mit Becke-Johnson-Dämpfung (D3BJ).<sup>[571,572]</sup> Für alle Berechnungen wurden die Konvergenzkriterien *tight* für Optimierungen und *very tight* für die SCF-Konvergenz mit *gridsize grid6* und *finalgrid7* zugrunde gelegt.

Die NBO-Analyse („natural bond orbitals“) erfolgte mit dem Programm NBO 6.0<sup>[573]</sup> bzw. NBO 7.0<sup>[574]</sup>.<sup>[575,576]</sup> Die graphische Darstellung erfolgte mit Chemcraft.<sup>[577]</sup>

Die Berechnung der NMR chemischen Verschiebungen von **37b** und **47** erfolgte basierend auf den optimierten Strukturen mit dem Programm ADF<sup>[578,579]</sup> mit dem GGA revPBE-D3(BJ)-Funktional und den ZORA TZ2P-Basissätzen für die Schweratome (Sn, Pb, W) bzw. TZP für die leichten Atome (O, C, H), einschließlich des essentiellen Austausch-Korrelations-Kerns.<sup>[580-586]</sup> Die relativistischen Effekte wurden durch Verwendung des ZORA Niveaus unter Nutzung der Option der Spin-Orbit-Kopplung (SO) berücksichtigt.<sup>[587,588]</sup> Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) wurden ausgehend von den berechneten Abschirmungen relativ zu den auf gleichem Niveau berechneten Abschirmungen der Standardverbindungen Tetrametylsilan SiMe<sub>4</sub>, Tetramethylzinn SnMe<sub>4</sub> und Tetramethylblei PbMe<sub>4</sub> umgerechnet.

Es wurden Rechenressourcen des *bwForCluster JUSTUS Ulm* genutzt.



## 5.2 Synthesevorschriften

### 5.2.1 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}]_2$ (**2**)

Eine auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** (150.0 mg, 182  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) in THF (4 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (23.3 mg, 90.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in THF (3 mL) gegeben. Die resultierende dunkelrote Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel am Vakuum entfernt. Zu dem dunkelvioletten Rückstand wird Toluol (25 mL) gegeben, für ca. 1 h gerührt und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck wird das Produkt  $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2$  **2** als dunkelvioletter Feststoff erhalten (120.8 mg, 87.5  $\mu\text{mol}$ , 96.4 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer konzentrierten THF-Lösung erhalten werden. Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.09 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.24 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.28 (br, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.33 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.35 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.61 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.93 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.98 (sept (br), 4H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.22 (sept (br), 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 4.42 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.15 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 7.17 – 7.23 (m, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.27 – 7.33 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 13.27 (s + Satelliten, 2H,  $^1J_{\text{Sn-H}} = 750\text{ Hz}$ ,  $\text{SnH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 21.4 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.0 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.0 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.0 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.0 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.0 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.0 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.1 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.0 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 90.6 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 119.7 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.8 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 124.9 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.7 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 138.4 (br,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 145.1 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 144.7 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.6 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.3 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 167.4 ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (93.28 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 1250 (d,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 750\text{ Hz}$ ,  $\text{SnH}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{82}\text{H}_{110}\text{Sn}_2\text{Ti}$  (%): C 71.31, H 8.03; gefunden: C 71.23, H 7.98.

**IR** (KBr):  $1741\text{ cm}^{-1}$  (v Sn–H).

### 5.2.2 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{SnAr}^*\}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**4**)

Eine auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Tris(pentafluorophenyl)boran (27.8 mg, 54.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol und 1,2-Difluorbenzol (1.5 und 0.5 mL) wird tropfenweise zu einer  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*\}_2$  **2** (74.9 mg, 54.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol und 1,2-Difluorbenzol (2.0 und 0.5 mL) gegeben. Die dunkelvioletten Lösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Lösemittel am Vakuum entfernt. Der dunkle Rückstand wird in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) gelöst, mit Hexan (2.5 mL) überschichtet und für 3 Tage bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach kompletter Diffusion wird die überstehende Lösung abgenommen und die Kristalle mit kaltem Hexan gewaschen ( $3 \times 0.5\text{ mL}$ ). Gründliches Trocknen der Kristalle für mehrere Stunden am Vakuum ergibt

[Cp<sub>2</sub>Ti{SnAr\*}{Sn(H)Ar\*}][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] **4** als schwarzvioletten kristallinen Feststoff (68.2 mg, 36.0 μmol, 66.4 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C erforderlich.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 0.98 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.01 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 – 1.26 (br, 12H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79 – 2.90 (m, 6H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.20 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.16 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.16 – 7.21 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + 2 × *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.22 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 16.87 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 550 Hz, 1H, Sn-H).

**<sup>11</sup>B-NMR** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -25 (d, <sup>1</sup>J<sub>B-H</sub> = 91 Hz, [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 23.3 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 87.7 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 122.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 127.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 136.8 (d (br), <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 250 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 138.0 (d (br), <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 250 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 138.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.8 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.1 (d (br), <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 240 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 149.2 (überlagert mit Lösemittelsignal des C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, *o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 150.3 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 167.0 (Sn(H)-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 191.1 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (93.28 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 1484 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 550 Hz, Ti-Sn-H), 1789 (s, Ti=Sn).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>100</sub>H<sub>110</sub>BF<sub>15</sub>Sn<sub>2</sub>Ti (%): C 63.45, H 5.86; gefunden: C 63.18, H 5.85.

**IR** (KBr): 1740 cm<sup>-1</sup> (ν Sn-H).

### 5.2.3 Umsetzung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] (**1a**) mit [Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RuCl]: (**5**) & (**6**)

Eine Lösung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] **1a** (15.0 mg, 18.2 μmol, 1.00 Äq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.3 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von [Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RuCl] (14.5 mg, 18.2 μmol, 1.00 Äq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.1 mL) getropft. Per NMR-Spektroskopie können in der resultierenden dunkelroten Reaktionslösung die Verbindungen [Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)Ru(H)=Sn(H)Ar\*] **5** und [Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)Ru(H)<sub>2</sub>-SnAr\*] **6** als Gemisch identifiziert werden. Nach einem Tag bei Raumtemperatur ist die Lösung grün und **5** ist dabei beinahe vollständig zu **6** abreagiert. Nachfolgend sind nur charakteristische NMR-Resonanzen aufgelistet:

[Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)Ru(H)=Sn(H)Ar\*] **5**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -12.27 (d + Satelliten, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 35.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 151 Hz, Ru(H)=Sn(H)), 16.54 (s + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 700 Hz, Ru(H)=Sn(H)).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 72.9 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> ≈ 183 Hz, (Ph<sub>3</sub>P)Ru).

[Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)Ru(H)<sub>2</sub>-SnAr\*] **6**:

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -11.31 (d + Satelliten, 2H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 30.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 236 Hz, Ru(H)<sub>2</sub>-Sn).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 68.4 (s, (Ph<sub>3</sub>P)Ru).

### 5.2.4 Umsetzung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] (**1a**) mit [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: (**7**)

[Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] **1a** (40.0 mg, 48.4 μmol, 4.00 Äq.) wird in THF-d<sub>8</sub> (0.3 mL) gelöst und zu einer Suspension von [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (7.5 mg, 12.1 μmol, 1.00 Äq.) in THF-d<sub>8</sub> (0.1 mL) tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 15 min gerührt bis sich ein homogenes Gemisch bildet, anschließend filtriert und in ein J. Young-NMR-Rohr gefüllt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur lässt sich [Cp\*Rh(H)<sub>3</sub>-SnAr\*] **7** NMR-spektroskopisch als Hauptprodukt beobachten. Nachfolgend sind nur charakteristische NMR-Resonanzen aufgelistet:

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] -11.39 (d + Satelliten, 3H, <sup>1</sup>J<sub>Rh-H</sub> = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 105 Hz, Rh(H)<sub>3</sub>-Sn).

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -80 °C): δ [ppm] -11.34 (m, 2H, <sup>1</sup>J<sub>Rh-H</sub> = 34.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 65.0 Hz, Rh(H)(H<sub>2</sub>) als AB<sub>2</sub>X-Spinsystem), -10.91 (m, 1H, <sup>1</sup>J<sub>Rh-H</sub> = 23.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 65.0 Hz, Rh(H)(H<sub>2</sub>) als AB<sub>2</sub>X-Spinsystem).

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] 2078 (dq, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-Rh</sub> ≈ <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> ≈ 109 Hz).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] 2078 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-Rh</sub> = 109 Hz).

### 5.2.5 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)RhGeH<sub>2</sub>Ar\*] (**8**)

Eine Lösung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*GeH<sub>2</sub>] **1b** (123 mg, 0.158 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (3.5 mL) wird über einen Zeitraum von ca. 2 min zu einer Suspension von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl] (153 mg, 0.166 mmol, 1.05 Äq.) in Benzol (3 mL) bei Raumtemperatur getropft. Die entstehende orange-braune Lösung wird für 20 min gerührt und anschließend das Lösemittel am Vakuum entfernt. Es wird Hexan (15 mL) zugegeben, die entstehende Suspension für 30 min gerührt, filtriert und das Lösemittel erneut entfernt. Zum Rückstand wird Acetonitril (5 mL) gegeben und die Suspension für 15 min kräftig gerührt. Das orange Pulver wird abfiltriert und mehrmalig mit Acetonitril (3 × 1 mL) gewaschen, um die Nebenprodukte wie PPh<sub>3</sub> und Ar\*GeH<sub>3</sub> zu entfernen. Nach mehrstündigem Trocknen des Feststoffs am Vakuum wird [(Ph<sub>3</sub>P)RhGeH<sub>2</sub>Ar\*] **8** als oranges Pulver erhalten (78.7 mg, 0.0854 mmol, 54.1 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer konzentrierten Acetonitrillösung, mitunter auch aus der Waschlösung, bei Raumtemperatur erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 0.79 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 1.16 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, o+p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.49 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 1.88 (sept, 1H,

$^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 2.72 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 2.78 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.40 (dd,  $^3J_{\text{P-H}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{Rh-H}} = 3.9$  Hz, GeH<sub>2</sub>), 6.44 (s, 2H, Rh( $\eta^6$ -[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), 6.90 – 7.04 (m, 9H, *m* + *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.13 (s, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.17 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.25 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.45 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.56 – 7.66 (m, 6H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 23.0 (Rh( $\eta^6$ -[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 23.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 23.9 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.2 (Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 25.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3 (Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 30.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.1 (Rh( $\eta^6$ -[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 34.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 94.6 (Rh( $\eta^6$ -[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), 113.5 (dd, Rh( $\eta^6$ -[*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), 117.7 (Rh( $\eta^6$ -[*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), 120.1 (m, Rh( $\eta^6$ -[*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), 120.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 125.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.1 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.7$  Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 127.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 128.2 (d,  $^4J_{\text{P-C}} \approx 6$  Hz, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 133.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 13.1$  Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 137.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 139.5 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 40.8$  Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 143.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 158.3 (Ge-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 46.2 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 248$  Hz).

$^{103}\text{Rh}$ -NMR (15.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] -9131 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} \approx 250$  Hz).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>GePRh (%): C 70.37, H 7.22; gefunden: C 71.01, H 6.94.

IR (KBr): 1988 cm<sup>-1</sup> / 1948 cm<sup>-1</sup> (ν Ge-H).

## 5.2.6 Synthese von [(Cy<sub>3</sub>P)RhGeH<sub>2</sub>Ar\*] (9)

Eine Lösung von [Li(thf)<sub>3</sub>][GeH<sub>2</sub>Ar\*] **1b** (83.6 mg, 107 μmol, 2.00 Äq.) in Benzol (3 mL) wird über einen Zeitraum von ca. 2 min zu einer Suspension von [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (75.0 mg, 53.5 μmol, 1.00 Äq) in Benzol (2 mL) bei Raumtemperatur getropft. Die entstehende braune Suspension wird für 30 min gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Es wird Hexan (5 mL) zum Rückstand gegeben, filtriert und das Lösemittel erneut entfernt. Zum Rückstand wird Acetonitril (10 mL) gegeben und die Suspension für 1 h kräftig gerührt. Der ockerfarbene Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Acetonitril (3 × 1 mL) gewaschen, um die Nebenprodukte wie PCy<sub>3</sub> und Ar\*GeH<sub>3</sub> zu entfernen. Nach mehrstündigem Trocknen am Vakuum wird [(Cy<sub>3</sub>P)RhGeH<sub>2</sub>Ar\*] **9** als ockerfarbenes Pulver erhalten (61.3 mg, 65.2 μmol, 60.8 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer konzentrierten Hexanlösung nach mehreren Tagen bei -40 °C erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (700.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1.07 – 1.17 (m, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.18 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 1.19 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 1.42 – 1.52 (m, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.51 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 1.57 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.60 – 1.64 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.68 – 1.76 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.82 – 1.94 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2.62 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 2.66 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, Rh( $\eta^6$ -[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 2.81 (sept, 1H,

$^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ , 3.03 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.84 (m, 2H,  $\text{Ge}\underline{\text{H}}_2$ ), 6.42 (s, 2H,  $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2])$ ), 7.19 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 7.26 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 7.26 (s, 2H,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 7.46 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 22.5 (br,  $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2])$ ), 22.6 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.1 ( $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.4 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2])$ ), 24.5 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2])$ ), 24.6 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.1 ( $\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ ), 26.8 ( $\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ ), 26.9 ( $\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ ), 28.7 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2])$ ), 29.4 ( $\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ ), 30.0 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 31.6 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2])$ ), 33.5 ( $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 37.0 (br,  $\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ ), 93.1 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2])$ ), 110.6 (dd,  $J = 10.9$  Hz,  $J = 3.3$  Hz,  $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[i\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2])$ ), 117.2 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[p\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2])$ ), 117.8 ( $\text{Rh}(\eta^6\text{-}[o\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2])$ ), 119.5 ( $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 124.9 ( $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 125.9 ( $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 127.0 ( $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 137.3 ( $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 142.8 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 145.3 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 146.4 ( $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 146.7 ( $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 157.2 ( $\text{Ge}\text{-}i\text{-}\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 51.8 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 230$  Hz).

$^{103}\text{Rh}\text{-NMR}$  (15.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-9003$  (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} \approx 234$  Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{84}\text{GePRh}$  (%): C 69.02, H 9.01; gefunden: C 69.02, H 8.82.

## 5.2.7 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$ (**10a**)

*Variante A:* Eine Lösung von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **1a** (50.0 mg, 60.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  (56 mg, 60.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) über einen Zeitraum von ca. 2 min getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv Grün. Nach 3 h wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der schwarz-grüne Rückstand wird in Benzol (4 mL) gelöst und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird der Rückstand in Hexan suspendiert (3 mL) und 30 min kräftig gerührt. Der grüne Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen ( $3 \times 1$  mL) um die Nebenprodukte, allen voran  $\text{PPh}_3$ , zu entfernen. Nach Trocknen am Vakuum wird  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** als grünes Pulver erhalten (45.7 mg, 37.2  $\mu\text{mol}$ , 61.4 %).

*Variante B:*  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (500 mg, 0.416 mmol, 0.525 Äq.) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  (705 mg, 0.790 mmol, 1.00 Äq.) werden als Feststoffe gründlich vermengt und auf  $-40$  °C vorgekühlt. Kaltes Toluol (10 mL,  $-40$  °C) wird auf einmal und unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort dunkelgrün und wird anschließend für mindestens 3 h bei Raumtemperatur gerührt, sodass auch das intermediär entstehende  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  zum Produkt weiterreagieren kann. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und Hexan (10 mL) zum schwarz-grünen Rückstand gegeben. Nach 30 min kräftigen Rührens wird der grüne Feststoff abfiltriert und mit Pentan gewaschen ( $3 \times 3$  mL) um die Nebenprodukte, allen voran  $\text{PPh}_3$  und überschüssiges  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a**, zu entfernen. Nach Trocknen am Vakuum wird  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** als grünes Pulver erhalten (902 mg, 0.733 mmol, 92.6 %).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten THF-Lösung nach mehreren Tagen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-4.13$  (m + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 220$  Hz,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22.6$  Hz, 2H,  $\text{RhH}_2$ )\*,  $1.14$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.23$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.28$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.78$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.45$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $6.82 - 6.88$  (m, 12H,  $m\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $6.88 - 6.94$  (m, 6H,  $p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $7.10$  (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $7.31 - 7.37$  (m, 12H,  $o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $7.37 - 7.41$  (m, 3H,  $m+p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

\*: Simulation mit folgenden Parametern als X-Teil eines AA'MXX'-Spinsystems möglich:  $^2J_{\text{P-H-trans}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{P-H-cis}} = 23.7$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 24.9$  Hz,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22.6$  Hz, LB 2 Hz.

(siehe 6.2 Anhang, Abbildung 66)

Hydridsignal  $\{^31\text{P}\}$ -entkoppelt:

**$^1\text{H}\{^31\text{P}\}\text{-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-4.13$  (d + Satelliten, 2H,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22.6$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 220$  Hz,  $\text{RhH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $24.3$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.0$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $26.4$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $31.2$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $34.7$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $121.2$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $126.8$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $127.8$  (AXX',  $N = |^3J_{\text{P-C}} + ^5J_{\text{P-C}}| = 8.0$  Hz,  $m\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $128.9$  ( $p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $129.7$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $134.8$  (AXX',  $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}}| = 13.4$  Hz,  $o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $138.2$  (m,  $i\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $139.5$  ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $146.2$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $147.4$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $147.7$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $186.3$  ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $42.1$  (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 151$  Hz).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $1727$  ppm (dt,  $^1J_{119\text{Sn-Rh}} \approx 150$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-H}} \approx 240 - 250$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $1728$  (d,  $^1J_{119\text{Sn-Rh}} \approx 140$  Hz).

**$^{103}\text{Rh-NMR}$**  (15.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-8503$  (t,  $^1J_{\text{Rh-P}} \approx 150$  Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{72}\text{H}_{81}\text{P}_2\text{RhSn}$  (%): C 70.31, H 6.64; gefunden: C 70.21, H 6.23.

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) 650 (530), 424 (1700).

**IR** (KBr):  $1890\text{ cm}^{-1}$  /  $1844\text{ cm}^{-1}$  (v Rh-H).

## 5.2.8 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$ (**10b**)

Die Reinheit des verwendeten  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** ist für diese Reaktion entscheidend, bereits geringe Mengen an Verunreinigungen scheinen die Zersetzung des Produkts  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$  **10b** zu katalysieren, was zu sehr geringen oder keinen Ausbeuten führt.

$[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b** (150 mg, 0.217 mmol, 0.55 Äq.) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhH}]$  (176 mg, 0.198 mmol, 1.00 Äq.) werden als Feststoffe gründlich vermengt und auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Kaltes Toluol (5 mL,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wird unter Rühren auf einmal zugegeben und die entstehende dunkelgrüne Reaktionslösung für 10 min ohne zusätzliche Kühlung gerührt. Ab diesem Zeitpunkt muss darauf geachtet werden, dass die Reaktionsmischung kühl gehalten wird ( $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), um eine Zersetzung des Produkts zu vermeiden. Alle

flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und Hexan (6 mL) zum schwarz-grünen Rückstand gegeben, anschließend für ca. 5 min kräftig gerührt. Der grüne Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen ( $3 \times 2$  mL), um die Nebenprodukte zu entfernen (vor allem  $\text{PPh}_3$  und überschüssiges  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  **3b**, sowie  $[\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*]$ ,  $\text{Ar}^*\text{H}$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhPbAr}^*]$  **11b**). Nach Trocknen am Vakuum wird  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$  **10b** als grünes Pulver erhalten (221 mg, 0.168 mmol, 84.8 %). Das Produkt enthält in der Regel geringe, variierende Mengen des Nebenprodukts  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  (bis zu 10 %), identifizierbar mittels  $^1\text{H-NMR}$  als breites Signal bei 7.51 ppm. Das Vorhandensein dieser Mengen an  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  hat keinen Einfluss auf die weiteren Syntheseschritte. Zur weiteren Aufreinigung des Produkts kann  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RhH}]$  aus THF bei  $-40$  °C durch Kristallisation abgetrennt werden (ca. 2.5 – 3 mL), und das gewünschte Produkt  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{PbAr}^*]$  **10b** kann aus der Mutterlauge, nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Vakuum, durch die oben beschriebene Aufreinigung mittels Waschen mit Hexan/Pentan isoliert werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer konzentrierten THF-Lösung nach mehreren Tagen bei  $-40$  °C erhalten werden. Lagerung bei  $-40$  °C notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.14 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.26 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.30 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.77 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.51 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.62 (m, 2H,  $\text{RhH}_2$ ), 6.83 – 7.00 (m, 18H,  $m+p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.10 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.32 (m, 12H,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.49 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.95 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ).

Hydridsignal  $\{^{31}\text{P}\}$ -entkoppelt:

**$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{Tol-d}_8$ ,  $-20$  °C):  $\delta$  [ppm] 3.99 (d + Satelliten, 2H,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 21.0$  Hz,  $^2J_{\text{Pb-H}} \approx 124$  Hz,  $\text{RhH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.09 MHz,  $\text{Tol-d}_8$ ,  $-40$  °C):  $\delta$  [ppm] 24.2 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.5 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.5 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.9 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.7 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 121.1 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 125.2 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 127.8 ( $m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 128.6 ( $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 134.7 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 134.4 (br,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 138.2 (m,  $i\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 139.7 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.7 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.1 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 148.3 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 279.4 ( $\text{Pb-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (242.94 MHz,  $\text{Tol-d}_8$ ,  $-40$  °C):  $\delta$  [ppm] 38.4 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 148$  Hz).

**$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (104.63 MHz,  $\text{Tol-d}_8$ ,  $-30$  °C):  $\delta$  [ppm] 8195.

**$^{103}\text{Rh}\text{-NMR}$**  (15.94 MHz,  $\text{Tol-d}_8$ ,  $-40$  °C):  $\delta$  [ppm]  $-8057$  (m).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{72}\text{H}_{81}\text{P}_2\text{RhPb}$  (%): C 65.59, H 6.19; gefunden: C 66.27, H 6.09.

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) 626 (2200), 415 (7400).

**IR** (KBr):  $1889$   $\text{cm}^{-1}$  /  $1811$   $\text{cm}^{-1}$  (v Rh–H).

### 5.2.9 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)RhSnAr\*] (11a)

(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>SnAr\* **10a** (100 mg, 81.3 μmol, 1.00 Äq.) wird in Benzol gelöst (3 mL) und eine Lösung von Styrol (127 mg, 1.22 mmol, ca. 15.0 Äq.) in Benzol (1 mL) auf einmal zugegeben. Die grüne Lösung färbt sich nach einigen Minuten dunkelbraun und wird über Nacht (15 – 16 h) gerührt. Anschließend wird die Lösung eingefroren (–40 °C) und die gefrorene Mischung gründlich am Vakuum getrocknet, um überschüssiges Styrol zu entfernen. [(Ph<sub>3</sub>P)RhSnAr\*] **11a** wird als grünes Pulver in einer Mischung mit einem Äquivalent freiem PPh<sub>3</sub> erhalten (97.5 mg, 7.94 μmol, 97.6 %). Alle Versuche das Produkt von PPh<sub>3</sub> abzutrennen blieben aufgrund der hohen und ähnlichen Löslichkeit in allen gebräuchlichen und getesteten Lösemitteln erfolglos. Eine Kristallisation war ebenso nicht möglich.

Analytische Daten für [(Ph<sub>3</sub>P)RhSnAr\*] **11a** + PPh<sub>3</sub>:

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 0.76 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 1.05 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 1.18 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 2.01 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 2.78 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 3.13 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.98 (s, 2H, Rh(η<sup>6</sup>-[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>])), 6.93 – 6.98 (m, 3H, Rh-[*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 7.01 – 7.07 (m, 15H, Rh-[*m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] + *m*+*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.11 (s, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.35 – 7.41 (m, 6H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.41 – 7.46 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.70 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.73 – 7.79 (m, 6H, Rh-[*o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 23.2 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 23.3 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 24.0 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 29.5 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 30.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.1 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])), 34.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 95.6 (Rh(η<sup>6</sup>-[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>])), 113.7 (m, Rh(η<sup>6</sup>-[*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>])), 120.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 126.2 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>])), 127.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.6 Hz, Rh-[*m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 127.5 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), überlagert mit Lösemittelsignal), 128.0 (*m*/*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 128.3 (Rh-[*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 128.4 (*m*/*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.0 Hz, Rh-[*o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 19.5 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 137.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.6 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 140.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 140.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 37.9 Hz, Rh-[*i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 142.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 193.5 (d, <sup>3</sup> oder <sup>2</sup>J<sub>P- oder Rh-C</sub> = 9.0 Hz, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 45.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 295 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 3112 (s).

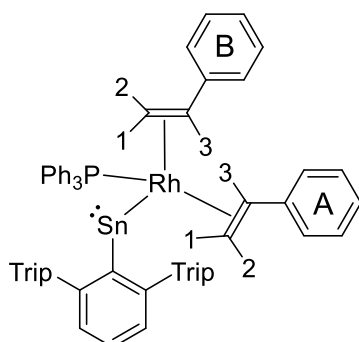
**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>79</sub>P<sub>2</sub>RhSn (%): C 70.42, H 6.48; gefunden: C 70.23, H 6.35.



Analytische Daten für  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}\{\text{H}\}\text{Ph})\text{RhSnAr}^*]$  **12**: Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Lösemittelgemisch von Toluol (ca. 2 mL) und Styrol (ca. 0.1 mL) nach 2–3 Wochen bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Der Komplex dissoziiert beim Lösen in  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhSnAr}^*]$  **11a**, freies  $\text{PPh}_3$  und freies Styrol.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{80}\text{H}_{87}\text{P}_2\text{RhSn}$  (%): C 72.13, H 6.58; gefunden: C 72.33, H 6.29.

Analytische Daten für  $[(\text{Ph}_3\text{P})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}\{\text{H}\}\text{Ph})_2\text{RhSnAr}^*]$  **13** + 2  $\text{PPh}_3$ : In reinem Styrol konnte eine Koordination von 2 Styrolmolekülen an das Rhodiumatom über NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. Eine vollständige Zuordnung und Lokalisierung aller Ligandensignale im aromatischen Bereich war aufgrund von Überlagerungen nicht möglich.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz, Styrol +  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 1.07 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.16 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.24 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.28 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.35 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.49 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.19 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-A1}$ ), 2.72 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-A2}$ ), 2.89 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.12 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.17 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.59 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-B2}$ ), 4.18 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-B3}$ ), 4.30 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-B1}$ ), 4.53 (m, 1H,  $\text{PhCHCH}_2\text{-A3}$ ), 6.47 (m, 2H,  $m\text{-PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 7.26 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 7.37 (m, 6H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.44 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz, Styrol +  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 22.6 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.2 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.8 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.2 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.7 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.7 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.6 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 37.5 (m,  $\text{PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 51.3 (m,  $\text{PhCHCH}_2\text{-B}$ ), 54.2 (m,  $\text{PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 60.9 (m,  $\text{PhCHCH}_2\text{-B}$ ), 121.1 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.9 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 125.3 ( $o\text{-PhCHCH}_2\text{-B}$ ), 125.8 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 125.9 ( $o\text{-PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 126.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.4 ( $m\text{-PhCHCH}_2\text{-B}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.9 ( $m\text{-PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.5 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.2 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 133.8 (d,  $J_{\text{P-C}} = 20$  Hz,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 133.8 ( $\text{C}_{\text{arom, quart}}$ ), 136.8 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 142.5 ( $i\text{-PhCHCH}_2\text{-A}$ ), 144.1 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 144.6 ( $i\text{-PhCHCH}_2\text{-B}$ ), 146.3 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.6 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 148.4 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 197.6 (d,  $^3$  oder  $^2 J_{\text{P- oder Rh-C}} = 14$  Hz,  $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.50 MHz, Styrol +  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 43.2 (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 155$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-P}} = 183$  Hz).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz, Styrol +  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 2637 (d,  $^2J_{119\text{Sn-P}} = 188$  Hz).

### 5.2.10 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)RhPbAr\*] (**11b**)

[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>PbAr\*] **10b** (50 mg, 37.9 μmol, 1.00 Äq.) wird in Toluol (3 mL) gelöst, auf -40 °C vorgekühlt und eine kalte (-40 °C) Lösung von Styrol (19.7 mg, 190 μmol, ca. 5 Äq.) in Toluol (1 mL) auf einmal zugegeben. Die grüne Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 2 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird der dunkelgrüne Rückstand in Hexan gelöst (6 mL), filtriert und gründlich für mehrere Stunden am Vakuum getrocknet. [(Ph<sub>3</sub>P)RhPbAr\*] **11b** wird als grünes Pulver in einer Mischung mit 1 Äquivalent freiem PPh<sub>3</sub> erhalten (42.1 mg, 31.9 μmol, 84.2 %). Das Plumbylen **11b** zeigt im Gegensatz zum Stannylen **11a** keine signifikante Interaktion mit Styrol. Lösen des Plumbylens **11b** in reinem Styrol führt zur Zersetzung.

