

Beiträge zur Chemie von Germanium- und Zinn- Organodihydridoanionen

Synthese und Reaktivität von germyl- und stannylsubstituierten
Hauptgruppenelementverbindungen

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. Laura Marie Walter
aus Tübingen

Tübingen
2022

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

15.07.2022

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatterin:

Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2019 bis April 2022 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 für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die Freiheit bei der Gestaltung dieses interessanten Themas. Zudem danke ich für die sehr gute Betreuung, durch fachliche Diskussionen und das stetige Interesse an meiner Arbeit.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Einleitung	2
2.1	Elemente der Gruppe 14 Germanium und Zinn	2
2.2	Organogermanium- und -zinnverbindungen	2
2.2.1	Tetravalente Organogermanium- und -zinnverbindungen	2
2.2.2	Divalente Germanium- und Zinnverbindungen	3
2.3	Organogermanium- und -zinnhydride	6
2.3.1	Germanium- und Zinn(II)-hydride	9
2.4	Anionische Organogermanium- und -zinnverbindungen	11
2.5	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation	13
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Darstellung und Reaktionen von Germanium- und Zinn-Gruppe 13-Element-Verbindungen	17
3.1.1	Versuche zur Darstellung von $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}(\text{DippNacNac})$	17
3.1.2	Darstellung der NHC-stabilisierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{NHC})$ (20-22)	21
3.1.3	Darstellung der phosphan-stabilisierten Verbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{PPh}_3)$ (23)	22
3.1.4	Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{I}_2(\text{thf})$	24
3.1.5	Hydrierung der germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen	26
3.1.5.1	Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$	26
3.1.5.2	Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ (27)	29
3.1.5.3	Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (28)	30
3.1.6	Folgereaktionen der Gruppe 13 Hydride $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$	33
3.1.6.1	Reaktionen von $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ mit Alkinen	33
3.1.6.2	Hydridabstraktion $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (25-28)	35
3.1.7	Folgereaktionen der Kationen $[\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}'\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (30-33)	40
3.1.7.1	Deprotonierung	40
3.1.7.2	Umsetzungen mit ungesättigten organischen Verbindungen	43
3.1.8	Reaktionen und Darstellung von zweifach substituierten-Aluminium und -Gallium Verbindungen $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{E}'\text{Cl}$	51
3.1.8.1	Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ (40)	51
3.1.8.2	Hydridabstraktion	52
3.1.8.3	Chloridabstraktion	54
3.1.8.4	Folgereaktionen von $[(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Ga}][\text{Al}(\text{O}'\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (41)	55
3.1.9	Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlCl}(\text{thf})$ (44)	56
3.1.10	Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlH}(\text{thf})$ (45)	58

3.1.11	Hydridabstraktion vom Lewis-Säure-Base Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (12)	60
3.2	Darstellung und Reaktionen von IPr^*NHC -stabilisierten Germyl- und Stannyltetrylenen ..	65
3.2.1	Darstellung der IPr^*NHC -stabilisierten Germyltetrylene	65
3.2.2	Hydrierung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnCl}(\text{IPr}^*\text{NHC})$	69
3.2.3	Halogenidabstraktion der Germyltetrylene.....	70
3.2.4	Deprotonierungsversuche von 53	75
3.2.5	Reaktionen der Tetralkationen (52-54) mit Alkinen	76
3.2.6	Darstellung der NHC-stabilisierten Stannyltetrylene	82
3.2.7	Halogenidabstraktion.....	85
3.3	Darstellung und Reaktionen von germyl- und stannylsubstituierten Gruppe 15-Element- Verbindungen	93
3.3.1	Umsetzung des Germylanions mit Trihalogeniden der Gruppe 15	93
3.3.2	Darstellung der Germyl- und Stannylphosphane $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$	95
3.3.3	Folgereaktionen der Tetrylphosphane 67/68	99
3.3.3.1	Untersuchungen einer Hydridabstraktion.....	99
3.3.3.2	Untersuchungen einer Dehydrogenierung von 67/68 mit Me^*NHC	100
3.3.4	Darstellung eines donorfreien Phosphastannylens	102
3.3.5	Darstellung von Germyl- und Stannyl(chloro)phosphanen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{P}(\text{Cl})\text{Ar}$	105
3.3.6	Folgereaktionen der Germyl-/stannylphosphane 72/73.....	111
4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	117
5	Experimenteller Teil.....	123
5.1	Allgemeines.....	123
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	123
5.1.2	Kristallstrukturanalyse.....	123
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	123
5.1.4	Elementaranalyse.....	125
5.1.5	IR-Spektroskopie.....	125
5.1.6	UV/Vis-Spektroskopie	125
5.2	Synthesevorschriften	126
5.2.1	$\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (9) ^[3]	126
5.2.2	$\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (10) ^[3]	126
5.2.3	$\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (13a) ^[2]	126
5.2.4	$\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$ (13b) ^[2]	126
5.2.5	$\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_3$ (12) ^[3]	126
5.2.6	$(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (11) ^[3]	126
5.2.7	$\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2^{\text{Dipp}}\text{NacNacLi}(\text{thf})$ (18)	127
5.2.8	$\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2^{\text{Dipp}}\text{NacNacLi}(\text{thf})$ (19).....	128

5.2.9	Ar*GeH ₂ GaCl ₂ (ⁱ PrNHC) (20).....	129
5.2.10	Ar*GeH ₂ GaCl ₂ (ⁱ PrNHC) (21)	129
5.2.11	Ar*GeH ₂ AlCl ₂ (ⁱ PrNHC) (22)	130
5.2.12	Ar*GeH ₂ GaCl ₂ (PPh ₃) (23)	131
5.2.13	Ar*GeH ₂ AlI ₂ (thf) (24).....	131
5.2.14	Ar*GeH ₂ GaH ₂ (ⁱ PrNHC) (25)	132
5.2.15	Ar*GeH ₂ AlH ₂ (ⁱ PrNHC) (26).....	133
5.2.16	Ar*SnH ₂ GaH ₂ (ⁱ PrNHC) (27).....	134
5.2.17	Ar*SnH ₂ AlH ₂ (ⁱ PrNHC) (28)	135
5.2.18	[Ar*GeH ₂ GaH(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (30).....	136
5.2.19	[Ar*GeH ₂ AlH(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (31)	137
5.2.20	[Ar*SnH ₂ GaH(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (32)	138
5.2.21	[Ar*SnH ₂ AlH(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (33).....	139
5.2.22	[Ar*GeH ₂ GaH(^{Me} NHC) ₂][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (34)	140
5.2.23	[Ar*GeH ₂ AlH(^{Me} NHC) ₂][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (35).....	140
5.2.24	[Ar*GeH ₂ Al(C(Ph)-C(H)(Ph))(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (36a).....	141
5.2.25	[Ar*GeH ₂ Al(C(H)-C(H)(Ph))(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (37a)	142
5.2.26	[Ar*GeH ₂ Ga(OCH ₂ Ph)(ⁱ PrNHC)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (38)	143
5.2.27	(Ar*GeH ₂) ₂ GaH (40).....	143
5.2.28	[(Ar*GeH ₂) ₂ Ga][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (41).....	144
5.2.29	[(Ar*GeH ₂) ₂ Ga(thf)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (42).....	145
5.2.30	[(Ar*GeH ₂) ₂ Ga(NCPh)][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (43)	145
5.2.31	(Ar*GeH ₂) ₂ Al(H)(thf) (45).....	147
5.2.32	[Ar*GeH ₂ BH ₂] ₂ (46).....	147
5.2.33	Ar*GeH ₂ BH ₂ (^{Me} NHC) (47)	148
5.2.34	Ar*GeH ₂ Ge(Cl)(ⁱ PrNHC) (48)	149
5.2.35	Ar*GeH ₂ Sn(Cl)(ⁱ PrNHC) (49)	150
5.2.36	Ar*GeH ₂ Pb(Br)(ⁱ PrNHC) (50)	151
5.2.37	Ar*GeH ₂ Sn(H)(ⁱ PrNHC) (51)	152
5.2.38	[Ar*GeH ₂ Ge(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (52)	153
5.2.39	[Ar*GeH ₂ Sn(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (53)	154
5.2.40	[Ar*GeH ₂ Pb(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (54)	155
5.2.41	[Ar*GeH(C ₂ Ph ₂)GeH(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (55)	156
5.2.42	Ar*SnH ₂ Sn(Cl)(ⁱ PrNHC) (59).....	157
5.2.43	Ar*SnH ₂ Pb(Br)(ⁱ PrNHC) (60).....	158
5.2.44	[Ar*SnH ₂ Sn(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (61)	159
5.2.45	[Ar*SnH ₂ Pb(ⁱ PrNHC)][B(Ar ^F) ₄] (63).....	160

5.2.46	(Ar*GeH ₂) ₂ SbCl (66)	161
5.2.47	Ar*GeH ₂ P ^t Bu ₂ (67)	161
5.2.48	Ar*SnH ₂ P ^t Bu ₂ (68)	162
5.2.49	Ar*Sn ^(MeNHC) P ^t Bu ₂ (70)	163
5.2.50	Ar*SnP ^t Bu ₂ (71)	164
5.2.51	Ar*GeH ₂ P(Trip)Cl (72)	165
5.2.52	Ar*SnH ₂ P(Trip)Cl (73)	166
5.2.53	Ar*GeH ₂ P(Trip)Li(thf) ₄ (74a)	167
5.2.54	Ar*SnP(Trip)Li(thf) ₄ (76)	168
6	Anhang	169
6.1	Verbindungsverzeichnis	169
6.2	Abkürzungsverzeichnis	171
6.3	Kristallographie	173
7	Literaturverzeichnis	180
8	Lebenslauf	194

1 Vorbemerkungen

Diese Arbeit baut auf der Dissertation von Frederik Aicher^[1], Jakob-Jonathan Maudrich^[2] und Fatima Diab^[3] im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lars Wesemann auf.

Im Rahmen dieser Promotion wurde die Bachelorarbeit von Colin Buck (2021) unter Betreuung des Autors angefertigt.^[4] Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den beschriebenen Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

2.1 Elemente der Gruppe 14 Germanium und Zinn

Die Elemente Germanium und Zinn gehören neben den Elementen Kohlenstoff, Silicium, Blei und Flerovium zur Gruppe 14 des Periodensystems, den Tetrelen.^[5]

Kohlenstoff ist das Element aus dem alle Lebewesen aufgebaut sind und das zentrale Element der organischen Chemie. Auf die Bedeutung der anderen Elemente soll im Folgenden näher eingegangen werden, wobei der Fokus auf den Elementen Germanium und Zinn liegen soll.

Während Zinn schon seit ca. 3500 v. Chr. in Form von Bronze bekannt ist^[5], konnte Germanium erst 1886 von *Clemens Winkler* aus dem Mineral *Argyrodit* isoliert werden.^[6]

In keiner anderen Gruppe des Periodensystems sind physikalische und chemische Eigenschaften so unterschiedlich wie in der Gruppe 14. Der metallische Charakter nimmt mit zunehmender Ordnungszahl zu. So zählt das Element Germanium zu den Halbmetallen und das Element Zinn zu den Metallen.

Allgemein sind Verbindungen der Gruppe 14 vor allem in den Oxidationsstufen +II und +IV bekannt. Hierbei nimmt die Stabilität der Verbindungen in der Oxidationsstufe +II mit zunehmender Ordnungszahl zu und die der Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV mit zunehmender Ordnungszahl ab. Ursache für diesen Trend ist der „Effekt des inerten Paares“. Dabei sorgen relativistische Effekte für eine Kontraktion des s-Orbitals, wodurch die Elektronen in diesem meist für die Bildung einer Bindung nicht mehr zur Verfügung stehen.^[5, 7-10]

Dieser Trend soll an den Chloriden der Gruppe 14 veranschaulicht werden. Während die Tetrachloride Tetrachlorkohlenstoff, Siliciumtetrachlorid, Germaniumtetrachlorid und Zinntetrachlorid stabile Verbindungen sind, existiert Bleitetrachlorid nur unterhalb 50 °C. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine Zersetzung zu Bleidichlorid und Chlor.^[5] Ein umgekehrter Trend zeigt sich bei den Dihalogeniden. Hier sind Zinndichlorid und Bleidichlorid als stabile Verbindungen bekannt.^[5] Germaniumdichlorid hingegen kann nur durch Stabilisierung mit einem Donor, wie beispielsweise Dioxan, isoliert werden.^[11-12] Auch das Dichlorcarben^[13] und Siliciumdichlorid^[14] können nur in situ erzeugt, aber nicht isoliert werden.

2.2 Organogermanium- und -zinnverbindungen

2.2.1 Tetravalente Organogermanium- und -zinnverbindungen

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts sind Organozinnverbindungen bekannt. Die erste Organozinnverbindung konnte 1849 von *Frankland* dargestellt werden. Ihm gelang die Synthese von Diethylzinndiiodid durch die Reaktion von Zinn mit Ethyliodid.^[15-18] Von einer weiteren Organozinnverbindung wurde fast zur selben Zeit von *Löwig* berichtet. Er konnte in einer Reaktion von Ethyliodid mit einer Zinn/Natrium-Legierung oligomeres Diethylzinn synthetisieren.^[19] Mittlerweile sind

eine Vielzahl an Organozinnverbindungen bekannt, die auch in der Technik Anwendung finden. Diese werden z.B. als Stabilisatoren im Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC) verwendet. Hierbei verhindern diese den thermischen und photochemischen Abbau.^[20] Aufgrund der hohen Toxizität finden Organozinnverbindungen auch Anwendung als Biozide, Antifouling- oder Holzschutzmittel.^[20-21] Auf ihre Verwendung als solche wird heute jedoch wegen der Ökotoxizität zunehmend verzichtet.^[22]

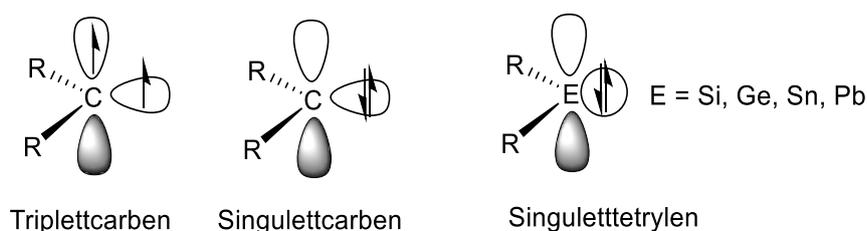
Die erste Organogermaniumverbindung wurde bedeutend später als die erste Organozinnverbindung entdeckt. Durch die Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Diethylzink konnte *Winkler* 1897 Tetraethylgermanium als erste Organogermaniumverbindung darstellen.^[23] Intensiv erforscht wurden diese aber erst ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Gründe hierfür waren der hohe Preis und die geringe Verfügbarkeit von Germanium. Erst mit der Entdeckung neuer Germanium-Ressourcen konnten eine Vielzahl von Organogermaniumverbindungen dargestellt und untersucht werden.^[24-27]

Allgemein können Organogermanium- und -zinnverbindungen ausgehend, von den Elementhalogeniden, durch die Umsetzung mit Organometallreagenzien, wie Grignard- oder Organolithiumreagenzien dargestellt werden. Die Elementhalogenide sind zudem wichtige Ausgangsstoffe für eine weitere Verbindungsklasse, die Germanium- und Zinnhydride, auf deren Darstellung und Eigenschaften in Kapitel 2.3 ausführlicher eingegangen wird.

2.2.2 Divalente Germanium- und Zinnverbindungen

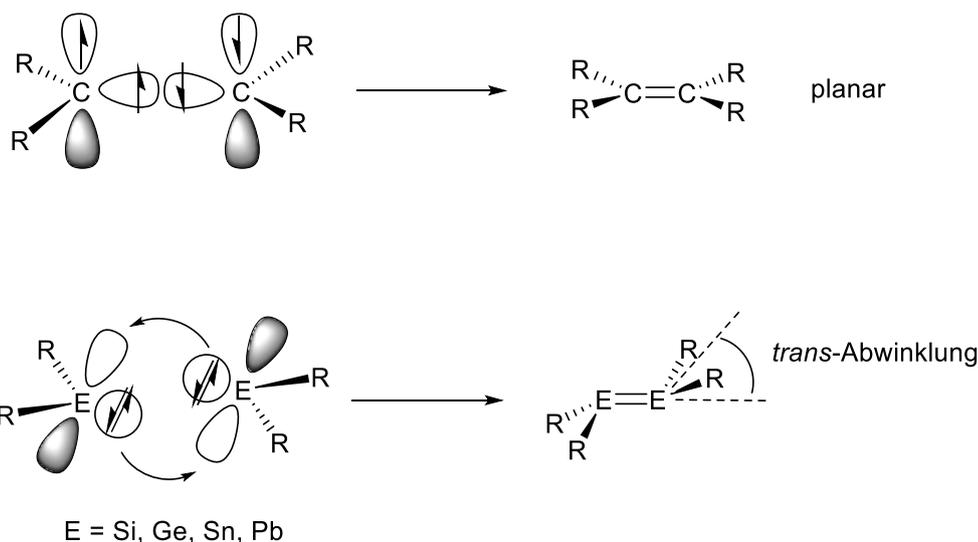
Allgemein bezeichnet man die divalenten Verbindungen der Gruppe 14 ER_2 ($E = C-Pb$) als Tetrylene. Hierbei werden Verbindungen mit Kohlenstoff als Zentralatom Carbene, mit Silicium Silylene, mit Germanium Germylene, mit Zinn Stannylene und mit Blei Plumbylene genannt.