Analytische Daten für [(PPh<sub>3</sub>)RhPbAr\*] **11b** + PPh<sub>3</sub>:

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C): δ [ppm] 0.79 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 1.07 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 1.31 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 2.10 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 2.80 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.97 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 3.03 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.83 (s, 2H, Rh(η<sup>6</sup>-[*m*-CH<sub>2</sub>)]), 6.92 (m, 3H, Rh-[*p*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 6.98 – 7.06 (m, 15H, Rh-[*m*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] + *m*+*p*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.13 (s, 2H, *m*-CH<sub>2</sub>), 7.39 (m, 6H, *o*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.65 – 7.71 (m, 7H, *p*-CH<sub>3</sub> + Rh-[*o*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 7.91 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, *m*-CH<sub>3</sub>), 7.93 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, *m*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C): δ [ppm] 23.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 24.6 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 26.4 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 29.1 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 30.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), 34.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 99.7 (Rh(η<sup>6</sup>-[*m*-CH<sub>2</sub>)]), 113.8 (m (br), Rh(η<sup>6</sup>-[*i*-CH<sub>2</sub>)]), 120.3 (*m*-CH<sub>2</sub>), 124.9 (*p*-CH<sub>3</sub>), 126.4 (Rh(η<sup>6</sup>-[*o*-CH<sub>2</sub>)]), 127.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9 Hz, Rh-[*m*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 128.4 (*p*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 128.4 (Rh-[*p*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 128.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12 Hz, *m*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 130.8 (*m*-CH<sub>3</sub>), 131.8 (Rh(η<sup>6</sup>-[*p*-CH<sub>2</sub>)]), 133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13 Hz, Rh-[*o*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 19 Hz, *o*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 137.9 (br, *i*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 140.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 37 Hz, Rh-[*i*-P(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]), 142.2 (*i*-CH<sub>2</sub>), 144.3 (*m*-CH<sub>3</sub>), 144.5 (*o*-CH<sub>2</sub>), 145.9 (*o*-CH<sub>2</sub>), 147.1 (*p*-CH<sub>2</sub>), 152.8 (*o*-CH<sub>2</sub>), 262.2 (m, Pb-*i*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 50.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 298 Hz).

**<sup>207</sup>Pb-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 11269 (s).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>79</sub>P<sub>2</sub>RhPb (%): C 65.69, H 6.05; gefunden: C 66.54, H 6.08.

### 5.2.11 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$ (**14a**)

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** (300 mg, 0.244 mmol, 1.00 Äq.) wird in Toluol (10 mL) gelöst und eine Lösung von Styrol (76.2 mg, 0.732 mmol, 3.00 Äq.) in Toluol (3 mL) bei Raumtemperatur auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht (ca. 16 h) gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile gründlich am Vakuum entfernt. Der schwarz-grüne Rückstand wird in Benzol (6 mL) gelöst und anschließend bei Raumtemperatur eine Lösung von  $\text{PMe}_3$  in Benzol (10 Vol-%, 0.754 mL, 0.732 mmol, 3.00 Äq.) über einen Zeitraum von ca. 3 – 4 min tropfenweise zugegeben. Die grüne Reaktionslösung wird für weitere 45 min gerührt, während ein Farbumschlag nach dunkelbraun erkennbar wird. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Vakuum ergibt einen schwarzen hochviskosen Rückstand, welcher mit Pentan (5 mL) extrahiert wird. Nach Filtration wird das Lösemittel erneut am Vakuum entfernt. Mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist die Bildung der Spezies  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** und  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a'**, typischerweise in einem Verhältnis zwischen 3:1 und 5:1, erkennbar. Um das Verhältnis in Richtung des gewünschten Produkts  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** zu verschieben ist mehrmaliges Lösen des Rückstandes in Pentan (3 – 4 mL), Rühren für 15 min und erneutes Trocknen notwendig. Abhängig vom anfänglich vorliegenden Verhältnis **14a** : **14a'** ist ein drei- bis viermaliges Durchführen dieser Prozedur notwendig, kontrollierbar mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. Erneutes Lösen des schwarzen Rückstandes in Pentan (3 mL), Filtration und Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 – 2 Tage ergibt schwarz-braune Kristalle. Entfernen der überstehenden Lösung und gründliches Trocknen am Vakuum ergibt  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** als schwarzen Feststoff (164.3 mg, 0.149 mmol, 61 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.10 (m, 18H,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$ ), 1.19 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 1.28 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , *p*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 1.43 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , *o*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , *p*- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 3.23 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *o*- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 7.03 – 7.09 (m, 3H, *p*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ), 7.10 – 7.17 (m, 8H, *m*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$  + *m*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 7.20 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 7.25 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , *p*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 7.67 (m, 6H, *o*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 24.1 (*o*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 24.2 (*p*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 25.0 (*o*- $\text{CH}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 30.2 (m,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$ ), 30.7 (*o*- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 34.5 (*p*- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ ), 121.1 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 126.6 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 127.2 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9\text{ Hz}$ , *m*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ), 127.6 (*p*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ), 129.6 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 134.2 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 16\text{ Hz}$ , *o*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ), 137.7 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 143.1 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 143.6 (d (br),  $^1J_{\text{P-C}} = 22\text{ Hz}$ , *i*- $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$ ), 146.8 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 148.0 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 188.0 (d,  $^2J_{\text{Rh-C}} = 14\text{ Hz}$ , Sn-*i*- $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 4.4 (dd + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 194\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 19\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-P}} \approx 305\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$ ), 69.9 (dt + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 183\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 19\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-P}} \approx 190\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1149 (ddt,  $^1J_{119\text{Sn-Rh}} = 762\text{ Hz}$ ,  $^2J_{119\text{Sn-P}} = 294\text{ Hz}$ ,  $^2J_{119\text{Sn-P}} = 185\text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{P}_3\text{RhSn}$  (%): C 64.47, H 7.39; gefunden: C 64.14, H 7.31.

**<sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR** (111.92 MHz, 10 kHz):  $\delta_{\text{iso}}$  1150 ppm,  $\delta_{11}$  2036 ppm,  $\delta_{22}$  1848 ppm,  $\delta_{33}$  -464 ppm,  $\Omega$  2500 ppm,  $\kappa$  0.85.

**<sup>119</sup>Sn-Mößbauer (78 K)**:  $\delta = 2.63(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.47(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0.82(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) 460 (6300).

Analytische Daten für [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh≡SnAr\*] **14a'** (zur Reaktionskontrolle):

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 5.7 (d,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 189 \text{ Hz}$ , PMe<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1113 (dq,  $^1J_{119\text{Sn-Rh}} = 796 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{119\text{Sn-P}} \approx 301 \text{ Hz}$ ).

### 5.2.12 Synthese von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡PbAr\*] (**14b**)

[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>PbAr\*] **10b** (100 mg, 75.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in kaltem Toluol (-40 °C, 4 mL) gelöst und eine Lösung von Styrol (31.6 mg, 303  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äq.) in kaltem Toluol (-40 °C, 2 mL) auf einmal zugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird ohne weitere Kühlung bei Raumtemperatur für 2 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Der schwarz-grüne Rückstand wird in Hexan (10 mL) gelöst, filtriert und das Lösemittel erneut entfernt. Eine Lösung des entstehenden dunkelgrünen Rückstands in Benzol (3 mL) wird bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 2 min tropfenweise mit einer Lösung von PMe<sub>3</sub> in Benzol (10 Vol-%, 0.195 mL, 190  $\mu\text{mol}$ , 2.50 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun und wird 30 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der schwarze klebrige Rückstand mit Pentan (5 – 6 mL) extrahiert. Nach erneutem Trocknen ergibt die Kristallisation aus Pentan (2 mL) bei -40 °C für 2 – 3 Tage schwarzbraune Kristalle. Entfernen der überstehenden Lösung und gründliches Trocknen am Vakuum ergibt [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡PbAr\*] **14b** als schwarzen Feststoff (41.2 mg, 34.6  $\mu\text{mol}$ , 45.6 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1.21 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (m, 18H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.03 (m, 3H, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.13 – 7.19 (m, 6H, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.20 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.44 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.57 – 7.67 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 23.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.3 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 121.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8 \text{ Hz}$ , *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 128.5 (br, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 135.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 135.1 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 16 \text{ Hz}$ , *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 139.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 143.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 22 \text{ Hz}$ , *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 147.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 274.7 (m, Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 64.5 (dd + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 208 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 17 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Pb-P}} \approx 77 \text{ Hz}$ , PMe<sub>3</sub>), 121.2 (dt + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 195 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}} = 17 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Pb-P}} \approx 200 \text{ Hz}$ , PPh<sub>3</sub>).

**<sup>207</sup>Pb-NMR** (104.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 5729 (d,  $^1J_{\text{Pb-Rh}} = 1050 \text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>P<sub>3</sub>RhPb (%): C 59.74, H 6.85; gefunden: C 59.51, H 6.66.

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) 471 (14 000).

### 5.2.13 Synthese von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)RhH<sub>2</sub>-SnAr\*] (15a)

Zu einer Lösung von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>SnAr\*] **10a** (180 mg, 146  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) wird eine Lösung von PMe<sub>3</sub> (30.2  $\mu$ L, 22.3 mg, 293  $\mu$ mol, 2.00 Äq.) in Hexan (30 mL) langsam, über einen Zeitraum von mindestens 30 min, bei Raumtemperatur zugetropft. Die dunkelgrüne Lösung färbt sich währenddessen hellgrün-gelb. Nach Ende der Zugabe wird weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (2.5 mL) aufgenommen, filtriert und für 2 – 3 Tage bei -40 °C gelagert, um bernsteinfarbene bis grüne dichromatische Kristalle zu erhalten. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen am Vakuum wird [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)RhH<sub>2</sub>-SnAr\*] **15a** als gelbes Pulver erhalten (52.9 mg, 47.2  $\mu$ mol, 32.3 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -30 °C):  $\delta$  [ppm] -8.60 (m, 2H, RhH<sub>2</sub>), 0.62 (m, 18H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.71 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.77 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.88 – 6.93 (m, 3H, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 6.98 – 7.04 (m, 7H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.06 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.12 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.45 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.70 (m (br), 5H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -30 °C):  $\delta$  [ppm] 20.8 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 7 Hz, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 129.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 135.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 136.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 140.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 18 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 142.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 191.4 (m, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (242.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -30 °C):  $\delta$  [ppm] -17.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 114 Hz, PMe<sub>3</sub>), 93.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 100 Hz, PPh<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 3296 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-Rh</sub>  $\approx$  350 Hz).

**<sup>103</sup>Rh-NMR** (15.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta$  [ppm] -8529 (m).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>P<sub>3</sub>RhSn (%): C 64.35, H 7.56; gefunden: C 64.30, H 7.03.

**IR** (KBr): 1896 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  Rh-H).

**5.2.14 Synthese von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)RhH<sub>2</sub>-PbAr\*] (15b)**

[(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Rh≡PbAr\*] **14b** (60.0 mg, 49.7 μmol, 1.00 Äq) wird in Benzol (5 mL) gelöst und in ein 100 mL-Schlenkrohr überführt. Die Argonatmosphäre wird gegen Wasserstoff ausgetauscht (1 atm H<sub>2</sub>) und die dunkelbraune Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen ein Farbumschlag nach grün-gelb eintritt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der grüne Rückstand mit Hexan (2 mL) aufgenommen. Es wird filtriert und für 2 Tage bei -40 °C gelagert um bernsteinfarben bis grüne dichromatische Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)RhH<sub>2</sub>-PbAr\*] **15b** als grünes Pulver zu erhalten (41.5 mg, 34.3 μmol, 69.1 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ [ppm] -6.71 (m, 2H, RhH<sub>2</sub>), 0.43 (m, 18H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 – 1.31 (m, 24H, *o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.57 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.63 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.87 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.80 (m, 3H, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.06 (s, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.11 (m, 6H, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.13 (s, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.44 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.67 (m, 6H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -30 °C): δ [ppm] 21.3 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.9 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.5 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.6 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.7 (br, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.9 (br, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 128.9 (br, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), überlagert mit Lösemittelsignal), 135.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 136.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 136.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 144.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 20 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 146.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.0 (br, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 267.6 (m, Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -6.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 110 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 6.7 Hz, PMe<sub>3</sub>), 321.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 103 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 6.5 Hz, PPh<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR** (121.49 MHz, 3 kHz): δ<sub>iso</sub> -3.9 ppm, δ<sub>11</sub> 61.6 ppm, δ<sub>22</sub> 0.5 ppm, δ<sub>33</sub> -74.0 ppm, Ω 135.7 ppm, κ 0.10 (PMe<sub>3</sub>); δ<sub>iso</sub> 0.9 ppm, δ<sub>11</sub> 62.1 ppm, δ<sub>22</sub> 18.1 ppm, δ<sub>33</sub> -77.8 ppm, Ω 139.9 ppm, κ 0.37 (PMe<sub>3</sub>); δ<sub>iso</sub> 328.9 ppm, δ<sub>11</sub> 508.3 ppm, δ<sub>22</sub> 291.3 ppm, δ<sub>33</sub> 187.1 ppm, Ω 321.2 ppm, κ -0.35 (PPh<sub>3</sub>).

**<sup>103</sup>Rh-NMR** (15.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>): δ [ppm] -8321 (m).

**<sup>207</sup>Pb-NMR** (104.63 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, 0 °C): δ [ppm] 11733 (br).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>P<sub>3</sub>RhPb (%): C 59.64, H 7.01; gefunden: C 59.37, H 6.82.

**IR** (KBr): 1881 cm<sup>-1</sup> / 1825 cm<sup>-1</sup> (ν Rh-H).

### 5.2.15 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$ (16)

$[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}\equiv\text{SnAr}^*]$  **14a** (25.0 mg, 22.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq) wird in Benzol (2 mL) gelöst, in ein 50 mL-Schlenkrohr überführt und die Argonatmosphäre gegen eine Wasserstoffatmosphäre ausgetauscht (1 atm  $\text{H}_2$ ). Die Reaktionsmischung wird über Nacht (ca. 15 – 16 h) bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die anfangs dunkelbraune Lösung gelb wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in Hexan (0.5 mL) gelöst. Nach Filtration und Lagerung für 2 Tage bei  $-40^\circ\text{C}$  werden gelb-orange Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um  $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **16** als oranges Pulver zu erhalten (12.7 mg, 11.3  $\mu\text{mol}$ , 50.6 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-11.24$  (m, 2H,  $\text{RhH}_2$ ),  $0.68$  (m, 18H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.27$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.34$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.48$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.94$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.32$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $4.31$  (m + Satelliten, 2H,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1246$  Hz,  $\text{SnH}_2$ ),  $6.94 - 7.06$  (m, 9H, *m+p*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $7.24$  (s, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $7.25 - 7.33$  (m, 3H, *m+p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $7.57 - 7.66$  (m, 6H, *o*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.08 MHz,  $\text{ToI-d}_8$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]  $19.7$  (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal),  $23.0$  (br, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $23.9$  (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.5$  (br, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $30.0$  (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $34.1$  (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $119.4$  (*m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $124.6$  (*p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $126.7$  (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9$  Hz, *m*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal),  $127.8$  (*p*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal),  $128.1$  (*m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $133.2$  (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 13$  Hz, *o*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $139.2$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 30$  Hz, *i*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ),  $141.0$  (*i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $145.7$  (br, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $146.1$  (*p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $147.9$  (*o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $149.1$  (m,  $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-23.2$  (dd + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 100$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 134$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ),  $-19.6$  (dd,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 99$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17$  Hz, Minderheitsisomer,  $\text{PMe}_3$ ),  $47.05$  (dt + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 119$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 1552$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $49.8$  (dt,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 119$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17$  Hz, Minderheitsisomer,  $\text{PPh}_3$ ).

**$^{103}\text{Rh-NMR}$**  (15.94 MHz,  $\text{ToI-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm]  $-9440$  (m),  $-9361$  (m, Minderheitsisomer).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-244$  (m).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{P}_3\text{RhSn}$  (%): C 64.24, H 7.73; gefunden: C 64.15, H 7.51.

**IR** (KBr):  $1920\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Rh-H),  $1775\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Sn-H).

### 5.2.16 Umsetzungen von **10a** mit chelatisierenden Phosphanliganden: (18) & (19)

Die *in situ*-Umsetzungen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** mit chelatisierenden Phosphanen wie dppe, dppp, dppf, dppbz, Triphos (äquatorial) sowie Tetrphos fanden alle analog statt:

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** (15.0 mg, 12.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.2 mL) gelöst, mit einer Lösung des entsprechenden Phosphans (1.00 oder 2.00 Äq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.2 mL) vereinigt und anschließend NMR-spektroskopisch analysiert, mitunter über den Verlauf von 1 – 2 Tagen.

**5.2.17 Synthese von [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] (20a)**

*Variante A:* Zu einer Lösung von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>SnAr\*] **10a** (30 mg, 24.4 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (1 mL) wird 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) (11.0 mg, 73.2 μmol, 3.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) auf einmal gegeben. Die dunkelgrüne Lösung färbt sich bei der Zugabe gelb und wird daraufhin für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Hexan/Toluol-Gemisch (1 mL / 0.1 mL) wieder gelöst. Es wird filtriert und das Filtrat bei –40 °C für mehrere Tage zur Kristallisation gelagert. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit kaltem Pentan (0.2 mL) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet um [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a** als orange-gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten (11.3 mg, 11.2 μmol, 46.0 %).

*Variante B:* Eine Lösung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] **1a** (58.8 mg, 71.2 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) wird bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 1 min zu einer Suspension von [(dmpe)<sub>2</sub>RhCl] (38.6 mg, 74.7 μmol, 1.05 Äq.) in Benzol (2 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird für 30 min gerührt, alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (5 mL) gelöst. Nach Filtration und erneutem Entfernen des Lösemittels wird [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a** als gelbes Rohprodukt erhalten (68.7 mg, 68.3 μmol, 95.9 %, Reinheit NMR-spektroskopisch > 95 %). Weitere Aufreinigung ist durch Kristallisation aus einem Hexan/Toluol-Gemisch (2 mL / 0.2 mL) bei –40 °C für 2 – 3 Tage möglich. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit kaltem Pentan gewaschen (0.3 mL) und am Vakuum getrocknet um [(dmpe)<sub>2</sub>Rh–SnH<sub>2</sub>Ar\*] **20a** als orange-gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten (34.9 mg, 34.7 μmol, 48.7 %).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung nach mehreren Tagen bei –40 °C erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.02 (br, 24H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 – 1.41 (br, 8H, P(CH<sub>2</sub>)), 1.21 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.58 (quint + Satelliten, 2H, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 6.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 737 Hz, SnH<sub>2</sub>), 7.05 – 7.09 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.15 – 7.17 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.18 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 23.2 (br, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.0 (m, P(CH<sub>2</sub>)), 34.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 123.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.3 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 149.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 157.1 (m, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 33.5 (d + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 124 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> = 64 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] –325 (dt (br), <sup>1</sup>J<sub>119Sn-Rh</sub> = 392 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 740 Hz).

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] –325 (dq, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-Rh</sub> = 396 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 66 Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>48</sub>H<sub>83</sub>P<sub>4</sub>RhSn (%): C 57.33, H 8.32; gefunden: C 57.82, H 8.11.

**IR** (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup> (ν Sn–H).



### 5.2.18 Synthese von $[(dmpe)_2Rh-GeH_2Ar^*]$ (**20b**)

$[Li(thf)_3][Ar^*GeH_2]$  **1b** (30.0 mg, 38.5  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), gelöst in Benzol (1 mL), wird bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Suspension von  $[(dmpe)_2RhCl]$  (19.9 mg, 45.4  $\mu$ mol, 1.18 Äq.) in Benzol (1 mL) gegeben. Die orange Reaktionsmischung wird für 30 min gerührt, alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und zum Rückstand Hexan (5 mL) gegeben. Nach 15 min Rühren wird die Mischung filtriert und das Lösemittel erneut entfernt, um  $[(dmpe)_2Rh-GeH_2Ar^*]$  **20b** als orange-gelbes Pulver zu erhalten (35.5 mg, 37.0  $\mu$ mol, 96.6 %).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung nach mehreren Tagen bei -40 °C erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1.02 (br, 24H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 – 1.17 (br, 8H, P(CH<sub>2</sub>)), 1.24 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.60 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.95 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.32 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.76 (quint, 2H, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.1 Hz, GeH<sub>2</sub>), 7.15 – 7.18 (m, 3H, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.20 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 21.6 (br, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.5 (m, P(CH<sub>2</sub>)), 34.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 123.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142.1 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 154.7 (m, GeH<sub>2</sub>-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 26.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 124 Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>48</sub>H<sub>83</sub>P<sub>4</sub>RhGe (%): C 60.08, H 8.72; gefunden: C 60.25, H 8.47.

### 5.2.19 Synthese von $[(tripod)RhH_2SnAr]$ (**21**)

Zu einer Lösung von  $[(Ph_3P)_2RhH_2SnAr^*]$  **10a** (20.0 mg, 16.3  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) wird eine Lösung von 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tripod) (10.2 mg, 16.3  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) gegeben und über Nacht (16 h) gerührt. Die anfangs grüne Lösung färbt sich dunkelbraun-rot. Daraufhin wird die Lösung filtriert, auf etwa die Hälfte bis ein Drittel am Vakuum eingengt und Pentan über die Gasphase bei Raumtemperatur eindiffundiert. Es bilden sich braune Kristalle, die einen röntgendiffraktometrischen Konnektivitätsbeweis der Struktur liefern. Nach Abnehmen der Lösung und Trocknen am Vakuum konnte eine Elementaranalyse die postulierte Zusammensetzung bestätigen. Aufgrund der geringen erhaltenen Mengen (ca. 2 – 3 mg) war eine NMR-spektroskopische Analyse der Kristalle nicht möglich. Diese wurde direkt mit der Reaktionslösung durchgeführt. Im Folgenden sind nur die charakteristischen Signale aufgeführt:

Analytik für  $[(tripod)Rh(H)=Sn(H)Ar^*]$  **21a**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] -8.71 (ddq, <sup>1</sup>J<sub>Rh-H</sub>/<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.6/8.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 45.1 Hz,  $[(tripod)Rh(H)=Sn(H)Ar^*]$ ), 16.75 (m + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>Sn-H</sub>  $\approx$  420 Hz,  $[(tripod)Rh(H)=Sn(H)Ar^*]$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 29.5 (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 129$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P}} \approx 480$  Hz, [(tripod)Rh(H)=Sn(H)Ar\*]).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (186.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 914 (m, [Rh(H)=Sn(H)Ar\*]).

Analytik für [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>-SnAr\*] **21b** (nach 18 h hv 530 nm):

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -7.44 (dq,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 19.0$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 30.4$  Hz, [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>-SnAr\*]).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 39.5 (br d,  $^1J_{\text{Rh-P}} \approx 100$  Hz, [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>-SnAr\*]).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 3401 (m, [(tripod)Rh(H)<sub>2</sub>-SnAr\*]).

IR-spektroskopische Messungen ergaben eine Vielzahl an theoretisch möglichen Hydrid-Schwingungsbanden im Bereich 1974 – 1563  $\text{cm}^{-1}$ , weshalb auf eine potentiell unzuverlässige Zuordnung hier verzichtet wird.

**Elementaranalyse:** Berechnet für  $\text{C}_{77}\text{H}_{90}\text{P}_3\text{RhSn}$  (%): C 69.53, H 6.82, gefunden: C 69.44, H 6.60.

## 5.2.20 Umsetzung von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**1b**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$ : (**22a**)

Bei Raumtemperatur wird langsam eine Lösung von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$  **1b** (10.7 mg, 13.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.3 mL) zu einer Suspension von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  (10.7 mg, 13.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.1 mL) getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich orange und wird für ca. 30 min gerührt, anschließend in ein J. Young-NMR-Rohr filtriert und NMR-spektroskopisch analysiert. Nachfolgend sind nur charakteristische NMR-Resonanzen aufgelistet:

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -9.57 (br, Ir-H), 11.98 (br, Ge-H).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 21.9.

## 5.2.21 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{-SnAr}^*]$ (**23**)

Eine Lösung von  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$  **1a** (40.0 mg, 48.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (1.5 mL) wird zu einer Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  (37.8 mg, 48.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (1.5 mL) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 1 min getropft. Die Lösung nimmt eine intensive dunkelgrüne Färbung an und wird für weitere 5 – 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt, mit Pentan (3 – 4 mL) extrahiert und anschließend erneut getrocknet um  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2\text{-SnAr}^*]$  **23** als grünen Feststoff zu erhalten (45.3  $\mu\text{mol}$ , 93.6 %, Reinheit NMR-spektroskopisch > 97 %, nur  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{IrH}]$  als Verunreinigung detektierbar). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung nach mehreren Tagen bei  $-40$  °C erhalten werden (20.1 mg, 14.9  $\mu\text{mol}$ , 30.8 %). Lagerung bei  $-40$  °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -9.50 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 23.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.7 Hz, Ir-H), -8.48 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 108.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 16.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.7 Hz, Ir-H), 0.78 – 1.53 (m, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.85 (br sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.46 (br, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.63 (sept, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.78 – 7.01 (m, 18H, *m+p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.15 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.19 – 7.36 (m, 12H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.38 – 7.50 (m (br), *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Dekoaleszenz bei tiefen Temperaturen:

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -5 °C): δ [ppm] -9.52 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 23.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, Ir-H), -8.49 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 108.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 16.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, Ir-H), 0.86 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 – 1.30 (m, 9H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 – 1.35 (m, 9H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.80 – 2.95 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.59 – 3.73 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.83 – 7.00 (m, 18H, *m+p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.13 – 7.22 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.22 – 7.33 (m, 12H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.40 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.46 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.52 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 23.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 122.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 125.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 127.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 129.0 (*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 129.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 134.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 134.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 43 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 3 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 136.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 137.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 37 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 143.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.5 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.6 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.7 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.0 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.0 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.0 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 177.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 7 Hz, IrCO), 190.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4 Hz, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 17.3 (br d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 109 Hz, PPh<sub>3</sub>), 49.6 (br s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> ≈ 370 Hz, PPh<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 17.3 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> ≈ 80 Hz, PPh<sub>3</sub>), 49.6 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> ≈ 370 Hz, PPh<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 2736 (d, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> ≈ 370 Hz).

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 2736 (d, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> ≈ 370 Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>73</sub>H<sub>81</sub>IrOP<sub>2</sub>Sn (%): C 65.08, H 6.06; gefunden: C 65.71, H 6.27.

**IR** (KBr): 2089 / 2013 cm<sup>-1</sup> (ν Ir-H), 1927 cm<sup>-1</sup> (ν Ir-CO).

**UV/Vis** (Hexan): λ [nm] (ε [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) 611 (1000), 369 (10 000).

### 5.2.22 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ (**24**)

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2=\text{SnAr}^*]$  **23** (33 mg, 24.5  $\mu\text{mol}$ , 1.20 Äq.) wird in Pentan (2 mL) gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wird eine vorgekühlte ( $-40^\circ\text{C}$ ) Lösung von  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  (20.7 mg, 20.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) zu dieser Lösung getropft und daraufhin für 1 h bei Raumtemperatur ohne weitere Kühlung gerührt. Die intensiv dunkelgrüne Lösung färbt sich hellgrün. Alle flüchtigen Bestandteile werden gründlich am Vakuum entfernt, der Rückstand mit 3 mL Pentan versetzt und die Suspension für ca. 1 h gerührt. Die grüne Lösung wird vom beinahe farblosen Feststoff abgenommen und der Rückstand erneut mehrmals mit Pentan gewaschen ( $3 \times 2$  mL). Nach Trocknen am Vakuum wird  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})_2=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  **24** als hellbeiger Feststoff erhalten (38.4 mg, 17.4  $\mu\text{mol}$ , 85.1 %). Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-12.48$  (ddd + Satelliten, 1H,  $^2J_{\text{P-H-trans}} = 111$  Hz,  $^2J_{\text{P-H-cis}} = 14$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} \approx ^3J_{\text{H-H}} \approx 5$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 100$  Hz, Ir- $\underline{\text{H}}_{\text{trans-PPh}_3}$ ),  $-10.98$  (ddd + Satelliten, 1H,  $^2J_{\text{P-H-cis}} = 12$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} \approx ^3J_{\text{H-H}} \approx 5$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 102$  Hz, Ir- $\underline{\text{H}}_{\text{trans-CO}}$ ),  $0.74$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $0.89$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.03$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.11$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.25$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.27$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $2.70$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $2.80 - 2.99$  (m, 4H,  $o+p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $6.73$  (m, 6H,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal),  $6.79 - 6.87$  (m, 12H,  $o+m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $6.91 - 6.99$  (m, 9H,  $m+p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $7.00 - 7.08$  (3H,  $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $7.13$  (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $7.16 - 7.23$  (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2 + m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.24 - 7.32$  (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.63$  (s, 4H,  $p\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $8.37$  (br, 8H,  $o\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $14.96$  (ddd + Satelliten,  $^3J_{\text{P-H}} = 39$  Hz,  $^3J_{\text{P-H/H-H}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{P-H/H-H}} \approx 6$  Hz,  $^1J_{\text{Sn-H}} = 1180$  Hz, SnH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $22.2$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $22.6$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $23.4$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $23.5$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $25.4$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $25.5$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $30.8$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $30.9$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $34.4$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $117.6$  (br,  $p\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $122.6$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $123.0$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $124.9$  (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 273$  Hz,  $[\text{BAR}^{\text{F}_4}\text{-CF}_3]$ ),  $128.2$  (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11$  Hz,  $m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $128.8$  (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11$  Hz,  $m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $129.5$  (br q,  $^2J_{\text{F-C}} \approx 32$  Hz,  $m\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $129.7$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $130.1$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $130.9$  (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2$  Hz,  $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $131.1$  (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2$  Hz,  $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $131.7$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 44$  Hz,  $i\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $132.4$  (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 51$  Hz,  $i\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $132.9$  (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 11$  Hz,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $133.3$  (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 11$  Hz,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ),  $133.6$  ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $135.1$  (br,  $o\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $143.9$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $147.1$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $147.8$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $151.3$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $154.7$  (m, Sn- $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $162.4$  (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 37$  Hz,  $i\text{-}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ),  $174.7$  (m, Ir- $\underline{\text{C}}\text{O}$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-5.9$  (s,  $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-62.4$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{F-C}} = 273$  Hz,  $[\text{BAR}^{\text{F}_4}\text{-CF}_3]$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-1.5$  (s + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-P-cis}} \approx 100$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ),  $10.6$  (s + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-P-trans}} = 1414$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-1.4$  (br d,  $^2J_{\text{P-H-trans}} = 112$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ),  $10.6$  (br s + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-P-trans}} = 1413$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 839 (dddd,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P-trans}} = 1428$  Hz,  $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1221$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn-H}} \approx ^2J_{^{119}\text{Sn-P-cis}} \approx 109$  Hz).