Die schweren Homologen ($E = Si-Pb$) unterscheiden sich von den Carbenen in ihren elektronischen Grundzuständen. Carbene können, in Abhängigkeit von ihren Substituenten, entweder im Triplett- oder im Singulettzustand vorliegen.^[28] Bei den schweren Homologen nimmt der Unterschied in Energie und Größe zwischen s- und p-Orbital zu.^[29] Daher tendieren diese weniger zur Hybridisierung und ein Singulettzustand wird bevorzugt.^[30] Zudem bestimmt der Grundzustand die Reaktivität der Tetrylene. Während im Triplettzustand das Carben zwei ungepaarte Elektronen besitzt und somit als Biradikal reagiert, ist durch das leere p-Orbital und das freie Elektronenpaar im Singulettzustand ein amphoterer Charakter gegeben.



Schema 1: Grundzustände von Tetrylenen.

Hierdurch können Tetrylene sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen reagieren. Zudem neigen Tetrylene aufgrund ihres amphoteren Charakters zu einer Dimerisierung oder Oligomerisierung. Dabei kommt es zu einer Überlappung von dem sich im s-Orbital befindenden freien Elektronenpaar und dem leeren p-Orbital einer zweiten Tetrylen-Einheit. Diese Überlappung führt zu einer doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, welche Auswirkung auf die Geometrie hat. Während Alkene in einer planaren Anordnung vorliegen, beobachtet man bei den schweren Homologen eine *trans*-Abwinklung.^[31-33]

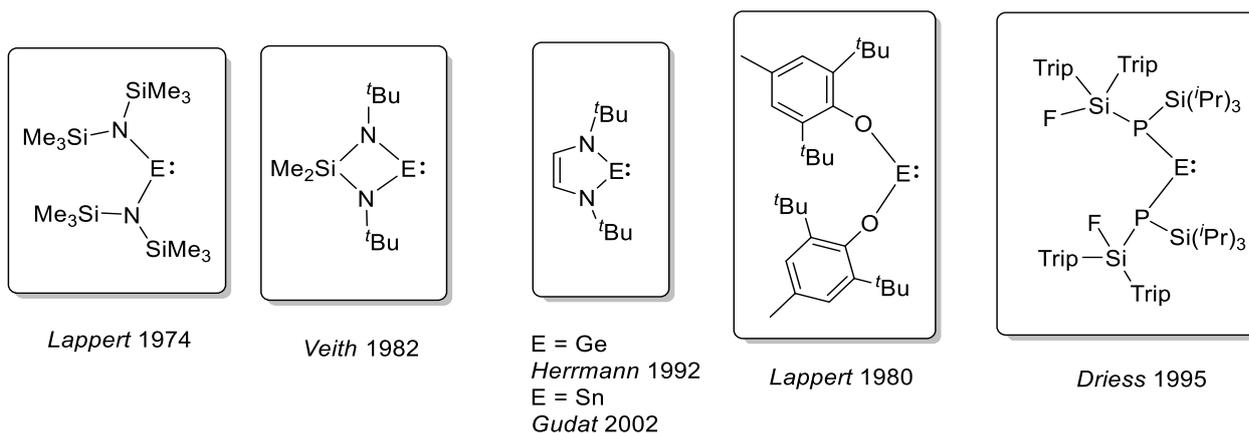


Schema 2: Dimerisierung von zwei Tetrylenen.

Um eine Dimerisierung zu verhindern, muss das leere p-Orbital stabilisiert werden. Eine Stabilisierung und somit die Darstellung monomerer Tetrylene kann über zwei Wege erfolgen.

Zum einen können Tetrylene thermodynamisch, entweder durch einen koordinierenden Liganden wie der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden oder durch Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor, stabilisiert werden.^[30, 34] Diese Donoren erhöhen die Elektronendichte im leeren p-Orbital und verringern so das Elektronendefizit am Zentralatom. Beispiele für thermodynamisch stabilisierte Germylene und Stannylene sind in Schema 3 dargestellt.

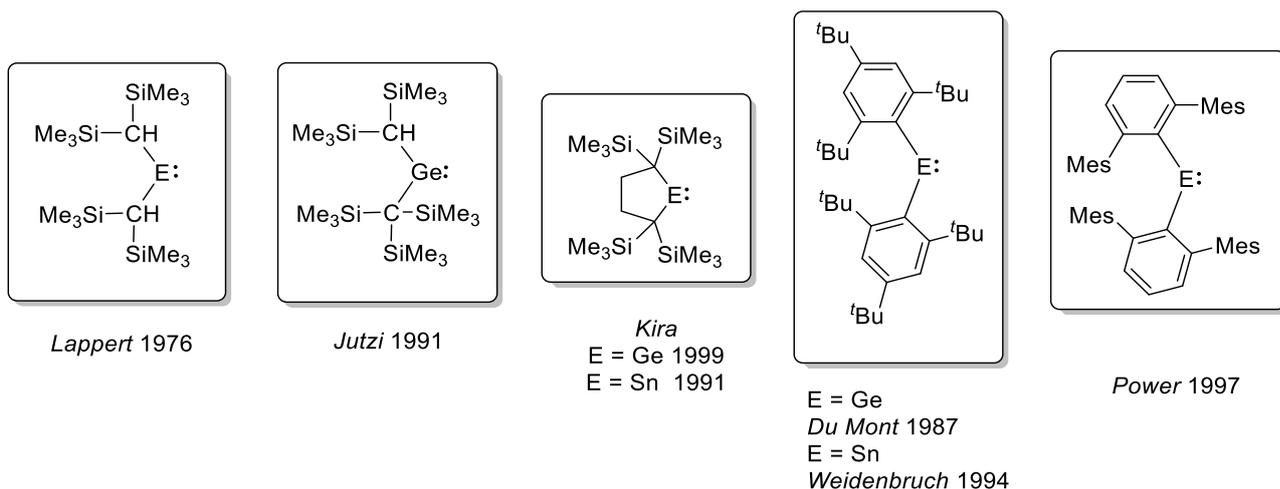
Durch eine Stabilisierung mit Stickstoff als Heteroatom konnte von *Lappert* ein Diaminosubstituiertes Germylen und Stannylene dargestellt werden.^[35] Zudem sind auch N-Heterozyklische Germylene und Stannylene bekannt. Eines der ersten konnte von *Veith* durch einen stickstoffhaltigen Vierring synthetisiert werden.^[36-37] Später konnte *Herrmann* das Germanium- und *Gudat* das Zinn-Analogon des *Arduengo* Carbens darstellen.^[38-40] Von einem Germylen und Stannylene das durch Sauerstoff als Heteroatom stabilisiert ist, wurde von *Lappert* berichtet.^[41] Phosphanylgermylene und -stannylene werden durch Phosphor als Heteroatom stabilisiert und konnten durch einen sterisch anspruchsvollen Silyl-Liganden am Phosphoratom von *Driess* dargestellt werden.^[42]



Schema 3: Beispiele für thermodynamisch stabilisierte Germylene und Stannylene (E = Ge, Sn).

Zum anderen können Tetrylene auch durch sterisch anspruchsvolle Reste kinetisch stabilisiert werden. Das leere p-Orbital wird hier durch den sterisch anspruchsvollen Rest vor nucleophilen Angriffen geschützt. Beispiele für kinetisch stabilisierte Germylene und Stannylene sind in Schema 4 dargestellt. Von *Lappert* konnte das erste Dialkylgermylen und -stannylen dargestellt werden, welches in Lösung als Monomer-Dimer-Gleichgewicht und im Festkörper als Dimer vorliegt.^[12, 33] Das erste Dialkylgermylen, welches sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Monomer vorliegt, konnte von *Jutzi* durch eine zusätzlich Trimethylsilylgruppe an einem Alkylsubstituenten, synthetisiert werden.^[43] Von *Kira* wurde von einem zyklischen Dialkylgermylen und -stannylen berichtet, welches in Lösung und im Festkörper als Monomer vorliegt.^[44-46]

Das erste Diarylgermylen konnte von *du Mont* und das Diarylstannylen von *Weidenbruch* dargestellt werden.^[47-48] Hierbei zeigt das Germylen bei Raumtemperatur eine Insertion des Germaniumatoms in eine C-H-Bindung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe.^[47] Von einem weiteren Diarylgermylen und -stannylen mit einem sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden wurde von *Power* berichtet.^[49]

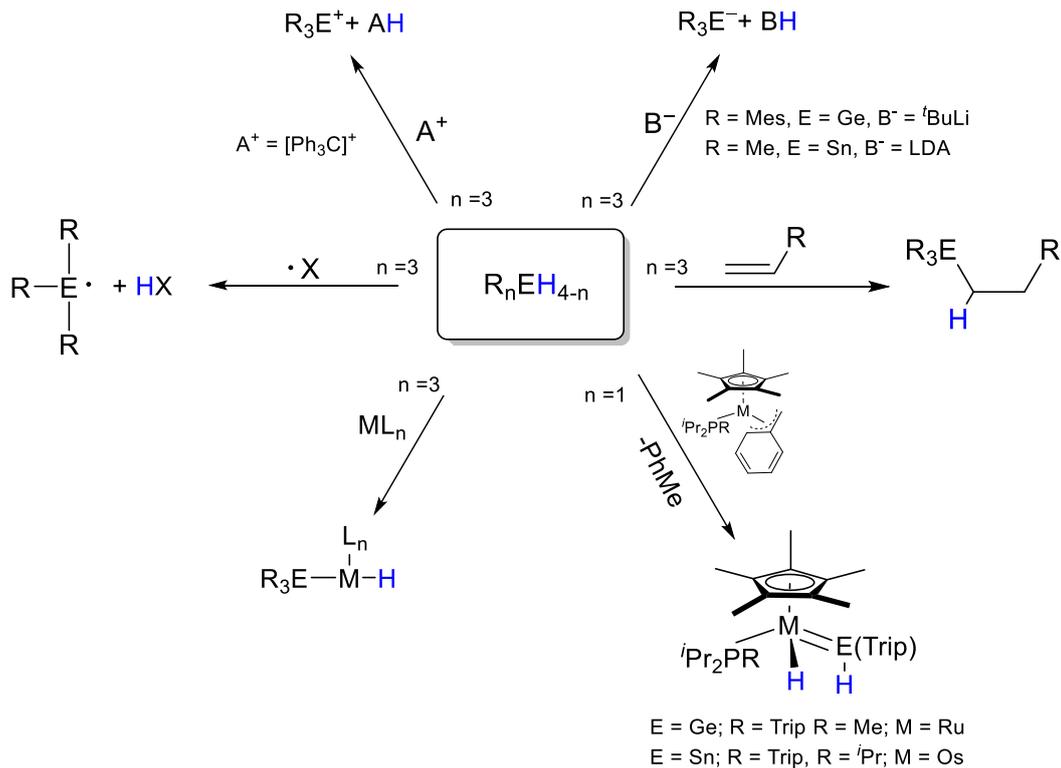


Schema 4: Kinetisch stabilisierte Germylene und Stannylene (E = Ge, Sn).

Allgemein kann die Synthese von Germylenen und Stannylenen entweder ausgehend von den divalenten Elementhalogeniden durch eine Salzmetathesereaktion mit Lithiumorganylanen oder durch Reduktion der tetravalenten Elementhalogeniden erfolgen.

2.3 Organogermanium- und -zinnhydride

Germanium- und Zinnwasserstoffverbindungen R_nEH_{4-n} werden auch als Germanium- und Zinnhydride bezeichnet. Diese Bezeichnung kann mit Hilfe der Elektronegativitäten der entsprechenden Elemente begründet werden. Nach *Pauling* ist die Elektronegativität von Wasserstoff (2.10) der von Germanium (1.80) und der von Zinn (1.80) sehr ähnlich.^[5] Dennoch ist die Elektronegativität von Wasserstoff größer, was die Bezeichnung als Hydride rechtfertigt. Bei der Germanium- und Zinn-Wasserstoff-Bindung handelt es sich demnach um eine schwache, wenig polare Bindung, deren Reaktivität sich stark durch Substituenten beeinflussen lässt.^[50-52] Dadurch ergibt sich eine sehr vielfältige Reaktivität, wie in Schema 5 verdeutlicht werden soll. Auf der einen Seite kann die Bindung heterolytisch gespalten werden, indem durch eine Deprotonierung mit einer Base ein Proton abstrahiert wird. Zum Beispiel konnte von *Desor* ausgehend vom Trimesitylgermaniummonohydrid durch Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) das entsprechende Germylanion dargestellt werden.^[53] Ein Stannylanion konnte von *Kuivila* durch die Deprotonierung des Trimethylzinnmonohydrids mit Lithium-di-*iso*-propylamid (LDA) synthetisiert werden.^[54]



Scheme 5: Überblick der Reaktivität der E–H Bindung (E = Ge, Sn).

Auf der anderen Seite kann die Bindung mit Hilfe eines Elektrophils unter Abstraktion eines Hydrids, heterolytisch gespalten werden. Zum Beispiel konnte *Lambert* mit der *Lewis*-Säure Tritylperchlorat eine Hydridabstraktion durchführen und dabei ein Germyl- und Stannylkation darstellen.^[55-56]

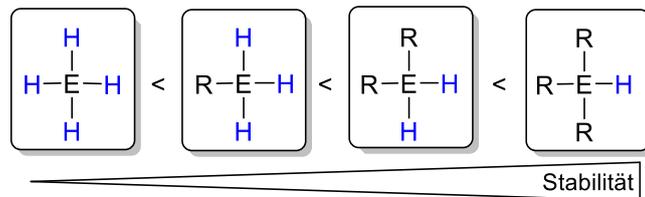
Des Weiteren ist auch eine homolytische Spaltung der Element-Wasserstoff-Bindung mit Radikalen möglich. Diese Reaktion findet vor allem in der Synthese der organischen Chemie Anwendung.^[57-58] Mit einem Radikalstarter wie *Azobis(isobutyronitril)* (AIBN) wird das Radikal $R_3E\cdot$ erzeugt, welches zum Beispiel mit Organohalogeniden weiterreagiert. Auf diese Weise kann der Halogenidsubstituent des Organohalogenids durch ein Wasserstoffatom des Hydrids ausgetauscht werden.^[59-60]

Außerdem sind auch Hydrogermylierungsreaktionen möglich. Hierbei erfolgt, meist katalysiert durch Übergangsmetallkomplexe, eine Insertion von ungesättigten Verbindungen wie Alkene, Alkine und Carbonylverbindungen in die Germanium-Wasserstoff-Bindung.^[61] Auch eine Insertion dieser Verbindungen in die Zinn-Wasserstoff-Bindung ist möglich und wird als Hydrostannylierung bezeichnet.

Außerdem ist eine Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen bekannt. *Tilly* konnte, ausgehend von den Tri-*iso*-propylphenyl-Germanium und -Zinntrihydriden, unter Abspaltung von Toluol, einen Hydrogermylruthenium- und einen Hydrostannylosmiumkomplex darstellen.^[62-63]

Die Stabilität der Elementhydride nimmt mit zunehmendem organischen Substitutionsgrad zu. Das heißt, die Monohydride R_3EH sind deutlich stabiler als das Monostannan SnH_4 bzw. Monogerman GeH_4 . Das Monogerman GeH_4 ist ein farbloses Gas, welches sich oberhalb von 285 °C zersetzt.^[5] Als

erstes Germaniumhydrid konnte es von *Voegelen* durch die Reaktion von Zink mit Germanium in Schwefelsäure dargestellt werden.^[64] Das Monostannan ist ebenfalls ein farbloses Gas, welches sich jedoch bereits oberhalb von 150 °C zersetzt. Dieses kann durch eine Salzmetathesereaktion von Zinntetrachlorid mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden.^[5] Allgemein ist eine Salzmetathesereaktion der Organogermanium- und -zinnhalogenide mit Lithiumaluminiumhydrid eine gängige Methode für die Synthese von Organogermanium- und -zinnhydriden.^[50]

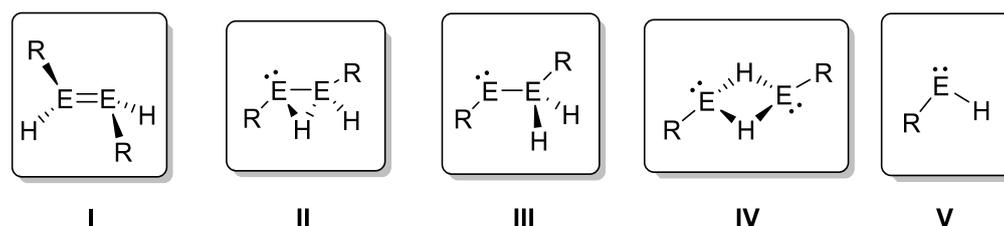


Schema 6: Stabilität der Hydride in Abhängigkeit der Anzahl an organischen Substituenten.

2.3.1 Germanium- und Zinn(II)-hydride

Die zweiwertigen Germanium- und Zinnhydride sind aufgrund der in 2.2.2 beschriebenen Reaktivität der zweiwertigen Tetrylen-Verbindungen deutlich reaktiver als analoge vierwertige Verbindungen.