**IR** (KBr): 2069  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Ir–H), 1927  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Ir–CO), 1806  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Sn–H).

### 5.2.23 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^*]$ (**25**)

Ein Mischung aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  (25.9 mg, 33.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (20.0 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) wird mit Benzol (2 mL) versetzt und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine klare rote Lösung, die anschließend am Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wird und der Rückstand mit Pentan (ca. 5 mL) extrahiert wird. Die rote Lösung wird erneut getrocknet und in einem Hexan/Toluol-Gemisch (5:1, 1 mL) aufgenommen, filtriert und bei  $-40$  °C zur Kristallisation gelagert. Nach ca. 2 Tagen wird die überstehende Lösung abgenommen und die orangen Kristalle gründlich am Vakuum getrocknet, um das Produkt  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{H})=\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^*]$  **25** zu erhalten (32.5 mg, 23.5  $\mu\text{mol}$ , 70.7 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-10.60$  (t + Satelliten, 1H,  $^2J_{\text{P-H}} = 16.5$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 100$  Hz, Ir–H), 1.00 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.12 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.36 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.58 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.42 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 6.87 – 6.99 (m, 18H,  $m+p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.07 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.16 – 7.29 (m, 15H,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3 + m+p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 23.2 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.5 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.9 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.0 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 121.4 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 127.4 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 127.6 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5$  Hz,  $m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 128.7 ( $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 131.1 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 133.4 (AA'X,  $N = |^2J_{\text{P-C}} + ^4J_{\text{P-C}}| = 13.4$  Hz,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 135.8 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 137.8 (AA'X,  $N = |^1J_{\text{P-C}} + ^3J_{\text{P-C}}| = 48.4$  Hz,  $i\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 143.5 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.5 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 148.5 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 171.2 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 11$  Hz, Sn- $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 187.0 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 6$  Hz, Ir–CO).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 24.8 (s + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 764$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 640 (t,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}} = 785$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 640 (td,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}} = 785$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn-H}} = 87$  Hz).

**Elementaranalyse:** Berechnet für  $\text{C}_{73}\text{H}_{80}\text{ClIrOP}_2\text{Sn}$  (%): C 63.46, H 5.84, gefunden: C 63.74, H 5.97.

**5.2.24 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)Ir(H)≡SnAr\*][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (26)**

Zu einer Lösung von [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)Ir(H)≡Sn(Cl)Ar\*] **25** (56.9 mg, 41.1 μmol, 1.10 Äq.) in Benzol (2 mL) wird Na[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (33.2 mg, 37.4 μmol, 1.00 Äq) als Feststoff gegeben und anschließend 1,2-Difluorbenzol (1 mL) hinzugefügt. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten intensiv dunkelrot bis braun und wird für 2 h gerührt. Anschließend wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Der rotbraune Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen (3 × 2 mL) und danach getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt von **25** (67.6 mg, 30.3 μmol, 81.8 %, ca. 90 % Reinheit NMR-spektroskopisch) wird zur weiteren Aufreinigung in 1,2-Difluorbenzol gelöst (0.3 mL), filtriert, mit Pentan (3 mL) überschichtet und für 3 Tage bei -40 °C gelagert. Von den so erhaltenen Kristallen wird die überstehende Lösung abgenommen, die Kristalle mit Pentan gewaschen (2 × 0.5 mL) und anschließend am Vakuum getrocknet, um das Produkt [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)Ir(H)≡SnAr\*][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] **26** in Form eines dunkelrot-braunen kristallinen Feststoffs zu erhalten (42.7 mg, 19.3 μmol, 51.7 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -10.77 (t + Satelliten, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 12.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 160 Hz, Ir-H), 0.79 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.68 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.79 – 6.87 (m, 12H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 6.90 – 6.96 (m, 12, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 6.97 – 7.04 (m, 6H, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.17 – 7.24 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.21 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.25 – 7.30 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.62 (s, 4H, *p*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 8.36 (br, 8H, *o*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 23.4 (*o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8(*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 117.6 (br, *p*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 122.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 273 Hz, [BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]), 128.2 (AA'X, N = |<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> + <sup>5</sup>J<sub>P-C</sub>| = 11 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 129.5 (br q, <sup>2</sup>J<sub>F-C</sub> ≈ 32 Hz, *m*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 130.5 (*p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 130.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 132.9 (AA'X, N = |<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> + <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub>| = 12 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 135.0 (br, *o*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 135.3 (m, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, überlagert mit *o*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 142.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 152.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 162.4 (q + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>C-B</sub> = 50 Hz, *i*-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 179.9 (br m, Ir-CO), 180.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10 Hz, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -5.9 (s, [BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -62.4 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 273 Hz, [BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 22.6 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> = 725 Hz, PPh<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 1119 (br t, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 726 Hz).

**5.2.25 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)Au-SnH<sub>2</sub>Ar\*] (27a)**

[Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] **1a** (100.0 mg, 121 μmol, 1.00 Äq.) wird in Toluol (2 mL) gelöst, auf -40 °C vorgekühlt und zu einer -40 °C kalten Suspension von (Ph<sub>3</sub>P)AuCl (59.9 mg, 121 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol (2 mL) über einen Zeitraum von ca. 2 – 3 min zugetropft. Die Lösung wird ohne weitere Kühlung

1 h gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (ca. 2 mL) aufgenommen. Nach Filtration, Überschichten mit Hexan (ca. 6 – 7 mL) und Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 3 Tage werden hellbeige Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **27a** als beigen Feststoff zu erhalten (86.4 mg, 81.4  $\mu\text{mol}$ , 67.2 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung nach mehreren Tagen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.22 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.24 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.58 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.80 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.24 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 5.82 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1380\text{ Hz}$ ,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1318\text{ Hz}$ ,  $\text{Au-SnH}_2$ ), 6.92 – 7.00 (m, 9H,  $m+p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.20 – 7.34 (m, 13H,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $o+p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 24.0 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.1 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.6 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.4 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 120.4 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 126.4 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 127.9 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 128.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 10\text{ Hz}$ ,  $m\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 130.6 (br,  $p\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 131.4 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 42\text{ Hz}$ ,  $i\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 134.1 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 14\text{ Hz}$ ,  $o\text{-P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$ ), 141.9 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.4 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.5 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 149.6 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 150.1 ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 48.6.

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-194$  (br).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-194$  (br).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{AuPSn} + 1\text{ C}_7\text{H}_8$  (%): C 63.49, H 6.46, gefunden: C 63.01, H 6.36.

**IR** (KBr): 1802 / 1791  $\text{cm}^{-1}$  (v Sn-H).

### 5.2.26 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-GeH}_2\text{Ar}^*]$ (**27b**)

$[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$  **1b** (100.0 mg, 128  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (2 mL) gelöst und zu einer Suspension von  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$  (63.5 mg, 128  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 2 – 3 min zugegeben. Die Lösung wird für 1 h gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan aufgenommen (25 mL). Nach Filtration und Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 3 Tage werden farblose Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-GeH}_2\text{Ar}^*]$  **27b** als farblosen Feststoff zu erhalten (105.0 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 81.1 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung nach mehreren Tagen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.22 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.80 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.22 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.6 Hz, Au-GeH<sub>2</sub>), 6.91 – 7.01 (m, 9H, *m+p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.19 – 7.28 (m, 13H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *o+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 24.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 126.0 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 130.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2 Hz, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 131.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 43 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 134.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 140.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.9 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 49.2 (s).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>AuGeP + 1 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (%): C 66.14, H 6.73, gefunden: C 66.01, H 6.48.

**IR** (KBr): 1988 cm<sup>-1</sup> (ν Ge-H).

### 5.2.27 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)Ag-GeH<sub>2</sub>Ar\*] (28b)

Alle Syntheseschritte wurden unter Lichtausschluss durchgeführt.

Zu einer Suspension von AgBF<sub>4</sub> (8.7 mg, 44.9 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) wird PPh<sub>3</sub> (23.8 mg, 89.8 μmol, 2.00 Äq.), gelöst in Benzol (1.5 mL), gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur liegt eine klare Lösung vor, zu der dann eine Lösung von [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*GeH<sub>2</sub>] **1b** (35.0 mg, 44.9 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) über einen Zeitraum von ca. 2 min tropfenweise zugegeben wird. Die entstehende braune Suspension wird für 10 min gerührt und anschließend am Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in Toluol (1.5 mL) aufgenommen, filtriert und die so erhaltene hellgelbe Lösung bei -40 °C für mehrere Tage zur Kristallisation gelagert. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit kaltem Pentan (-40 °C, 0.3 mL) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet, um [(Ph<sub>3</sub>P)Ag-GeH<sub>2</sub>Ar\*] **28b** als farblosen, kristallinen Feststoff zu erhalten (24.6 mg, 26.5 μmol, 59.1 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.21 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.77 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.25 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.04 (m, 2H, Ag-GeH<sub>2</sub>), 6.89 – 7.0 (m, 9H, *m+p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.08 – 7.17 (m, 6H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.19 – 7.0 (m, 7H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *o+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 125.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 130.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 1 Hz, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 131.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 28 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 17 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 141.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.0 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.1 (br, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).



**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 6.2 (s).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{AgGeP} + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$  (%): C 71.92, H 7.32, gefunden: C 72.06, H 7.09.

**IR** (KBr):  $1936 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ Ge-H}$ ).

### 5.2.28 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Sn(H)(Ar}^*\text{)SnH}_2\text{Ar}^*]$ (**30a**)

Eine Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-SnH}_2\text{Ar}^*]$  **27a** (29.7 mg, 28.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (1 mL) wird mit einer Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (16.8 mg, 14.0  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) in Benzol (1 mL) bei Raumtemperatur versetzt und für 3 h gerührt. Das intensiv blaue Reaktionsgemisch entfärbt sich daraufhin zu einer hellgelben Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (1 mL) versetzt. Es wird solange tropfenweise Toluol zugegeben (ca. 2 – 3 Tropfen) bis sich eine beinahe klare Suspension bildet, diese wird filtriert und für mehrere Tage bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen der Kristalle am Vakuum ergibt das Produkt  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Sn(H)(Ar}^*\text{)SnH}_2\text{Ar}^*]$  **30a** als farblosen, kristallinen Feststoff (37.4 mg, 22.5  $\mu\text{mol}$ , 80.4 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 0.86 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 0.97 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.08 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.11 – 1.16 (m, 18H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.33 – 1.49 (m, 36H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 2.41 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.68 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.89 – 3.14 (m, 8H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (dd + 2  $\times$  Satelliten,  $^3J_{\text{HH}} \approx 11.9 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1646 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1572 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 110 \text{ Hz}$ ,  $\text{SnH-SnH}_2$ ), 4.43 (dd + 2  $\times$  Satelliten,  $^2J_{\text{HH}} \approx 11.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{P-H}} \approx 11.3 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1669 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1595 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 38 \text{ Hz}$ ,  $\text{SnH-SnH}_2$ ), 5.26 (dd + 2  $\times$  Satelliten,  $^3J_{\text{HH}} = 12.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P-H}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1234 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1180 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 47 \text{ Hz}$ ,  $\text{SnH-SnH}_2$ ), 6.85 – 6.90 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 6.92 – 6.95 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.01 – 7.08 (m, 11H,  $m+p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.10 – 7.14 (m, 7H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $m+p\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal), 7.21 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.25 – 7.32 (m, 6H,  $o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 22.3 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.9 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.3 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 120.3 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.5 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.0 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.5 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 125.5 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 125.8 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 128.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 10 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 128.8 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.5 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 130.8 ( $p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 131.1 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 43 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 134.4 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 14 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 140.9 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 142.2 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 145.7 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.0 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.1 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.1 ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.2 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.4 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.4 ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.5 ( $o/p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 149.2 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 149.5 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 45.6 (s + 2 × Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1765 Hz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn-P</sub> = 1686 Hz, <sup>3</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 187 Hz, <sup>3</sup>J<sub>117Sn-P</sub> = 179 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -362 (dddd, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1668 Hz, <sup>3</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 186 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> ≈ 45 Hz, SnH–SnH<sub>2</sub>), -185 (dddd, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1764 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1241 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> ≈ 109 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> ≈ 40 Hz, SnH–SnH<sub>2</sub>).

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -362 (d, <sup>3</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 187 Hz, SnH–SnH<sub>2</sub>), -185 (d, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1764 Hz, SnH–SnH<sub>2</sub>).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>90</sub>H<sub>116</sub>AuPSn<sub>2</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>: C 65.75, H 7.43; gefunden: C 66.13, H 7.33.

**IR** (KBr): 1863 cm<sup>-1</sup>, 1732 cm<sup>-1</sup> (ν Sn–H).

### 5.2.29 Synthese von [(Ph<sub>3</sub>P)Au–Sn(H)(Ar\*)GeH<sub>2</sub>Ar\*] (30b)

Eine Lösung von [(Ph<sub>3</sub>P)Au–GeH<sub>2</sub>Ar\*] **27b** (52.1 mg, 51.3 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (1 mL) wird mit einer Lösung von [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** (30.2 mg, 25.9 μmol, 0.49 Äq.) in Benzol (1 mL) bei Raumtemperatur versetzt und über Nacht (ca. 15 – 16 h) gerührt. Das intensiv blaue Reaktionsgemisch entfärbt sich daraufhin zu einer hellgelben Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (1 mL) versetzt. Es wird solange tropfenweise Toluol zugegeben (ca. 0.1 mL) bis sich eine beinahe klare Suspension bildet, diese wird filtriert und für mehrere Tage bei -40 °C zur Kristallisation gelagert. Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen der Kristalle am Vakuum ergibt das Produkt [(Ph<sub>3</sub>P)Au–Sn(H)(Ar\*)GeH<sub>2</sub>Ar\*] **30b** als farblosen, kristallinen Feststoff (48.2 mg, 29.8 μmol, 56.9 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei -40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 0.84 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 – 1.17 (m, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.43 (m, 30H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.45 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.69 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.90 – 3.13 (m, 8H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (dd + Satelliten, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 86 Hz, GeH<sub>2</sub>), 3.69 (dd + Satelliten, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 33 Hz, GeH<sub>2</sub>), 5.49 (dd + Satelliten, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 11.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1250 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-H</sub> = 1195 Hz, SnH), 6.81 – 6.86 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.89 – 6.94 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.02 – 7.08 (m, 14H, *m+p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.15 (s, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert von Lösemittelsignal), 7.20 – 7.29 (m, 10H, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 22.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 125.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 125.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10 Hz, *m*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 129.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),

129.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.7 (br, *p*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 131.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 43 Hz, *i*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 134.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14 Hz, *o*-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 139.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 142.1 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 142.4 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.6 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.1 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.2 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.4 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.3 (*o/p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 149.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 46.1 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1750 Hz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn-31P</sub> = 1674 Hz).

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -152 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1750 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1250 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 89 Hz).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] -152 (d, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-P</sub> = 1750 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>90</sub>H<sub>116</sub>AuGePSn (%): C 66.84, H 7.23; gefunden: C 66.88, H 6.80.

IR (KBr): 2082 cm<sup>-1</sup> / 2057 cm<sup>-1</sup> (ν Ge-H), 1737 cm<sup>-1</sup> (ν Sn-H).

### 5.2.30 Synthese von [(Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>(μ-H)}(μ-H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*][WCA] (32)

*Variante A* ([WCA]<sup>-</sup> = [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>): Eine Lösung von [Ar\*Sn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **31a** (54.8 mg, 33.3 μmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal zu einer Suspension von [Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (14.9 mg, 33.3 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h gerührt, wobei eine dunkelgelbe Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen (3 × 2.0 mL). Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt [(Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>(μ-H)}(μ-H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **32** als gelber Feststoff erhalten (59.7 mg, 29.9 μmol, 89.8 %). Eine Kristallisation aus einer 1,2-Difluorbenzollösung (0.3 mL) überschichtet mit Pentan (2.5 mL) ergibt nach 3 – 4 Tagen bei -40 °C gelbe Kristalle. Die überstehende Lösung wird nach vollständiger Diffusion abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.5 mL) gewaschen und gründlich am Vakuum getrocknet, um das Produkt [(Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>(μ-H)}(μ-H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **32** als gelben kristallinen Feststoff zu erhalten (46.5 mg, 23.1 μmol, 69.4 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

*Variante B* ([WCA]<sup>-</sup> = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>): [(Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>{μ-H)}-μ({H}Sn{H}Ar\*)] **33** (20 mg, 19.1 μmol, 1.20 Äq.), in Pentan (2 mL) gelöst, wird auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit einer -40 °C kalten Lösung von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (16.1 mg, 15.9 μmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) versetzt. Die Lösung wird für 1 h ohne weitere Kühlung gerührt und hellt dabei deutlich auf. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der hellbraune Rückstand mehrmals mit Pentan (4 × 2 mL) gewaschen. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird am Vakuum getrocknet und in 1,2-Difluorbenzol (0.3 mL) gelöst, mit Pentan überschichtet (2.5 mL) und für mehrere Tage bei -40 °C gelagert. Nach der Kristallisation wird die überstehende Lösung abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.5 mL) gewaschen und ausgiebig am Vakuum getrocknet, um das Produkt [(Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>(μ-H)}(μ-H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*] [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] **32** als gelben Feststoff zu erhalten (20.4 mg, 10.7 μmol, 67.3 %).

Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  notwendig.

Analytik für **32**-[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sup>F</sup>]<sub>4</sub>:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-6.24$  (s + Satelliten, 1H,  $^3J_{\text{Sn-H}} \approx 32$  Hz, Zr( $\mu$ -H)Zr),  $-0.06$  (dd + Satelliten, 2H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz,  $J_{\text{Sn-H}} = 199$  Hz, Zr( $\mu$ -H)Sn),  $0.97$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.20$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.28$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $2.68$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $2.88$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $5.38$  (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $5.43$  (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $6.92 - 6.97$  (m, 2H, *m*-CH<sub>3</sub>),  $6.98 - 7.04$  (m, 1H, *p*-CH<sub>3</sub>),  $7.17$  (s, 4H, *m*-CH<sub>2</sub>),  $9.06$  (t + Satelliten, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz,  $^1J_{\text{Sn-H}} = 1344$  Hz, Sn-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $22.5$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $23.7$  (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $25.2$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $31.0$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $34.5$  (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $79.7$  (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>),  $104.9$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $106.1$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $121.4$  (*m*-CH<sub>2</sub>),  $121.9$  (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 292$  Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>),  $127.9$  (*p*-CH<sub>3</sub>),  $132.0$  (*m*-CH<sub>3</sub>),  $138.9$  (*i*-CH<sub>2</sub>),  $146.8$  (*o*-CH<sub>2</sub>),  $147.0$  (*o*-CH<sub>3</sub>),  $147.4$  (Sn-*i*-CH<sub>3</sub>),  $149.9$  (*p*-CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-74.8$  (s,  $^1J_{\text{F-C}} = 291$  Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $440$  (dt,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1341$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-H}} = 202$  Hz).

**IR** (KBr):  $1868\text{ cm}^{-1}$  (v Sn-H),  $1541\text{ cm}^{-1}$  (v Zr-H),  $1457\text{ cm}^{-1}$  (v Zr-H).

Analytik für **32**-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-6.36$  (s + Satelliten, 1H,  $^3J_{\text{Sn-H}} \approx 36$  Hz, Zr( $\mu$ -H)Zr),  $0.06$  (dd + Satelliten, 2H,  $^2J_{\text{HH}} \approx 2$  Hz,  $J_{\text{Sn-H}} = 198$  Hz, Zr( $\mu$ -H)Sn),  $0.97$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.20$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.28$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $2.68$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $2.88$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $5.32$  (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $5.38$  (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $6.92 - 6.98$  (m, 2H, *m*-CH<sub>3</sub>),  $6.98 - 7.06$  (m, 1H, *p*-CH<sub>3</sub>),  $7.17$  (s, 4H, *m*-CH<sub>2</sub>),  $7.64$  (s, 4H, *p*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>),  $8.32$  (br, 8H, *o*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>),  $9.07$  (t + Satelliten, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1352$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1292$  Hz, Sn-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $22.4$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $23.6$  (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $25.1$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $30.9$  (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $34.5$  (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $104.8$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $106.0$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $117.6$  (br, *p*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>),  $121.4$  (*m*-CH<sub>2</sub>),  $124.9$  (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 273$  Hz, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]),  $128.0$  (*p*-CH<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal),  $129.4$  (br q,  $^2J_{\text{F-C}} \approx 32$  Hz, *m*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>),  $132.0$  (*m*-CH<sub>3</sub>),  $135.0$  (br, *o*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>),  $138.8$  (*i*-CH<sub>2</sub>),  $146.7$  (*o*-CH<sub>2</sub>),  $146.9$  (*o*-CH<sub>3</sub>),  $147.2$  (Sn-*i*-CH<sub>3</sub>),  $149.8$  (*p*-CH<sub>2</sub>),  $162.3$  (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 50$  Hz, *i*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-6.0$  (s, [BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-62.3$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{F-C}} = 273$  Hz, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $441$  (dt,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1354$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-H}} = 200$  Hz).

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $441$  (s).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>88</sub>H<sub>85</sub>BF<sub>24</sub>SnZr<sub>2</sub>: C 55.32, H 4.48; gefunden: C 55.94, H 5.11.

### 5.2.31 Synthese von $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\text{-}\mu(\text{H})\text{Sn}\{\text{H}\}\text{Ar}^*]$ (**33**)

*Variante A:* Eine  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kalte Lösung von  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\text{-}\mu(\text{H})\text{Sn}\{\text{H}\}\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **32** (33.5 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird zu einer  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Suspension von Benzylkalium (2.2 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15 min bei dieser Temperatur und anschließend für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkle Rot-Braunfärbung der Lösung einstellt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Filtration und Lagerung der Lösung für ungefähr 5 – 6 Tage bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  werden schwarz-braune Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um das Produkt  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\text{-}\mu(\text{H})\text{Sn}\{\text{H}\}\text{Ar}^*]$  **33** als braunen Feststoff zu erhalten (13.4 mg, 12.8  $\mu\text{mol}$ , 77.1 %).

*Variante B:* Ein Gemenge aus  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (25.0 mg, 20.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  (18.6 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wird bei Raumtemperatur mit Toluol (1 mL) versetzt und die Suspension für 24 h gerührt, wobei diese sich dunkelbraun färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (2 mL) extrahiert. Nach Filtration und erneutem Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt **33** als brauner Feststoff erhalten (40.2 mg, 38.4  $\mu\text{mol}$ , 92.3 %, Reinheit NMR-spektroskopisch  $>95\%$ ). Kristallisation aus einer konzentrierten Hexanlösung (ca. 2 mL) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  liefert nach etwa 3 – 4 Tagen schwarzbraune Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um das Produkt  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})\text{-}\mu(\text{H})\text{Sn}\{\text{H}\}\text{Ar}^*]$  **33** als braunen kristallinen Feststoff zu erhalten (14.8 mg, 14.1  $\mu\text{mol}$ , 34.0 %).

Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz, Tol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]  $-12.90$  (s, 1H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Zr),  $-3.08$  (br, 1H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Sn),  $1.09$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.34$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.38$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.94$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.00$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.32$  (br, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $6.97\text{--}7.00$  (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.04\text{--}7.08$  (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.11\text{--}7.26$  (br + Satelliten (br), 1H,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 860$  Hz, Sn-H),  $7.22$  (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ).

Dekoaleszenz bei tieferen Temperaturen:

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz, Tol- $d_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-12.90$  (s, 1H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Zr),  $-3.08$  (s, 1H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Sn),  $1.12$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.32\text{--}1.40$  (m, 12H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.41$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.95$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.98\text{--}3.12$  (m, 4H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $5.21$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $5.29$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $5.34$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $5.43$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $7.01\text{--}7.04$  (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit Lösemittelsignal),  $7.05\text{--}7.09$  (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.19$  (d + Satelliten,  $^2J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $^1J_{\text{Sn-H}} \approx 860$  Hz, Sn-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 22.3 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 23.4 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.7 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.1 (*o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>, 33.9 (*p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>, 99.1 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 99.4 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 100.1 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 100.6 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 120.0 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 124.3 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 129.9 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 140.9 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 145.6 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.8 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.1 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 156.6 (Sn-*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 446 (d,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 872$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 444 (s).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{SnZr}_2$  (%): C 64.28, H 6.94; gefunden: C 64.42, H 7.28.

IR (KBr): 1763  $\text{cm}^{-1}$  (v Sn-H), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (v Zr-H).

UV/Vis (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) 460 (10 000), 335 (10 900).

### 5.2.32 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$ (34)

Ein Gemenge aus  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (50.0 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  (17.7 mg, 39.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei Raumtemperatur mit Pentan (2.5 mL) versetzt und für ca. 2 h kräftig gerührt. Die ockerfarbene Suspension wird filtriert und der Feststoff am Vakuum getrocknet, um das Produkt  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$  **34** als gelbes Pulver zu erhalten (53.4 mg, 32.4  $\mu\text{mol}$ , 81.8 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung nach 3 – 4 Tagen bei  $-40$  °C erhalten werden. Lagerung bei  $-40$  °C notwendig.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-5.16$  (s + Satelliten\*, 2H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Zr), 1.17 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.28 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.41 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 2.88 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>), 3.10 (sept, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>), 4.55 (dd + Satelliten, 4H,  $^3J_{\text{HH}} \approx 1.3$  Hz,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1023$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 978$  Hz, Sn $\underline{\text{H}}_2$ ), 5.34 (s, 20H,  $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 7.17 – 7.26 (m, 6H, *m+p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (s, 8H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, Tol- $d_8$ ,  $-40$  °C):  $-5.36$  (s + Satelliten\*, 2H, Zr( $\mu\text{-H}$ )Zr), 1.19 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.29 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.41 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 2.87 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>), 3.07 (sept, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ )<sub>2</sub>), 4.55 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1025$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 978$  Hz, Sn $\underline{\text{H}}_2$ ), 5.27 (s, 20H,  $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 7.17 – 7.26 (m, 6H, *m+p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.25 (s, 8H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ).

\*Durch Anwesenheit eines NMR-aktiven Zinnkerns entstehen Satelliten als AA'X-Spektrum. Durch Anwesenheit zweier NMR-aktiver Zinnkerne entsteht für die Satelliten der Satelliten ein AA'XX'-Spektrum. Eine Simulation ist mit folgenden Fragmenten und Parametern möglich (siehe 6.2 Anhang, Abbildung 67):

Fragment 1: (Breites) Singulett, statistisches Gewicht 0.700,  $\delta -5.362$  ppm, LB 4.0 Hz

Fragment 2: Satelliten, statistisches Gewicht 0.270, AA'X-Spinsystem:

$\delta(\text{H}_A) = \delta(\text{H}_{A'}) - 5.362$  ppm,

$^2J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz,  $^2J_{\text{H-Sn}} = 190$  Hz,  $^2J_{\text{H-Sn}} = 44$  Hz, LB 10.0 Hz.

Fragment 3: Satelliten der Satelliten, statistisches Gewicht 0.03, AA'XX'-Spinsystem:

$$\delta(H_A) = \delta(H_{A'}) - 5.362 \text{ ppm},$$

$${}^2J_{H-H} = 13.5 \text{ Hz}, {}^2J_{H-Sn} = 190 \text{ Hz}, {}^2J_{H-Sn} = 44 \text{ Hz}, \text{LB } 14.0 \text{ Hz}.$$

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -40 °C):  $\delta$  [ppm] 23.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.9 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 103.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 142.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 149.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 152.4 (s + Satelliten,  ${}^1J_{\text{Sn-C}} = 103 \text{ Hz}$ , Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

${}^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz, Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta$  [ppm] -230 (tdd,  ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1534 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{119\text{Sn-H}} = 196 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{119\text{Sn-H}} = 44 \text{ Hz}$ ).

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] -229 (s).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>92</sub>H<sub>124</sub>Sn<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub> (%): C 66.98, H 7.58; gefunden: C 67.02, H 7.54.

IR (KBr): ca. 1700 cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.33 Synthese von [{(Cp<sub>2</sub>Hf)<sub>2</sub>( $\mu$ -H)}( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (32-Hf)

Eine Lösung von [Ar\*Sn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (49.7 mg, 30.2  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal zu einer Suspension von [Cp<sub>2</sub>HfH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (18.8 mg, 30.2  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h gerührt, wobei ein Farbumschlag zu Dunkelgelb zu erkennen ist. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen (3  $\times$  2 mL). Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt [{(Cp<sub>2</sub>Hf)<sub>2</sub>( $\mu$ -H)}( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Sn(H)Ar\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **32** als neongelber Feststoff erhalten (52.8 mg, 24.1  $\mu$ mol, 79.8 %). Alle erhaltenen Kristalle zeigten bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen starke Verzwilligungen, sodass nur ein rudimentärer Strukturbeweis erbracht werden konnte.