Dies zeigt sich bei den einfachsten Vertretern der Germanium- und Zinn(II)-hydride, dem GeH_2 und SnH_2 . Diese lassen sich nicht isolieren, sondern sind nur in einer Neon- oder Argon-Matrix nachweisbar.^[65-69] Lange war die Darstellung von stabilen Tetrel-Hydriden auf die tetravalenten Hydride beschränkt. Erst 2000 konnte von *Power* durch die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden das erste Zinn(II)-hydrid $(\text{Ar}^+\text{SnH})_2$ ($\text{Ar}^+ = 2,6\text{-Bis}(2,4\text{-di-}i\text{-propylphenyl)phenyl}$) dargestellt werden.^[70] Im Festkörper liegt dieses als hydridverbrücktes Dimer vor, welches durch die Umsetzung des Stannylens Ar^+SnCl mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) synthetisiert werden konnte. Ebenfalls mit Hilfe eines Terphenylliganden konnte von *Power* das dimere Germanium(II)-hydrid $(\text{Ar}^+\text{GeH})_2$, welches als Digermen vorliegt, synthetisiert werden. Die Synthese erfolgt durch eine Hydrierung des Germylens Ar^+GeCl mit Lithium-tri-*sec*-butyl(hydrido)borat.^[71] Theoretisch sind für einfachsubstituierte Tetrel(II)-hydride fünf Isomere, die in Schema 7 dargestellt sind, möglich.^[72]

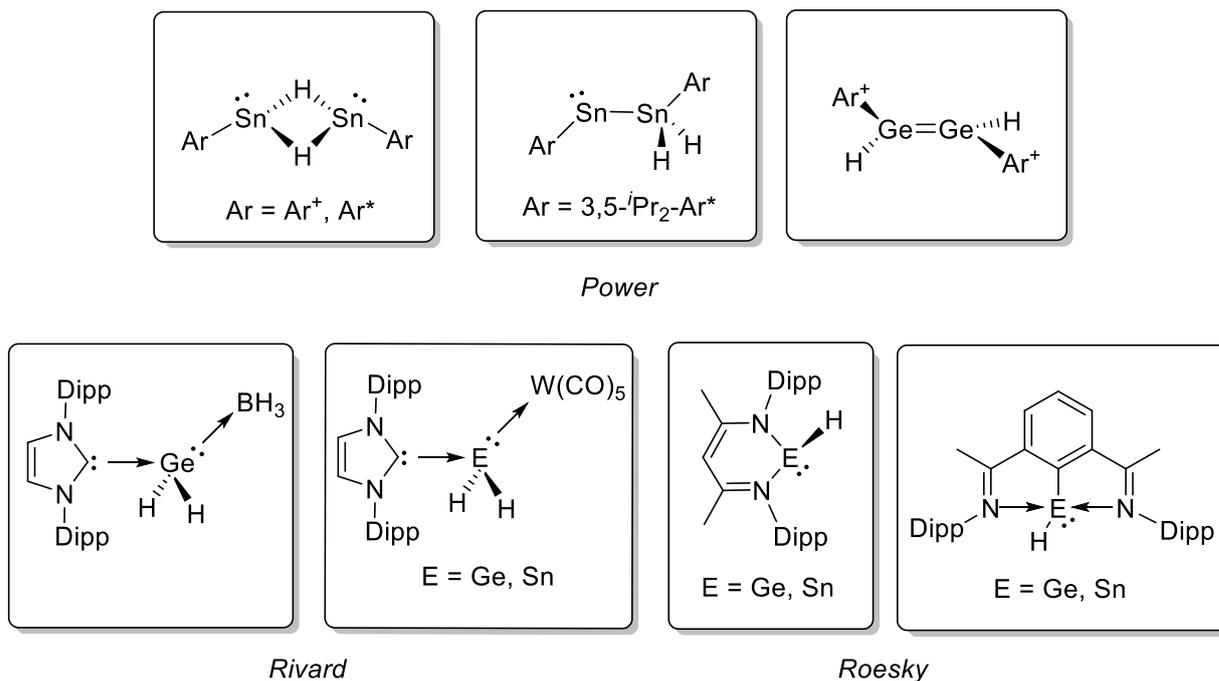


Schema 7: Mögliche Isomere von einfachsubstituierten Tetrel(II)-hydriden.

Das oben beschriebene Germanium(II)-hydrid liegt wie Isomer **(I)** vor und wird durch Einführen eines starken σ -Donors wie PMe_3 in das Isomer **(III)** überführt. Theoretische Berechnungen für H_2EEH_2 zeigen, dass für das Element Germanium das Isomer **(I)** am energetisch günstigsten ist. Beim Zinnhydrid hingegen unterscheiden sich die einzelnen Isomere **(I)-(IV)** nur geringfügig in ihren Energien.^[73-74] Daher kann die Stabilität der einzelnen Isomere durch sterische oder elektronische Effekte des Liganden beeinflusst werden. Das $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl)phenyl}$) liegt im Festkörper als hydridverbrücktes Dimer **(IV)** vor, wohingegen in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem hydridverbrückten Isomer **(IV)** und dem Stannylstannylen **(III)** vorliegt. Durch Erhöhung der Sterik des Terphenylliganden kann mit $(3,5\text{-}i\text{Pr-Ar}^*\text{SnH})_2$ ein Hydrid dargestellt werden, welches sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Stannylstannylen **(III)** vorliegt.^[74]

Ein formales Germanium(II)-dihydrid konnte von *Rivard*, als Donor-Akzeptor-Addukt $^{\text{IPr}}\text{NHC}\cdot\text{GeH}_2\cdot\text{BH}_3$ ($^{\text{IPr}}\text{NHC} = \text{Bis}(2,6\text{-di-}i\text{-propylphenyl)imidazol-2-yliden}$), dargestellt werden. Die GeH_2 -Einheit wird hier durch ein NHC (N-Heterozyklisches Carben) als *Lewis*-Base und das Boran BH_3 als *Lewis*-Säure stabilisiert.^[75] Die Darstellung des analogen Zinn-Addukts $^{\text{IPr}}\text{NHC}\cdot\text{SnH}_2\cdot\text{BH}_3$ konnte nicht realisiert werden. Jedoch gelang durch den Austausch der *Lewis*-aciden BH_3 Gruppe durch den

starken Elektronen-Akzeptor $W(CO)_5$ eine Darstellung des SnH_2 Donor-Akzeptor-Addukts ${}^iPrNHC \cdot SnH_2 \cdot W(CO)_5$.^[76] Von ersten monomeren zweiwertigen Germanium- und Zinnhydriden mit einem β -Diketiminat-Liganden wurde von *Roesky* berichtet. Während das Germaniumhydrid über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil ist, zeigt sich hier beim Zinnhydrid eine langsame Zersetzung.^[77-78] Ebenfalls von *Roesky* konnte ein monomeres Germanium- und Zinn(II)-hydrid mit einem Di(imino)benzol-Liganden synthetisiert werden. Hierbei ist das Germanium- bzw. Zinnatom vierfach koordiniert.^[79]



Schema 8: Beispiele für Germanium- und Zinn(II)-hydride.

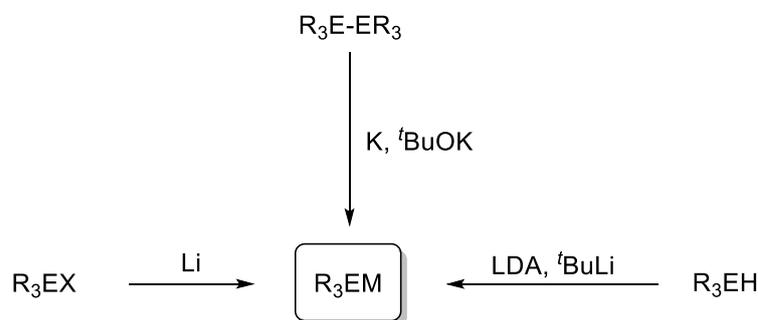
Eine wichtige Reaktion von niedervalenten Germanium- und Zinnhydriden ist die Hydrogermylierung und -stannylierung von ungesättigten, organischen Verbindungen, welche auch bei den von *Roesky* dargestellten Zinn- und Germaniumhydriden beobachtet werden kann. Mit dem Germaniumhydrid konnte er eine unkatalysierte Hydrogermylierung von aktivierten Ketonen wie z.B. 2,2,2-Trifluoroacetophenon zeigen. Bei der Umsetzung mit nicht aktivierten Ketonen wie Benzophenon konnte dagegen keine Reaktion beobachtet werden.^[80] Mit dem Zinnhydrid konnte auch bei der Umsetzung mit nicht aktivierten Ketonen wie Benzophenon eine Hydrostannylierung beobachtet werden.^[81] Während eine Hydroelementierung von Kohlenstoffdioxid zuvor nur mit Hilfe eines Katalysators möglich war, konnte mit den Germanium- und Zinn(II)-hydriden eine Hydrogermylierung- und Stannylierung von Kohlenstoffdioxid ohne Katalysator realisiert werden.^[81-82] Mit Alkenen konnte *Power* Hydrogermylierungs- und Stannylierungsprodukte darstellen. So konnte er bei der Reaktion des Digermens $(Ar^+GeH)_2$ mit Cyclopenten eine Insertion in eine Ge-H Bindung beobachten.^[83] Mit dem

Zinnhydrid (Ar^+SnH_2) berichtete er von einer reversiblen Hydrostannylierung von Norbornen und Norbornadien.^[84]

2.4 Anionische Organogermanium- und -zinnverbindungen

Carbanionen besitzen ein trivalentes Kohlenstoffatom mit einem freiem Elektronenpaar und einer negativen Ladung. Durch die acht Valenzelektronen am zentralen Kohlenstoffatom sind diese sehr elektronenreich und somit starke Nucleophile und *Lewis*-Basen. Als reaktive Zwischenstufe treten diese zum Beispiel in einer *Elcb* Reaktion oder nucleophilen aromatischen Substitution auf.^[85-86] Als Verbindung lassen sich Carbanionen als Organometallverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle isolieren. Vereinfacht können diese als ionische Verbindungen, bestehend aus Carbanion und Metallkation, gesehen werden. Betrachtet man jedoch die Reaktivität dieser Verbindungen, müssen auch die kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und dem organischen Rest berücksichtigt werden.^[87] Während diese carbanionischen Verbindung intensiv erforscht sind und auch eine breite Anwendung in der organischen und anorganischen Synthese finden, blieben die schweren Homologen lange Zeit unerforscht.^[88]

Mittlerweile existieren jedoch zahlreiche Syntheserouten zur Darstellung von Germyl- und Stannylanionen. Ein Überblick ist in Schema 9 dargestellt.



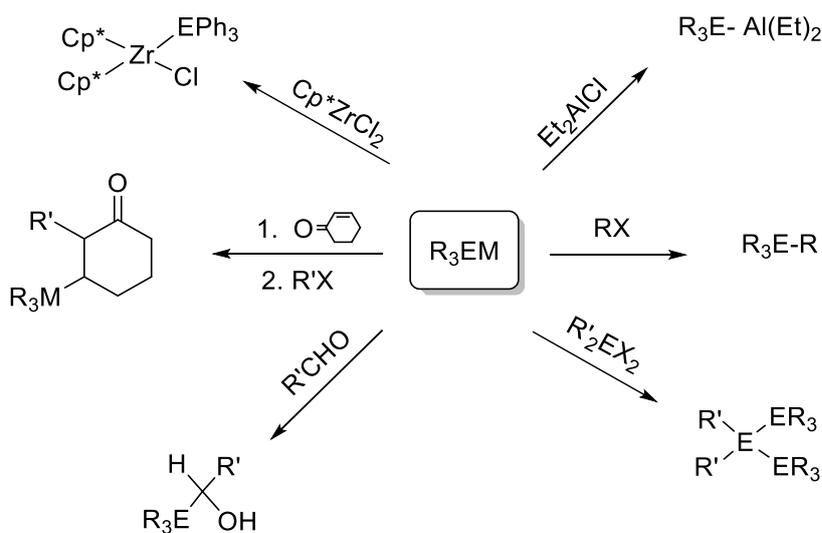
Schema 9: Syntheserouten von Germyl- und Stannylanionen.

Eine Möglichkeit ist eine Deprotonierung der Germanium- und Zinnhydride R_3EH mit starken Basen wie z.B. *tert*-Butyllithium oder Lithium-di-*iso*-propylamid.^[53-54] Zudem kann eine Synthese ausgehend von den Halogenidverbindungen R_3EX durch Reduktion der Element-Halogen-Bindung mit Alkalimetallen wie Lithium erfolgen.^[89-90] Außerdem ist eine Darstellung durch eine reduktive Spaltung der Element-Element Bindung von Digermanen und Distannanen mit Alkalimetallen wie Kalium oder Organokalium Reagenzien wie Kalium-*tert*-butoxid möglich.^[91-92]

Germyl- und Stannylanionen reagieren mit einer Vielzahl an Elektrophilen. Eine Übersicht an Beispielen ist hier in Schema 10 dargestellt. Beispielsweise können in einer nucleophilen Substitution mit Alkylhalogeniden neue Verbindungen mit Germanium- oder Zinn-Kohlenstoffbindungen dargestellt werden. Während bei Reaktionen mit den Germylanionen meist eine Retention der Stereochemie beobachtet wird ^[93-94], findet bei den Stannylanionen meist eine Inversion der Konfiguration am Kohlenstoffatom statt. ^[95-98]

Außerdem lassen sich durch eine Substitution von Hauptgruppenelementhalogeniden germanium- und zinnsubstituierte Hauptgruppenelementverbindungen darstellen. ^[99-106] Auch die Synthese von Übergangsmetallgermanium- und -zinnverbindungen ist durch die Umsetzung der Anionen mit den entsprechenden Übergangsmetallhalogeniden möglich. ^[107]

Eine weitere Reaktion von Germyl- und Stannylanionen ist eine nucleophile Addition. Zum einen können dadurch mit Aldehyden in einer 1,2-Addition α -Stannyl- und Germylalkohole dargestellt werden. ^[108-109] Zum anderen kann auch eine 1,4-Additionen an α,β -ungesättigten Ketonen beobachtet werden. ^[110-111]



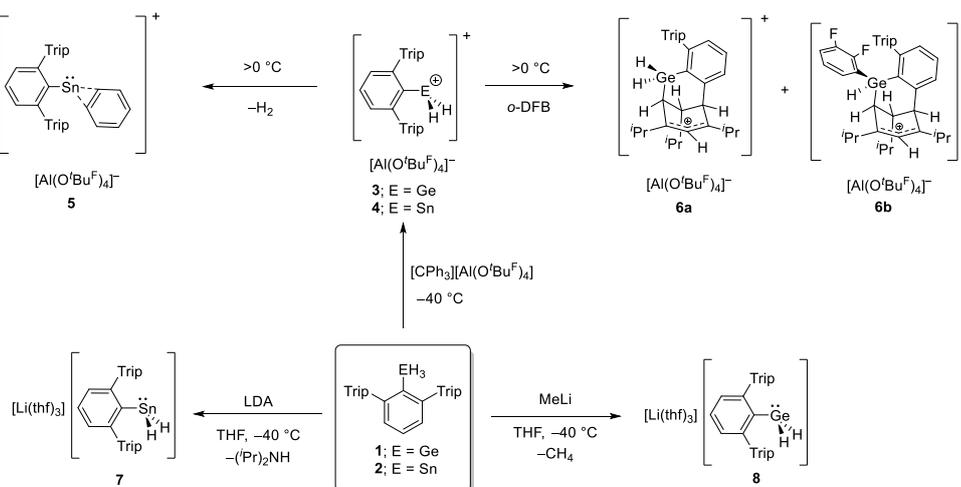
Schema 10: Beispiele für Reaktionen von Germyl- und Stannylanionen.

2.5 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

Diese Arbeit baut auf den Dissertationen von *Frederik Aicher* („Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen“ (2018)), *Jakob-Johnathan Maudrich* („Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden – Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen“ (2019)) und *Fatima Diab* (Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden – Untersuchungen zur heterolytischen Ge–H-Bindungsspaltung sowie Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen“ (2019)) auf.^[1-3] Diese beschäftigten sich mit der heterolytischen Bindungsspaltung der Germanium- und Zinn-Wasserstoffbindung der Terphenylelementtrihydride Ar^*EH_3 **1/2** ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-tri-}i\text{-propylphenyl)phenyl}$) (Schema 11). Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, kann auch bei diesen Germanium und Zinntrihydriden die Wasserstoff-Elementbindung durch eine Hydrid- oder Protonabstraktion gespalten werden.

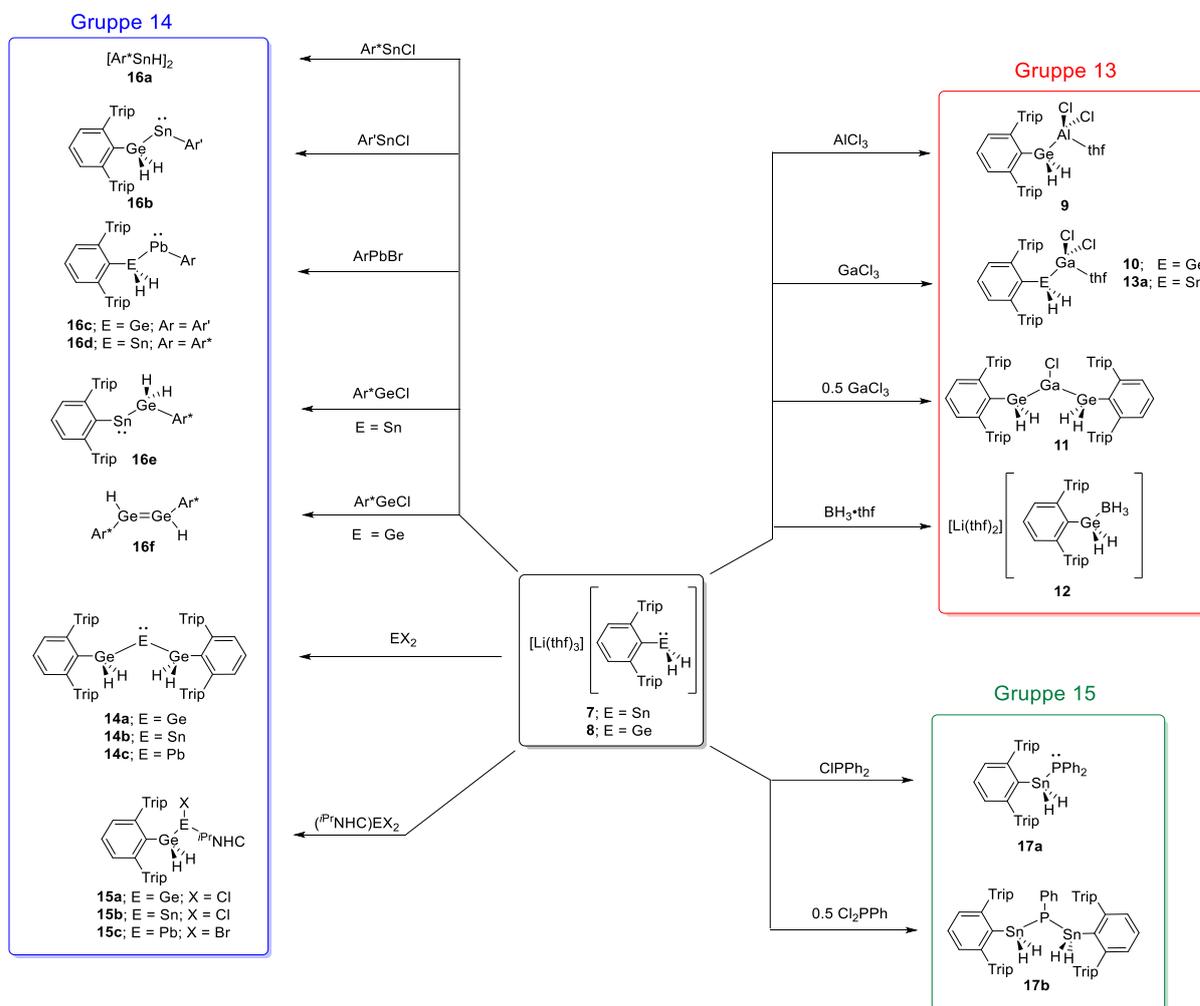
Aicher und *Diab* konnten mit dem Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ($t\text{Bu}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) als Lewis-Säure ein Hydrid abstrahieren und somit ein Organodihydridogermanium- und -zinnkation **3/4** darstellen. Dabei fungiert das perfluorierte Alkoxyaluminat $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ als schwach koordinierendes Anion. Diese Kationen sind jedoch nur unterhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Bei Temperaturen oberhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Organodihydrido-zinn(IV)-Kation **4** unter Eliminierung von Wasserstoff zu dem Stannylenkation **5**, welches durch ein Molekül des verwendeten aromatischen Lösemittels stabilisiert wird, reduziert. Bei dem Organodihydridogermaniumkation **3** hingegen werden bei Raumtemperatur über eine reduktive Eliminierung zwei Wasserstoffatome auf einen Phenylring des Liganden übertragen (**6a**).

Außerdem konnte durch eine Deprotonierung mit einer Base ein Organodihydridogermanium- und Zinnanion **7/8** dargestellt werden. Das Stannylanion **7** konnte hierbei von *Maudrich* durch eine Deprotonierung des Zinntrihydrids **2** mit Lithium-di-*iso*-propylamid und das Germylanion **8** von *Diab* durch Deprotonierung des Germaniumtrihydrids **1** mit Methylolithium dargestellt werden.



Schema 11: Darstellung der Organodihydridokationen- und anionen.^[1-3]

Zudem wurde die Reaktivität dieser Organodihydridoanionen näher untersucht. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, gehen auch diese Stannyl- und Germylanionen Substitutionsreaktionen mit Elektrophilen ein. *Maudrich* und *Diab* konnten so zahlreiche germyl- und stannylsubstituierte Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen darstellen. Eine Übersicht an Reaktionen der Anionen mit Hauptgruppenelementelektrophilen der Gruppe 13, 14 und 15 ist hier in Schema 12 dargestellt.



Schema 12: Übersicht der Reaktionen der Organodihydridogermyl- und -stannyanionen mit Hauptgruppenelektrophilen.^[2-3]

Einerseits konnten durch Umsetzung des Germylanions **8** mit Aluminium- und Galliumtrichlorid die einfach substituierte Germanium-Aluminium- **9** und Germanium-Gallium-Verbindungen **10** dargestellt werden. Diese werden durch ein Molekül Tetrahydrofuran als Donor am Gruppe-13-Element stabilisiert. Durch eine zweifache Substitution von Galliumtrichlorid mit dem Germylanion konnte die donorfrem Germanium-Gallium-Verbindung **11** synthetisiert werden.

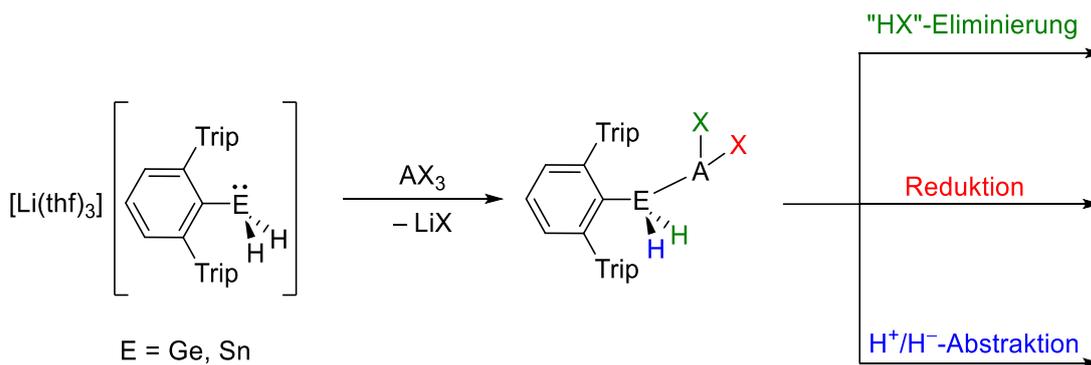
Eine Bor-Germanium-Verbindung konnte durch Umsetzung der *Lewis*-Säure $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit dem Germylanion als *Lewis*-Säure-Base-Addukt dargestellt werden (**12**).

Aus Reaktionen des Stannyanions mit den Gruppe-13-Trihalogeniden gelang ausschließlich die Isolierung der einfach substituierten Zinn-Gallium-Verbindung **13a** als THF-Addukt.

Mit den Dihalogeniden der Gruppe 14 konnten mit dem Germylanion in einer zweifachen Substitution die Digermyltetrylene **14a-c** synthetisiert werden. Einfach substituierte Verbindungen ließen sich nur in Form der NHC-stabilisierten Germyltetrylene **15a-c** darstellen. Außerdem konnten die Germyl- und Stannyltetrylene **16a-f** durch die Umsetzung von Terphenyltetrylenen mit dem Germyl- und Stannylanion hergestellt werden.

Die Umsetzungen mit Elektrophilen der Gruppe 15 wurden bisher ausschließlich mit dem Stannylanion **7** untersucht. Hierbei konnte das Stannylphosphan **17a** durch die Reaktion mit Diphenylchlorophosphan und das Distannylphosphan **17b** durch die Umsetzung mit Dichlorophenylphosphan dargestellt werden.^[2, 112]

Die Organodihydridoanionen ermöglichen den Zugang zu neuen germyl- und stannylsubstituierten Hauptgruppenelementverbindungen, deren Folgechemie auch Teil dieser Arbeit sein wird. Bei diesen Verbindungen befinden sich weiterhin zwei Wasserstoffatome am Germanium- bzw. Zinnatom und, je nach verwendetem Elektrophil, Halogenidsubstituenten am eingeführten Hauptgruppenelement. Dies eröffnet neue Reaktionsmöglichkeiten, die eine Darstellung von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen ermöglichen könnten. Zum einen könnten kationische oder anionische Verbindungen durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms als Hydrid oder Proton synthetisiert werden. Zum anderen könnte es durch eine formale „HX“-Eliminierung möglich sein, eine Doppelbindung zwischen dem Germanium- bzw. Zinnatom und dem Hauptgruppenelementatom zu erzeugen. Zudem könnten die Halogenide am Element reduktiv entfernt und auf diese Weise neue niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen dargestellt werden. Da sowohl eine Reduktion als auch eine „HX“-Eliminierung der in Schema 12 dargestellten Produkte bisher ohne Erfolg war, sollen diese Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit weiter modifiziert werden, um dann die in Schema 13 diskutierten Folgereaktionen durchzuführen.



Schema 13: Mögliche Folgereaktionen der germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung und Reaktionen von Germanium- und Zinn-Gruppe 13-Element-Verbindungen

Vorbemerkungen

Als Ausgangsverbindungen für die nachfolgenden Reaktionen dienen die, von *Diab* und *Maudrich* dargestellten, germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen mit Elementen der Gruppe 13 (E') $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{thf})$ (**9/10/13**), $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**11**) und $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (**12**).^[2, 112] Da es bisher nicht möglich war ausgehend von diesen Verbindungen niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen darzustellen, sollen diese im Folgenden weiter modifiziert werden, um anschließend die in Schema 13 diskutierten Folgereaktionen durchzuführen. Einerseits könnte über eine Substitution eines Chlorids ein zusätzlicher organischer Rest eingeführt werden. Andererseits sollte versucht werden den Donor Tetrahydrofuran durch einen alternativen Donor zu substituieren.

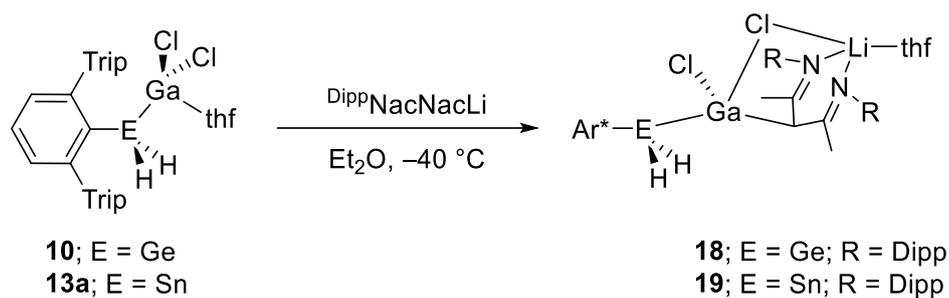
3.1.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}(\text{DippNacNac})$

Zuerst sollte eine Substitutionsreaktion mit den einfach substituierten Gallium-Verbindungen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10/13a**) durchgeführt werden. Hierbei sollte als zusätzlicher organischer Rest der sterisch anspruchsvolle zweizählige β -Diketiminat Ligand DippNacNac ($(\text{NDippCMe})_2\text{CH}$) eingeführt werden. Mit diesem Liganden konnten von *Roesky* und *Power* niedervalente Aluminium- und Galliumverbindungen, die als Carbenanaloge verstanden werden können, dargestellt werden.^[113-114]

Die Einführung dieses Restes könnte über zwei Syntheserouten erfolgen. Einerseits könnte eine Synthese durch eine Substitution des Galliumdichlorids DippNacNacGaCl_2 ^[115] mit den Organodihydridoelementanionen **7/8** erfolgen. Andererseits wäre auch eine Darstellung ausgehend von den THF-Addukten $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10/13a**) in einer Umsetzung mit dem Lithiumsalz des DippNacNac -Liganden möglich.

Zuerst sollte die Verbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}(\text{DippNacNac})$ in einer Substitutionsreaktion des Germylanions **8** mit dem Galliumdichlorid DippNacNacGaCl_2 dargestellt werden. Bei der Umsetzung konnte, jedoch neben nicht identifizierbaren Produkten, hauptsächlich die Bildung des Germaniumtrihydrids Ar^*GeH_3 (**1**) beobachtet werden.

Daher sollte die Verbindung ausgehend von der einfach substituierten Gallium-Verbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10**) synthetisiert werden.



Schema 14: Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ mit $\text{Dipp}_2\text{NacNacLi}$.

Hierfür wurde **10** mit einem Äquivalent $\text{Dipp}_2\text{NacNacLi}$ in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich eine selektive Bildung des Lewis-Säure-Base-Adduktes **18** beobachten. Hierfür kann ein Signal bei 3.78 ppm den Wasserstoffatomen am Germaniumatom und dem γ -Wasserstoffatom des $\text{Dipp}_2\text{NacNac}$ Liganden zugeordnet werden. Dieses Signal liegt im Vergleich zu den Edukten $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **10** (3.93 ppm) und $\text{Dipp}_2\text{NacNacLi}$ (4.81 ppm) weiter im Hochfeld.^[3, 116]

Kristallstrukturanalyse

Durch langsames Evaporieren von *n*-Pentan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **18** erhalten werden. Dabei kristallisiert Verbindung **18** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, deren Molekülstruktur in Abbildung 1 dargestellt ist. Hierbei zeigt sich, dass bei der Reaktion keine Salzmetathesereaktion unter Eliminierung von Lithiumchlorid, sondern die Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts stattfand. Dabei wird das Tetrahydrofuran am elektrophilen Galliumatom durch den nucleophileren Diketiminat-Ligand verdrängt. Zudem verbrückt ein Chloratom am Galliumatom zum Lithiumatom. Das Lithiumatom ist, durch diese Verbrückung über das Chloratom, die Koordination eines Moleküls Tetrahydrofuran und des $\text{Dipp}_2\text{NacNac}$ -Liganden, vierfach koordiniert.

Sowohl das Germaniumatom als auch das Galliumatom befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Ge–Ga-Abstand liegt mit 2.4185(2) Å im Bereich (2.407 – 2.493 Å) literaturbekannter Germanium-Gallium-Verbindungen.^[117-124] Die Länge der verbrückenden Ga1-Cl1-Bindung ist mit 2.2727(4) Å etwas größer, als die der terminalen Ga1-Cl2-Bindung mit 2.2151(4) Å.

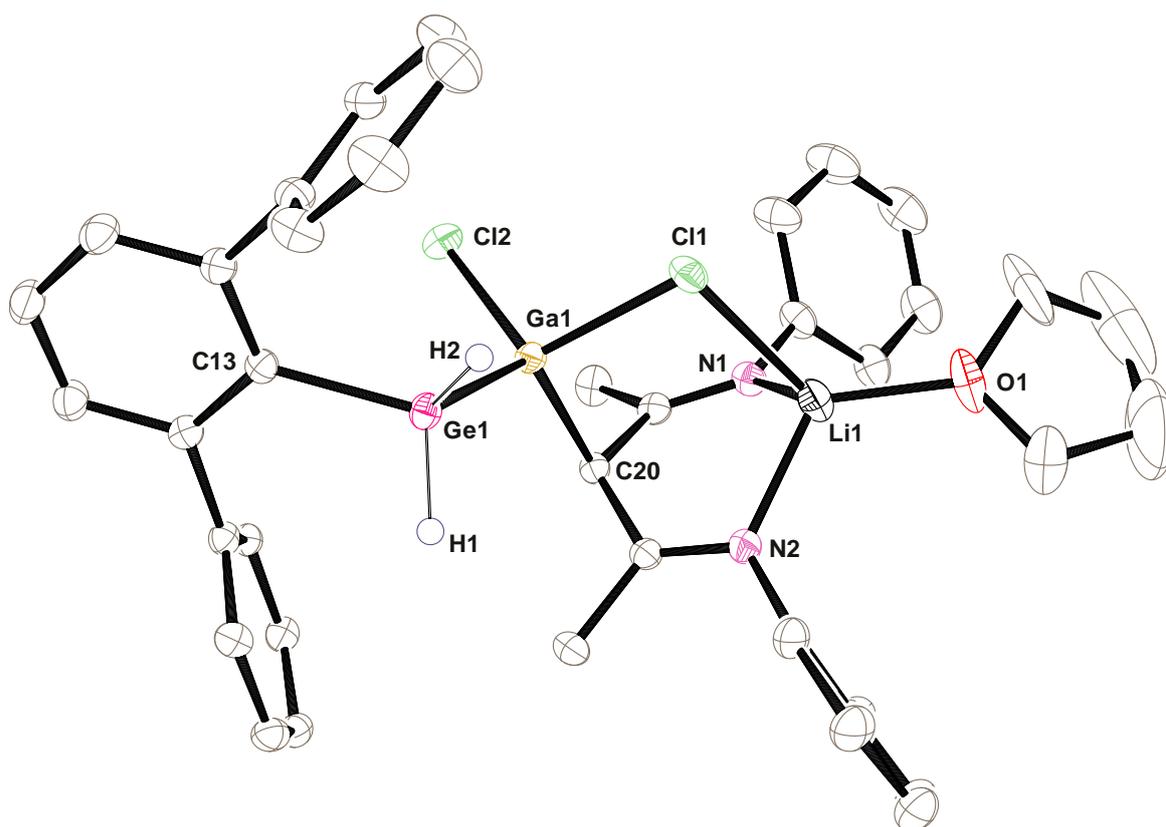


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind alle Wasserstoffatome außer H1 und H2, die *iso*-Propylgruppen und ein Molekül co-kristallisiertes *n*-Pentan nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **18**: C13-Ge1 1.9642(14), Ge1-Ga1 2.4185(2), Cl1-Ga1 2.2727(4), Cl2-Ga1 2.2151(4), Cl1-Li1 2.449(3), N1-Li1 2.018(3), N2-Li1 2.007(3), C20-Ga1 2.0769(14), O1-Li1 2.059(17), C13-Ge1-Ga1 114.06(4), Cl1-Ga1-Ge1 104.318(12), Cl2-Ga1-Ge1 112.479(12), C20-Ga1-Ge1 122.87(4), Cl2-Ga1-Cl1 108.234(16), C20-Ga1-Cl1 100.98(4), C20-Ga1-Cl2 106.57(4), Ga1-Cl1-Li1 97.13(7), N2-Li1-N1 95.94(14), N2-Li1-O1 115.9(5), N1-Li1-O1 110.3(4), N2-Li1-Cl1 95.25(13), N1-Li1-Cl1 101.44(13), O1-Li1-Cl1 131.7(4).