${}^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] -1.45 (s, 1H, Hf( $\mu$ -H)Hf), 0.99 (d, 12H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, 12H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (d, 12H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.71 (sept, 4H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (sept, 2H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.13 (dd + Satelliten, 2H,  ${}^2J_{\text{HH}} \approx 1.6 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Sn-H}} = 123 \text{ Hz}$ , Hf( $\mu$ -H)Sn), 5.29 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.35 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.98 – 7.01 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.02 – 7.06 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.19 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 9.85 (t + Satelliten, 1H,  ${}^2J_{\text{HH}} \approx 1.7 \text{ Hz}$ ,  ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1346 \text{ Hz}$ ,  ${}^1J_{117\text{Sn-H}} = 1299 \text{ Hz}$ , Sn-H).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 22.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 79.7 (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 103.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 104.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.9 (q,  ${}^1J_{\text{F-C}} = 293 \text{ Hz}$ , Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 128.0 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 132.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 139.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.7 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 149.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] -74.9 (s,  ${}^1J_{\text{F-C}} = 290 \text{ Hz}$ ).

${}^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 509 (dt,  ${}^1J_{119\text{Sn-H}} = 1351 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{119\text{Sn-H}} = 262 \text{ Hz}$ ).

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 509 (s).

IR (KBr): 1849 / 1843 cm<sup>-1</sup> (v Sn-H).

### 5.2.34 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$ (**34-Hf**)

Ein Gemenge aus  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (40.0 mg, 33.3  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) und  $[\text{Cp}_2\text{HfH}_2]_2$  (18.8 mg, 30.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei Raumtemperatur mit Pentan (2.5 mL) versetzt und für ca. 2 h kräftig gerührt. Die ockerfarbene Suspension wird filtriert und der Feststoff am Vakuum getrocknet, um das Produkt  $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-H})(\text{SnH}_2\text{Ar}^*)]_2$  **34-Hf** als gelbes Pulver zu erhalten (47.2 mg, 25.9  $\mu\text{mol}$ , 85.6 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung nach 3 – 4 Tagen bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden. Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  notwendig.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-0.37$  (s + 2  $\times$  Satelliten, 2H,  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 170$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 42$  Hz (Satelliten als AA'X-Spektrum, vergleiche **34**),  $\text{Hf}(\mu\text{-H})\text{Hf}$ ), 1.18 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.26 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.43 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 2.87 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 3.12 (sept, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 4.55 (s + Satelliten, 4H,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1014$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 969$  Hz,  $\text{SnH}_2$ ), 5.24 (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.18 – 7.23 (m, 2H, *p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (s, 8H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.25 – 7.29 (m, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 23.3 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.3 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 25.6 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.8 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 34.7 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 102.9 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 125.4 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 128.7 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 142.3 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.7 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.9 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 149.2 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 153.6 ( $\text{Sn-}i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-116$  (td,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1530$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-H}} = 180$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-112$  (s).

**Elementaranalyse:** Berechnet für  $\text{C}_{92}\text{H}_{124}\text{Sn}_2\text{Hf}_2$ : C 60.57, H 6.85; gefunden: C 60.92, H 6.38.

**IR** (KBr): 1775 / 1710  $\text{cm}^{-1}$  (v Sn–H).

### 5.2.35 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H})_2\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (**35**)

Zu einer Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **31a** (68.5 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal eine Lösung von  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  (13.1 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Die orange-gelbe Reaktionslösung wird für 1 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Der orange Rückstand wird in 1,2-Difluorbenzol (0.4 mL) gelöst und mit Pentan (2.5 mL) überschichtet. Nach Lagerung für 3 – 4 Tage bei  $-40^\circ\text{C}$  werden nach vollständiger Diffusion hellgelbe Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.5 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um das Produkt  $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **35** als hellgelbes Pulver zu erhalten (40.9 mg, 21.7  $\mu\text{mol}$ , 52.2 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  notwendig.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm]  $-3.75$  (d + Satelliten, 2H,  $^3J_{\text{HH}} \approx 1.4$  Hz,  $J_{\text{Sn-H}} = 300$  Hz,  $\text{TaH}_2$ ), 0.97 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.21 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 2.74 – 2.85 (m, 6H,



*o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4.46 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.12 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.27 – 7.30 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.31 – 7.34 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 15.55 (t + Satelliten, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 1040 Hz, SnH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 21.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 88.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 293 Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 122.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 129.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 144.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 151.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 159.1 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -74.9 (s, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 291 Hz).

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 1161 (dt, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1047 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 308 Hz).

IR (KBr): 1818 cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.36 Synthese von [(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)SnAr\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (36a)

Eine -40 °C kalte Lösung von Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> (7.0 mg, 22.3 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) wird über einen Zeitraum von ca. 3 min tropfenweise zu einer -40 °C kalten Lösung von [Ar\*Sn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (36.7 mg, 22.3 μmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) gegeben. Die Lösung nimmt eine intensive pinke Farbe an und wird danach für 15 min ohne weitere Kühlung gerührt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen (1 × 2 mL). Kristallisation aus einer 1,2-Difluorbenzollösung (0.3 mL), überschichtet mit Pentan (2.5 mL) ergibt nach ca. 3 – 4 Tagen bei -40 °C pinke Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.5 mL) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet, um das Produkt [(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)SnAr\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **36a** als kristallinen pinken Feststoff zu erhalten (32.6 mg, 17.5 μmol, 78.5 %). Alle erhaltenen Kristalle zeigten bei röntgendiffraktometrischen Messungen sehr schlechtes Streuverhalten, sodass nur ein rudimentärer Strukturbeweis erhalten werden konnte. Lagerung bei -40 °C notwendig.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -10.83 (br (FWHM ca. 65 Hz), 2H, WH<sub>2</sub>), 1.00 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.77 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.92 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.22 (br, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.31 – 7.40 (m, 3H, *m*+*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Bei niedrigeren Temperaturen (< 0 °C) ist Dekoaleszenz in zwei isomere Formen beobachtbar. Bei -20 °C liegt eine symmetrische (Hauptisomer) **36a<sub>s</sub>** und eine asymmetrische (Minderheitsisomer) **36a<sub>as</sub>** Spezies in einem Verhältnis von ca. 2:1 vor, quantifizierbar durch Integration der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- oder Hydridresonanzen. Die Signale der Terphenylliganden zeigen starke Verbreiterungen bei diesen Temperaturen und sind nicht unterscheidbar. Beide Isomere sind auch mittels <sup>1</sup>H-<sup>183</sup>W-HMQC und <sup>119</sup>Sn-NMR beobachtbar und zeigen im <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-EXSY-NMR-Experiment bei -20 °C einen Austausch.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol, -20 °C): δ [ppm] -11.13 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 51 Hz, WH<sub>2</sub>, **36a<sub>as</sub>**), -10.86 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 78 Hz, WH, **36a<sub>as</sub>**), -8.57 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 77 Hz, W(μ-H)Sn, **36a<sub>as</sub>**), 3.99 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **36a<sub>as</sub>**), 4.19 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **36a<sub>as</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.76 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol, 0 °C): δ [ppm] 22.2 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.6 (br, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.1 (br, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 122.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 293 Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 128.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 131.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.3 (br, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 150.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 174.1 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -80.0 (s, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 289 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 1786 (t, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> ≈ 270 Hz, **36a<sub>as</sub>**), 1735 (m, **36a<sub>as</sub>**).

**<sup>183</sup>W-NMR** (20.84 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol, -40 °C): δ [ppm] -3910 (**36a<sub>as</sub>**), -4309 (**36a<sub>as</sub>**).

**IR** (KBr): ν W-H nicht beobachtet.

**UV/Vis** (Toluol): λ [nm] (ε [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) 352 (2900, Schulter).

### 5.2.37 Synthese von [(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)PbAr\*][WCA] (**36b**)

*Variante A* ([WCA]<sup>-</sup> = [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>): Eine Lösung von [Ar\*Pb(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **31b** (37.6 mg, 21.7 μmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal mit einer Lösung von Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> (7.5 mg, 23.9 μmol, 1.10 Äq.) in Toluol (1 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort intensiv dunkellila und wird für 15 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen (3 × 2 mL), um überschüssiges Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> zu entfernen. Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt [(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)PbAr\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **36b** als lila Pulver erhalten (41.3 mg, 20.9 μmol, 96.3 %). Eine Kristallisation ist durch Übersichten einer 1,2-Difluorbenzollösung (0.3 mL) mit Pentan (2.5 mL) und Lagerung für 3–4 Tage bei -40 °C möglich. Abnehmen der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit kaltem Pentan (-40 °C, 0.5 mL) und gründliches Trocknen am Vakuum liefert das Produkt **36b** als kristallinen lila Feststoff (31.8 mg, 16.1 μmol, 74.3 %). Alle erhaltenen Kristalle zeigten bei röntgendiffraktometrischen Messungen sehr schlechtes Streuverhalten, sodass nur ein rudimentärer Strukturbeweis erhalten werden konnte. Lagerung bei -40 °C notwendig.

*Variante B* ([WCA]<sup>-</sup> = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>): Eine -40 °C kalte Lösung von [Cp<sub>2</sub>W(H)-PbAr\*] **41b** (32.7 mg, 32.6 μmol, 1.10 Äq.) in Pentan (2 mL) wird mit einer ebenfalls kalten Lösung von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (30.0 mg, 29.6 μmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) tropfenweise versetzt und anschließend für eine Stunde ohne weitere Kühlung gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan (4 × 2 mL) gewaschen. Der so erhaltene lila Rückstand wird am Vakuum getrocknet um [(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)PbAr\*][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] **36b** als lila Pulver zu erhalten (47.4 mg, 25.4 μmol, 85.6 %). Lagerung bei -40 °C notwendig.

Analytik für **36b**-[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sup>F</sup>]<sub>4</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR (700.29 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -7.55 (br (FWHM ca. 550 Hz), 2H, WH<sub>2</sub>), 1.03 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.82 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.21 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.01 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.54 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.99 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Bei niedrigeren Temperaturen (< -20 °C) ist Dekoaleszenz in zwei isomere Formen beobachtbar. Bei -40 °C liegt eine symmetrische (Hauptisomer) **36b<sub>s</sub>** und eine asymmetrische (Minderheitsisomer) **36b<sub>as</sub>** Spezies in einem Verhältnis von ca. 3:1 vor, quantifizierbar durch Integration der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- oder Hydridresonanzen. Die Signale der Terphenylliganden zeigen starke Verbreiterungen bei diesen Temperaturen und sind nicht unterscheidbar. Beide Isomere sind auch mittels <sup>1</sup>H-<sup>183</sup>W-HMQC-NMR beobachtbar und zeigen im <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-EXSY-NMR-Experiment bei -40 °C einen Austausch.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol, -40 °C): δ [ppm] -12.31 (s + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> ≈ 52 Hz, WH, **36b<sub>as</sub>**), -7.49 (s + Satelliten, 2H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 75 Hz, WH<sub>2</sub>, **36b<sub>s</sub>**), -4.30 (s + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 76 Hz, W(μ-H)Pb, **36b<sub>as</sub>**), 1.04 (br, 12H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 – 1.34 (m, 24H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.75 – 2.84 (m, 2H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.85 – 3.04 (m, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.02 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **36b<sub>as</sub>**), 4.17 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **36b<sub>s</sub>**), 7.14 – 7.23 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.47 – 7.56 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.94 – 8.02 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (176.09 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 21.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.0 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 79.0 (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 81.2 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 293 Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 125.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 132.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 138.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 149.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 267.8 (Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.48 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -74.9 (s, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 291 Hz).

<sup>183</sup>W-NMR (20.84 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol, -40 °C): δ [ppm] -3994 (**36b<sub>s</sub>**), -4259 (**36b<sub>as</sub>**).

<sup>207</sup>Pb-NMR (104.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 7986 (br).

IR (KBr): ν W-H nicht beobachtet.

UV/Vis (Toluol): λ [nm] (ε [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) 553 (2400), 326 (11 000).

Analytik für **36b**-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -7.76 (br (FWHM ca. 500 Hz), WH<sub>2</sub>), 1.03 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.01 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.47 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.63 (s, 4H, *p*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>), 7.95 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.31 (br, 8H, *o*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 22.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 81.5 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 117.6 (br, *p*-[BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>), 121.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 272 Hz, [BAr<sup>F</sup>]<sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>), 126.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.5 (br q,

$^2J_{\text{F-C}} \approx 32$  Hz,  $m$ -[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 133.3 ( $i$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.0 (br,  $o$ -[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 139.5 ( $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.7 ( $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.8 ( $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 150.1 ( $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 162.3 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 50$  Hz,  $i$ -[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 268.4 (Pb- $i$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^{11}\text{B-NMR}$  (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] -6.0 (s, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] -62.2 (s + Satelliten,  $^1J_{\text{F-C}} = 272$  Hz, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]).

$^{207}\text{Pb-NMR}$  (62.79 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 7959 (s).

**Elementaranalyse:** Berechnet für C<sub>78</sub>H<sub>73</sub>BF<sub>24</sub>PbW (%): C 50.15, H 3.94; gefunden: C 50.17, H 4.36.

### 5.2.38 Synthese von [Cp<sub>2</sub>W(H)=Sn(H)Ar\*][WCA] (37a)

*Variante A* ([WCA]<sup>-</sup> = [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>): Zu einer Lösung von [Ar\*Sn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **31a** (36.7 mg, 22.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal eine Lösung von Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> (7.8 mg, 24.5  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben und anschließend mit 2–3 Tropfen NEt<sub>2</sub>Me (mindestens ca. 50  $\mu\text{L}$ , ca. 36 mg, ca. 400  $\mu\text{mol}$ , ca. 20 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst pink und wird für 1 h gerührt, währenddessen es eine orange Färbung annimmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan (3  $\times$  2 mL) gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt [Cp<sub>2</sub>W(H)=Sn(H)Ar\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **37a** als oranges Pulver erhalten (40.6 mg, 21.7  $\mu\text{mol}$ , 97.3 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer 1,2-Difluorbenzollösung (0.4 mL) mit Pentan (2.5 mL) und Lagerung für 3–4 Tage bei -40 °C erhalten werden. Abnehmen der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit Pentan (0.5 mL) und Trocknen am Vakuum ergibt [Cp<sub>2</sub>W(H)=Sn(H)Ar\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **37a** als kristallinen orangen Feststoff (29.2 mg, 15.5  $\mu\text{mol}$ , 69.5 %).

*Variante B* ([WCA]<sup>-</sup> = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>): Eine -40 °C kalte Lösung von [Cp<sub>2</sub>W(H)-SnAr\*] **41a** (22.1 mg, 24.2  $\mu\text{mol}$ , 1.20 Äq.) in Pentan (2 mL) wird mit einer ebenfalls kalten Lösung von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (20.4 mg, 20.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) tropfenweise versetzt und anschließend für eine Stunde ohne weitere Kühlung gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan (4  $\times$  2 mL) gewaschen. Der so erhaltene orange Rückstand wird am Vakuum getrocknet um [Cp<sub>2</sub>W(H)=Sn(H)Ar\*][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] **37a** als oranges Pulver zu erhalten (31.3 mg, 18.1  $\mu\text{mol}$ , 90.0 %). Lagerung bei -40 °C notwendig.

Analytik für **37a**-[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]:

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] -12.57 (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 67$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 120$  Hz, Cp<sub>2</sub>WH), 0.98 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.74–2.83 (m, 6H,  $o+p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.03 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 (s, 4H,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.27–7.30 (m, 2H,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.31–7.34 (m, 1H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 15.13 (s + Satelliten,  $^2J_{\text{W-H}} = 32$  Hz,  $^1J_{\text{Sn-H}} = 1165$  Hz, SnH).

Bei 300 MHz besser aufgelöste Kopplungen:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -12.57 (m + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 67 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 129 Hz, Cp<sub>2</sub>WH), 15.13 (d + Satelliten, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>W-H</sub> = 32 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1193 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-H</sub> = 1141 Hz, SnH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 21.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 76.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 79.7 (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 121.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 293 Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 122.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 129.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 144.5 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 151.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 157.9 (s + Satelliten, *J* ≈ 16 Hz, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -74.9 (s, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 292 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 1057 (dd, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1199 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 131 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W-119Sn</sub> ≈ 1350 Hz).

**<sup>183</sup>W-NMR** (20.84 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -3629.

**IR** (KBr): 1954 cm<sup>-1</sup>, 1823 cm<sup>-1</sup> (ν Sn-H, ν W-H).

Analytik für **37a**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -12.66 (s + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 67 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> ≈ 123 Hz, Cp<sub>2</sub>WH), 0.97 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, 24H, *o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.70 – 2.82 (m, 6H, *o*+*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.93 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.05 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.25 – 7.33 (m, 3H, *m*+*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.63 (s, 4H, *p*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 8.31 (br, 8H, *o*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 15.10 (s + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>W-H</sub> = 32 Hz, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1195 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-H</sub> = 1149 Hz, SnH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] 21.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 76.7 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 117.6 (br, *p*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 122.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 272 Hz, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>]) 129.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.5 (br q, <sup>2</sup>J<sub>F-C</sub> ≈ 32 Hz, *m*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 130.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.0 (br, *o*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]), 144.5 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 151.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 157.7 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 162.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-B</sub> = 50 Hz, *i*-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]).

**<sup>11</sup>B-NMR** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -6.0 (s, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -62.3 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 272 Hz, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]-CF<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:** Berechnet für C<sub>78</sub>H<sub>73</sub>BF<sub>24</sub>SnW (%): C 52.64, H 4.13; gefunden: C 52.93, H 4.67.

### 5.2.39 Umsetzung von **41b** mit [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]: (**37b**) & (**36b**)

Eine auf -40 °C vorgekühlte Lösung von [Cp<sub>2</sub>W(H)-PbAr\*] **41b** (15.0 mg, 14.9 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol-d<sub>8</sub> (0.2 mL) wird unter konstanter Kühlung tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (16.7 mg, 14.9 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol-d<sub>8</sub>/1,2-Difluorbenzol (0.2 mL, 1:1) versetzt. Anschließend wird die tiefviolette Reaktionsmischung für ca. 2 min bei -40 °C gerührt, in ein vorgekühltes J. Young-NMR-Rohr überführt und unter Trockeneiskühlung (-78 °C) bis zur

baldigen NMR-spektroskopischen Analyse im vorgekühlten NMR-Gerät ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gelagert. Es ist neben **41b** und **36b** in geringen Mengen das  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Pb}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **37b** identifizierbar. Nachfolgend sind nur charakteristische NMR-Resonanzen von **37b** aufgelistet:

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-13.67$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{W-H}} = 66\text{ Hz}$ ,  $\text{W-H}$ ),  $42.13$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{Pb-H}} \approx 530\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{W-H}} = 39\text{ Hz}$ ,  $\text{Pb-H}$ ).

#### 5.2.40 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**37c**)

Zu einer  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** (21.8 mg,  $25.1\text{ }\mu\text{mol}$ ,  $1.20\text{ }\ddot{\text{A}}\text{q.}$ ) in Pentan/1,2-Difluorbenzol (2 mL/0.5 mL) wird eine ebenfalls kalte Lösung von  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (21.2 mg,  $20.9\text{ }\mu\text{mol}$ ,  $1.00\text{ }\ddot{\text{A}}\text{q.}$ ) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) getropft und anschließend für eine Stunde ohne weitere Kühlung gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan ( $4 \times 2\text{ mL}$ ) gewaschen. Der so erhaltene gelbe Rückstand wird am Vakuum getrocknet um **37c** als Rohprodukt (ca. 90 % Reinheit,  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch) zu erhalten. Der Feststoff wird in 1,2-Difluorbenzol (0.3 – 0.4 mL) gelöst, filtriert und mit Pentan (2 mL) überschichtet. Nach Lagerung für ca. 3 Tage bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und vollständiger Diffusion werden gelbe Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.5 mL) gewaschen und anschließend gründlich am Vakuum getrocknet, um  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  **37c** als gelben kristallinen Feststoff zu erhalten (24.6 mg,  $14.2\text{ }\mu\text{mol}$ , 67.9 %).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-11.08$  (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 69\text{ Hz}$ ,  $\text{Cp}_2\text{WH}$ ),  $0.96$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.12 - 1.19$  (m, 24H,  $o+p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.63$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.76$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.93$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $7.03$  (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $7.15 - 7.19$  (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.20 - 7.25$  (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $7.64$  (s, 4H,  $p\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ),  $8.31$  (br, 8H,  $o\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ),  $11.30$  (s + Satelliten,  $^2J_{\text{W-H}} = 30\text{ Hz}$ ,  $\text{GeH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $21.7$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $23.5$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $26.1$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $30.7$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $34.4$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $79.8$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $117.7$  (br,  $p\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ),  $121.5$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $124.8$  (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 273\text{ Hz}$ ,  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CF}_3]$ ),  $129.5$  (br q,  $^2J_{\text{F-C}} \approx 32\text{ Hz}$ ,  $m\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ),  $129.6$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $130.3$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $132.9$  ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $135.0$  (br,  $o\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ),  $142.7$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $148.0$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $149.7$  ( $\text{Ge-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $151.2$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $162.4$  (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 50\text{ Hz}$ ,  $i\text{-[BAr}^{\text{F}}_4]$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-6.0$  (s,  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-62.3$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{F-C}} = 273\text{ Hz}$ ,  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CF}_3]$ ).

**$^{183}\text{W}$ -NMR** (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-3585$ .

**Elementaranalyse:** Berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{73}\text{BF}_{24}\text{GeW}$  (%): C 54.04, H 4.24; gefunden: C 54.24, H 5.50.

**IR** (KBr):  $2005\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ Ge-H}$ ).

### 5.2.41 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**38**)

$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **37a** (36.8 mg, 19.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in 1,2-Difluorbenzol (0.1 mL) und Benzol (0.5 mL) gelöst, mit Styrol (ca. 50 mg, ca. 500  $\mu\text{mol}$ , ca. 20 Äq.) versetzt und für 24 h bei 75 °C gerührt, wobei die anfänglich gelbe Lösung rot wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile gründlich am Vakuum entfernt und der orange-rote Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen ( $4 \times 1.5$  mL). Nach Trocknen des Feststoffs am Vakuum wird  $[\text{Cp}_2\text{WH}=\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **38** als orange-roter Feststoff erhalten (32.5 mg, 16.4  $\mu\text{mol}$ , 83.8 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -12.51 (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 68$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 100$  Hz,  $\text{Cp}_2\text{WH}$ ), 0.97 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.01 – 1.20 (br, 12H, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.27 – 1.32 (m, 2H,  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.48 – 2.57 (m, 2H,  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.75 – 2.90 (m, 6H, *o+p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 4.13 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.01 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *o*-Ph), 7.10 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *p*-Ph), 7.13 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.22 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, *m*-Ph), 7.29 – 7.36 (m, 3H, *m+p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 20.9 (br, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 21.3 (br, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 22.8 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 25.3 (br, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 25.8 (br, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.0 (br, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.9 ( $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 33.7 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 44.5 ( $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 76.3 ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ), 78.9 (br,  $\text{Al}[\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{F}_3)_3]_4$ ), 121.2 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 293$  Hz,  $\text{Al}[\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{F}_3)_3]_4$ ), 121.5 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 126.0 (*p*-Ph), 126.7 (*o*-Ph), 127.5 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 128.1 (*m*-Ph), 130.7 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 135.7 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 142.3 (*i*-Ph), 142.9 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 146.7 (br, *o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.2 (br, *o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 150.4 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 161.8 (s + Satelliten,  $J \approx 13$  Hz, *Sn-i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -74.9 (s,  $^1J_{\text{F-C}} = 291$  Hz).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm] 1223 (d + Satelliten,  $^2J_{119\text{Sn-H}} = 132$  Hz,  $^1J_{\text{W-119Sn}} \approx 1250$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm] 1233 (s + Satelliten,  $^1J_{\text{W-119Sn}} \approx 1260$  Hz).

**$^{183}\text{W-NMR}$**  (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm] -3526.

**IR** (KBr):  $\nu$  W-H nicht beobachtet.

### 5.2.42 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$ (**39**)

$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})=\text{Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **37a** (60.3 mg, 32.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird mit  $\text{LiAlH}_4$  (1.2 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) vermennt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL) versetzt. Die Suspension wird für ca. 1 min gerührt, wobei die Farbe rasch von orange auf hellgelb umschlägt. Anschließend werden zügig alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan coevaporiert ( $3 \times 2$  mL) und anschließend mit Pentan (3 mL) extrahiert. Die gelbe Lösung wird erneut am Vakuum getrocknet und erneut mit Pentan (3 mL) extrahiert, um alle ionischen Nebenprodukte abzutrennen. Nach gründlichem Trocknen am Vakuum wird  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{SnH}_2\text{Ar}^*]$  **39** als gelber Feststoff erhalten (26.2 mg, 28.6  $\mu\text{mol}$ ,

89.3 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Hexanlösung nach mehreren Tagen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-12.91$  (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 66$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} \approx 134$  Hz,  $\text{Cp}_2\text{W}\underline{\text{H}}$ ),  $1.15$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ),  $1.30$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ),  $1.51$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ),  $2.88$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ),  $3.10$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ),  $3.69$  (s + Satelliten, 10H,  $^2J_{\text{W-H}} \approx 9$  Hz,  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ ),  $5.12$  (d + Satelliten,  $^3J_{\text{HH}} \approx 1$  Hz,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1274$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1216$  Hz,  $^2J_{\text{W-H}} \approx 9$  Hz,  $\text{Sn}\underline{\text{H}}_2$ ),  $7.23$  (s, 4H,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $7.23 - 7.27$  (m, 3H,  $m+p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $23.1$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $24.7$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $25.9$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $30.8$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $34.7$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $73.6$  ( $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ),  $120.5$  ( $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $125.5$  ( $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ),  $128.3$  ( $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ),  $141.2$  ( $i\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $147.0$  ( $o\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $147.3$  ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ),  $147.8$  ( $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $148.9$  ( $o\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-236$  (td + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1273$  Hz,  $^2J_{119\text{Sn-H}} = 134$  Hz,  $^1J_{\text{W-}119\text{Sn}} \approx 1110$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-236$  (s).

**$^{183}\text{W-NMR}$**  (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-3921$ .

**Elementaranalyse:** Berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{SnW}$  (%): C 60.22, H 6.81; gefunden: C 60.82, H 6.75.

**IR** (KBr):  $1917 / 1772\text{ cm}^{-1}$  (v Sn-H / W-H).

### 5.2.43 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-Sn}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**40**)

$[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-Sn}(\text{H})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **37a** (36.0 mg, 19.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Toluol/1,2-Difluorbenzol (1:1, 1 mL) gelöst, auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ) (2.4 mg, 19.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) versetzt. Die orange Lösung färbt sich gelb und wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan ( $3 \times 2\text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-Sn}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{Ar}^*][\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **40** als gelber Feststoff erhalten (35.8 mg, 17.8  $\mu\text{mol}$ , 93.3 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $-13.82$  (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 63$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 165$  Hz,  $\text{Cp}_2\text{W}\underline{\text{H}}$ ),  $0.94$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $0.98$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.03$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.11$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.28$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.28$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $1.56$  (s, 6H, NHC- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $2.64$  (m, 2H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $2.78$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $2.82$  (s, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $2.87$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $3.70$  (s, 5H,  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ ),  $4.01$  (s, 5H,  $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ ),  $6.33$  (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1344$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 63$  Hz  $^2J_{\text{W-H}} = 1284$  Hz,  $\text{Sn}\underline{\text{H}}$ ),  $7.03 - 7.08$  (m, 4H,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ),  $7.09 - 7.14$  (m, 3H,  $m+p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1,2\text{-Difluorbenzol}$ ):  $\delta$  [ppm]  $6.7$  (NHC-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $21.1$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $21.4$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $23.0$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $23.2$  ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $25.1$  ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $25.1$



(*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.4 (NHC-N-CH<sub>3</sub>), 33.7 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 73.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 74.1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 78.9 (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 120.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 293 Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 126.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.5 (NHC-C-CH<sub>3</sub>), 131.0 (s + Satelliten, <sup>3</sup>J<sub>Sn-C</sub> ≈ 29 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 138.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 141.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.3 (s + Satelliten, *J* ≈ 34 Hz, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 160.0 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>Sn-C</sub> ≈ 156 Hz, NHC-Sn).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.48 MHz, Tol-d<sub>8</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -75.0 (s, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 290 Hz).

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -230 (dd + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 1351 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 174 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W-119Sn</sub> ≈ 1340 Hz).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -231 (s).

<sup>183</sup>W-NMR (20.84 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1,2-Difluorbenzol): δ [ppm] -4378 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>W-119Sn</sub> = 1332 Hz).

IR (KBr): 1817 cm<sup>-1</sup> (ν Sn-H / W-H).

#### 5.2.44 Synthese von [Cp<sub>2</sub>W(H)-SnAr\*] (41a)

*Variante A:* [Cp<sub>2</sub>W(H)=Sn(H)Ar\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] **37a** (155.7 mg, 82.6 μmol, 1.00 Äq.) wird in Toluol/1,2-Difluorbenzol (1:1, 3 mL) gelöst, auf -40 °C vorgekühlt und mit einer -40 °C kalten Lösung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>M</sup>cNHC) (10.3 mg, 82.6 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol (1 mL) tropfenweise versetzt. Die orange Lösung färbt sich gelb und wird zuerst ohne weitere Kühlung für 1 h bei Raumtemperatur und anschließend für 3 Tage bei 80 °C gerührt, wobei eine dunkelgrüne Färbung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der dunkelgrüne Rückstand mit Pentan (4 mL) extrahiert. Nach Filtration wird die Lösung bis zu beginnender Kristallisation eingeeengt (auf ca. 2 – 3 mL) und die Lösung bei -40 °C gelagert. Nach ca. 3 Tagen werden schwarze Kristalle erhalten, die nach Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen am Vakuum das Produkt [Cp<sub>2</sub>W(H)-SnAr\*] **41a** als schwarzen Feststoff ergeben (33.8 mg, 36.9 μmol, 44.7 %).