Zudem sollte auch eine Reaktion der stannylsubstituierten Galliumverbindung **13a** mit dem Lithiumsalz des ^{Dipp}NacNac-Liganden untersucht werden. Hierfür erfolgte eine 1:1 Umsetzung bei –40 °C in Diethylether. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich auch hier im Vergleich zu den Edukten, für das Signal der am zinngebundenen Wasserstoffatome (4.29 ppm) und des γ -Wasserstoffatoms (3.85 ppm), eine Verschiebung ins Hochfeld. Zudem lassen sich bei dem Signal bei 4.29 ppm Zinn-Satelliten mit einer ¹J_{119Sn-H}-Kopplungskonstante von 1560 Hz beobachten. Diese Kopplungskonstante ist geringfügig kleiner als bei Ar*SnH₂GaCl₂(thf) (**13a**) (1634 Hz). Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum lässt sich aufgrund der Kopplung zu den zwei am zinngebundenen Wasserstoffatomen ein Triplett bei –397 ppm beobachten. Diese Verschiebung liegt im Bereich von **13a** (–403 ppm) und ist typisch für Verbindungen mit einem vierfach koordinierten Zinnatom. Geeignete Einkristalle von Verbindung **19** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei –40 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert hierbei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, deren Molekülstruktur in

Abbildung 2 dargestellt ist. Analog zu der Umsetzung der germlysubstituierten Verbindung **10** fand hier ebenfalls die Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts statt. Sowohl das Zinnatom als auch das Galliumatom befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Abstand der Sn–Ga-Bindung liegt mit 2.6013(4) Å im selben Bereich (2.584 – 2.694 Å) wie bereits bekannte Zinn-Gallium-Verbindungen.^[120, 124-129] Die Ga–Cl-Abstände sind fast identisch mit der germlysubstituierten Verbindung **18**. Auch hier zeigt sich, dass der Abstand der terminalen Ga1-Cl1-Bindung kürzer ist, als der Abstand der verbrückenden Ga1-Cl2-Bindung.

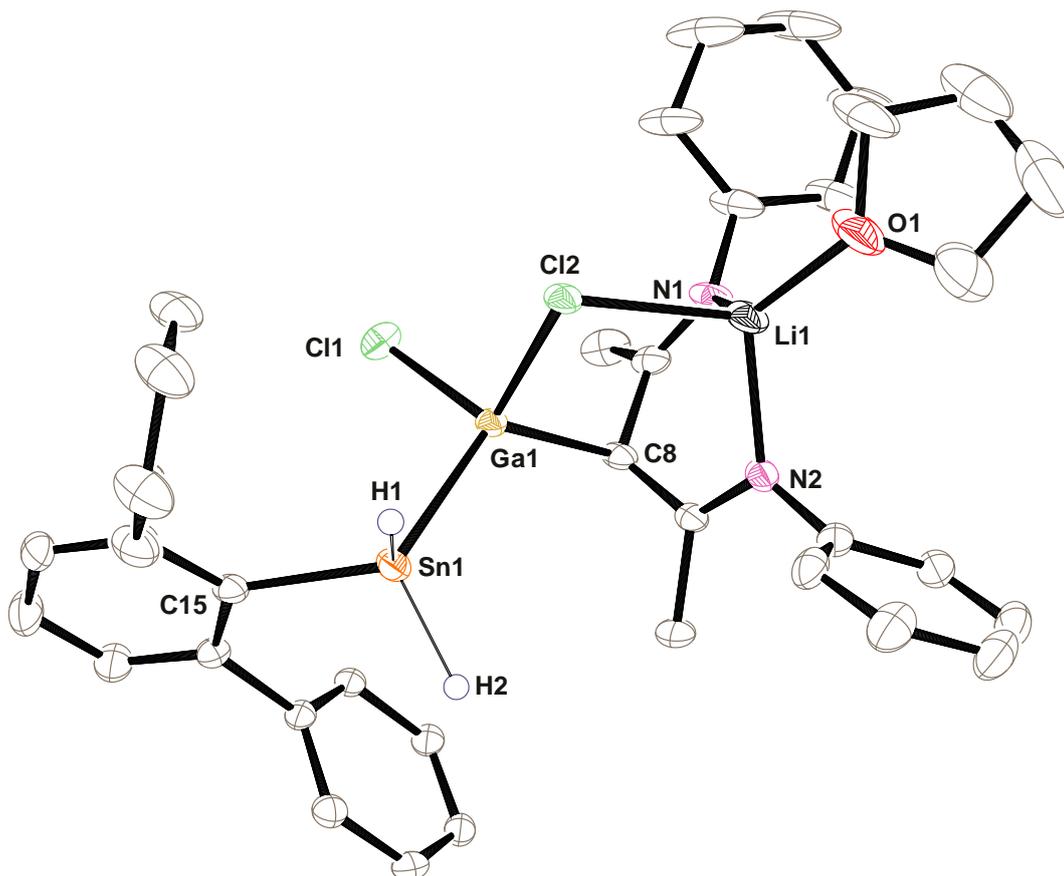
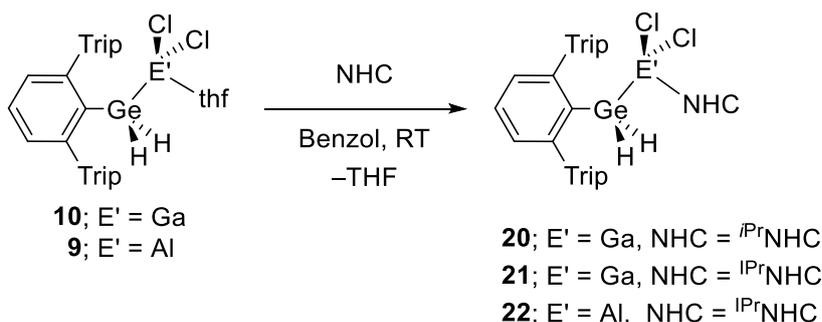


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind alle Wasserstoffatome außer H1 und H2, die *iso*-Propylgruppen und ein Molekül co-kristallisiertes *n*-Hexan nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **19**: Sn1-C15 2.157(3), Sn1-Ga1 2.6013(4), Ga1-C8 2.086(3), Ga1-Cl1 2.2126(9), Ga1-Cl2 2.2753(7), Cl2-Li1 2.432(6), O1-Li1 1.895(6), N1-Li1 1.993(7), N2-Li1 2.019(6), C15-Sn1-Ga1 112.21(8), C8-Ga1-Cl1 107.27(9), C8-Ga1-Cl2 100.57(8), Cl1-Ga1-Cl2 106.86(3), C8-Ga1-Sn1 123.39(8), Cl1-Ga1-Sn1 111.00(3), Cl2-Ga1-Sn1 106.22(2), Ga1-Cl2-Li1 97.29(12).

3.1.2 Darstellung der NHC-stabilisierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{NHC})$ (**20-22**)

Es konnte von *Maudrich* und *Diab* gezeigt werden, dass sich bei den Verbindungen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10/13a**) der Donor Tetrahydrofuran durch stärkere Donoren wie NHCs substituieren lassen. Auf diese Weise ließen sich die NHC-Addukte $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ (**13b**) ($\text{IPrNHC} = \text{Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$) und $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ ($\text{CAAC} = \text{cyclisches (Alkyl)(amino)carben}$) darstellen.^[2, 130]



Schema 15: Darstellung der NHC-Addukte $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{NHC})$.

In Anlehnung an die oben beschriebenen Synthesen von *Maudrich* und *Diab*, konnte in einer 1:1 Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (IPrNHC) mit dem THF-Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10**) in Benzol bei Raumtemperatur das NHC-stabilisierte Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ (**20**) synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Während im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Verschiebung des Signals für die germaniumgebundenen Protonen bei 3.93 ppm identisch mit der von Verbindung **10** ist, zeigt sich für das Signal der Protonen der Methylgruppen am Imidazolring des Carbens bei 1.29 ppm eine Verschiebung ins Hochfeld. Im Vergleich hierzu lässt sich für das freie IPrNHC ein Signal bei 1.73 ppm beobachten.

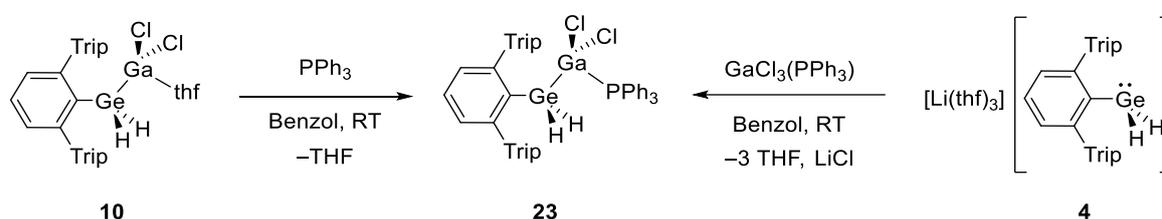
Außerdem sollte auch ein NHC-stabilisiertes Addukt, mit dem sterisch anspruchsvolleren IPrNHC dargestellt werden. Unter denselben Reaktionsbedingungen konnte sowohl die IPrNHC -stabilisierte Gallium-Germanium-Verbindung **21**, als auch die entsprechende Aluminiumverbindung **22** synthetisiert werden. Die Charakterisierung der NHC-Addukte $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{IPrNHC})$ (E' = Ga, Al) erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Hier zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, im Vergleich zu den Edukten $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(\text{thf})$ (E' = Ga, 3.93 ppm; E' = Al, 3.48 ppm)^[3], für das Signal der Wasserstoffatome am Germaniumatom, eine Verschiebung ins Hochfeld. Für die Galliumverbindung **21** kann bei 2.90 ppm und für die Aluminiumverbindung **22** bei 2.53 ppm ein Signal beobachtet werden.

Reduktionsversuche von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ (**21**)

Ausgehend von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ (**21**) sollte versucht werden eine niedervalente Galliumverbindung darzustellen. Hierfür wurden Reduktionsversuche mit den Reduktionsmitteln $[\text{MesNacNacMg}]_2$, Lithiumnaphtalid, KC_8 und Magnesiumanthracenid unternommen. Hierbei konnte neben nicht identifizierbaren Produkten hauptsächlich die Bildung von freiem IPrNHC beobachtet werden.

3.1.3 Darstellung der phosphan-stabilisierten Verbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{PPh}_3)$ (**23**)

Als nächstes sollte ausgehend von **10** das entsprechende Phosphan-Addukt **23**, durch eine Substitution des THF-Moleküls mit Triphenylphosphan, synthetisiert werden.



Schema 16: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{PPh}_3)$ (**23**).

Für die Darstellung wurde $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **10** mit einem Äquivalent Triphenylphosphan in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 15 Minuten konnte eine vollständige Reaktion beobachtet werden. Ebenfalls konnte das Phosphan-Addukt **23** unter denselben Reaktionsbedingungen, in einer Reaktion des Germylanions **8** mit dem phosphan-stabilisierten Galliumtrichlorid $\text{GaCl}_3 \cdot \text{PPh}_3$, dargestellt werden.

NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum kann, im Vergleich zu dem THF-Addukt **10** leicht tieffeldverschoben, bei 3.70 ppm ein Signal für die an das Germaniumatom gebundenen Wasserstoffatome beobachtet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist im Vergleich zum freien Triphenylphosphan (−6.0 ppm) ein Signal etwas weiter im Hochfeld bei −7.6 ppm zu sehen.

Kristallstrukturanalyse

Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung konnten bei −40 °C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **23** erhalten werden. Das Phosphan-Addukt **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 3 dargestellt ist. Die Winkel der C15-Ge1-Ga1- und C11-Ga1-Ge1-Einheit zeigen mit $123.81(8)^\circ$ und $123.73(3)^\circ$ eine deutliche Abweichung von einem idealen Tetraederwinkel (108.5°). Daher befinden sich das Galliumatom und das Germaniumatom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Ga–P-Abstand liegt mit $2.4458(8)$ Å

im selben Bereich (2.404(3) – 2.432(1) Å) wie bereits bekannte phosphan-stabilisierte Galliumverbindungen^[131-133] Auch der Ga–Ge-Abstand liegt im Bereich von bekannten Germanium-Galliumverbindungen.^[117-123]

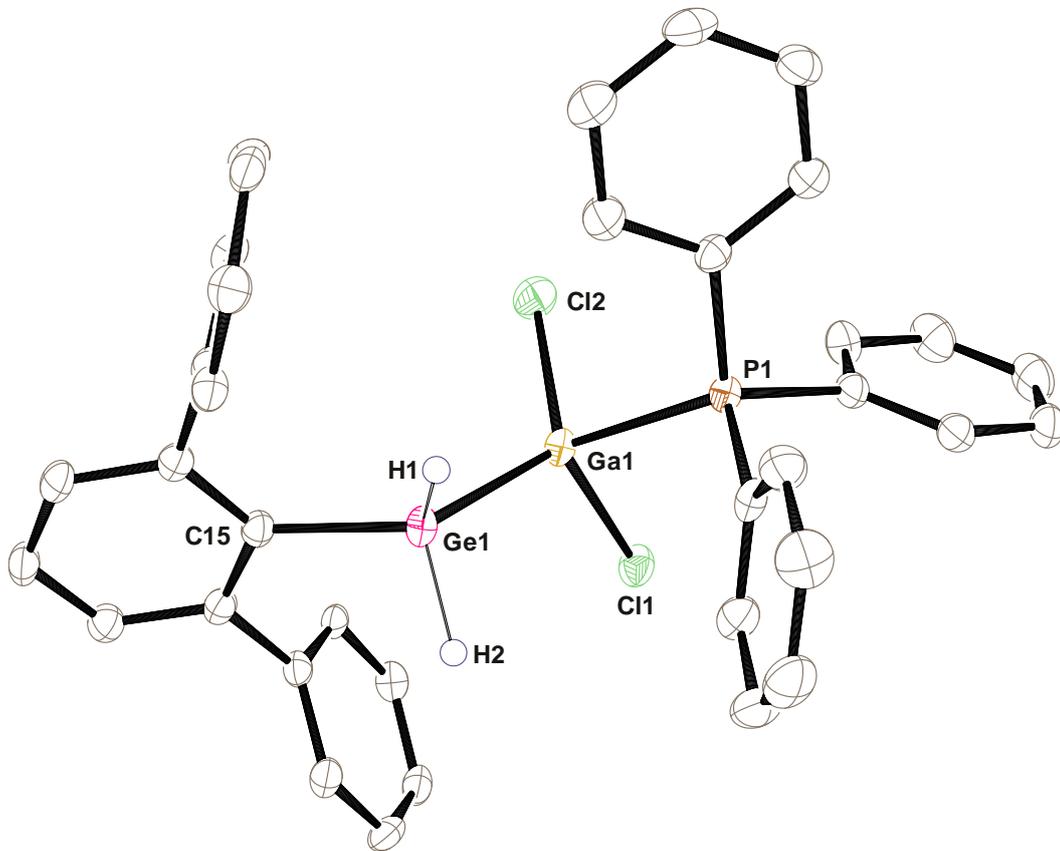


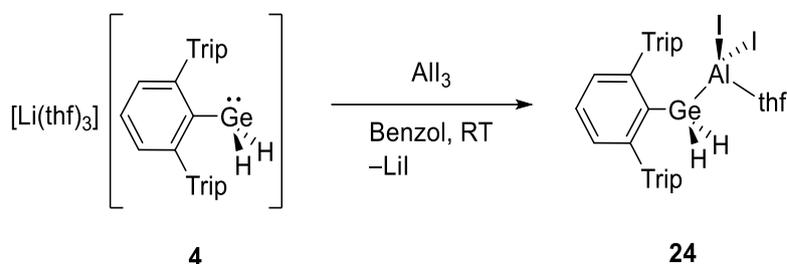
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{PPh}_3)$ **23** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **23**: Ge1–C15 1.967(3), Ge1–Ga1 2.4201(4), Ga1–Cl1 2.1951(8), Ga1–Cl2 2.2084(8), Ga1–P1 2.4458(8), C15–Ge1–Ga1 123.81(8), Cl1–Ga1–Cl2 109.04(3), Cl1–Ga1–Ge1 123.73(3), Cl2–Ga1–Ge1 114.40(2), Cl1–Ga1–P1 100.49(3), Cl2–Ga1–P1 99.78(3), Ge1–Ga1–P1 105.39(2).

Reduktionsversuch von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{PPh}_3)$ (**23**)

Eine Reduktion des phosphan-stabilisierten Addukts **23** wurde mit dem Mg(I)-Salz $[\text{MesNacnacMg}]_2$ als Reduktionsmittel versucht. Hierbei konnte zwar eine selektive Bildung einer neuen Verbindung mit einem Signal bei –5.4 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, jedoch ließ sich diese nicht charakterisieren.

3.1.4 Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{I}_2(\text{thf})$

Im Folgenden soll die Darstellung der Gruppe-13-Element-Iodide erfolgen. Die Iod-Element-Bindung ist bedeutend schwächer als die entsprechende Chlor-Element-Bindung.^[134] Dadurch könnten Folgereaktionen wie Reduktion oder „HI“-Eliminierung erleichtert werden.



Schema 17: Umsetzung des Germylanions mit AlI_3 .

Für die Darstellung wurde ein Äquivalent Germylanion **8** mit einem Äquivalent Gruppe-13-Element-Iodid ($\text{E}'\text{I}_3$) in Benzol umgesetzt. Bei der Umsetzung mit Galliumtriiodid konnte direkt nach Zugabe, durch die Bildung eines Metallspiegels, eine Zersetzung beobachtet werden. Die Umsetzung mit Aluminiumtriiodid lieferte hingegen eine selektive Umsetzung zum THF-Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlI}_2(\text{thf})$ (**24**).

NMR-Spektroskopie

Für die Wasserstoffatome am Germaniumatom lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 3.90 ppm beobachten. Das Signal befindet sich im Vergleich zu $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (**9**) (3.49 ppm) weiter im Tieffeld.^[3] Auch die Signale bei 3.60 und 1.04 ppm für die Wasserstoffatome des koordinierten THFs sind im Vergleich weiter im Tieffeld zu finden.

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse des THF-Addukts **24** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexan Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt. $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlI}_2(\text{thf})$ (**24**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Aluminium- und das Germaniumatom liegen in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Ge–Al- und der Al–O-Abstand liegen im selben Bereich wie $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (**9**).^[3]

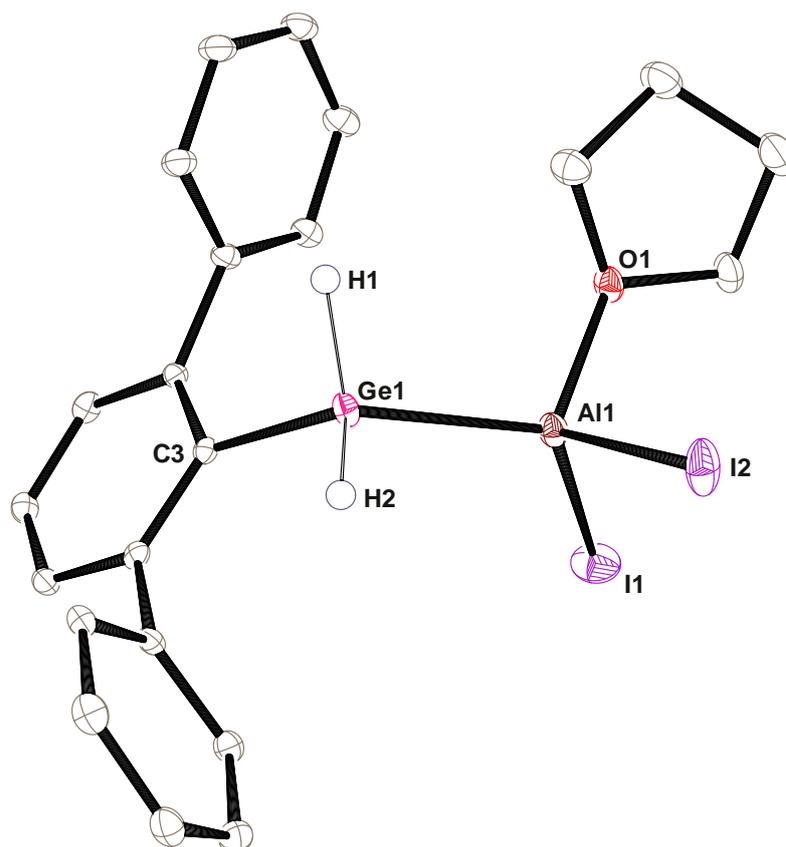


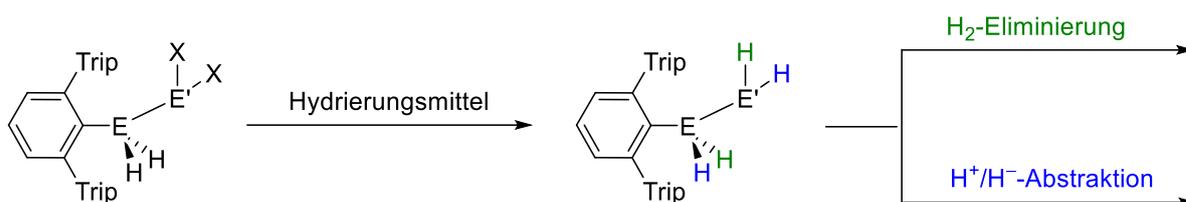
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlI}_2(\text{thf})$ **24** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **24**: Ge1-C3 1.969(2), Ge1-Al1 2.4477(9), I1-Al1 2.5137(9), I2-Al1 2.5519(8), Al1-O1 1.865(2), C3-Ge1-Al1 121.26(8), O1-Al1-Ge1 110.91(7), O1-Al1-I1 103.27(7), Ge1-Al1-I1 122.80(3), O1-Al1-I2 100.90(7), Ge1-Al1-I2 104.58(3), I1-Al1-I2 112.35(3).

Folgereaktionen

Ausgehend von **24** erfolgten Versuche einer Reduktion mit $[\text{MesNacNacMg}]_2$ und Natrium. Dabei konnte eine unselektive Reaktion zu nicht identifizierbaren Produkten beobachtet werden. Zusätzlich wurden auch Versuche einer formalen „HI“-Eliminierung unternommen. Hierfür wurden als Basen sowohl 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als auch MeNHC verwendet. Es konnte ausschließlich eine Substitution von einem Molekül Tetrahydrofuran durch DBU bzw. MeNHC beobachtet werden.

3.1.5 Hydrierung der germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen

Da eine formale „HX“-Eliminierung und Reduktion der Verbindungen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{X}_2(\text{D})$ ($\text{D} = \text{Donor}$) nicht zum gewünschten Erfolg führten, sollten diese weiter modifiziert werden. Dabei sollten die beiden Halogenide am Gruppe-13-Element mit geeigneten Hydrierungsmitteln durch Wasserstoffatome substituiert werden. Ausgehend von diesen Verbindungen könnte durch eine Abstraktion eines Wasserstoffatoms als Hydrid eine kationische oder durch Abstraktion eines Protons eine anionische Verbindung dargestellt werden. Zudem wäre es aber auch möglich durch die Eliminierung von Wasserstoff zu niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen zu gelangen.

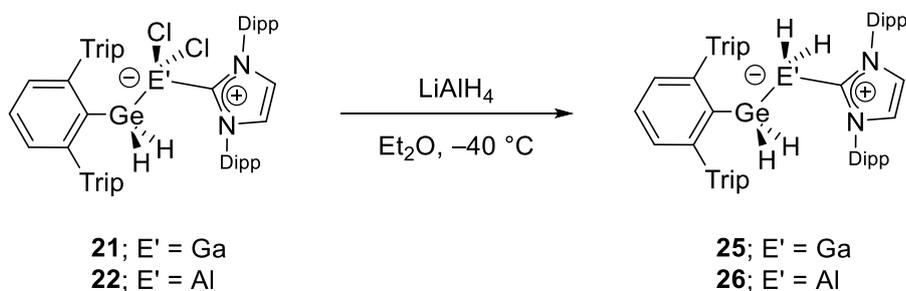


Schema 18: Mögliche Folgechemie der hydrierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$.

Eine Hydrierung wurde zuerst mit dem THF-Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **10** und DIBAL-H als Hydrierungsmittel in Diethylether bei -40°C versucht. Hierbei zeigte sich jedoch durch die Bildung eines Metallspiegels eine Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten. Auch eine Hydrierung des $^i\text{PrNHC}$ -Addukts $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(^i\text{PrNHC})$ (**20**) führte nicht zum gewünschten Produkt. Für eine erfolgreiche Hydrierung ist vermutlich ein stärkerer und sterisch anspruchsvoller Donor nötig um die Verbindungen $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{D})$ darzustellen. Im Folgenden werden daher für weitere Hydrierungsversuche die $^i\text{PrNHC}$ -Addukte $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(^i\text{PrNHC})$ **21/22/13b** verwendet.

3.1.5.1 Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(^i\text{PrNHC})$

Für die Darstellung der hydrierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(^i\text{PrNHC})$ (**25/26**) wurden zwei Äquivalente LiAlH_4 mit einem Äquivalent des $^i\text{PrNHC}$ -Addukts $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{Cl}_2(^i\text{PrNHC})$ **21/22** in Diethylether bei -40°C umgesetzt.



Schema 19: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(^i\text{PrNHC})$ (**25/26**) aus der Umsetzung von **21/22** mit LiAlH_4 .

Kristallstrukturanalyse

Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ von **25/26** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Bei der Galliumverbindung **25** konnte aufgrund von schlechten Messparametern lediglich die Konnektivität, welche in Abbildung 5 dargestellt ist, bestätigt werden.

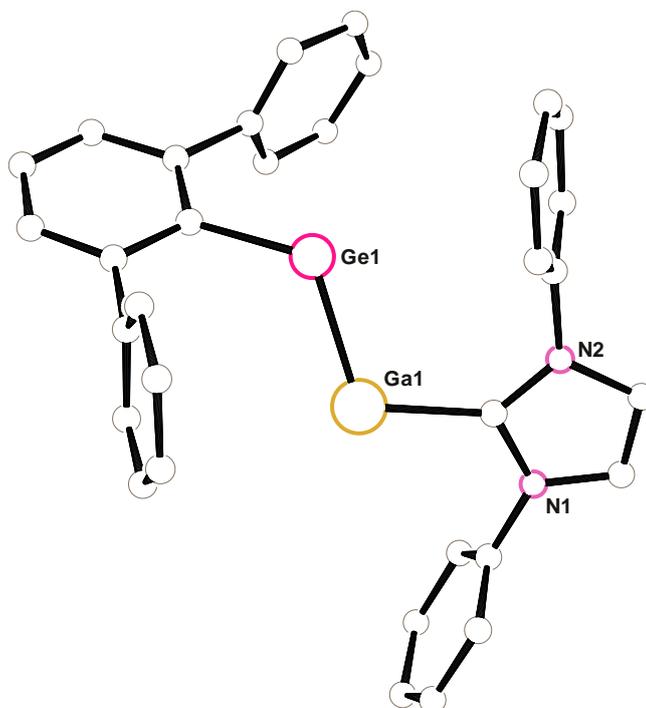


Abbildung 5: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ (**25**). Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

Für die Aluminiumverbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**26**) hingegen konnte eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Das Aluminiumhydrid **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 6 dargestellt ist. Während das Germaniumatom verzerrt tetraedrisch umgeben ist, befindet sich das Aluminiumatom in einer tetraedrischen Umgebung. In der Literatur wird von ähnlichen Germanium-Aluminium-Verbindungen berichtet, bei denen der Abstand der Ge–Al-Bindungen im selben Bereich ($2.450 - 2.527\text{ \AA}$) wie bei dem Aluminiumhydrid **26** ($2.4989(7)\text{ \AA}$) liegt.^[120, 135-137]

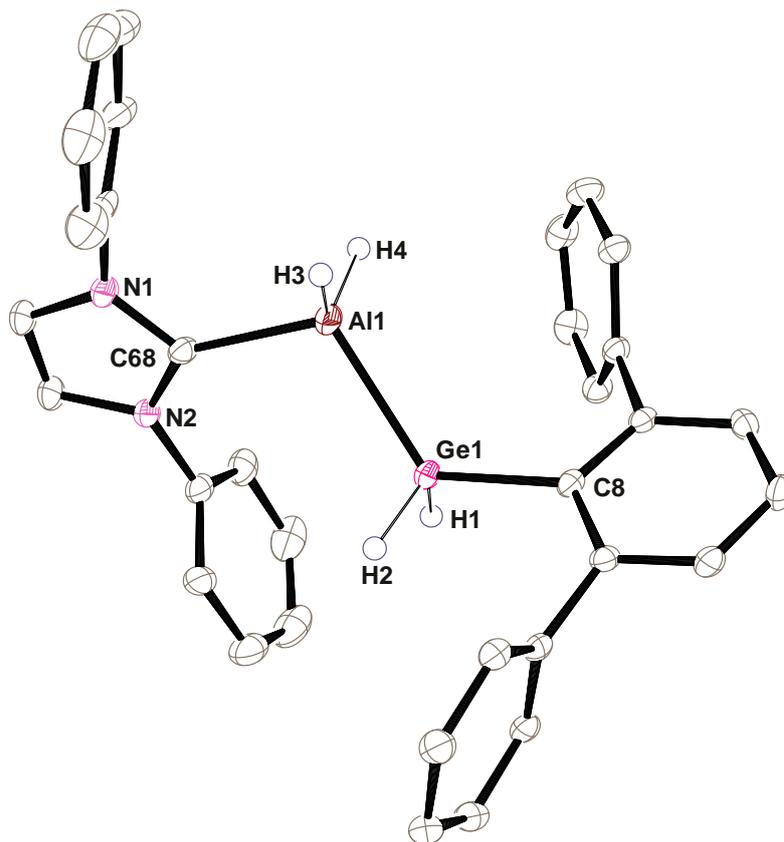


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlH}_2(\text{IPr})\text{NHC}$ (**26**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **26**: Ge1-C8 1.9863(19), Ge1-Al1 2.4989(7), Al1-C68 2.074(2), C8-Ge1-Al1 119.29(6), C68-Al1-Ge1 108.24(6).

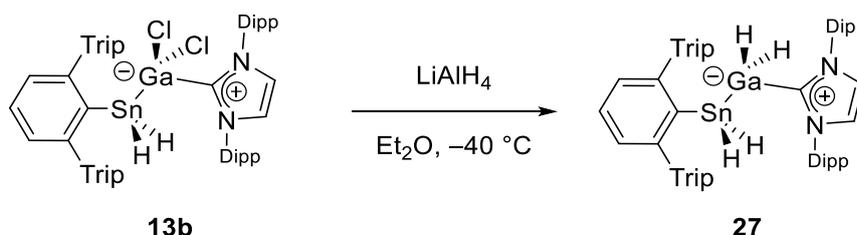
NMR- und IR-Spektroskopie

Bei **25** sind sowohl die beiden Wasserstoffatome am Germanium- als auch die am Galliumatom nicht magnetisch äquivalent. Daher ergeben sich für diese Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum zwei Multipletts die jeweils zwei Wasserstoffatomen entsprechen. Zudem kann im ^1H - ^1H -COSY-Spektrum eine Kopplung zwischen diesen beiden Multipletts beobachtet werden. Über das ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum konnte das Multiplett bei 3.14 – 3.12 ppm den galliumgebundenen und bei 2.70 – 2.63 ppm den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Hierbei kann eine Kopplung zwischen dem Signal der germaniumgebundenen Wasserstoffatome und dem Signal des *ortho*-Kohlenstoffatoms des Terphenylrestes und für das Kohlenstoffatom am Germaniumatom beobachtet werden. Im IR-Spektrum kann jeweils eine breite Bande für die Ge–H-Streckschwingung bei 2018 cm^{-1} und bei 1832 cm^{-1} für die Ga–H-Streckschwingung beobachtet werden.

Da sich bei dem Aluminiumhydrid **26** die Signale für die hydridischen Wasserstoffatome mit den Signalen für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen überlagern, erfolgte die Zuordnung mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren.

So lässt sich in einem Multipllett bei 3.01 – 2.82 ppm das Signal der aluminiumgebundenen und in einem Multipllett bei 2.48 – 2.36 ppm ein Signal für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome finden. Im IR-Spektrum sind jeweils zwei Banden für die Ge–H Streckschwingungen (2015 cm^{-1} und 1962 cm^{-1}) und für die Al–H-Streckschwingungen (1826 cm^{-1} und 1787 cm^{-1}) zusehen.

3.1.5.2 Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ (**27**)



Schema 20: Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ mit LiAlH_4 .

Analog zur Darstellung des germylsubstituierten Galliumhydrids **25** konnte auch durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten LiAlH_4 mit $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ **13b** in Diethylether bei -40 °C das stannylsubstituierte Galliumhydrid $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ **27** dargestellt werden.

NMR- und IR-Spektroskopie

Für die Wasserstoffatome am Zinnatom und am Galliumatom lassen sich aufgrund deren magnetischer Inäquivalenz ein Multipllett ($3.32 - 3.16\text{ ppm}$), welches zwei Sätze von Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 1255 und 1200 Hz trägt, beobachten. Zusätzlich ist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Tripllett durch die beiden zinngebundenen Wasserstoffatome bei -396 ppm mit einer $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1262 Hz zusehen. Während dieses Signal im gleichen Bereich wie **13b** (-413 ppm) liegt, ist die Kopplungskonstante von **27** kleiner als bei **13b** ($^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1543\text{ Hz}$).^[2]

Die Banden der Ga–H- und Sn–H-Streckschwingungen treten im IR-Spektrum in einem ähnlichen Bereich auf. Zum Beispiel lässt sich für die Ga–H-Streckschwingung von $\text{GaH}_3(\text{IPrNHC})$ ^[138] eine Bande bei 1801 cm^{-1} und für die Sn–H-Streckschwingung von **13b** eine Bande bei 1867 cm^{-1} beobachten. Für **27** ist eine breite Bande für die Ga–H- und Sn–H-Streckschwingung bei 1827 cm^{-1} zusehen.