*Variante B:* Zu einer Suspension von [Cp<sub>2</sub>W(H)Li]<sub>4</sub> (25.0 mg, 19.4 μmol, 0.50 Äq.) in Benzol (1 mL) wird eine Lösung von [Ar\*SnCl]<sub>2</sub> (49.4 mg, 38.8 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (3 mL) auf einmal so schnell wie möglich bei Raumtemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelgrün und wird für 30 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (8 mL) versetzt. Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile liefert das Rohprodukt **41a** als dunkelbraunes Pulver (68.2 mg, 74.5 μmol, 96.0 %, Reinheit NMR-spektroskopisch > 98 %, nur 1 – 1.5 % Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> als Verunreinigung detektierbar). Kristallisation aus Pentan (4.5 mL) über ca. 4 Tage bei -40 °C liefert schwarze Kristalle. Eine weitere Fraktion Kristalle kann aus der Mutterlauge durch Einengen und erneute Kristallisation bei -40 °C erhalten werden. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen am Vakuum wird das Produkt [Cp<sub>2</sub>W(H)-SnAr\*] **41a** als schwarzer Feststoff erhalten (43.8 mg + 13.8 mg = 57.6 mg, 62.9 μmol, 81.0 %).

Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-12.37$  (Undecett + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 90$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} \approx 0.9$  Hz,  $\text{Cp}_2\text{WH}$ ),  $1.20$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.22$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.50$  (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.78$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.41$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.87$  (d, 10H,  $^3J_{\text{HH}} \approx 0.8$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $7.13$  (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $7.37$  (s, 3H,  $m+p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $22.6$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $23.2$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $26.1$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $30.3$  ( $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $33.7$  ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $73.1$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $119.9$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $124.1$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $129.1$  ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $136.1$  ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $143.4$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ),  $146.5$  ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $146.0$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ),  $185.4$  ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $2883$  (br).

**$^{183}\text{W-NMR}$**  (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-4182$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{SnW}$  (%): C 60.35, H 6.61; gefunden C 60.43, H 6.73.

**IR** (KBr):  $\nu$  W–H nicht beobachtet.

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ])  $608$  (1200),  $387$  (4700).

### 5.2.45 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-PbAr}^*]$ (**41b**)

*Variante A:*  $[(\text{Cp}_2\text{WH}_2)\text{PbAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  **36b** (42.6 mg, 21.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Toluol/1,2-Difluorbenzol (1:1, 2 mL) gelöst, auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt und mit einer  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ) (2.5 mg, 20.1  $\mu\text{mol}$ , 0.93 Äq.) in Toluol (1 mL) tropfenweise versetzt. Die tiefviolette Lösung färbt sich schwarz und wird ohne weitere Kühlung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der dunkelgrüne Rückstand mit Pentan (4 mL) extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt als schwarzer Feststoff erhalten (17.4 mg, 17.3  $\mu\text{mol}$ , 86.2 %, Reinheit NMR-spektroskopisch ca. 95 %). Weitere Aufreinigung ist mittels Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen der Kristalle am Vakuum wird  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{-PbAr}^*]$  **41b** als kristalliner schwarzer Feststoff erhalten (9.8 mg, 9.8  $\mu\text{mol}$ , 45 %).

*Variante B:* Zu einer Suspension von  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Li}]_4$  (25.0 mg, 19.4  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) in Benzol (1 mL) wird eine Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  (59.7 mg, 38.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (3 mL) auf einmal so schnell wie möglich bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort schwarz und wird für 30 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (8 mL) versetzt. Filtration und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert das Rohprodukt **41b** als schwarzes Pulver (69.4 mg, 69.1  $\mu\text{mol}$ , 89.0 %, Reinheit NMR-spektroskopisch  $> 96 - 97\%$ , nur ca. 3 %  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  als Verunreinigung detektierbar). Kristallisation aus Pentan (3 mL) über etwa 4 Tage bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert schwarze Kristalle. Eine weitere Fraktion Kristalle kann aus der Mutterlauge durch Einengen und erneute Kristallisation bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Nach

Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen am Vakuum wird das Produkt [Cp<sub>2</sub>W(H)–PbAr\*] **41b** als schwarzer Feststoff erhalten (26.7 mg + 16.1 mg = 42.8 mg, 54.9 μmol, 54.9 %).

Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Lagerung bei –40 °C notwendig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] –16.15 (Undecett + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>W-H</sub> = 91 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 0.9 Hz, Cp<sub>2</sub>WH), 1.19 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.40 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.18 (d, 10H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 0.9 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.13 (s, 4H, *m*-CH<sub>2</sub>), 7.42 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 7.66 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 24.0 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 73.7 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 120.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 123.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.3 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 258.2 (Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>183</sup>W-NMR** (20.84 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] –2772.

**<sup>207</sup>Pb-NMR** (104.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 10534 (br).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>PbW (%): C 55.03, H 6.02; gefunden: C 55.18, H 6.07.

**IR** (KBr): ν W–H nicht beobachtet.

**UV/Vis** (Hexan): λ [nm] (ε [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) 510 (980), 324 (4600).

### 5.2.46 Synthese von [Cp<sub>2</sub>W=Ge(H)Ar\*] (**42**)

Zu einer Suspension von [Cp<sub>2</sub>W(H)Li]<sub>4</sub> (15.0 mg, 11.6 μmol, 0.50 Äq.) in Benzol (1 mL) wird eine Lösung von [Ar\*GeCl]<sub>2</sub> (27.5 mg, 23.3 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (3 mL) auf einmal so schnell wie möglich bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelgrün und wird für 24 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 mL) versetzt. Filtration und Lagerung für etwa 4 Tage bei –40 °C ergibt dunkelgrüne Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle am Vakuum getrocknet, um das Produkt [Cp<sub>2</sub>W=Ge(H)Ar\*] **42** in Form eines grünen Feststoffs zu erhalten (21.4 mg, 24.6 μmol, 52.8 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.15 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.08 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.92 (d, 5H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 0.5 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.95 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.16 (s, 4H, *m*-CH<sub>2</sub>), 7.24 – 7.35 (m, 3H, *m+p*-CH<sub>3</sub>), 10.04 (m + Satelliten, <sup>2</sup>J<sub>W-H</sub> = 35 Hz, GeH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 22.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 70.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 120.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 126.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 142.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 157.8 (Ge-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^{183}\text{W}$ -NMR (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -3096.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{GeW}$  (%): C 63.55, H 6.96; gefunden: C 63.71, H 6.97.

**UV/Vis** (Hexan):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) 390 (7200).

**IR** (KBr):  $1862\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Ge-H).

### 5.2.47 Belichtung von $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$ (**42**): (**41c**) + (**42**)

Eine Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** (15.0 mg, 17.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.4 mL) wird für 16 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberdampfampe belichtet. Es entsteht ein Gemisch aus  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*]$  **42** und  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})-\text{GeAr}^*]$  **41c**.

Charakteristische NMR-Signale für **41c**:

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -11.03 (s + Satelliten, 1H,  $^1J_{\text{W-H}} = 92\text{ Hz}$ ,  $\text{WH}$ ), 1.22 (br d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 1.23 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 1.48 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 2.80 (m, 2H,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 3.27 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 4.01 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

$^{183}\text{W}$ -NMR (20.84 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -4079.

### 5.2.48 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{Cy})\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{Cy})\}]$ (**43**)

Dicyclohexylcarbodiimid (17.3 mg, 83.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), gelöst in Benzol (1 mL), wird schnell zu einer Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (50.0 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) in Benzol (1 mL) gegeben. Die anfangs blaue Lösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sie sich gelb färbt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt **43** als gelbes Pulver erhalten (66.0 mg, 81.7  $\mu\text{mol}$ , 98.3 %, Reinheit NMR-spektroskopisch > 95 %). Kristallisation aus einer konzentrierten Hexanlösung (ca. 0.5 mL) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle des Produkts  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{Cy})\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{Cy})\}]$  **43** (25.3 mg, 3.13  $\mu\text{mol}$ , 37.7 %).

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 0.72 – 1.70 (m, 20H,  $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 1.16 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 1.32 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 1.41 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 2.07 (tt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 11.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.3\text{ Hz}$ ,  $\text{N-CH}$  (Cy)), 2.94 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 3.24 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 7.04 – 7.09 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.12 – 7.17 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.21 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 8.22 (s + Satelliten,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 35\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{N-CH-N}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 23.4 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 23.9 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 25.4 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 25.5 ( $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 25.6 ( $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 25.8 ( $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 30.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 31.5 ( $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 33.9 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 40.1 ( $\underline{\text{CH}_2}$  (Cy)), 55.1 ( $\text{N-CH}$  (Cy)), 120.8 ( $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 125.9 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.5 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 139.3 ( $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.0 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.7 ( $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.2 ( $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 155.2 ( $\text{N-CH-N}$ ), 172.2 ( $\text{Sn-}i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 151.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{49}\text{H}_{73}\text{N}_2\text{Sn}$  (%): C 72.85, H 8.98, N 3.47; gefunden: C 73.20, H 9.35, N 3.48.

### 5.2.49 Synthese von [Ar\*Sn{OC(H)N(Ad)}] (44)

1-Adamantylisocyanat (14.7 mg, 83.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), gelöst in Benzol (1 mL), wird schnell zu einer Lösung von [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** (50.0 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 0.50  $\text{\AA q.}$ ) in Benzol (1 mL) gegeben. Die anfangs blaue Lösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sie sich gelb färbt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt **44** als gelbes Pulver erhalten (63.0 mg, 80.9  $\mu\text{mol}$ , 97.4 %, Reinheit NMR-spektroskopisch > 95 %). Kristallisation aus einer konzentrierten Hexanlösung (ca. 1 mL) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle des Produkts [Ar\*Sn{OC(H)N(Ad)}] **44** (44.2 mg, 56.8  $\mu\text{mol}$ , 68.3 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (250.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1.03 – 1.09 (br, 6H,  $\text{CH}_2$  (Ad)), 1.15 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.25 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.28 – 1.38 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  (Ad)), 1.44 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.67 – 1.76 (m, 3H,  $\text{CH}$  (Ad)), 2.85 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 3.23 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 7.12 – 7.17 (m, 3H, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.21 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.41 (s + Satelliten,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 53\text{ Hz}$ , 1H, N(H)CO).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (62.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 23.7 (*o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 24.5 (*p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 26.2 (*o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 30.0 ( $\text{CH}$  (Ad)), 31.3 (*o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 34.8 (*p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 36.4 ( $\text{CH}_2$  (Ad)), 44.3 ( $\text{CH}_2$  (Ad)), 52.9 (N- $\text{C}$  (Ad)), 121.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 127.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 138.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 165.4 (Sn- $\text{C}(=\text{O})\text{H}$ ), 176.3 (Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (93.28 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 377 (d,  $^3J_{119\text{Sn-H}} = 52\text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>47</sub>H<sub>65</sub>NOSn (%): C 72.49, H 8.41, N 1.80; gefunden: C 72.61, H 8.18, N 2.10.

### 5.2.50 Synthese von [(Ar\*Sn)<sub>2</sub>S] (45)

Zu einer Lösung von [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** (20.0 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in Benzol (0.5 mL) wird auf einmal Methylisothiocyanat (1.2 mg, 16.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in Benzol (0.5 mL) gegeben. Die Lösung färbt sich orange und wird für 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst (ca. 0.5 – 1 mL), filtriert und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Nach 2 – 3 Tagen wird die überstehende Lösung abgenommen, die Kristalle mit kaltem Pentan ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um [(Ar\*Sn)<sub>2</sub>S] **45** als kristallinen orangen Feststoff zu erhalten (12.2 mg, 9.89  $\mu\text{mol}$ , 59.5 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] 1.11 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.24 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.31 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.80 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 3.21 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 7.09 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.23 – 7.32 (m, 3H, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 23.1 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.0 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 26.1 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.7 (*o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 (*p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 121.2 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 126.8 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 130.0 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 134.1 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 144.6 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 147.1 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 148.7 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 181.7 (Sn-*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1434.

### 5.2.51 Synthese von [Ar\*SnN(H)Ad] (46)

Zu [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** (100.0 mg, 83.1  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) in Benzol (3 mL) wird eine Lösung von 1-Adamantylazid (AdN<sub>3</sub>) (29.5 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in Benzol (1 mL) auf einmal bei Raumtemperatur gegeben und für 1 Woche gerührt. Anschließend werden am Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbe Rückstand aus Hexan (ca. 2 mL) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Abnehmen der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit kaltem Pentan ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.2 mL) und Trocknen am Vakuum ergibt [Ar\*SnN(H)Ad] **46** als kristallinen gelben Feststoff (59.9 mg, 79.8  $\mu\text{mol}$ , 48.1 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.16 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.25 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.37 – 1.48 (m, 24H, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  (Ad)), 1.88 (br, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$  (Ad)), 2.83 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.17 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.18 (s + Satelliten,  $^2J_{\text{Sn-H}} = 42\text{ Hz}$ , 1H, SnNH), 7.20 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.28 (s, 3H, *m+p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 23.1 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.0 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 25.8 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$  (Ad)), 30.7 (*o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.5 (*p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  (Ad)), 50.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  (Ad)), 53.5 (N- $\underline{\text{C}}$  (Ad)), 120.9 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 126.9 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 128.9 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 137.7 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.0 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 146.7 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 148.4 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 177.1 (Sn-*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 835.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{NSn}$  (%): C 73.59, H 8.73, N 1.87; gefunden: C 73.71, H 8.92, N 1.85.

### 5.2.52 Synthese von [Ar\*(H)Sn{OC(H)O}SnAr\*] (47)

Zu [Ar\*SnH]<sub>2</sub> **3a** (150.0 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in einem Schlenkrohr (ca. 50 mL Gesamtvolumen) wird Benzol (5 mL) gegeben. Die Argonatmosphäre wird gegen eine  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht und für 15 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die anfangs blaue Lösung gelb färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in Hexan (4 mL) gelöst, filtriert und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Trocknen der gelb-orangen Kristalle am Vakuum für mehrere Stunden ergibt [Ar\*(H)Sn{OC(H)O}SnAr\*] **47** (85.5 mg, 68.6  $\mu\text{mol}$ , 54.9 %). Obig erwähnte Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.02 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , *o/p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.02 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , *o/p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.06 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , *o/p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.07 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ,

*o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.16 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 – 1.40 (m, 36H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.85 – 2.94 (m, 4H, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.00 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.07 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *o/p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.18 (s, 1H, (O)<sub>2</sub>CH), 6.94 – 7.13 (m, 14H, CH (aromatisch)), 11.23 (s + Satelliten, 1H, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 890 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-H</sub> = 850 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 183 Hz, SnH).

Zusätzlich bei niedrigerer Spektrometerfrequenz aufgelöste Satelliten:

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 6.18 (s + Satelliten, 1H, <sup>3</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 18 Hz, (O)<sub>2</sub>CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 23.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 125.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.7 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 138.9 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.1 (C (aromatisch)), 146.5 (C (aromatisch)), 146.8 (C (aromatisch)), 147.4 (C (aromatisch)), 147.7 (C (aromatisch)), 147.8 (C (aromatisch)), 148.0 (C (aromatisch)), 148.2 (C (aromatisch)), 152.5 (O-Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 169.8 ((O)Sn(H)-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 170.3 ((O)<sub>2</sub>C(H)).

<sup>119</sup>Sn-NMR (93.28 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 114.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 890 Hz, Sn-Sn(H)), 114.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 187 Hz, <sup>3</sup>J<sub>119Sn-H</sub> = 18 Hz, Sn-Sn(H)).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 113.4 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-117Sn</sub> = 9590 Hz, Sn-Sn(H)), 113.8 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-117Sn</sub> = 9590 Hz, Sn-Sn(H)).

<sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR (111.92 MHz, 8 kHz): δ<sub>iso</sub> 112 ppm, δ<sub>11</sub> 658(8) ppm, δ<sub>22</sub> -62(6) ppm, δ<sub>33</sub> -261(6) ppm, Ω 919(5) ppm, κ -0.57(2) (Sn-Sn(H)); δ<sub>iso</sub> 146 ppm, δ<sub>11</sub> 885(29) ppm, δ<sub>22</sub> 218(20) ppm, δ<sub>33</sub> -665(21) ppm, Ω 1550(11) ppm, κ 0.14(4) (Sn-Sn(H)).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>73</sub>H<sub>100</sub>O<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (%): C 71.17, H 8.62; gefunden: C 70.84, H 8.89.

Analog kann die deuterierte Spezies [Ar\*(D)Sn{OC(D)O}SnAr\*] für *in situ* <sup>119</sup>Sn-NMR-Untersuchungen synthetisiert werden: [Ar\*SnD]<sub>2</sub> (20.0 mg, 16.6 μmol, 1.00 Äq) wird in 0.45 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und in ein J. Young-NMR-Rohr überführt, die Argonatmosphäre gegen eine CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht und für ca. 20 h bei Raumtemperatur unter regelmäßigem Schütteln gelagert, um eine gelbe Lösung von [Ar\*(D)Sn{OC(D)O}SnAr\*] **47**-(D)<sub>2</sub> zu erhalten.

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 112.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>119Sn-D</sub> = 139 Hz, Sn-Sn(D)), 111.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>119Sn-D</sub> = 28 Hz, Sn-Sn(D)).

### 5.2.53 Synthese von [Ar\*Sn{OC(H)O}SnAr\*][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (**48**)

[Ar\*Sn(H)OC(H)OSnAr\*] **47** (30.0 mg, 24.1 μmol, 1.02 Äq.) wird in Benzol gelöst (1 mL) und bei Raumtemperatur zügig eine Lösung von [Ph<sub>3</sub>C][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (28.5 mg, 23.6 μmol, 1.00 Äq) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) zugetropft. Die Lösung färbt sich von gelb zu dunkelrot und wird für 10 min

gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt, der Rückstand in 1,2-Difluorbenzol (0.3 mL) aufgenommen, mit Pentan (2.5 mL) überschichtet und für 3 – 4 Tage bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Die überstehende Lösung wird nach vollständiger Diffusion abgenommen, die Kristalle mit Pentan (0.2 – 0.3 mL) gewaschen und anschließend gründlich am Vakuum getrocknet, um  $[\text{Ar}^*\text{Sn}\{\text{OC}(\text{H})\text{O}\}\text{SnAr}^*][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  **48** als orange-roten Feststoff zu erhalten (37.9 mg, 17.1  $\mu\text{mol}$ , 72.5 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 0.99 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, 24H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.70 (sept, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.13 (s, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.17 – 7.21 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.21 – 7.24 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), (OC(H)O nicht gefunden).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 22.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 79.0 (br, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 121.3 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 293$  Hz, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), 121.8 (br, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 129.8 (br, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.2 (br, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 143.7 (br, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 150.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 170.6 (br, Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), (OC(H)O nicht gefunden).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (93.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1,2-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] 713 (br, FWHM ca. 3500 – 3800 Hz).

#### 5.2.54 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2\text{C}(\mu\text{-S})_2\text{SnAr}^*]$ (**49**)

Zu einer Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  **3a** (100.0 mg, 83.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (5 mL) wird bei Raumtemperatur auf einmal Kohlenstoffdisulfid (0.1 mL, ca. 1.6 mmol, ca. 20 Äq.) gegeben. Bei Zugabe färbt sich die anfänglich blaue Lösung sofort rot. Nach 5 min wird die Reaktionsmischung filtriert, alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und das Produkt  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{H})_2\text{C}(\mu\text{-S})_2\text{SnAr}^*]$  **49** als rotes Pulver erhalten (94.3 mg, 73.7  $\mu\text{mol}$ , 88.7 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer konzentrierten Hexanlösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.07 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 – 2.94 (m, 8H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.03 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.82 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2030$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1940$  Hz,  $^1J_{115\text{Sn-H}} = 1780$  Hz, SnH<sub>2</sub>), 7.11 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.14 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, überlagert mit Lösemittelsignal), 7.15 – 7.25 (m, 4H, *m+p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.26 – 7.30 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 22.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o+p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 126.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 138.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 139.2 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-C}} = 25$  Hz, Sn(H)<sub>2</sub>-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.4 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-C}} = 40$  Hz, SnC(S)<sub>2</sub>Sn), 149.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 174.6 (s + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-C}} = 10$  Hz, (S)<sub>2</sub>Sn-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).



**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -235 (t + Satelliten,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2030$  Hz,  $^3J_{119\text{Sn-}^{119}\text{Sn}} = 750$  Hz,  $\underline{\text{Sn}}(\text{H})_2(\text{CS})_2\text{Sn}$ ), 499 (s + Satelliten,  $^3J_{119\text{Sn-}^{119}\text{Sn}} = 750$  Hz,  $\text{Sn}(\text{H})_2(\text{CS})_2\underline{\text{Sn}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{73}\text{H}_{100}\text{S}_2\text{Sn}_2$  (%): C 68.55, H 7.88, S 5.01; gefunden: C 68.95, H 7.64, S 4.96.

### 5.2.55 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$ (50a)

$[\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  (60.0 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  (69.8 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt und Pentan (2.5 mL) sowie  $\text{NEt}_2\text{Me}$  (ca. 1 – 2 Tropfen, mindestens ca. 50  $\mu\text{L}$ , ca. 36 mg, ca. 400  $\mu\text{mol}$ , ca. 4.0 Äq.) werden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem geschlossenen Reaktionsgefäß für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zuvor farblose Suspension färbt sich im Verlauf der Reaktionszeit Neongelb. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan (1  $\times$  1 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  **50a** als gelbes Pulver zu erhalten (96.8 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 87.2 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Lagerung bei  $-40$  °C notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.16 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.27 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.53 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.79 (s, 30H,  $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 2.85 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 3.22 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 4.83 (d + Satelliten, 2H,  $^1J_{\text{Y-H}} = 19.3$  Hz,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 148$  Hz,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 141$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-}\underline{\text{H}})_2\text{Sn}$ ), 7.18 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.21 – 7.28 (m, 1H, *p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.29 – 7.36 (m, 2H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 11.8 ( $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 23.3 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.2 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 26.8 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.8 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 34.5 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 120.0 ( $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 120.6 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 125.1 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 129.6 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 140.4 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.8 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.7 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 147.8 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 163.1 ( $\text{Sn-}i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{89}\text{Y-NMR}$**  (24.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 65.

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -36 (dt,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 153$  Hz,  $J_{119\text{Sn-Y}} = 85$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] -36 (d,  $J_{119\text{Sn-Y}} = 85$  Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{81}\text{SnY}$  (%): C 69.93, H 8.49; gefunden: C 70.02, H 8.41.

**IR** (KBr):  $1748\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  [ $\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{-Sn}$ ]).

### 5.2.56 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$ (50b)

$[\text{Cp}^*_2\text{LuCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  (30.0 mg, 49.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$  (29.9 mg, 49.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt und Pentan (1 mL) sowie  $\text{NEt}_2\text{Me}$  (ca. 1 – 2 Tropfen, mindestens ca. 50  $\mu\text{L}$ , ca. 36 mg, ca. 400  $\mu\text{mol}$ , ca. 9.0 Äq.) werden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem geschlossenen Reaktionsgefäß für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zuvor farblose

Suspension färbt sich im Verlauf der Reaktionszeit Neongelb. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan (1 × 0.5 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um  $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{SnAr}^*]$  **50b** als gelbes Pulver zu erhalten (35.1 mg, 33.5  $\mu\text{mol}$ , 67.5 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.16 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.27 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.53 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.81 (s, 30H,  $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 2.84 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 3.22 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 5.84 (s + Satelliten, 2H,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 228\text{ Hz}$ ,  $^1J_{117\text{Sn-H}} = 217\text{ Hz}$ ,  $\text{Lu}(\mu\text{-}\underline{\text{H}})_2\text{Sn}$ ), 7.20 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.21 – 7.28 (m, 1H, *p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.29 – 7.37 (m, 2H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 12.0 ( $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 23.2 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 26.9 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 30.9 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 34.5 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 119.1 ( $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 120.8 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 125.1 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 129.9 (*m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 140.0 (*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.9 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.5 (*o*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 148.0 (*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 166.2 (Sn-*i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-54$  (t,  $^1J_{119\text{Sn-H}} = 229\text{ Hz}$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]  $-54$  (s).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{81}\text{LuSn}$  (%): C 64.18, H 7.79; gefunden: C 64.22, H 7.82.

**IR** (KBr):  $1761\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  [ $\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{-Sn}$ ]).

### 5.2.57 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{H})_2\text{GeAr}^*]$ (**51a**)

$[\text{Cp}^*_2\text{YH}]_2$  (20.8 mg, 28.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$  **3c** (32.1 mg, 28.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt, Pentan (2.5 mL) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und Benzol (3 mL) zum Rückstand gegeben. Die Suspension wird und das Lösemittel erneut am Vakuum entfernt. Der schwach gelbe Rückstand wird mit Pentan (1.5 mL) versetzt und für 15 min gerührt, wobei eine gelbliche Suspension entsteht. Nach Abfiltrieren des Feststoffs wird dieser mit Pentan (1 × 0.5 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um das Produkt  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{H})_2\text{GeAr}^*]$  **51a** als schwach gelbes Pulver zu erhalten (24.9 mg, 27.2  $\mu\text{mol}$ , 47.0 %). Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.22 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.34 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.52 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 1.77 (s, 30H,  $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 3.23 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 3.64 (d, 2H,  $J_{\text{Y-H}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{Y}(\underline{\text{H}})_2\text{Ge}$ ), 7.20 – 7.25 (m, 1H, *p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 7.28 – 7.30 (m, 2H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 10.5 ( $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 22.7 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 23.4 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 25.4 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 29.8 (*o*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 33.7 (*p*-CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>), 119.2 ( $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 119.8

(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 149.5 (d,  $J_{Y-C} = 8.8$  Hz, Ge-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>89</sup>Y-NMR (24.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 105.

Elementaranalyse berechnet für C<sub>56</sub>H<sub>81</sub>GeY (%): C 73.45, H 8.92; gefunden: C 73.44, H 8.59.

IR (KBr): 1943 cm<sup>-1</sup> (ν [Y(H)<sub>2</sub>Ge]).

### 5.2.58 Synthese von [Cp\*<sub>2</sub>Lu(H)<sub>2</sub>GeAr\*] (51b)

[Cp\*<sub>2</sub>LuH]<sub>2</sub> (30.5 mg, 34.1 μmol, 1.00 Äq.) und [Ar\*GeH]<sub>2</sub> (37.9 mg, 34.1 μmol, 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt, Pentan (2.5 mL) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und Benzol (3 mL) zum Rückstand gegeben. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel erneut am Vakuum entfernt. Der schwach gelbe Rückstand wird mit Pentan (2 mL) versetzt und für 15 min gerührt, wobei eine gelbliche Suspension entsteht. Nach Abfiltrieren des Feststoffs wird dieser mit Pentan (1 × 0.5 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet um das Produkt [Cp\*<sub>2</sub>Lu(H)<sub>2</sub>GeAr\*] als schwach gelbes Pulver zu erhalten (27.7 mg, 27.6 μmol, 40.5 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Lagerung bei -40 °C notwendig.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.21 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 2.90 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.31 (s, 2H, Lu(H)<sub>2</sub>Ge), 7.19 – 7.25 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.22 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.28 – 7.31 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 11.4 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 23.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 120.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 126.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 141.1 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 151.7 (Ge-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>56</sub>H<sub>81</sub>GeLu (%): C 67.14, H 8.15; gefunden: C 67.16, H 7.97.

IR (KBr): 1958 cm<sup>-1</sup> (ν [Lu(H)<sub>2</sub>Ge]).

### 5.2.59 Synthese von [Cp\*<sub>2</sub>Y(μ-H)<sub>2</sub>PbAr\*] (52a)

[Cp\*<sub>2</sub>YH]<sub>2</sub> (20.0 mg, 27.7 μmol, 1.00 Äq.) und [Ar\*PbH]<sub>2</sub> **3b** (38.3 mg, 27.7 μmol, 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt und Pentan (1.5 mL) hinzugegeben. Die gelbe Suspension wird für 20 h bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt, wobei eine orange-braune Suspension entsteht. Der orange Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen (1 × 0.5 mL) und am Vakuum getrocknet um das Rohprodukt als dunkelgelben Feststoff zu erhalten. Lösen desselbigen in Benzol (oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ergibt eine schwarz-gelbgrüne Suspension, welche nach Filtration durch einen

Spritzenfilter zur Abtrennung von elementarem Blei, eine klare hellgelbe Lösung des Produkts  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52a** ergibt. Beim Entfernen des Lösemittels am Vakuum ist eine dunkle Rotfärbung der Lösung zu beobachten. Dennoch ergibt der rote Rückstand (35.6 mg, 33.9  $\mu\text{mol}$ , 61.1 %) ein zufriedenstellendes Ergebnis für die Elementaranalyse. Auch ohne Verminderung des Drucks zeigen Lösungen von  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{PbAr}^*]$  **52a** bei Raumtemperatur unter einer Argonatmosphäre nach wenigen Stunden eine orange-rote Färbung an der Phasengrenze (Lösung/Gasphase) sowie die Entstehung von elementarem  $\text{H}_2$  unter Bildung von anderen Produkten, unter anderem  $[\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*]$ . Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung nach mehreren Tagen bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden. Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  notwendig.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 1.19 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.31 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.54 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.85 (s, 30H,  $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 2.88 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.26 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 7.21 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 7.32 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 7.63 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 14.06 (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Y-H}} = 21.9$  Hz,  $^1J_{\text{Pb-H}} \approx 1080$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-H})(\mu\text{-D})\text{Pb}$ ), 14.16 (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Y-H}} = 22.0$  Hz,  $^1J_{\text{Pb-H}} \approx 1090$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{Pb}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 1.18 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.30 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.53 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.84 (s, 30H,  $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 2.87 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.25 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 7.19 (s, 4H,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ , überlagert mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 7.31 (t, 1H,  $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ , überlagert mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 7.62 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 14.15 (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Y-H}} = 22.0$  Hz,  $^1J_{\text{Pb-H}} \approx 1090$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{Pb}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 12.2 ( $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 23.3 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.1 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 26.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.7 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 34.5 ( $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 119.3 ( $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$ ), 120.7 ( $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 124.5 ( $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 132.6 ( $m\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 140.2 ( $i\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 146.7 ( $o\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 147.8 ( $p\text{-C}_6\underline{\text{H}}_2$ ), 148.4 ( $o\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ), 218.0 ( $\text{Pb-}i\text{-C}_6\underline{\text{H}}_3$ ).

**$^{89}\text{Y-NMR}$**  (24.51 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 173.

**$^{207}\text{Pb-NMR}$**  (62.79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 2229 (dq,  $^1J_{\text{Pb-D}} = 167$  Hz,  $^2J_{\text{Pb-Y}} = 387$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-D})_2\text{Pb}$ ).

**$^{207}\text{Pb-NMR}$**  (104.63 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 2261 (dt,  $^1J_{\text{Pb-H}} = 1090$  Hz,  $^2J_{\text{Pb-Y}} = 386$  Hz,  $\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{Pb}$ ).

**$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (104.63 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):  $\delta$  [ppm] 2262 (d,  $^2J_{\text{Pb-Y}} = 385$  Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{81}\text{PbY}$  (%): C 64.04, H 7.77; gefunden: C 64.47, H 7.57.

**IR** (KBr): evtl. 1606 / 1563  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  [ $\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{Pb}$ ]).

### 5.2.60 Synthese von [Cp\*<sub>2</sub>Lu(μ-H)<sub>2</sub>PbAr\*] (52b)

[Cp\*<sub>2</sub>LuH]<sub>2</sub> (28.0 mg, 31.4 μmol, 1.00 Äq.) und [Ar\*PbH]<sub>2</sub> **3b** (43.3 mg, 31.4 μmol, 1.00 Äq.) werden als Feststoffe vermengt und Pentan (1.5 mL) hinzugegeben. Die gelbe Suspension wird für 20 h bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt, wobei eine gelb-orange Suspension entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt, Benzol (2 mL) zum Rückstand gegeben und die Lösung für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Lösemittel erneut am Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (1.5 mL) suspendiert. Nach 15 min Rühren entsteht eine gelb-orange Suspension. Nach Abfiltrieren des gelben Feststoffs wird dieser mit Pentan (1 × 0.5 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet, um das Produkt [Cp\*<sub>2</sub>Lu(μ-H)<sub>2</sub>PbAr\*] **52b** als gelbes Pulver (37.2 mg, 32.7 μmol, 52.2 %) zu erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung nach mehreren Tagen bei -40 °C erhalten werden. Lagerung bei -40 °C notwendig.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 1.19 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.87 (br, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 2.87 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.26 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.21 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.32 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 14.48 (s + Satelliten, 2H, <sup>1</sup>J<sub>Pb-H</sub> = 1069 Hz, Lu(μ-H)<sub>2</sub>Pb).

Nach mehreren Stunden sichtbar: <sup>1</sup>H-NMR (700.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 14.38 (s + Satelliten, <sup>1</sup>J<sub>Pb-H</sub> ≈ 1060 Hz, Lu(μ-H)(μ-D)Pb).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (176.09 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 11.7 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 13.1 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 23.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.9 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 118.4 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 118.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 120.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 124.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.2 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 139.9 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 224.7 (Lu(μ-H)<sub>2</sub>Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (224.3, Lu(μ-H)(μ-D)Pb-*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>207</sup>Pb-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] 2212 (quint, <sup>1</sup>J<sub>Pb-D</sub> = 167 Hz, Lu(μ-D)<sub>2</sub>Pb).

<sup>207</sup>Pb-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapillare): δ [ppm] 2251 (t, <sup>1</sup>J<sub>Pb-H</sub> = 1072 Hz, Lu(μ-H)<sub>2</sub>Pb).

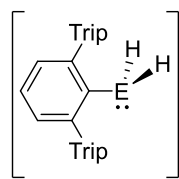
<sup>207</sup>Pb{<sup>1</sup>H}-NMR (111.92 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapillare): δ [ppm] 2251 (s).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>56</sub>H<sub>81</sub>PbLu (%) C 59.19, H 7.18; gefunden: C 58.73, H 7.05.

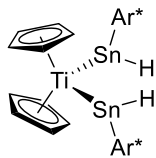
IR (KBr): evtl. 1606 / 1563 cm<sup>-1</sup> (ν [Lu-(μ-H)<sub>2</sub>-Pb]).

## 6 Anhang

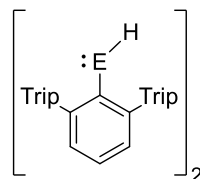
## 6.1 Verbindungsverzeichnis



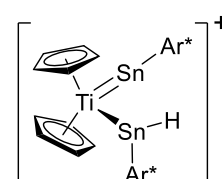
**1a:** E = Sn  
**1b:** E = Ge



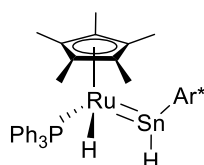
**2**



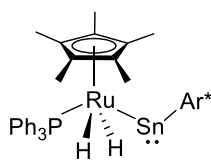
**3a:** E = Sn  
**3b:** E = Pb  
**3c:** E = Ge



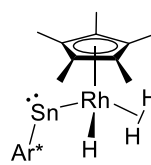
**4**



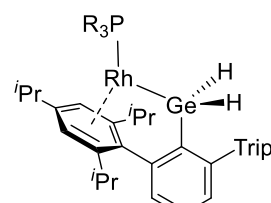
**5**



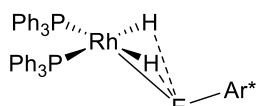
**6**



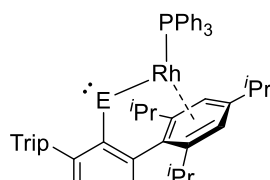
**7**



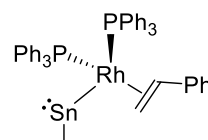
**8:** R = Ph  
**9:** R = Cy



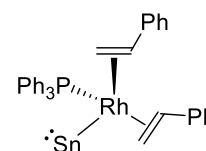
**10a:** E = Sn  
**10b:** E = Pb



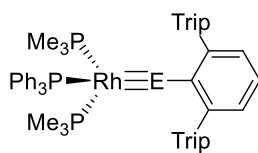
**11a:** E = Sn  
**11b:** E = Pb



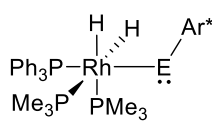
**12**



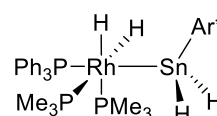
**13**



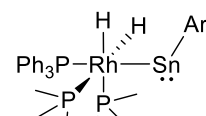
**14a:** E = Sn  
**14b:** E = Pb



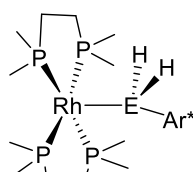
**15a:** E = Sn  
**15b:** E = Pb



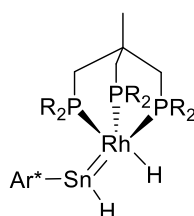
**16**



**19**

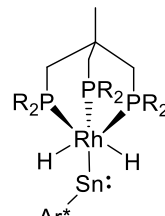


**20a:** E = Sn  
**20b:** E = Ge

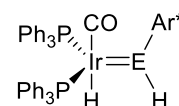


**21a**

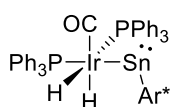
R = Ph



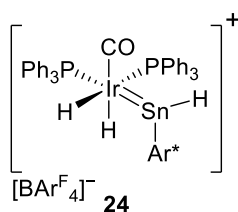
**21b**



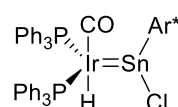
**22a:** E = Ge  
**22b:** E = Sn



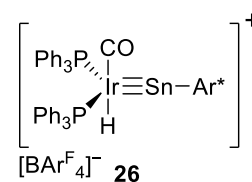
**23**



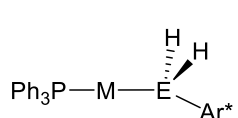
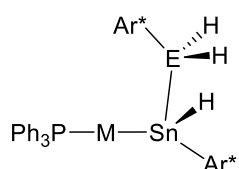
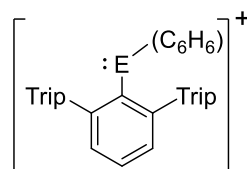
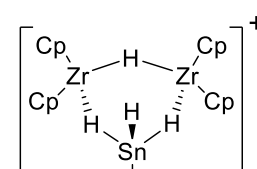
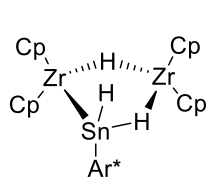
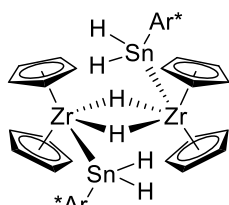
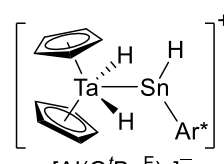
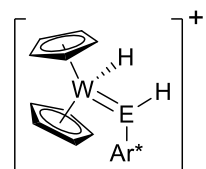
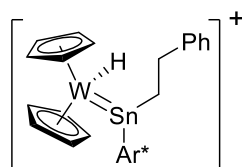
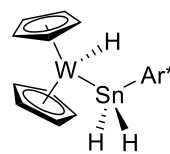
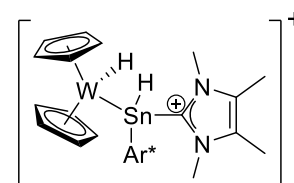
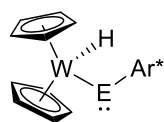
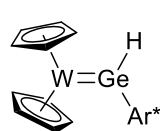
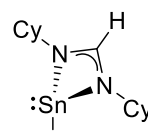
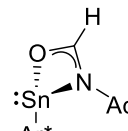
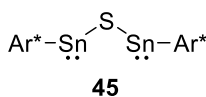
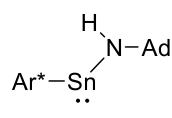
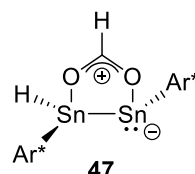
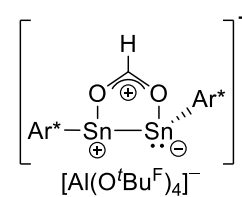
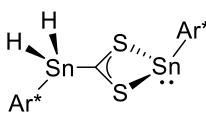
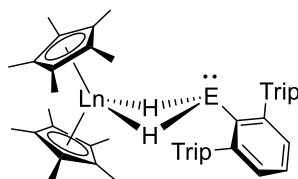
**24**



**25**



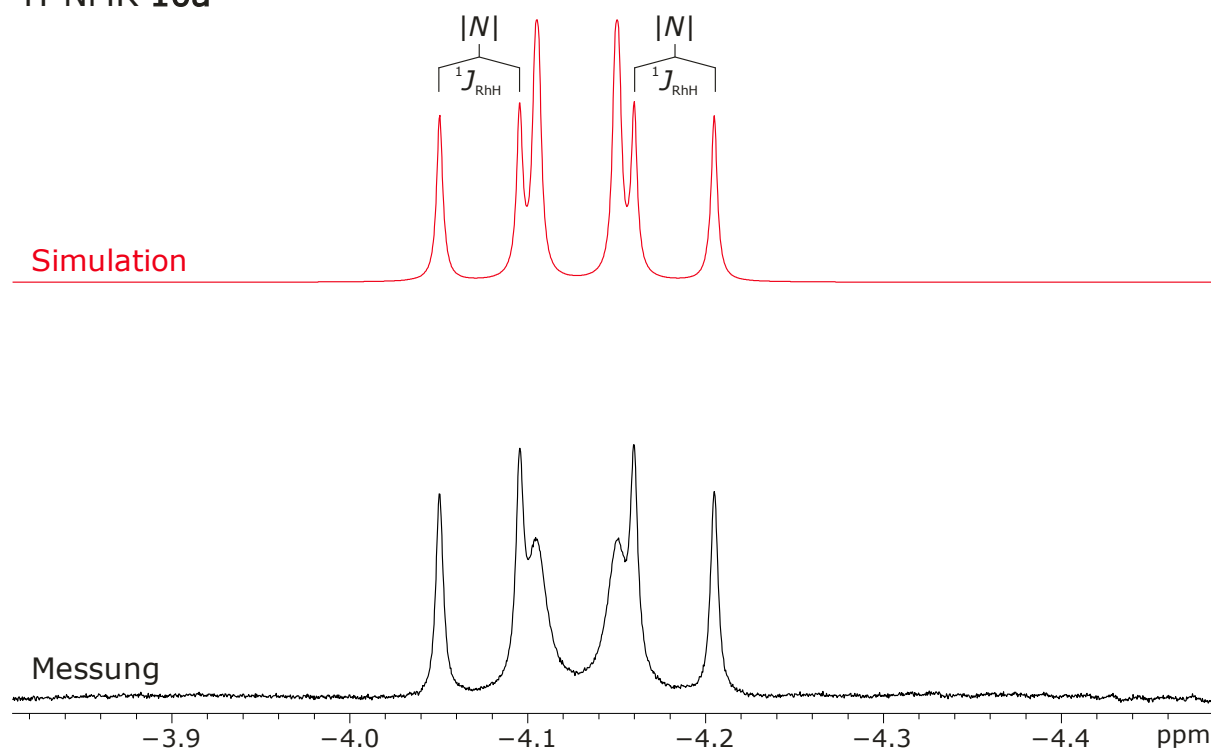
**26**

M = Au: **27a**: E = Sn**27b**: E = GeM = Ag: **28a**: E = Sn**28b**: E = GeM = Au: **30a**: E = Sn**30b**: E = GeM = Ag: **29a**: E = Sn[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**31a**: E = Sn**31b**: E = Pb[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**32****33****34****35**[(Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>)EAr\*]<sup>+</sup>[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**36a**: E = Sn**36b**: E = Pb[WCA]<sup>-</sup>**37a**: E = Sn**37b**: E = Pb**37c**: E = Ge[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**38****39**[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**40****41a**: E = Sn**41b**: E = Pb**41c**: E = Ge**42****43****44****45****46****47****48****49**Ln = Y: **50a**: E = Sn**51a**: E = Ge**52a**: E = PbLn = Lu: **50b**: E = Sn**51b**: E = Ge**52b**: E = Pb

Ar\* = 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl; Cy = Cyclohexyl; Ad = Adamantyl  
 [WCA]<sup>-</sup> = [Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> oder [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>; O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup> = OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

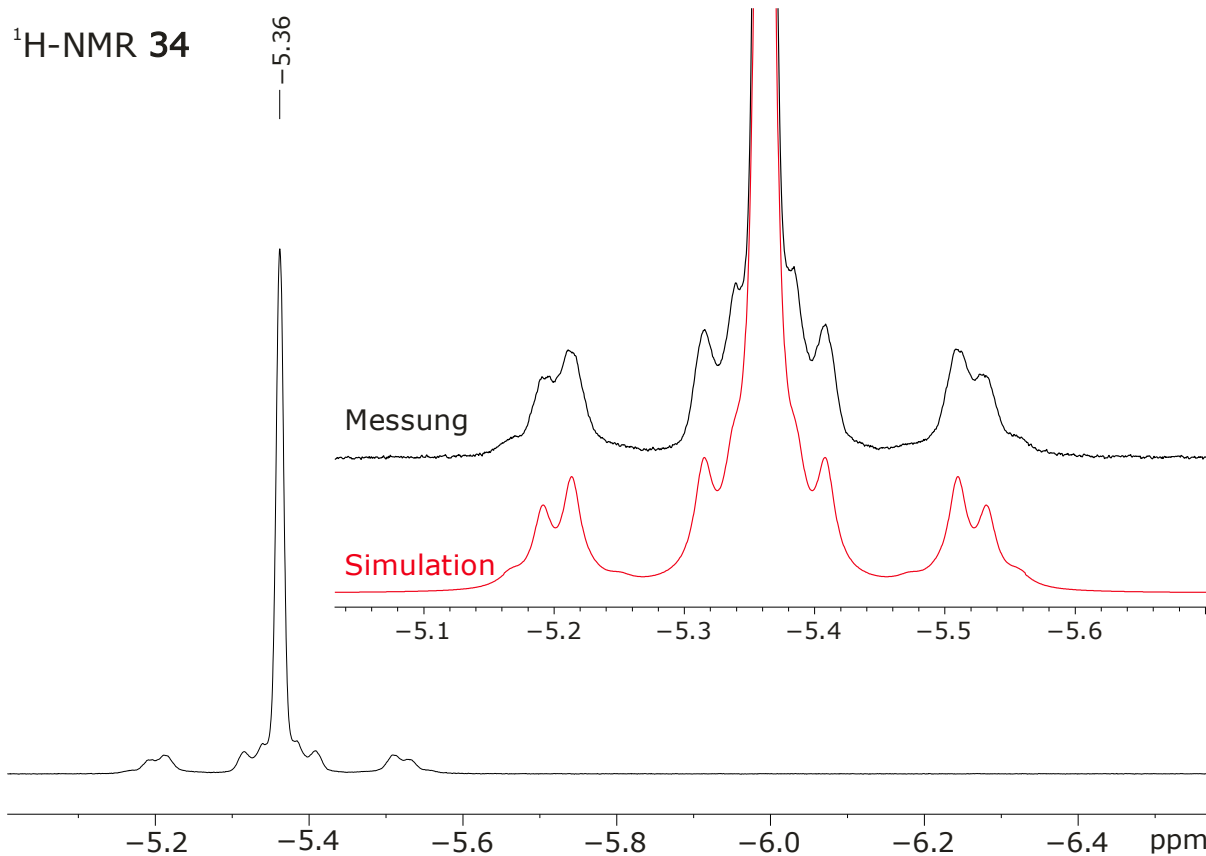
## 6.2 Simulierte NMR-Spektren

### $^1\text{H}$ -NMR 10a



**Abbildung 66:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{SnAr}^*]$  **10a** und die zugehörige Simulation des Hydrid-Multipletts als X-Teil eines AA'MXX'-Spinsystems. Parameter:  $^2J_{\text{P-H-trans}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{P-H-cis}} = 23.7$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 24.9$  Hz,  $^1J_{\text{Rh-H}} = 22.6$  Hz, LB 2 Hz. Die Verbreiterung der nicht-N-Linien wird durch chemischen Austausch der Phosphanliganden hervorgerufen, was auch die Ähnlichkeit der  $^2J_{\text{P-H-trans}}$ - und  $^2J_{\text{P-H-cis}}$ -Kopplungen erklärt.





**Abbildung 67:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (600.13 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, -40 °C) von [Cp<sub>2</sub>Zr(μ-H)(SnH<sub>2</sub>Ar\*)]<sub>2</sub> **34** und zugehörige Simulation. Das Satellitenspektrum als A-Teil eines AA'X-Spinsystems mit: <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 190 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 44 Hz, LB 10.0 Hz bzw. dessen Satelliten als A-Teil eines AA'XX'-Spinsystems mit: <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 190 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 44 Hz, LB 14.0 Hz. Statistisches Gewicht: Hauptsignal (Singulett) 0.70, AA'X-Spinsystem 0.27, AA'XX'-Spinsystem 0.03.

### 6.3 Abkürzungsverzeichnis

**Tabelle 18:** Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
[BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
[Al(O <i>t</i> Bu <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[Al(OC{CF <sub>3</sub> }) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> <sup>-</sup>
3c-2e	3-Zentren-2-Elektronen
Ad	Adamantyl
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl
Ar'	2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl
Ar <sup>+</sup>	2,6-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)phenyl
Bn(K)	Benzyl(kalium)
BCF	Tris(pentafluorophenyl)boran
CGMT	Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier
COSY	Correlated Spectroscopy
CP	Cross Polarization (NMR)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR Multiplizität)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dppbz	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
ESR	Elektronenspinresonanz
EXSY	Exchange Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HALA	Heavy atom (on the) light atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

---

<i>i</i> -	<i>ipso</i> (NMR-Zuordnung)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-
IR	Infrarotspektroskopie
LDA	Lithiumdiisopropylamid
DipNHC	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR-Zuordnung)
MAS	Magic Angle Spinning (NMR)
Me	Methyl
<sup>Me</sup> NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
<sup>(R)</sup> NacNac	HC{C(CH <sub>3</sub> )NR} <sub>2</sub> (1,3-Diketiminatligand)
NBO	Natural Bond Orbital
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR-Zuordnung)
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol
O <sup>t</sup> Bu <sup>F</sup>	Nonafluoro- <i>tert</i> -butoxy (O{C(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> })
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR Multiplizität)
quint	Quintett (NMR Multiplizität)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR Multiplizität)
sept	Septett (NMR Multiplizität)
SO	Spin-Orbit
t	Triplett (NMR Multiplizität)
Terphenyl	1,3-Diphenylphenyl-
Tetraphos	Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]-phosphan
THF	Tetrahydrofuran
TMPDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propandiamin
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
tripod	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
WCA	Schwach koordinierendes Anion
δ	Chemische Verschiebung (NMR)

---

## 6.4 Kristallographie

**Tabelle 19:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **2**, **4**, **8** und **9**.

Verbindung	2	4	8	9
Empirische Formel	C <sub>82</sub> H <sub>110</sub> Sn <sub>2</sub> Ti ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>100</sub> H <sub>110</sub> BF <sub>15</sub> Sn <sub>2</sub> Ti ·3 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> GePRh ·2 CH <sub>3</sub> CN	C <sub>54</sub> H <sub>84</sub> GePRh
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1453.08	2264.36	1003.64	939.68
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	2	2
a [Å]	13.6476(6)	13.5899(4)	12.2666(3)	12.5997(3)
b [Å]	14.4031(6)	19.5075(6)	16.8657(4)	12.8041(3)
c [Å]	20.5226(9)	21.7717(7)	12.7901(3)	16.7318(4)
α [°]	107.082(2)	70.009(2)	90	98.7040(10)
β [°]	91.018(3)	81.886(2)	93.1650(10)	110.6000(10)
γ [°]	98.937(2)	86.383(2)	90	92.0300(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	3800.7(3)	5369.0(3)	2642.04(11)	2486.12(10)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.270	1.401	1.262	1.255
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.799	0.618	0.949	1.002
F(000)	1528	2334	1052	1000
Kristallgröße [mm]	0.15×0.14×0.11	0.18×0.16×0.15	0.20×0.18×0.15	0.20×0.15×0.10
Thetabereich [°]	1.778 – 25.027	1.892 – 25.390	3.190 – 31.506	2.255 – 27.136
	-16 ≤ h ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16
Indexbereich	-17 ≤ k ≤ 17	-23 ≤ k ≤ 23	-24 ≤ k ≤ 24	-16 ≤ k ≤ 16
	-22 ≤ l ≤ 24	-26 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	68105	89160	46752	50218
Unabhängige Reflexe	13283	19617	16745	10949
R <sub>int</sub>	0.0563	0.0551	0.0306	0.0361
Vollständigkeit	98.9 %	99.3 %	99.8 %	99.5 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7454, 0.6304	0.7452, 0.5802	0.7462, 0.6981	0.7455, 0.6643
Parameter/Restraints	783/74	1215/1	583/1	534/0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0701, 0.1664	0.0458, 0.1119	0.0259, 0.0536	0.0327, 0.0726
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0986, 0.1802	0.0758, 0.1245	0.0294, 0.0546	0.0486, 0.0809
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.090	1.020	0.995	1.037
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.127, -1.872	1.157, -0.805	0.739, -0.418	1.162, -0.612
Flack-Parameter			0.013(3)	
CCDC	1944501	1944499	2042793	1944499

**Tabelle 20:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **10a**, **10b**, **11a-PCy<sub>3</sub>** und **12**.

Verbindung	10a	10b	11a-PCy <sub>3</sub>	12
Empirische Formel	C <sub>72</sub> H <sub>81</sub> P <sub>2</sub> RhSn ·4 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>72</sub> H <sub>81</sub> P <sub>2</sub> PbRh	C <sub>54</sub> H <sub>82</sub> PRhSn ·0.5 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>80</sub> H <sub>87</sub> P <sub>2</sub> RhSn ·3 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1518.32	1318.40	1019.81	1608.43
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	2	2	2
a [Å]	14.6660(12)	13.6669(3)	10.2108(2)	13.2229(3)
b [Å]	16.8660(14)	14.8124(4)	15.6063(3)	16.2830(3)
c [Å]	31.762(3)	18.0522(5)	18.0099(3)	21.4332(4)
α [°]	90	69.5900(10)	95.4680(10)	90.8320(10)
β [°]	95.842(4)	88.8530(10)	95.1480(10)	107.0010(10)
γ [°]	90	67.1760(10)	98.9500(10)	107.6280(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	7815.8(11)	3128.65(14)	2806.09(9)	4178.88(15)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.290	1.399	1.207	1.278
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.621	3.042	0.800	0.582
F(000)	3192	1340	1072	1684
Kristallgröße [mm]	0.14×0.13×0.11	0.22×0.19×0.14	0.16×0.11×0.10	0.10×0.10×0.10
Thetabereich [°]	2.498 – 28.305	2.953 – 30.535	2.513 – 29.601	1.853 – 29.615
	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Indexbereich	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 42	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gesammelte Reflexe	65221	37322	54148	86032
Unabhängige Reflexe	18934	16901	15638	23274
R <sub>int</sub>	0.0338	0.0227	0.0296	0.0342
Vollständigkeit	97.4 %	88.2 %	99.1 %	98.9 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7457, 0.7008	0.682, 0.555	0.7459, 0.6786	0.7459, 0.7188
Parameter/Restraints	934/153	757/337	607/4	1094/597
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0406, 0.0909	0.0345, 0.0785	0.0404, 0.0957	0.0455, 0.1002
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0606, 0.1021	0.0470, 0.0834	0.0551, 0.1030	0.0546, 0.1038
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.036	1.021	1.033	1.201
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.044, -0.832	1.747, -1.368	2.115, -0.877	0.928, -1.731
CCDC	2042784	2042791	2042785	2042794

**Tabelle 21:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **14a** – **15b**.

Verbindung	14a	14b	15a	15b
Empirische Formel	C <sub>60</sub> H <sub>82</sub> P <sub>3</sub> RhSn	C <sub>60</sub> H <sub>82</sub> P <sub>3</sub> PbRh ·0.5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> P <sub>3</sub> RhSn ·1.5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> P <sub>3</sub> PbRh ·0.5 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1117.76	1242.36	1228.03	1251.38
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	8	2
a [Å]	13.9801(2)	13.9615(2)	17.4153(4)	14.0210(2)
b [Å]	14.0023(2)	14.0448(2)	21.6557(4)	14.1217(2)
c [Å]	17.9814(3)	17.9789(3)	34.8064(7)	17.4685(3)
α [°]	74.7940(10)	74.7780(10)	90	86.1850(10)
β [°]	87.1970(10)	87.3020(10)	95.4500(10)	78.2630(10)
γ [°]	78.4690(10)	78.7700(10)	90	78.9540(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	3328.11(9)	3336.57(9)	13067.6(5)	3322.35(9)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.115	1.237	1.248	1.251
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.725	2.871	0.745	2.884
F(000)	1164	1270	5176	1282
Kristallgröße [mm]	0.16×0.14×0.10	0.25×0.13×0.12	0.15×0.13×0.11	0.12×0.10×0.10
Thetabereich [°]	3.563 – 27.884	2.975 – 33.731	1.505 – 33.773	2.290 – 29.579
	-18 ≤ h ≤ 18	-21 ≤ h ≤ 21	-27 ≤ h ≤ 26	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-18 ≤ k ≤ 17	-21 ≤ k ≤ 21	-33 ≤ k ≤ 33	-18 ≤ k ≤ 19
	-23 ≤ l ≤ 23	-28 ≤ l ≤ 27	-54 ≤ l ≤ 51	-24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	58752	107569	186890	84045
Unabhängige Reflexe	15638	25704	25933	18466
R <sub>int</sub>	0.0359	0.0333	0.0378	0.0371
Vollständigkeit	98.4 %	96.5 %	99.0 %	99.0 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6981	0.7467, 0.6567	0.7467, 0.7149	0.7459, 0.6806
Parameter/Restraints	604/0	645/34	700/3	646/20
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0319, 0.0822	0.0294, 0.0716	0.0369, 0.0829	0.0289, 0.0666
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0424, 0.0866	0.0417, 0.0753	0.0458, 0.0869	0.0377, 0.0695
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.031	1.032	1.106	1.038
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.162, -0.612	1.133, -0.805	2.952, -1.175	2.977, -0.848
CCDC	2042787	2042786	2042792	2042790