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle des Hydrids **27**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **27** ist in Abbildung 7 abgebildet. Das Hydrid **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Während sich das Galliumatom mit einem Winkel der C36-Ga1-Sn1-Einheit von $108.80(6)^\circ$ in einer tetraedrischen Umgebung befindet, liegt das Zinnatom mit einem Winkel der C26-Sn1-Ga-Einheit von $123.33(6)^\circ$ in

einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Ga–Sn-Abstand liegt mit 2.6143(3) Å im Bereich (2.5876(13)–2.7186(6) Å) literaturbekannter Zinn-Gallium-Verbindungen.^[120, 124, 126-127, 129]

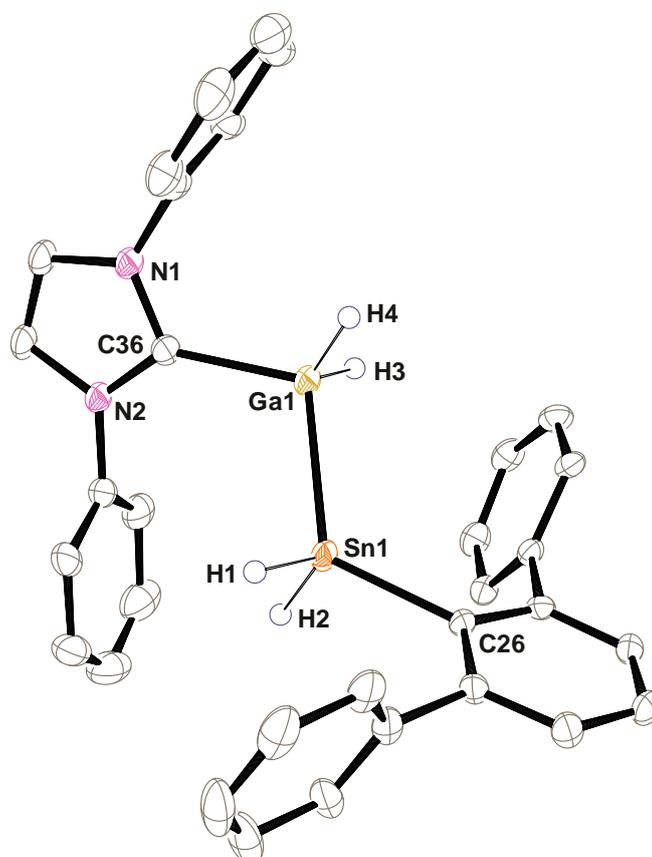


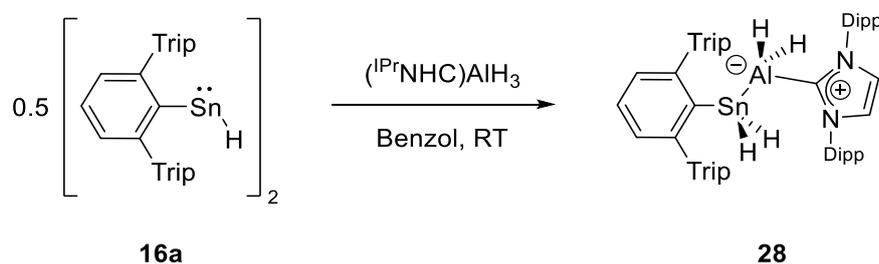
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ **27** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **27**: Sn1-C26 2.196(2), Sn1-Ga1 2.6143(3), Ga1-C36 2.092(2), C26- Sn1-Ga1 123.33(6), C36-Ga1-Sn1 108.80(6).

3.1.5.3 Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**28**)

Da eine Isolierung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ bisher nicht möglich war, musste für die Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**28**) eine andere Syntheseroute gewählt werden. Bei Versuchen die einfach substituierte Zinn-Aluminium-Verbindung $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$, durch eine 1:1 Umsetzung des Stannylanions **7** mit Aluminiumtrichlorid, zu synthetisieren, konnte *Maudrich* ausschließlich die Bildung des Zinn(II)-hydrids $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ (**16a**) beobachten. Die Vermutung war, dass sich das Substitutionsprodukt zwar bildet, aber sich dann zu dem Zinn(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ (**16a**) und HAlCl_2 zersetzt.^[2]

Um eine Zersetzung zu verhindern, sollte das Stannylanion **7** direkt mit dem IPrNHC -stabilisierten Aluminiumtrichlorid $\text{AlCl}_3(\text{IPrNHC})$ ^[139] umgesetzt werden. Hier konnte jedoch dieselbe

Zersetzungsreaktion beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum ließ sich die Bildung des Zinn(II)-hydrids $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2$ (**16a**) und des NHC-stabilisierten Aluminiumhydrids $\text{HAICl}_2(\text{IPrNHC})$ beobachtet.



Schema 21: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**28**).

Das Zinn-Aluminium-Hydrid **28** sollte durch eine Oxidative Addition des NHC-stabilisierten Aluminiumtrihydrids $\text{AlH}_3(\text{IPrNHC})$ an das Terphenylzinn(II)-hydrid **16a** synthetisiert werden. Hierfür wurde das Aluminiumtrihydrid $\text{AlH}_3(\text{IPrNHC})$ ^[140] mit **16a** in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 30 Minuten entfärbte sich die zuvor blaue Reaktionslösung vollständig.

NMR- und IR-Spektroskopie

Für die Wasserstoffatome am Zinnatom, am Aluminiumatom und für die Methinprotonen der *iso*-Propylreste lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Multipllett bei (3.25 – 2.90 ppm) beobachten. Zusätzlich weist dieses Signal zwei Sätze von Zinnsatelliten mit Kopplungskonstanten, in derselben Größenordnung wie bei der analogen Galliumverbindung **27**, von 1157 und 1115 Hz auf.

Auch im selben Bereich wie diese lässt sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei –439 ppm, welches durch das benachbarte Aluminiumatom etwas verbreitert ist, beobachten.

Im IR-Spektrum kann eine breite Bande für die Al–H- und Sn–H-Streckschwingung bei 1765 cm^{-1} beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse

Farblose Einkristalle des Aluminiumhydrids $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**28**), dessen Molekülstruktur in Abbildung 8 dargestellt ist, konnten aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Wie bei der analogen Galliumverbindung **27** befindet sich das Zinnatom in einer verzerrt tetraedrischen und das Aluminiumatom in einer tetraedrischen Umgebung. Der Sn–Al-Abstand liegt mit $2.6627(5)\text{ \AA}$ zwischen dem literaturbekannten Lewis-Säure-Base-Addukt $(\text{Sn}^t\text{Bu})_4 \cdot 2 \cdot \text{AlCl}_3$ ($2.78(1)\text{ \AA}$) und dem Ytterbium-Komplex $[\text{Yb}(\text{Sn}(2-(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-3-\text{Me}))_3\text{AlMe}_3)_2]$ ($2.8317(10)\text{ \AA}$).^[125, 141]

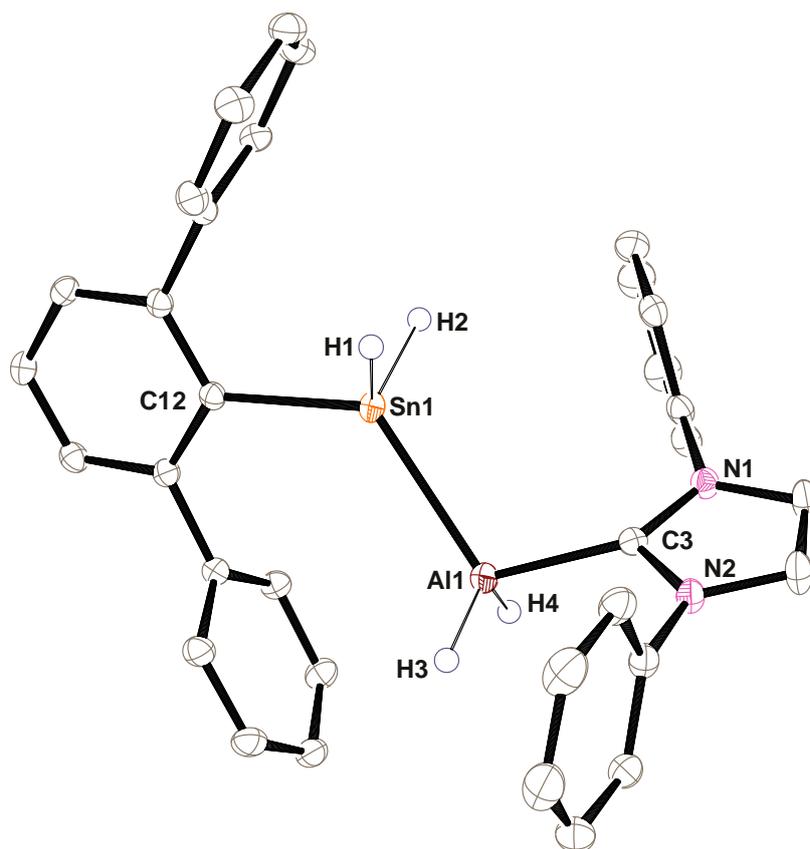


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ **28** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, zwei Moleküle co-kristallisiertes Toluol und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **28**: Sn1-C12 2.1940(14), Sn1-Al1 2.6627(5), Al1-C3 2.0706(14), C12-Sn1-Al1 125.92(4), C3-Al1-Sn1 107.58(4).

3.1.6 Folgereaktionen der Gruppe 13 Hydride $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$

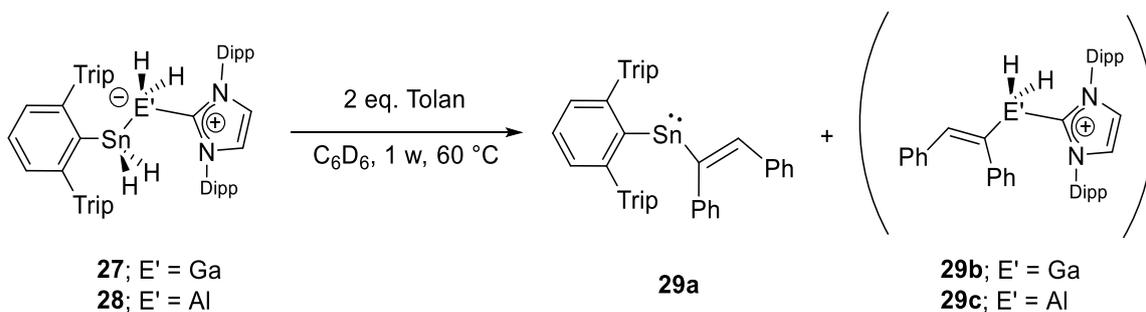
Bei den Hydriden der Gruppe 13 $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**25-28**) sollen im Folgenden zum einen die Reaktivität gegenüber ungesättigten organischen Verbindungen und zum anderen Reaktionen zur Hydridabstraktion untersucht werden.

3.1.6.1 Reaktionen von $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ mit Alkinen

Zuerst soll die Reaktivität der Hydride $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**25-28**) gegenüber ungesättigten organischen Verbindungen untersucht werden. Für die Umsetzungen wurden als Vertreter für ungesättigte organische Verbindungen die Alkine Phenylacetylen und Tolan verwendet. Bei den Umsetzungen könnte eine Insertion der Alkine in die Aluminium- oder Gallium-Wasserstoff-Bindung erfolgen. Es wäre aber auch vorstellbar, dass diese, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, in die Germanium- oder Zinn-Wasserstoff-Bindung insertieren.

Als erstes wurden die germlysubstituierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**25/26**) mit jeweils einem Äquivalent Alkin umgesetzt. Direkt nach der Zugabe konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich die Signale der Edukte beobachtet werden. Daraufhin wurde die Reaktionslösung über eine Woche auf 60 °C erhitzt. Danach zeigte sich jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung. Auch durch Zugabe eines Überschusses an Alkin und Erhitzen auf 60 °C konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Bei der Reaktion der stannylsubstituierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ **27/28** mit einem Äquivalent Tolan konnten hingegen eine rote Färbung der Reaktionslösung und Signale einer neuen Verbindung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Jedoch war auch noch ein großer Anteil der Edukte zu sehen, weshalb die Reaktionslösung auf 60 °C erhitzt wurde. Nach zwei Tagen konnte zwar eine vollständige Umsetzung des Tolans beobachtet werden, jedoch war auch noch etwa 50 % des Hydrids $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ **27/28** vorhanden, weshalb ein weiteres Äquivalent Tolan hinzugegeben und die Reaktionslösung für zwei weitere Tage auf 60 °C erhitzt wurde. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung konnten aus einer *n*-Hexanlösung bei -40 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Einkristalle erhalten werden. Bei der Verbindung handelt es sich um das bereits von *Power* publizierte Hydrostannylierungsprodukt **29a**, welches er durch die Umsetzung des Zinn(II)-hydrids **16a** mit Tolan darstellen konnte.^[142]



Schema 22: Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**27/28**) mit zwei Äquivalenten Tolan.

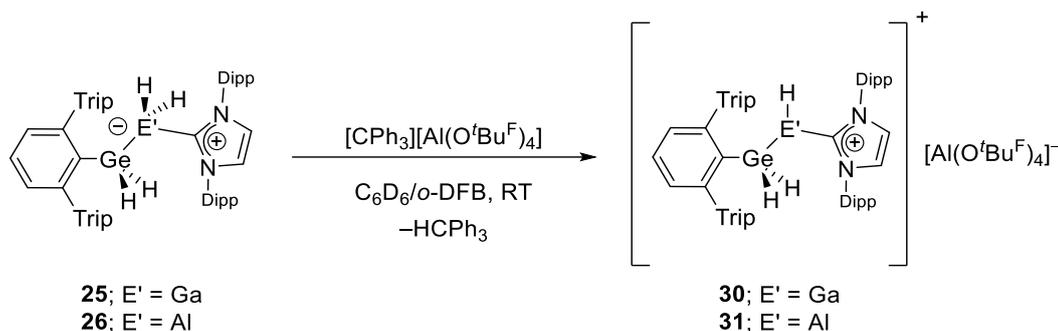
Zur Bildung dieses Produktes könnte es durch eine Zersetzung der Hydride $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ **27/28** beim Erhitzen auf 60 °C gekommen sein. Dabei könnte sich das Zinn(II)-hydrid **16a** und das NHC-stabilisierte Aluminium- bzw. Galliumhydrid $(\text{IPrNHC})\text{E}'\text{H}_3$ gebildet haben. Diese Zersetzungsprodukte könnten dann, über eine Insertion von jeweils einem Äquivalent Tolan in die Element-Wasserstoff-Bindung, einmal zu dem isolierten Produkt **29a** und zu einem weiteren Produkt **29b/c** reagieren, welches jedoch nicht identifiziert werden konnte.

Zudem sollte die Reaktivität der Hydride $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**27/28**) gegenüber Phenylacetylen untersucht werden. Dafür wurde eine Umsetzung mit einem Äquivalent bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwar eine vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet werden, jedoch zeigte sich eine sehr unselektiv ablaufende Reaktion, die zu mehreren nicht charakterisierbaren Produkten führte.

3.1.6.2 Hydridabstraktion $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$ (25-28)

Als Nächstes sollte bei den Hydriden $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$ (25-28) eine Hydridabstraktion mit dem Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ untersucht werden. Bei der Reaktion sind zwei Produkte vorstellbar, je nach dem an welchem Element das Hydrid abstrahiert wird, könnte entweder ein Kation mit einem Element der Gruppe 14 oder der Gruppe 13 dargestellt werden.

Hydridabstraktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$



Schema 23: Darstellung der Kationen $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}(\text{IPr}^*\text{NHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$.

Als Erstes sollte eine Hydridabstraktion bei den germylsubstituierten Hydriden $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$ (25/26) untersucht werden. Hierfür wurde ein Äquivalent des Tritylaluminats $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ mit einem Äquivalent des Hydrids $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPr}^*\text{NHC})$ (25/26) in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach zehn Minuten zeigte sich eine vollständige Entfärbung der zuvor gelben Reaktionslösung. Zudem konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine erfolgreiche Hydridabstraktion durch die Bildung von Triphenylmethan beobachtet werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten, durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Mit diesen ließ sich die Konnektivität der Kationen $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}'\text{H}(\text{IPr}^*\text{NHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (30/31) bestätigen. Die Konnektivität des Aluminiumkations **31** ist in Abbildung 9 dargestellt. Hier zeigt sich eine Wechselwirkung zwischen dem *ortho*-Kohlenstoffatom eines Tri-*iso*-propylphenylrestes (C15) und dem elektrophilen Aluminiumatom. Dies bringt den *Lewis*-aciden Charakter des kationischen Zentrums am Aluminiumatom zum Ausdruck. Von einer ähnlichen Wechselwirkung zwischen einem elektrophilen Aluminiumatom und dem Liganden wurde von *Wehmschulte* bei dem zweifach koordinierten Aluminiumkation $[\text{Ar}'_2\text{Al}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, welches durch ein Mesitylterphenylsystem stabilisiert wird, berichtet.^[143] Diese Wechselwirkung zeigt sich wie bei **31** ausschließlich im Festkörper.