**Tabelle 22:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **16**, **20a**, **20b** und **23**.

Verbindung	16	20a	20b	23
Empirische Formel	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> P <sub>3</sub> RhSn ·1.5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>83</sub> P <sub>4</sub> RhSn ·C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (Et <sub>2</sub> O)	C <sub>48</sub> H <sub>83</sub> GeP <sub>4</sub> Rh	C <sub>73</sub> H <sub>80</sub> IrOP <sub>2</sub> Sn ·C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (Et <sub>2</sub> O)
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1230.04	1079.74	959.52	1420.36
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	140(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	8	4	2	2
a [Å]	17.4442(4)	10.98450(10)	17.9275(2)	13.2015(4)
b [Å]	21.8963(5)	23.3329(3)	18.1273(2)	13.4647(4)
c [Å]	34.6750(7)	21.8008(3)	20.0672(3)	20.2689(6)
α [°]	90	90	112.3350(10)	87.9700(10)
β [°]	94.9520(10)	91.1700(10)	111.7650(10)	85.4360(10)
γ [°]	90	90	94.0550(10)	77.4440(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	13195.1(5)	5586.38(12)	5429.46(13)	3504.96(18)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.238	1.284	1.174	1.346
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.738	0.890	1.003	2.342
F(000)	5192	1164	2032	1450
Kristallgröße [mm]	0.18×0.17×0.13	0.17×0.17×0.15	0.14×0.13×0.10	0.10×0.10×0.10
Thetabereich [°]	2.567 – 36.347	2.700 – 25.349	2.886 – 34.349	3.025 – 28.502
	-29 ≤ h ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13	-28 ≤ h ≤ 28	-17 ≤ h ≤ 17
Indexbereich	-36 ≤ k ≤ 36	-28 ≤ k ≤ 28	-28 ≤ k ≤ 28	-18 ≤ k ≤ 18
	-57 ≤ l ≤ 56	-25 ≤ l ≤ 26	-31 ≤ l ≤ 31	-27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	172585	80626	215440	63901
Unabhängige Reflexe	32025	10191	44853	17549
R <sub>int</sub>	0.0501	0.0545	0.0471	0.0254
Vollständigkeit	99.9 %	99.6 %	98.6 %	98.7 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7471, 0.7125	0.7458, 0.7020	0.7468, 0.6796	0.7457, 0.6775
Parameter/Restraints	843/4	559/0	1027/1	773/8
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0348, 0.0757	0.0329, 0.0708	0.0317, 0.0687	0.0336, 0.0781
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0458, 0.0809	0.0429, 0.0748	0.0509, 0.0754	0.0431, 0.0822
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.090	1.047	1.003	1.064
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.419, -1.582	1.963, -0.668	1.368, -1.299	2.282, -1.766
CCDC	2042789	2042788		

**Tabelle 23:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **25**, **27a**, **27b** und **28b**.

Verbindung	25	27a	27b	28b
Empirische Formel	C <sub>73</sub> H <sub>80</sub> ClIrOP <sub>2</sub> Sn	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> AuPSn ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> AuGeP ·2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> AgGeP ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1381.70	1153.82	1199.86	1018.63
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	2	2	2
a [Å]	26.2793(4)	12.6395(3)	12.775(2)	12.7129(4)
b [Å]	15.3275(2)	13.1732(3)	12.806(2)	13.0401(4)
c [Å]	19.2715(3)	18.6367(4)	20.455(3)	18.6528(5)
α [°]	90	81.7810(10)	77.457(9)	81.322(2)
β [°]	105.0560(10)	70.7160(10)	84.447(9)	70.7650(10)
γ [°]	90	65.7600(10)	65.265(9)	65.2200(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	7496.01(19)	2670.63(11)	2966.9(9)	2650.47(14)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.224	1.435	1.343	1.276
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.221	3.278	3.042	1.003
F(000)	2800	1168	1232	1068
Kristallgröße [mm]	0.254×0.191×0.088	0.16×0.13×0.11	0.16×0.15×0.10	0.23×0.19×0.18
Thetabereich [°]	2.703 – 33.759	1.571 – 27.866	2.036 – 27.181	3.198 – 27.137
	-40 ≤ <i>h</i> ≤ 40	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Indexbereich	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gesammelte Reflexe	157249	86061	49161	56301
Unabhängige Reflexe	29769	14894	13057	11618
R <sub>int</sub>	0.0678	0.0289	0.0305	0.0367
Vollständigkeit	99.2 %	99.0 %	98.8 %	99.1 %
Absorptionskorrektur	numerical	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.9179, 0.7139	0.7459, 0.6497	0.7455, 0.6771	0.7455, 0.6464
Parameter/Restraints	739/1	598/0	657/0	598/0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0369, 0.0811	0.0185, 0.0403	0.0302, 0.0636	0.0500, 0.1288
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0606, 0.0889	0.0223, 0.0414	0.0382, 0.0659	0.0603, 0.1359
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.010	1.062	1.087	1.120
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.984, -1.454	0.729, -0.342	1.875, -1.225	1.618, -1.434
CCDC				



**Tabelle 24:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **29**, **30a**, **30b** und **32**.

Verbindung	29	30a	30b	32
Empirische Formel	C <sub>90</sub> H <sub>116</sub> AgPSn <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>116</sub> AuPSn <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>116</sub> AuGePSn	C <sub>72</sub> H <sub>73</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub> SnZr <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ·0.5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1660.21	1735.28	1617.04	2164.60
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	4	2
a [Å]	15.4998(4)	15.4257(2)	16.9668(4)	11.3131(3)
b [Å]	31.3626(9)	31.3950(5)	21.4701(5)	16.2812(4)
c [Å]	18.1262(5)	17.9863(3)	25.3483(6)	23.9753(6)
α [°]	90	90	90	88.1350(10)
β [°]	93.798(2)	93.6500(10)	108.5570(10)	81.3650(10)
γ [°]	90	90	90	84.3120(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	8792.0(4)	8692.9(2)	8753.8(4)	4343.78(19)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.254	1.326	1.227	1.655
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.845	2.315	2.354	0.660
F(000)	3472	3568	3328	2166
Kristallgröße [mm]	0.26×0.21×0.19	0.322×0.267×0.195	0.23×0.19×0.17	0.20×0.18×0.17
Thetabereich [°]	2.119 – 28.722	2.776 – 31.526	2.281 – 28.274	2.133 – 34.443
	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
Indexbereich	-42 ≤ <i>k</i> ≤ 42	-46 ≤ <i>k</i> ≤ 44	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-38 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Gesammelte Reflexe	198158	193078	154628	164064
Unabhängige Reflexe	22719	28899	21569	35825
R <sub>int</sub>	0.0324	0.0488	0.0376	0.0278
Vollständigkeit	99.8 %	99.7 %	99.3 %	97.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.6899	0.7462, 0.6631	0.7457, 0.6292	0.7468, 0.6881
Parameter/Restraints	950/0	959/1	916/49	1340/8
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0316, 0.0637	0.0319, 0.0627	0.0363, 0.0898	0.0309, 0.0806
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0405, 0.0674	0.0449, 0.0665	0.0434, 0.0930	0.0386, 0.0892
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.129	1.067	1.104	0.826
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.727, -0.795	1.512, -1.458	1.106, -1.116	1.475, -1.354
CCDC				

**Tabelle 25:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **33**, **34**, **34-Hf** und **Zr3**.

Verbindung	33	34	34-Hf	Zr3
Empirische Formel	C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> SnZr <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> Sn <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> ·2 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> Hf <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> ·2 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>46</sub> H <sub>34</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> ·0.5 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1046.29	1798.02	1972.56	1692.42
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Z	2	2	2	4
a [Å]	12.3457(3)	18.1709(6)	18.0867(3)	18.4057(4)
b [Å]	13.6478(3)	18.2757(6)	18.2365(3)	17.5063(4)
c [Å]	17.2813(4)	18.2781(6)	18.2904(3)	19.3475(4)
α [°]	78.6800(10)	104.494(2)	104.6260(10)	90
β [°]	75.6210(10)	118.338(2)	118.5440(10)	114.2790(10)
γ [°]	81.1780(10)	104.162(2)	103.8490(10)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2748.84(11)	4678.4(3)	4645.14(14)	5682.7(2)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.264	1.276	1.410	1.978
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.854	0.789	2.804	0.722
F(000)	1076	1880	2008	3312
Kristallgröße [mm]	0.261×0.126×0.114	0.19×0.19×0.18	0.216×0.184×0.178	0.16×0.14×0.12
Thetabereich [°]	3.361 – 30.550	2.182 – 29.660	1.274 – 29.164	2.824 – 33.148
	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 27
Indexbereich	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gesammelte Reflexe	61372	72411	113221	74379
Unabhängige Reflexe	16632	25141	24829	20781
R <sub>int</sub>	0.0318	0.0393	0.0500	0.0365
Vollständigkeit	98.6 %	95.0 %	99.0 %	95.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.7046	0.7459, 0.6879	0.7458, 0.6571	0.7465, 0.6849
Parameter/Restraints	572/3	1032/0	1028/3	1241/8022
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0327, 0.0874	0.0398, 0.0917	0.0333, 0.0657	0.0393, 0.0877
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0421, 0.0928	0.0571, 0.1020	0.0535, 0.0719	0.0605, 0.0934
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.024	1.023	1.035	1.028
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.915, -0.836	1.113, -0.937	1.519, -1.312	1.251, -0.912
CCDC				

**Tabelle 26:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **35**, **37a**, **39** und **41a**.

Verbindung	35	37a	39	41a
Empirische Formel	C <sub>62</sub> H <sub>62</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub> SnTa ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>61</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub> SnW	C <sub>46</sub> H <sub>62</sub> SnW ·0.5 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> SnW
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1995.85	1883.62	960.59	915.48
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	4	4	4
a [Å]	10.8653(2)	22.4091(4)	14.5594(2)	11.0451(3)
b [Å]	18.1156(4)	15.2890(3)	11.4818(2)	15.3034(4)
c [Å]	19.7769(4)	23.2574(5)	30.5835(4)	24.1609(6)
α [°]	82.9010(10)	90	90	87.191(2)
β [°]	76.5990(10)	117.3340(10)	98.1790(10)	83.206(2)
γ [°]	84.7840(10)	90	90	89.644(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	3749.87(13)	7078.6(2)	5060.58(13)	4050.31(18)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.768	1.767	1.261	1.501
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.944	2.129	2.792	3.484
F(000)	1968	3704	1948	1840
Kristallgröße [mm]	0.20×0.12×0.11	0.20×0.18×0.17	0.279×0.194×0.115	0.298×0.105×0.061
Thetabereich [°]	2.944 – 30.552	2.965 – 35.009	2.268 – 31.504	1.545 – 26.748
	-15 ≤ h ≤ 14	-35 ≤ h ≤ 36	-21 ≤ h ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 13
Indexbereich	-25 ≤ k ≤ 24	-24 ≤ k ≤ 23	-16 ≤ k ≤ 14	-19 ≤ k ≤ 19
	-26 ≤ l ≤ 28	-37 ≤ l ≤ 36	-44 ≤ l ≤ 39	-30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	73792	168222	87692	66809
Unabhängige Reflexe	21769	31084	16739	17031
R <sub>int</sub>	0.0379	0.0483	0.0568	0.0516
Vollständigkeit	94.7 %	99.6 %	99.4 %	99.0 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.6495	0.7469, 0.6714	0.7462, 0.6433	0.7454, 0.5811
Parameter/Restraints	1157/894	1465/10972	486/0	891/4
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0355, 0.0699	0.0376, 0.0855	0.0356, 0.0862	0.0364, 0.0657
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0555, 0.0763	0.0536, 0.0936	0.0565, 0.0936	0.0549, 0.0715
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.036	1.022	1.034	1.008
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.806, -1.181	2.899, -1.920	0.882, -1.070	1.882, -2.589
CCDC				

**Tabelle 27:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **41b** und **42 – 44**.

Verbindung	41b	42	43	44
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> PbW	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> GeW	C <sub>49</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> Sn	C <sub>47</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>2</sub> Sn
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1003.98	869.38	807.77	778.69
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	4	2	4	4
a [Å]	11.3299(2)	8.3996(2)	13.0631(8)	19.0046(14)
b [Å]	15.3358(4)	11.9230(3)	20.0701(12)	18.4257(12)
c [Å]	23.0888(5)	21.0264(5)	17.0055(11)	12.0392(8)
α [°]	90	76.7860(10)	90	90
β [°]	100.3500(10)	87.3990(10)	97.061(3)	99.420(5)
γ [°]	90	74.3220(10)	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3946.47(15)	1973.44(8)	4424.6(5)	4159.0(5)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.690	1.463	1.213	1.244
μ [mm <sup>-1</sup> ]	7.203	3.704	0.611	0.649
F(000)	1968	884	1720	1648
Kristallgröße [mm]	0.263×0.145×0.106	0.202×0.161×0.122	0.22×0.20×0.18	0.17×0.15×0.13
Thetabereich [°]	2.306 – 29.610	2.986 – 33.001	1.571 – 27.866	2.040 – 27.547
	-15 ≤ h ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 17	-24 ≤ h ≤ 24
Indexbereich	-21 ≤ k ≤ 19	-17 ≤ k ≤ 17	-25 ≤ k ≤ 26	-23 ≤ k ≤ 23
	-32 ≤ l ≤ 32	-32 ≤ l ≤ 31	-22 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	69279	43725	153507	36732
Unabhängige Reflexe	11058	13355	10496	9533
R <sub>int</sub>	0.0560	0.0275	0.0323	0.0827
Vollständigkeit	99.4 %	89.7 %	99.5 %	99.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.516, 0.253	0.7465, 0.6948	0.7456, 0.6521	0.7456, 0.6122
Parameter/Restraints	456/1	462/0	481/0	497/18
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0265, 0.0497	0.0262, 0.0473	0.0239, 0.0585	0.0669, 0.1145
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0427, 0.0544	0.0341, 0.0491	0.0278, 0.0608	0.1157, 0.1287
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.017	1.025	1.019	1.258
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.250, -0.937	0.646, -0.714	1.199, -0.538	1.121, -1.042
CCDC			2063449	2063446

**Tabelle 28:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **45** – **47** und **49**.

Verbindung	45	46	47	49
Empirische Formel	C <sub>72</sub> H <sub>98</sub> SSn <sub>2</sub> ·2 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (Hexan)	C <sub>46</sub> H <sub>65</sub> NSn	C <sub>73</sub> H <sub>100</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (Hexan)	C <sub>73</sub> H <sub>100</sub> S <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1405.33	750.68	1333.08	1279.08
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	Pbca	C2/c	P2 <sub>1</sub>
Z	4	8	4	4
a [Å]	24.004(3)	16.6444(7)	22.3552(4)	15.3777(3)
b [Å]	14.1806(19)	17.7435(7)	16.2894(3)	24.2581(4)
c [Å]	24.948(4)	27.6341(11)	19.6949(4)	18.4918(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	113.430(3)	90	96.3620(10)	91.9830(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	7791.9(19)	8161.2(6)	7127.8(2)	6893.9(2)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.198	1.222	1.242	1.232
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.708	0.657	0.744	0.823
F(000)	2984	3184	2816	2680
Kristallgröße [mm]	0.17×0.15×0.13	0.23×0.22×0.19	0.18×0.16×0.14	0.16×0.14×0.11
Thetabereich [°]	2.931 – 30.752	1.832 – 29.553	1.809 – 28.050	1.385 – 29.193
	-30 ≤ h ≤ 31	-22 ≤ h ≤ 22	-29 ≤ h ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 20
Indexbereich	-18 ≤ k ≤ 18	-24 ≤ k ≤ 24	-21 ≤ k ≤ 21	-32 ≤ k ≤ 33
	-35 ≤ l ≤ 35	-38 ≤ l ≤ 37	-26 ≤ l ≤ 26	-25 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	58310	81738	58989	74582
Unabhängige Reflexe	9266	11376	8614	33865
R <sub>int</sub>	0.0309	0.0247	0.0602	0.0479
Vollständigkeit	99.6 %	99.5 %	99.6 %	99.4 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6755	0.7459, 0.6794	0.7456, 0.6940	0.7458, 0.6974
Parameter/Restraints	403/0	445/0	401/1	1514/18
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0303, 0.0761	0.0254, 0.0612	0.0546, 0.1334	0.0373, 0.0718
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0385, 0.0801	0.0337, 0.0663	0.0795, 0.1436	0.0518, 0.0759
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.044	1.063	1.029	0.979
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.236, -0.562	0.525, -0.485	1.920, -0.696	0.813, -0.479
CCDC			2063448	2063450

**Tabelle 29:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **50a**, **50b**, **51b**, **52a**, **52b**.

Verbindung	50a	50b	51b	52a	52b
Empirische Formel	C <sub>56</sub> H <sub>81</sub> SnY	C <sub>56</sub> H <sub>81</sub> LuSn	C <sub>56</sub> H <sub>81</sub> GeLu	C <sub>56</sub> H <sub>81</sub> PbY	C <sub>56</sub> H <sub>81</sub> LuPb
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	961.80	1047.86	1001.79	1050.30	1136.36
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z	4	4	4	4	4
a [Å]	12.9966(2)	12.9699(3)	13.0471(3)	12.9761(3)	12.9607(3)
b [Å]	15.8318(3)	15.8437(3)	15.7894(3)	15.8383(4)	15.8404(3)
c [Å]	25.1890(5)	25.0588(6)	24.6453(5)	25.3182(6)	25.2025(5)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	5182.88(16)	5149.4(2)	5077.08(18)	5203.4(2)	5174.14(19)
D <sub>berechnet</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.233	1.352	1.311	1.341	1.459
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.629	2.424	2.559	4.374	5.179
F(000)	2024	2152	2080	2152	2280
Kristallgröße [mm]	0.355×0.244×0.197	0.297×0.176×0.132	0.232×0.181×0.130	0.229×0.202×0.116	0.234×0.162×0.157
Thetabereich [°]	2.888 – 30.066	3.173 – 33.733	3.064 – 31.541	2.879 – 31.018	3.038 – 31.520
	-18 ≤ h ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20	-19 ≤ h ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-22 ≤ k ≤ 22	-24 ≤ k ≤ 24	-23 ≤ k ≤ 23	-22 ≤ k ≤ 19	-23 ≤ k ≤ 23
	-27 ≤ l ≤ 35	-38 ≤ l ≤ 39	-36 ≤ l ≤ 28	-30 ≤ l ≤ 36	-37 ≤ l ≤ 37
Gesammelte Reflexe	77590	76157	63298	60087	129777
Unabhängige Reflexe	15158	20524	16645	16532	17222
R <sub>int</sub>	0.0432	0.0503	0.0560	0.0325	0.0498
Vollständigkeit	99.6 %	99.8 %	99.0 %	99.6 %	99.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7460, 0.7052	0.7346, 0.7012	0.7462, 0.6526	0.7462, 0.5762	1.0000, 0.9038
Parameter/Restraints	563/0	563/0	557/2	563/0	557/0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0284, 0.0601	0.0258, 0.0543	0.0347, 0.0590	0.0286, 0.0460	0.0182, 0.0376
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0350, 0.0601	0.0304, 0.0557	0.0521, 0.0633	0.0354, 0.0474	0.0208, 0.0382
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.028	1.020	1.010	1.023	1.036
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.429, -0.408	1.995, -0.511	1.716, -1.943	1.308, -0.956	1.004, -0.469
Flack-Parameter	-0.0238(15)	-0.010(3)	-0.017(4)	-0.0183(19)	-0.0107(16)
CCDC					

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**.
- [2] J.-J. Maudrich, M. Widemann, F. Diab, R. H. Kern, P. Sirsch, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 16081-16087.
- [3] M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, S. Klenner, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 5882-5889.
- [4] S. Weiss, M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Trans* **2021**, 50, 4952-4958.
- [5] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [6] J.-J. Maudrich, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [7] F. Diab, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [8] S. P. Weiß, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [9] M. Widemann, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [10] M. Bonath, *Dissertation*, noch nicht veröffentlicht, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [11] R. H. Kern, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [12] J. Choi, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [13] Y. Kuznetsova, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. ed., de Gruyter, **2007**.
- [15] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4. ed., De Gruyter, Berlin/Boston, **2012**.
- [16] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. 1*, Clarendon Press, Oxford, **1950**.
- [17] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Zeitschrift für Physik* **1926**, 36, 36-59.
- [18] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 353-357.
- [19] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1061-1073.
- [20] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3 ed., Springer Spektrum, **2004**.
- [21] J. Hine, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 2438-2445.
- [22] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 6162-6165.

- [23] P. L. Timms, *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 387-389.
- [24] S.-H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, 22, 2551-2553.
- [25] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 5371-5377.
- [26] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 5683-5686.
- [27] E. Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, 71, 171-213.
- [28] C. Löwig, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1852**, 84, 308-333.
- [29] E. Frankland, B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 417-444.
- [30] C. Winkler, *Journal für Praktische Chemie* **1887**, 36, 177-209.
- [31] C. Löwig, *Chemisch-Pharmazeutisches Zentralblatt* **1852**, 575-576.
- [32] C. Löwig, *Journal für Praktische Chemie* **1853**, 60, 304-310.
- [33] Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Vol. 2*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2002**.
- [34] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, 6 ed., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [35] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, 2 ed., Wiley-VCH, **2004**.
- [36] O. H. Johnson, *Chemical Reviews* **1951**, 48, 259-297.
- [37] D. Quane, R. S. Bottei, *Chemical Reviews* **1963**, 63, 403-442.
- [38] R. W. Leeper, L. Summers, H. Gilman, *Chemical Reviews* **1954**, 54, 101-167.
- [39] H. Gilman, J. C. Bailie, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, 61, 731-738.
- [40] J. S. Thayer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, 76, 265-295.
- [41] W. Bolanowska, J. M. Wiśniewska-knypl, *Biochemical Pharmacology* **1971**, 20, 2108-2110.
- [42] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure and Applied Chemistry* **1995**, 67, 1307-1375.
- [43] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 39-92.
- [44] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 3479-3511.
- [45] K. Balasubramanian, A. D. McLean, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 5117-5119.
- [46] K. Balasubramanian, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89, 5731-5738.
- [47] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, 22, 3250-3256.



- [48] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2268-2274.
- [49] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, 261-262.
- [50] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 2387-2394.
- [51] E. A. Carter, W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 998-1001.
- [52] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [53] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5916-5921.
- [54] M. Driess, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 828-856.
- [55] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2130-2137.
- [56] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low - Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Chichester, **2010**.
- [57] J.-D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chemical Science* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [58] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *286*, 237-242.
- [59] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1956**, *11*, 423-424.
- [60] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 924-925.
- [61] T. Kühler, P. Jutzi, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 49*, Academic Press, **2003**, pp. 1-34.
- [62] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 317a-317a.
- [63] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 1551-1556.
- [64] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 480-482.
- [65] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [66] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425-4428.
- [67] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 895-896.
- [68] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 639-641.

- [69] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 7160-7162.
- [70] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1485-1488.
- [71] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11367-11375.
- [72] J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, F. E. Hahn, D. Heitmann, R. Fröhlich, S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Dalton Transactions* **2008**, 6055-6059.
- [73] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Dalton Transactions* **2007**, 4464-4471.
- [74] C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Transactions* **2008**, 2871-2878.
- [75] A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 829-834.
- [76] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.
- [77] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Transactions* **2007**, 2770-2778.
- [78] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 354-396.
- [79] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7785-7787.
- [80] K. Mitsuo, I. Shintaro, I. Takeaki, I. Masaaki, K. Chizuko, I. Lubov, S. Hideki, *Chemistry Letters* **1999**, *28*, 263-264.
- [81] C. Eaborn, T. Ganicz, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5621-5622.
- [82] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49-53.
- [83] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741-746.
- [84] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1846-1848.
- [85] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 187-189.
- [86] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167-171.
- [87] N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chemistry Letters* **1995**, *24*, 827-828.
- [88] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chemistry Letters* **1996**, *25*, 265-266.
- [89] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, *18*, 2999-3007.
- [90] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.

- [91] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [92] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [93] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820-1824.
- [94] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874-2881.
- [95] L. C. Snyder, Z. R. Wasserman, J. W. Moskowitz, *International Journal of Quantum Chemistry* **1982**, *21*, 565-579.
- [96] H. Lischka, H. J. Koehler, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6646-6649.
- [97] R. S. Grev, B. J. Deleeuw, H. F. Schaefer, *Chemical Physics Letters* **1990**, *165*, 257-264.
- [98] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *611*, 264-271.
- [99] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5930-5931.
- [100] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1785-1787.
- [101] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1023-1031.
- [102] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18622-18625.
- [103] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 10199-10203.
- [104] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chemical Science* **2010**, *1*, 461-468.
- [105] J. D. Queen, M. Bursch, J. Seibert, L. R. Maurer, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 14370-14383.
- [106] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6290-6299.
- [107] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362-4372.
- [108] S. Nagase, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2014**, *87*, 167-195.
- [109] J.-D. Guo, T. Sasamori, *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13*, 3800-3817.
- [110] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 3524-3525.
- [111] H. Preut, F. Huber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1976**, *419*, 92-96.
- [112] T. Y. Lai, L. Tao, R. D. Britt, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 12527-12530.
- [113] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.

- [114] C. Weetman, *Chemistry – A European Journal* **2021**, 27, 1941-1954.
- [115] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Science* **2009**, 325, 1668-1670.
- [116] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chemical Communications* **2008**, 6042-6044.
- [117] S. Wang, T. J. Sherbow, L. A. Berben, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140, 590-593.
- [118] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 12232-12233.
- [119] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 8856-8868.
- [120] T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 3499-3503.
- [121] C. A. Kraus, W. N. Greer, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 2629-2633.
- [122] C. A. Kraus, L. S. Foster, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 457-467.
- [123] R. Duffy, A. K. Holliday, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 1679-1682.
- [124] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 2692-2696.
- [125] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chemical Reviews* **1960**, 60, 459-539.
- [126] X. Wang, L. Andrews, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 6581-6587.
- [127] E. Rivard, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45, 989-1003.
- [128] A. G. Davies, *Journal of Chemical Research* **2006**, 2006, 141-148.
- [129] A. L. Allred, E. G. Rochow, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, 5, 264-268.
- [130] W. P. Neumann, B. Schneider, R. Sommer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1966**, 692, 1-11.
- [131] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *Journal of Applied Chemistry* **1957**, 7, 356-365.
- [132] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26, 1426-1429.
- [133] W. P. Neumann, *Angewandte Chemie* **1962**, 74, 122-122.
- [134] A. G. Davies, D. K. Osei-Kissi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 474, C8-C10.
- [135] W. P. Neumann, J. Pedain, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, 672, 34-43.
- [136] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 9931-9940.

- [137] H. K. Sharma, R. Arias-Ugarte, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6309-6312.
- [138] K. Schittelkopf, R. C. Fischer, S. Meyer, P. Wilfling, F. Uhlig, *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, *24*, 897-901.
- [139] M. L. Lechner, M. Trummer, I. Bräunlich, P. Smith, W. Caseri, F. Uhlig, *Applied Organometallic Chemistry* **2011**, *25*, 769-776.
- [140] C. Aitken, J. F. Harrod, A. Malek, E. Samuel, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *349*, 285-291.
- [141] H. G. Kuivila, *Synthesis* **1970**, *1970*, 499-509.
- [142] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1975**, 1574-1585.
- [143] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, *Pure and Applied Chemistry* **1981**, *53*, 15-31.
- [144] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 939-941.
- [145] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 144-151.
- [146] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 16197-16208.
- [147] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Transactions* **2008**, 4336-4343.
- [148] B. E. Eichler, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [149] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [150] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [151] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2664-2667.
- [152] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemical Communications* **2009**, 7119-7121.
- [153] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 777-779.
- [154] S. M. I. Al-Rafia, O. Shynkaruk, S. M. McDonald, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. H. Herber, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 5581-5589.
- [155] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [156] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10302-10309.
- [157] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1770-1781.

- [158] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 7065-7103.
- [159] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3802-3805.
- [160] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1288-1293.
- [161] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1106-1109.
- [162] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9543-9548.
- [163] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 298-307.
- [164] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7249-7257.
- [165] O. T. Summerscales, C. A. Caputo, C. E. Knapp, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14595-14603.
- [166] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettingner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6586-6595.
- [167] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettingner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6596-6604.
- [168] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, *36*, 3799-3805.
- [169] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3028-3031.
- [170] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 4176-4197.
- [171] J. D. Erickson, T. Y. Lai, D. J. Liptrot, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 13656-13659.
- [172] T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 1853-1859.
- [173] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739-2746.
- [174] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2015**, *6*, 4737-4751.
- [175] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554-7566.
- [176] J.-J. Maudrich, C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 2192-2200.
- [177] R. C. Turnell-Ritson, J. S. Sapsford, R. T. Cooper, S. S. Lee, T. Földes, P. A. Hunt, I. Pápai, A. E. Ashley, *Chemical Science* **2018**, *9*, 8716-8722.
- [178] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923-2931.

- [179] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *462*, 97-102.
- [180] H. Gilman, C. W. Gerow, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 5509-5512.
- [181] E. Bunzel, T. K. Venkatachalam, *Heteroatom Chemistry* **1994**, *5*, 201-204.
- [182] T. Schollmeier, U. Englich, R. Fischer, I. Prass, K. Ruhlandt, M. Schürmann, F. Uhlig, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2004**, *59*, 1462-1470.
- [183] H. Gilman, C. W. Gerow, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 5435-5438.
- [184] H. Gilman, O. L. Marrs, S.-Y. Sim, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 4232-4236.
- [185] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *197*, C19-C21.
- [186] W. Reimann, H. G. Kuivila, D. Farah, T. Apoussidis, *Organometallics* **1987**, *6*, 557-565.
- [187] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *433*, 49-61.
- [188] C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore, E. J. Soloski, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 619-621.
- [189] H. J. Reich, J. P. Borst, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 1-3.
- [190] R. H. Cox, E. G. Janzen, W. B. Harrison, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1971**, *4*, 274-279.
- [191] T. Birchall, J. A. Vetrone, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 877-879.
- [192] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 1459-1460.
- [193] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 554-555.
- [194] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Saito, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 4969-4975.
- [195] M. F. Connil, B. Jousseume, N. Noiret, M. Pereyre, *Organometallics* **1994**, *13*, 24-25.
- [196] H. G. Woo, W. P. Freeman, T. D. Tilley, *Organometallics* **1992**, *11*, 2198-2205.
- [197] C. Schneider, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *415*, 349-362.
- [198] W. C. Still, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1481-1487.
- [199] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 789-899.
- [200] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5001-5008.
- [201] V. S. V. S. N. Swamy, S. Pal, S. Khan, S. S. Sen, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 12903-12923.

- [202] H. Fang, Z. Wang, X. Fu, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *344*, 214-237.
- [203] J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pöttgen, I. Krossing, C. Jones, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 9557-9561.
- [204] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chemische Berichte* **1980**, *113*, 757-769.
- [205] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chemische Berichte* **1989**, *122*, 865-870.
- [206] H. V. R. Dias, Z. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4650-4655.
- [207] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 3945-3950.
- [208] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5314-5315.
- [209] M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Organometallics* **2011**, *30*, 1334-1339.
- [210] A. Hinz, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 3267-3271.
- [211] X. Zhou, P. Vasko, J. Hicks, M. Á. Fuentes, A. Heilmann, E. L. Kolychev, S. Aldridge, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 9495-9504.
- [212] A. Rit, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 378-382.
- [213] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2655-2658.
- [214] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 548-560.
- [215] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 4426-4434.
- [216] R. J. Mangan, A. R. Davies, J. Hicks, C. P. Sindlinger, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Polyhedron* **2020**, 115006.
- [217] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927-942.
- [218] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 133-139.
- [219] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [220] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [221] M. Bochmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1181-1182.
- [222] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 13982-14024.
- [223] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 121-128.
- [224] A. G. Massey, A. J. Park, *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 245-250.
- [225] N. Hiroshi, T. Naoko, Y. Masaji, S. Takaaki, K. Hiroshi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, *57*, 2600-2604.



- [226] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7, 490-502.
- [227] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chemical Reviews* **1989**, 89, 11-49.
- [228] W. Petz, *Chemical Reviews* **1986**, 86, 1019-1047.
- [229] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, 100, 267-292.
- [230] T. E. Taylor, M. B. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 1576-1584.
- [231] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 717-774.
- [232] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 5106-5139.
- [233] A. Marquez, J. Fernandez Sanz, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 2903-2909.
- [234] T. Matsubara, *Organometallics* **2001**, 20, 1462-1471.
- [235] J. Baumgartner, C. Marschner, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**, 34, 119-152.
- [236] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 775-783.
- [237] T. Matsubara, K. Hirao, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 679-689.
- [238] J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 893-895.
- [239] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2275-2286.
- [240] M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 458-459.
- [241] L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, 19, 352-356.
- [242] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 650-656.
- [243] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, 21, 5622-5627.
- [244] K. K. Pandey, A. Lledós, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 2748-2759.
- [245] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 1660-1668.
- [246] K. K. Pandey, C. Jones, *Organometallics* **2013**, 32, 3395-3403.
- [247] K. K. Pandey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 761, 134-141.
- [248] W.-P. Leung, W.-K. Chiu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2012**, 31, 6966-6971.
- [249] J. D. Queen, A. C. Phung, C. A. Caputo, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142, 2233-2237.

- [250] Q. Zhu, J. C. Fettinger, P. Vasko, P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4629-4636.
- [251] M. A. Stewart, C. E. Moore, T. B. Ditri, L. A. Labios, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 406-408.
- [252] E. T. Ouellette, A. Carpentier, I. Joseph Brackbill, T. D. Lohrey, I. Douair, L. Maron, R. G. Bergman, J. Arnold, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 2083-2092.
- [253] P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2898-2899.
- [254] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 6316-6322.
- [255] H.-J. Liu, J. Guihaumé, T. Davin, C. Raynaud, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13991-13994.
- [256] P. W. Smith, R. C. Handford, T. D. Tilley, *Organometallics* **2019**, *38*, 4060-4065.
- [257] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4606-4607.
- [258] K. Inomata, T. Watanabe, H. Tobita, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 14341-14344.
- [259] Y. N. Lebedev, U. Das, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Organometallics* **2017**, *36*, 1530-1540.
- [260] A. Shinohara, J. McBee, T. D. Tilley, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 8081-8083.
- [261] T. P. Dhungana, H. Hashimoto, M. Ray, H. Tobita, *Organometallics* **2020**, *39*, 4350-4361.
- [262] H. Hashimoto, T. Tsubota, T. Fukuda, H. Tobita, *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 1196-1197.
- [263] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, *28*, 5082-5089.
- [264] M. E. Fasulo, T. D. Tilley, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7690-7692.
- [265] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 11421-11424.
- [266] N. J. Cooper, M. L. H. Green, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1979**, 1121-1127.
- [267] K. G. Caulton, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617-618*, 56-64.
- [268] H. F. Luecke, B. A. Arndtsen, P. Burger, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2517-2518.
- [269] H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4942-4950.
- [270] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 85-93.
- [271] K. K. Pandey, P. Patidar, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *702*, 59-66.
- [272] N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2003**, *24*, 832-836.

- [273] R. S. Simons, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11966-11967.
- [274] G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3058-3075.
- [275] S. Saini, A. Agarwal, S. K. Bose, *Dalton Trans* **2020**, *49*, 17055-17075.
- [276] A. C. Filippou, D. Hoffmann, G. Schnakenburg, *Chemical Science* **2017**, *8*, 6290-6299.
- [277] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653-661.
- [278] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2243-2247.
- [279] A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5987-5991.
- [280] A. C. Filippou, A. Barandov, G. Schnakenburg, B. Lewall, M. van Gastel, A. Marchanka, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 789-793.
- [281] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 323-329.
- [282] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2778-2781.
- [283] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 445-447.
- [284] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339-3341.
- [285] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6512-6516.
- [286] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5799-5802.
- [287] H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita, M. Ray, S. Sakaki, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2930-2933.
- [288] A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11525-11528.
- [289] A. C. Filippou, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 5676-5686.
- [290] B. Blom, *Dissertation: Reactivity of Ylenes at Late Transition Metal Centers*, Cuvillier Verlag, Universität Bonn, **2011**.
- [291] I. Papazoglou, *Dissertation: Unprecedented tetrylidine complexes of Group 6 und 10 metals*, Dr. Hut Verlag, Universität Bonn, **2017**.
- [292] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *848*, 89-94.
- [293] B. L. L. Réant, S. T. Liddle, D. P. Mills, *Chemical Science* **2020**, *11*, 10871-10886.
- [294] J. Liu, K. Singh, S. Dutta, Z. Feng, D. Koley, G. Tan, X. Wang, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 5552-5556.

- [295] S. V. Klementyeva, C. Schrenk, M. Zhang, M. M. Khusniyarov, A. Schnepf, *Chemical Communications* **2021**, 57, 4730-4733.
- [296] L. N. Bochkarev, V. M. Makarov, Y. N. Hrzhanovskaya, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 467, C3-C5.
- [297] L. N. Bochkarev, V. M. Makarov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 490, C29-C31.
- [298] E. E. Fedorova, A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev, F. Girgsdies, H. Schumann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, 625, 1818-1822.
- [299] S.-M. Chen, J. Xiong, Y.-Q. Zhang, F. Ma, H.-L. Sun, B.-W. Wang, S. Gao, *Chemical Communications* **2019**, 55, 8250-8253.
- [300] F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, P. B. Hitchcock, H. Karamallakis, G. A. Lawless, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 779-781.
- [301] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 408, 329-334.
- [302] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchjkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 421, 29-38.
- [303] L. N. Bochkarev, O. V. Grachev, N. E. Molosnova, S. F. Zhiltsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 443, C26-C28.
- [304] K. Zeckert, S. Zahn, B. Kirchner, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2638-2640.
- [305] K. Zeckert, *Organometallics* **2013**, 32, 1387-1393.
- [306] K. Zeckert, J. Griebel, R. Kirmse, M. Weiß, R. Denecke, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 7718-7722.
- [307] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 16* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1985**, pp. 73-186.
- [308] P. Wilfling, K. Schittelkopf, M. Flock, R. H. Herber, P. P. Power, R. C. Fischer, *Organometallics* **2015**, 34, 2222-2232.
- [309] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 38* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1999**, pp. 203-264.
- [310] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, M. Ikeda, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 2729-2735.
- [311] K. K. Pandey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 815-816, 23-34.
- [312] B. Wrackmeyer, K. Horchler, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 22* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1990**, pp. 249-306.
- [313] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 47*, Academic Press, **2002**, pp. 1-37.
- [314] S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2019**, 55, 10238-10240.

- [315] R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9867-9868.
- [316] W. E. Piers, R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 4015-4022.
- [317] J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělková, Z. Černošek, I. Císařová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3105-3108.
- [318] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 2829-2832.
- [319] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10864-10875.
- [320] J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 3300-3308.
- [321] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15952-15962.
- [322] T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, M. Saito, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 434-438.
- [323] Z. Dong, O. Janka, J. Kösters, M. Schmidtman, T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 8634-8638.
- [324] N. Nakata, T. Fujita, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16024-16025.
- [325] V. Y. Lee, S. Aoki, T. Yokoyama, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, J.-D. Guo, S. Nagase, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2987-2990.
- [326] V. Y. Lee, R. Sakai, K. Takanashi, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 3951-3955.
- [327] B. Blom, M. Driess, D. Gallego, S. Inoue, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 13355-13360.
- [328] W. Zheng, D. W. Stephan, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2386-2388.
- [329] J. Pinkas, R. Gyepes, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horáček, N. Žilková, K. Mach, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 8921-8932.
- [330] D. A. Lemenovskii, I. F. Urazowski, Y. K. Grishin, V. A. Roznyatovsky, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *290*, 301-305.
- [331] P. G. Hayes, Z. Xu, C. Beddie, J. M. Keith, M. B. Hall, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11780-11783.
- [332] J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, *Dalton Transactions* **2005**, 3846-3851.
- [333] M. Auer, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [334] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4421-4428.

- [335] F. L. Taw, H. Mellows, P. S. White, F. J. Hollander, R. G. Bergman, M. Brookhart, D. M. Heinekey, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5100-5108.
- [336] A. Ault, *Journal of Chemical Education* **1970**, *47*, 812.
- [337] R. A. Periana, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7332-7346.
- [338] W. D. Jones, V. L. Kuykendall, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2615-2622.
- [339] K. M. Krebs, S. Freitag, J. J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 83-95.
- [340] P. Nie, Q. Yu, H. Zhu, T.-B. Wen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 4784-4796.
- [341] N. Zhang, R. S. Sherbo, G. S. Bindra, D. Zhu, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2017**, *36*, 4123-4135.
- [342] M. E. Fasulo, E. Calimano, J. M. Buchanan, T. D. Tilley, *Organometallics* **2013**, *32*, 1016-1028.
- [343] T. Ahrens, M. Ahrens, T. Braun, B. Braun, R. Herrmann, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 4716-4728.
- [344] L. Álvarez-Rodríguez, J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 893-896.
- [345] D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudié, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 11716-11721.
- [346] M. Kilian, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 524-533.
- [347] M. A. Esteruelas, J. Herrero, M. Oliván, *Organometallics* **2004**, *23*, 3891-3897.
- [348] M. A. Esteruelas, A. Lledós, O. Maresca, M. Oliván, E. Oñate, M. A. Tajada, *Organometallics* **2004**, *23*, 1453-1456.
- [349] S. W. Lee, K. Yang, J. A. Martin, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *232*, 57-62.
- [350] S. H. Strauss, S. E. Diamond, F. Mares, D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 3064-3068.
- [351] N. W. Alcock, O. W. Howarth, P. Moore, G. E. Morris, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 1160-1162.
- [352] A. Rifat, N. J. Patmore, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2856-2865.
- [353] E. Molinos, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Köhn, A. S. Weller, *Organometallics* **2007**, *26*, 2370-2382.
- [354] A. K. Swarnakar, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 6071-6078.

- [355] M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara, R. Owada, S. Furukawa, R. Narayanan, M. Abe, M. Hada, K. Tanaka, Y. Yamamoto, *Organometallics* **2019**, *38*, 3099-3103.
- [356] L. Carlton, R. Weber, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 4169-4170.
- [357] K. K. Pandey, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 3353-3361.
- [358] T. H. Brown, P. J. Green, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2359-2362.
- [359] J. A. B. Abdalla, A. Caise, C. P. Sindlinger, R. Tirfoin, A. L. Thompson, A. J. Edwards, S. Aldridge, *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 1256-1262.
- [360] H.-J. Liu, M. S. Ziegler, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6622-6626.
- [361] M. R. Blake, J. L. Garnett, I. K. Gregor, W. Hannan, K. Hoa, M. A. Long, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1975**, 930-932.
- [362] C. P. Lenges, P. S. White, M. Brookhart, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4385-4396.
- [363] S. Inoue, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 5032-5035.
- [364] C. Hahn, J. Sieler, R. Taube, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 939-945.
- [365] D. W. Price, M. G. B. Drew, K. K. Hii, J. M. Brown, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 4587-4596.
- [366] S. Bolaño, A. Albinati, J. Bravo, M. Caporali, L. Gonsalvi, L. Male, M. Mar Rodríguez-Rocha, A. Rossin, M. Peruzzini, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 2397-2406.
- [367] M. Dewar, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1951**, *1 8*, C79.
- [368] J. Chatt, L. A. Duncanson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2939-2947.
- [369] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfändler, G. Bodenhausen, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, *69*, 559-566.
- [370] A. J. Pell, R. A. E. Edden, J. Keeler, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2007**, *45*, 296-316.
- [371] S. Licoccia, R. Paolesse, T. Boschi, G. Bandoli, A. Dolmella, *Acta Crystallographica Section C* **1995**, *51*, 833-835.
- [372] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 3511-3520.
- [373] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1981**, 126-131.
- [374] M. Kilian, H. Wadepohl, L. H. Gade, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 1892-1900.
- [375] S. Fleischhauer, K. Eichele, I. Schellenberg, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Organometallics* **2011**, *30*, 3200-3209.
- [376] D. Agustin, M. Ehses, *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12*, 1189-1227.

- [377] C. J. Jameson, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1998**, *11*, 265-268.
- [378] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5450-5453.
- [379] G. H. Spikes, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, I. Nowik, R. H. Herber, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 9132-9136.
- [380] K. Eichele, HBA 1.7.5, Tübingen, **2015**.
- [381] H. Rohde, M. Menzel, F. Renz, A. C. Filippou, *Hyperfine Interactions* **2008**, *185*, 129-132.
- [382] K. K. Pandey, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 10849-10854.
- [383] K. K. Pandey, P. Patidar, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 7080-7089.
- [384] C. J. Pell, Y. Zhu, R. Huacuja, D. E. Herbert, R. P. Hughes, O. V. Ozerov, *Chemical Science* **2017**, *8*, 3178-3186.
- [385] R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21*, 711-724.
- [386] T. Fukuda, T. Yoshimoto, H. Hashimoto, H. Tobita, *Organometallics* **2016**, *35*, 921-924.
- [387] A. D. Ryabov, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 403-424.
- [388] M. L. H. Green, G. Parkin, C. Mingqin, K. Prout, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 1400-1402.
- [389] M. A. Bennett, D. L. Milner, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 6983-6994.
- [390] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [391] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chemical Reviews* **1972**, *72*, 231-281.
- [392] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 3608-3680.
- [393] P. P. Power, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 627-637.
- [394] T. J. Hadlington, C. Jones, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 2321-2323.
- [395] A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. A. Saleh, M. P. Blake, A. D. Schwarz, E. L. Kolychev, A. L. Thompson, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 4555-4564.
- [396] K. Inomata, T. Watanabe, Y. Miyazaki, H. Tobita, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11935-11937.
- [397] S. Takahashi, E. Bellan, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, N. Nakata, D. Hashizume, V. Branchadell, T. Kato, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 10310-10314.
- [398] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 565-570.
- [399] K. C. Dewhirst, W. Keim, C. A. Reilly, *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 546-551.



- [400] R. W. Baker, P. Pauling, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 1495-1496.
- [401] P. E. Garrou, *Chemical Reviews* **1981**, *81*, 229-266.
- [402] M. Saito, N. Matsunaga, J. Hamada, S. Furukawa, M. Minoura, S. Wegner, J. Barthel, C. Janiak, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 8892-8896.
- [403] J. M. Dysard, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 2671-2675.
- [404] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009-2022.
- [405] C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373-5381.
- [406] A. Merk, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15267-15271.
- [407] M. Kirchmann, S. Fleischhauer, L. Wesemann, *Organometallics* **2008**, *27*, 2803-2808.
- [408] R. D. Adams, F. Fang, M. D. Smith, Q. Zhang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 2904-2909.
- [409] M. F. Lappert, N. F. Travers, *Chemical Communications (London)* **1968**, 1569-1570.
- [410] M. Besora, A. Lledós, F. Maseras, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 957-966.
- [411] R. S. Simons, J. C. Gallucci, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *654*, 224-228.
- [412] M. I. Arz, M. Straßmann, D. Geiß, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 4589-4600.
- [413] H. Nishiyama, K. Yamamoto, A. Sauer, H. Ikeda, T. P. Spaniol, H. Tsurugi, K. Mashima, J. Okuda, *Organometallics* **2016**, *35*, 932-935.
- [414] M. Gomberg, *Journal of the American Chemical Society* **1914**, *36*, 1144-1170.
- [415] P. Daw, T. Ghatak, H. Doucet, J. K. Bera, *Organometallics* **2013**, *32*, 4306-4313.
- [416] H. F. Luecke, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11008-11009.
- [417] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3896-3903.
- [418] N. Hidalgo, S. Bajo, J. J. Moreno, C. Navarro-Gilabert, B. Q. Mercado, J. Campos, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 9127-9138.
- [419] J. Hlina, H. Arp, M. Walewska, U. Flörke, K. Zangger, C. Marschner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2014**, *33*, 7069-7077.
- [420] U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3521-3526.
- [421] B. Findeis, M. Contel, L. H. Gade, M. Laguna, M. C. Gimeno, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2386-2390.

- [422] Z. Dong, L. Albers, M. Schmidtman, T. Müller, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 1098-1105.
- [423] P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 5324-5332.
- [424] E. Y. Tsui, P. Müller, J. P. Sadighi, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8937-8940.
- [425] S. Kenzler, F. Fetzer, C. Schrenk, N. Pollard, A. R. Frojd, A. Z. Clayborne, A. Schnepf, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 5902-5905.
- [426] B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 960-961.
- [427] L. Párkányi, A. Kálmán, K. H. Pannell, H. Sharma, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *484*, 153-159.
- [428] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, in *Progress in Inorganic Chemistry*, **1984**, pp. 237-325.
- [429] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507-2522.
- [430] E. Wiberg, E. Amberger, H. Cambensi, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1967**, *351*, 164-179.
- [431] J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 2079-2081.
- [432] A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, 2919-2920.
- [433] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1351-1374.
- [434] M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Transactions* **2003**, 493-506.
- [435] H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, T. Kramer, J. Mies, K. Radacki, M. Schäfer, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 1225-1227.
- [436] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7247-7260.
- [437] H. K. Sharma, A. J. Metta-Magaña, K. H. Pannell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6218-6225.
- [438] M. M. Möhlen, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. James Wright, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4065-4075.
- [439] D. G. Bickley, N. Hao, P. Bougeard, B. G. Sayer, R. C. Burns, M. J. McGlinchey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *246*, 257-268.
- [440] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 4854-4859.
- [441] M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1959**, *14*, 738-738.
- [442] M. Lutz, M. Haukka, T. A. Pakkanen, L. H. Gade, *Organometallics* **2002**, *21*, 3477-3480.
- [443] R. J. Mangan, A. Rit, C. P. Sindlinger, R. Tirfoin, J. Campos, J. Hicks, K. E. Christensen, H. Niu, S. Aldridge, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 306-315.

- [444] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [445] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16272-16282.
- [446] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3802-3805.
- [447] C. Jeff Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 637-642.
- [448] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 4059-4066.
- [449] Y. Mu, C. Aitken, B. Cote, J. F. Harrod, E. Samuel, *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 264-276.
- [450] A. I. Sizov, T. M. Zvukova, A. V. Khvostov, V. K. Belsky, A. I. Stash, B. M. Bulychev, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 167-173.
- [451] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8564-8566.
- [452] F. E. Michael, A. P. Duncan, Z. K. Sweeney, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1752-1764.
- [453] A. E. Findlay, S. Leelasubcharoen, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 9264-9269.
- [454] M. J. Bunker, A. De Cian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau, N. Siganporia, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, 2155-2161.
- [455] T. M. Arkhireeva, B. M. Bulychev, A. N. Protsky, G. L. Soloveichik, V. K. Bel'sky, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *317*, 33-40.
- [456] J. D. Queen, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10285-10287.
- [457] T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 218-221.
- [458] T. A. Mobley, R. Gandour, E. P. Gillis, K. Nti-Addae, R. Palchadhuri, P. Rajbhandari, N. Tomson, A. Vargas, Q. Zheng, *Organometallics* **2005**, *24*, 3897-3906.
- [459] S. Seebald, F. Möller, U. Schubert, G. Kickelbick, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1131-1142.
- [460] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [461] L. Rocchigiani, W. T. Klooster, S. J. Coles, D. L. Hughes, P. Hrobárik, M. Bochmann, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 8267-8280.
- [462] J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 1681-1690.
- [463] G. E. Herberich, W. Barlage, K. Linn, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *414*, 193-208.

- [464] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 3368-3398.
- [465] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13640-13641.
- [466] P. G. Hayes, C. Beddie, M. B. Hall, R. Waterman, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 428-429.
- [467] M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 1897-1910.
- [468] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1267-1268.
- [469] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 10906-10909.
- [470] T. Fukuda, H. Hashimoto, S. Sakaki, H. Tobita, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 188-192.
- [471] B. R. Francis, M. L. H. Green, T. Luong-thi, G. A. Moser, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 1339-1345.
- [472] K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 4468-4470.
- [473] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 4232-4234.
- [474] R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, K.-Y. Shih, M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, W. M. Reiff, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11876-11893.
- [475] D.-H. Lee, J. Chen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chemical Communications* **2001**, 213-214.
- [476] E. Clot, J. Chen, D.-H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Appelhans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8795-8804.
- [477] J. Guihaumé, C. Raynaud, O. Eisenstein, L. Perrin, L. Maron, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1816-1819.
- [478] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3802-3803.
- [479] H.-J. Liu, C. Landis, C. Raynaud, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9186-9194.
- [480] G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2524-2526.
- [481] J. S. Price, D. J. H. Emslie, *Chemical Science* **2019**.
- [482] P. W. Smith, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 3880-3883.
- [483] K. Takashi, V. Y. Lee, T. Yokoyama, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 916-917.
- [484] I. Krossing, A. Reisinger, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 1979-1989.
- [485] H. Braunschweig, C. Kollann, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1999**, *54*, 839-842.

- [486] M. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'connor, A. G. Wedd, *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *68*, 169-278.
- [487] J. Hillenbrand, M. Leutzsch, C. P. Gordon, C. Copéret, A. Fürstner, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 21758-21768.
- [488] T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, J. Brus, A. Růžicka, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5010-5019.
- [489] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics* **2013**, *32*, 3557-3561.
- [490] O. T. Summerscales, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 3468-3471.
- [491] F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, *37*, 1773-1780.
- [492] S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *326*, 173-186.
- [493] T. Birchall, J. P. Johnson, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 934-938.
- [494] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5444-5449.
- [495] K. C. Molloy, K. Quill, I. W. Nowell, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 101-106.
- [496] J. Henning, K. Eichele, R. F. Fink, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3904-3918.
- [497] J. Henoach, A. Auch, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, P. Sirsch, T. Block, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 4135-4145.
- [498] M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, *17*, 5206-5208.
- [499] C. A. Stewart, D. A. Dickie, Y. Tang, R. A. Kemp, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *376*, 73-79.
- [500] C. A. Stewart, D. A. Dickie, B. Moasser, R. A. Kemp, *Polyhedron* **2012**, *32*, 14-23.
- [501] M. Bouška, M. Novák, L. Dostál, A. Růžicka, T. Mikysek, R. Metelka, R. Jambor, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 310-318.
- [502] A. Z. Voskoboynikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, *16*, 4041-4055.
- [503] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726-1733.
- [504] K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053-2060.
- [505] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 8091-8103.
- [506] P. L. Watson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 276-277.
- [507] K. H. den Haan, J. H. Teuben, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, 682-683.

- [508] P. Garbacz, *Chemical Physics* **2014**, *443*, 1-7.
- [509] M. Booij, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postma, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 3531-3540.
- [510] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2008-2014.
- [511] R. Anwander, *Principles in Organolanthanide Chemistry*, Springer, **1999**.
- [512] R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751-767.
- [513] C. J. Jameson, H. J. Osten, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 17* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1986**, pp. 1-78.
- [514] C. J. Jameson, H. J. Osten, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 4158-4161.
- [515] C. Schädle, A. Fischbach, E. Herdtweck, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 16334-16341.
- [516] C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2015**, *34*, 2667-2675.
- [517] R. Thim, H. M. Dietrich, M. Bonath, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Organometallics* **2018**, *37*, 2769-2777.
- [518] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [519] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1782-1806.
- [520] N. S. Radu, T. Don Tilley, A. L. Rheingold, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *516*, 41-49.
- [521] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *327*, 31-38.
- [522] S. Y. Knjzhanski, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *327*, 173-179.
- [523] M. Ephritikhine, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2193-2242.
- [524] M. Konkol, J. Okuda, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 1577-1591.
- [525] J. Okuda, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *340*, 2-9.
- [526] M. N. Bochkarev, I. M. Penyagina, L. N. Zakharov, Y. F. Rad'kov, E. A. Fedorova, S. Y. Khorshev, Y. T. Struchkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *378*, 363-373.
- [527] W. J. Evans, S. E. Lorenz, J. W. Ziller, *Chemical Communications* **2007**, 4662-4664.
- [528] C. Schädle, R. Anwander, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3302-3306.
- [529] N. S. Radu, F. J. Hollander, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chemical Communications* **1996**, 2459-2460.
- [530] I. Korobkov, S. Gambarotta, *Organometallics* **2009**, *28*, 5560-5567.

- [531] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964.
- [532] C. P. Sindlinger, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2015**.
- [533] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [534] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 83-90.
- [535] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1966**, 1711-1732.
- [536] H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Bekerom, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *134*, 237-248.
- [537] S. A. Butter, J. Chatt, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 1411-1415.
- [538] J. P. Collman, J. W. Kang, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 844-851.
- [539] L. Lochmann, J. Trekoval, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *326*, 1-7.
- [540] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 4281-4284.
- [541] L. V. Parfenova, S. V. Pechatkina, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev, *J Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 316-327.
- [542] J. Scholz, F. Rehbaum, K.-H. Thiele, R. Goddard, P. Betz, C. Krüger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *443*, 93-99.
- [543] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, **2008**.
- [544] SAINT, APEX 2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [545] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, SHELXS 97, Göttingen, **1997**.
- [546] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837-838.
- [547] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849-854.
- [548] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [549] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.
- [550] G. Sheldrick, SHELXL-2018, University of Göttingen, Göttingen, **2018**.
- [551] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [552] A. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7-13.
- [553] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46*, 194-201.
- [554] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795-1818.

- [555] M. Schleep, C. Hettich, D. Kratzert, H. Scherer, I. Krossing, *Chemical Communications* **2017**, 53, 10914-10917.
- [556] G. J. Long, T. E. Cranshaw, G. Longworth, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* **1983**, 6, 42-49.
- [557] R. A. Brand, Universität Duisburg, Duisburg, **2017**.
- [558] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [559] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, 2, 73-78.
- [560] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2018**, 8, e1327.
- [561] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 650-654.
- [562] A. D. McLean, G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 5639-5648.
- [563] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, 33, 8822-8824.
- [564] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [565] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica chimica acta* **1990**, 77, 123-141.
- [566] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molecular Physics* **1993**, 80, 1431-1441.
- [567] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 3297-3305.
- [568] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 1057-1065.
- [569] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 5829-5835.
- [570] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, 2563-2569.
- [571] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 132, 154104.
- [572] G. Stefan, E. Stephan, G. Lars, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, 32, 1456-1465.
- [573] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.



- [574] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2018**.
- [575] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735-746.
- [576] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1429-1437.
- [577] G. A. Zhurko, Chemcraft Version 1.7, <https://www.chemcraftprog.com>, **2014**.
- [578] ADF 2019.3, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [579] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931-967.
- [580] J. Autschbach, *Molecular Physics* **2013**, *111*, 2544-2554.
- [581] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 606-611.
- [582] S. Georg, Z. Tom, *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, *60*, 753-766.
- [583] S. Georg, Z. Tom, *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, *61*, 899-918.
- [584] J. Autschbach, E. Zurek, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4967-4972.
- [585] M. Krykunov, T. Ziegler, E. v. Lenthe, *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *109*, 1676-1683.
- [586] J. Autschbach, S. Patchkovskii, B. Pritchard, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 2175-2188.
- [587] S. K. Wolff, T. Ziegler, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 895-905.
- [588] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. v. Lenthe, E. J. Baerends, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7689-7698.

## **8 Lebenslauf**

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, N. Bârsan, B. Casu, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, J. Glaser, S. Grond, C. Huhn, W. Jäger, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, M. Scheele, A. Schnepf, M. Schwarz, E. Schweda, M. Seitz, P. Sirsch, S. Slama, R. Speith, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, D. Zhang, K.-P. Zeller, T. Ziegler an der Eberhard Universität Tübingen sowie dem Institut für Anorganische Chemie