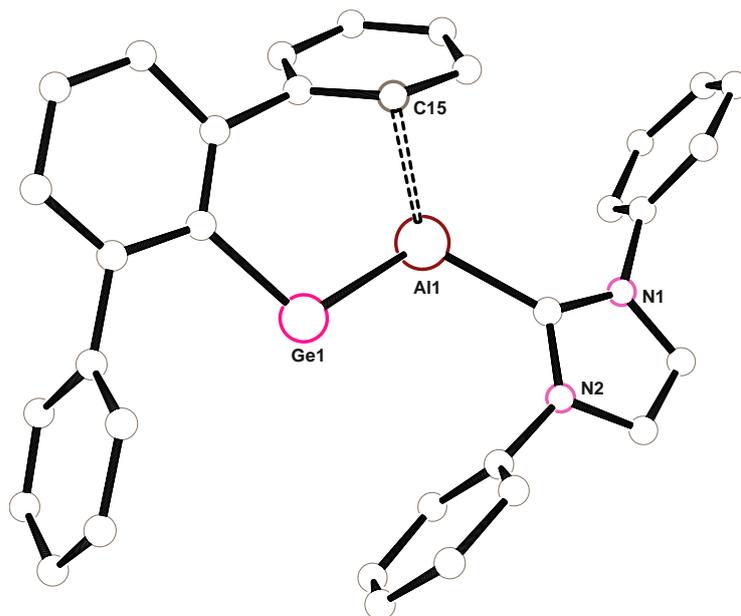
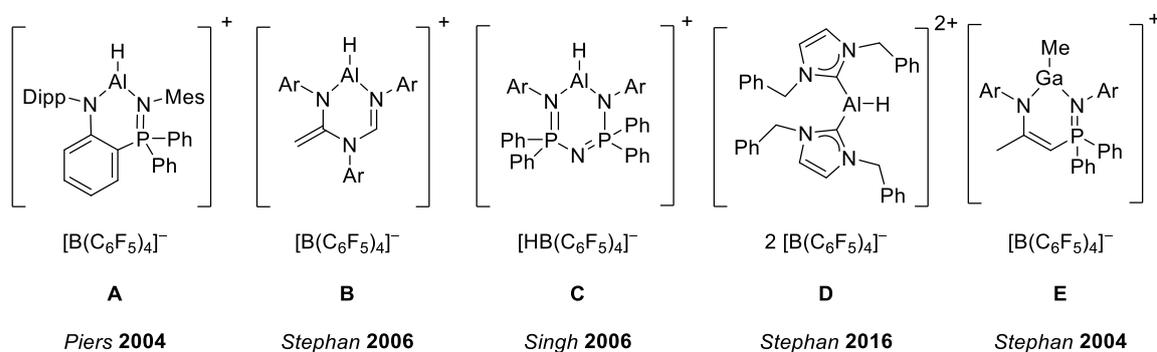


Abbildung 9: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlH}(\text{IPrNHC})] [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ (**31**). Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$ ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

NMR-Spektroskopie

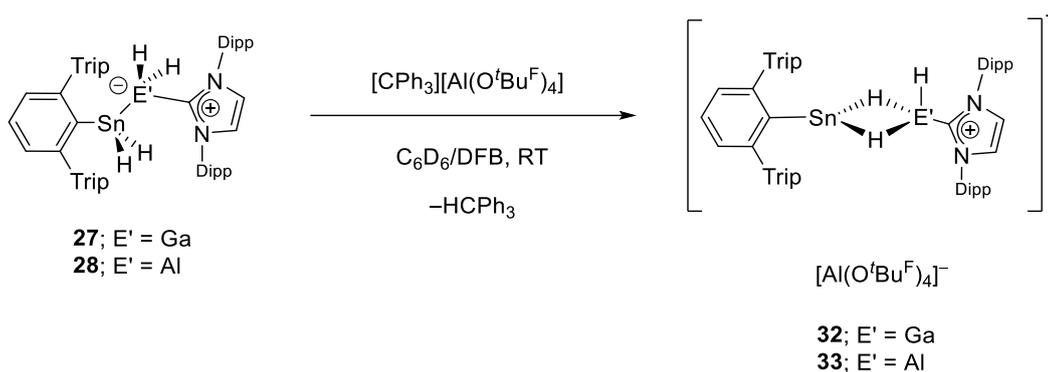
Um zu untersuchen, an welchem Element das Hydrid abstrahiert wurde, erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte für **30** mit einem Integralverhältnis von 1:2 ein Triplet bei 5.73 ppm und ein Dublett bei 3.19 ppm mit jeweils einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7.2 Hz beobachtet werden. Über das $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum kann das Triplet (5.73 ppm) dem Wasserstoffatom am Galliumatom und das Dublett (3.19 ppm) den Wasserstoffatomen am Germaniumatom zugeordnet werden. Das Hydrid wird demnach am Galliumatom abstrahiert und es kommt zur Bildung des dreifach koordinierten Galliumkations **30**. Auch bei der Umsetzung des Aluminiumhydrids $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**26**) konnte mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren die Hydridabstraktion am Aluminiumatom und somit die Bildung des dreifach koordinierten Aluminiumkations **31** bestätigt werden. Hier zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein breites Signal bei 2.50 ppm, welches zwei Protonen entspricht. Durch Tieftemperatur NMR-Spektroskopie bei 0 °C lässt sich hier ein Dublett bei 2.45 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 3.6 Hz beobachten. Für das Wasserstoffatom am Aluminiumatom lässt sich aufgrund des hohen Quadrupolmoments des ^{27}Al -Kerns ($I = 5/2$) kein Signal detektieren.

In der Literatur sind einige Beispiele für dreifach koordinierte Aluminiumkationen zu finden, bei denen noch ein Wasserstoffatom am Aluminiumatom gebunden ist (Schema 24). Die Darstellung erfolgt auch durch Abstraktion eines Hydrids oder Alkylrestes mit einer *Lewis*-Säure. Diese Kationen werden durch Chelatliganden stabilisiert. So konnte *Piers* mit einem Anilido-phosphinimido-Liganden ein dreifach koordiniertes Aluminiumkation **A**, *Stephan* mit einem N-imidolyamidin-Liganden **B** und *Singh* mit einem Bis(phosphino)amin-Liganden **C** darstellen. Außerdem wurde von *Stephan* von einem durch zwei NHCs stabilisierten Dikation **D** berichtet.^[144-147] Ein dreifach koordiniertes Galliumkation, welches noch ein Hydrid trägt, ist bisher nicht bekannt. Es existiert aber ein Beispiel von *Stephan* für ein Galliumkation **E**, welches noch eine Alkylgruppe am Zentralatom trägt. Auch dieses Kation wird durch den chelatisierenden Phosphinimin-imido-Liganden stabilisiert.^[148]



Schema 24: Überblick an literaturbekannten dreifach koordinierten Kationen der Gruppe 13.^[144-148]

Hydridabstraktion von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$



Schema 25: Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**27/28**) mit $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$.

Analog zu den Germaniumverbindungen **25/26** sollte auch bei den stannylsubstituierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{E}'\text{H}_2(\text{IPrNHC})$ (**27/28**) eine Hydridabstraktion untersucht werden. Hierfür wurden die Hydride **27/28** mit einem Äquivalent Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Auch hier zeigte sich durch die Bildung von Triphenylmethan eine erfolgreiche Hydridabstraktion. Kristalle der Verbindungen konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern reichten diese aber nicht für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse aus und auf eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln wird daher verzichtet. Es konnte jedoch die Konnektivität der kationischen Verbindungen **32/33** bestätigt werden. Anders als bei den analogen Germaniumverbindungen **30/31**, zeigt sich eine hydridverbrückte Struktur der am zinngebundenen Wasserstoffatome. Die Konnektivität ist hier beispielhaft für das Aluminiumkation **33** in Abbildung 10 dargestellt.

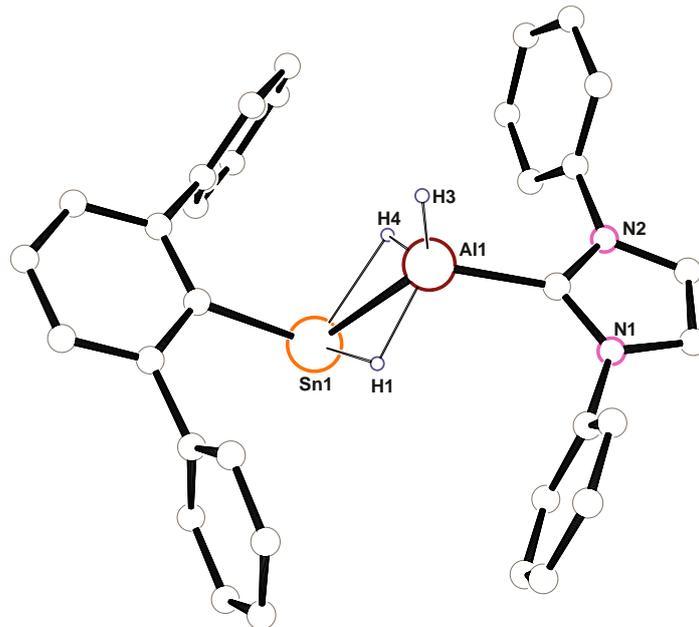


Abbildung 10: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}(\text{1PrNHC})] [\text{Al}(\text{O}^t\text{BuF})_4]$ (**33**) Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{Al}(\text{O}^t\text{BuF})_4]^-$ ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

NMR-Spektroskopie

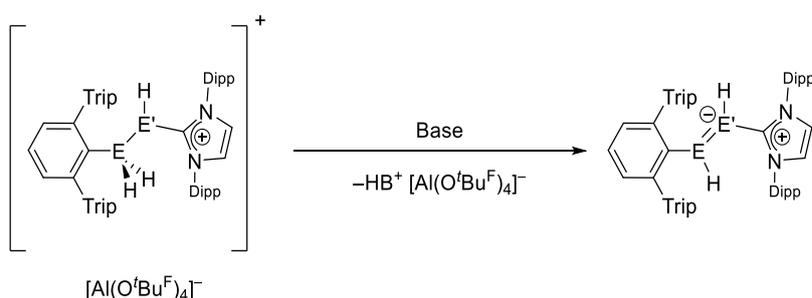
Für die kationische Zinn-Gallium-Verbindung **32** lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 4.72 ppm für die drei Wasserstoffatome am Zinnatom und am Galliumatom beobachten. Dieses Signal zeigt zusätzlich Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 147 Hz. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist aufgrund der Kopplung zu allen drei Wasserstoffatomen ein Quartett bei 320 ppm mit einer $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 147 Hz zu sehen. Diese ist aufgrund der hydridverbrückten Struktur deutlich kleiner als bei dem Zinn-Gallium-Hydrid **27**. Zum Vergleich konnte *Power* für das hydridverbrückte Zinn(II)-hydrid $[\text{Ar}^+\text{Sn}(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{Ar}^+ = 2,6\text{-Bis}(2,4\text{-di-iso-propylphenyl})\text{phenyl}$) eine $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz beobachten. ^[74]

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der kationischen Aluminium-Zinn-Verbindung **33**. Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein stark verbreitertes Signal bei 3.74 ppm den zinngebundenen und aluminiumgebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Auch hier zeigt sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Quartett bei 155 ppm mit einer $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 160 Hz.

3.1.7 Folgereaktionen der Kationen $[\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{E}'\text{H}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (30-33)

3.1.7.1 Deprotonierung

Die dargestellten Kationen **30-33** besitzen insgesamt noch drei Wasserstoffatome, wobei die Acidität dieser durch das elektrophile Gruppe 13 Element erhöht sein sollte. Daher sollte versucht werden bei diesen Verbindungen eine Deprotonierung mit einer Base durchzuführen. Dadurch könnte einerseits eine neutrale Verbindung dargestellt werden und andererseits könnte es zur Ausbildung einer Doppelbindung zwischen den beiden Elementen kommen. Eine solche Deprotonierung wurde hauptsächlich an den Verbindungen $[\text{Ar}^*\text{GaH}_2\text{GaH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (**30**) und $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (**33**) untersucht.



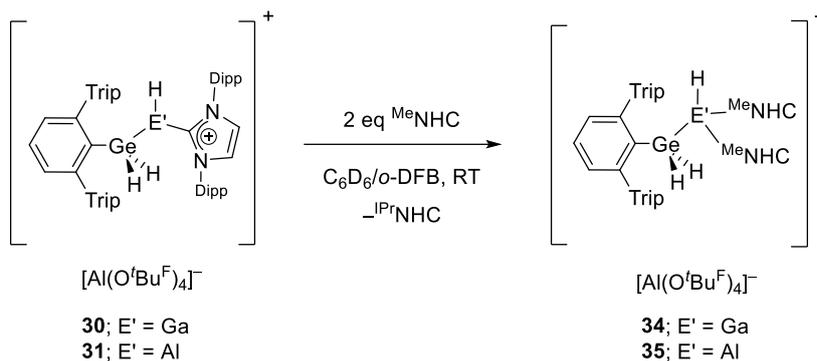
Schema 26: Mögliche Reaktion zur Bildung von E=E'-Doppelbindungen.

Deprotonierungsversuche von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (**30**)

Eine Deprotonierung des germylsubstituierten Galliumkations **30** wurde mit den Basen Lithium-di-*iso*-propylamid, Benzylkalium und Kaliumhydrid untersucht. Hierbei wurde das Kation mit der Base bei Raumtemperatur und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol umgesetzt. Bei den Reaktionen mit Lithium-di-*iso*-propylamid und Benzylkalium konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine unselektive Reaktion, die zu mehreren nicht identifizierbaren Verbindungen führte, beobachtet werden. Bei der Umsetzung mit Kaliumhydrid hingegen konnte eine selektive Umsetzung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Dabei konnte die Bildung des Galliumhydrids $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}_2(\text{IPrNHC})$ **25** nachgewiesen werden. Folglich findet keine Deprotonierung, sondern eine nucleophile Addition des H^- an das elektrophile Galliumatom unter der Bildung von $(\text{K}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4])$ statt.

Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ mit MeNHC

Außerdem sollte die Reaktivität gegenüber MeNHC untersucht werden. Das MeNHC könnte zum einen als Base fungieren und ein Proton abstrahieren, zum anderen konnte von *Sindlinger* gezeigt werden, dass es mit MeNHC möglich ist Wasserstoff zu eliminieren. Er konnte in einer Reaktion des Zinntrihydrids Ar^*SnH_3 (**2**) mit zwei Äquivalenten MeNHC das NHC-stabilisierte Zinn(II)-hydrid $\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{MeNHC})$ darstellen. Ein Äquivalent wird hierbei formal unter der Bildung des Dihydroimidazols $\text{MeNHC}\cdot\text{H}_2$ hydriert und ein weiteres stabilisiert das sich bildende Zinn(II)-hydrid.^[149-151]



Schema 27: Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GaH}_2\text{GaH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ (**30/31**) mit zwei Äquivalenten MeNHC .

Für eine Reaktion mit dem Kation **30** wurden zwei Äquivalent MeNHC in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt.

Kristallstrukturanalyse

Nach Aufarbeitung konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine *o*-Difluorbenzol-Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 zu sehen. Hierbei zeigt sich, dass das IPrNHC durch ein MeNHC substituiert wird. Zusätzlich koordiniert ein weiteres Molekül MeNHC ans Galliumatom und es kann das vierfach koordinierte Galliumkation **34** erhalten werden.

Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Das Germanium- und das Galliumatom liegen in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Ga–Ge-Bindungsabstand liegt mit $2.4427(2)\text{ \AA}$ im Bereich ($2.407 - 2.493\text{ \AA}$) literaturbekannter Germanium-Gallium-Verbindungen.^[117-124]

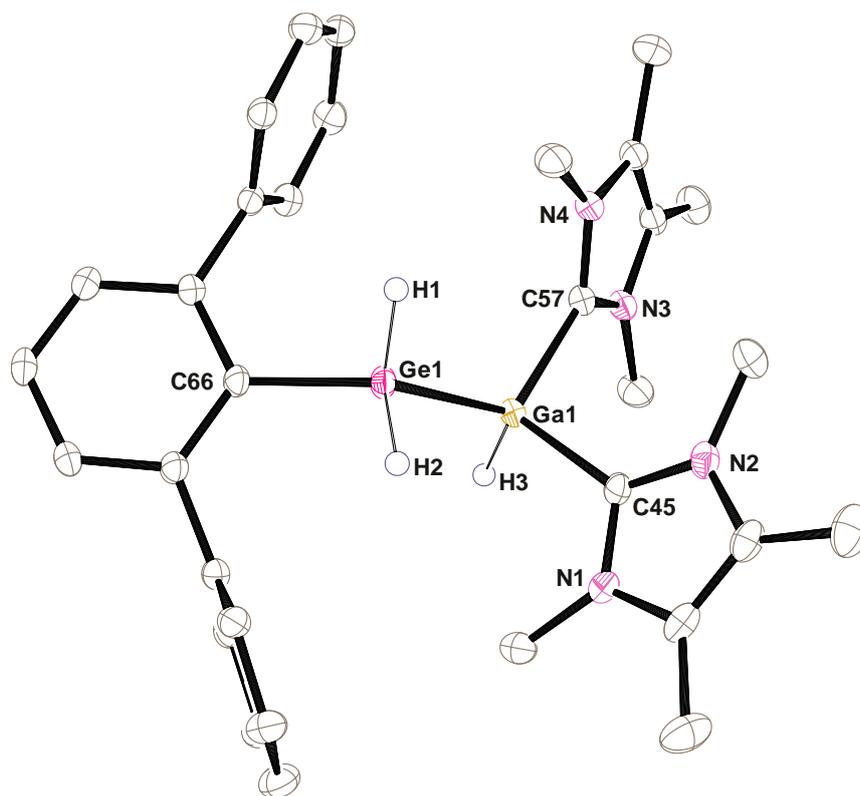


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{GaH}_2\text{GaH}(\text{MeNHC})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ (**34**) in monokliner Raumgruppe $C2/c$ Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ und alle Wasserstoffatome außer H1, H2 und H3 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **34**: Ge1-C66 1.9664(15), Ge1-Ga1 2.4427(2), Ga1-C57 2.0307(15), Ga1-C45 2.0367(15), C66-Ge1-Ga1 124.70(4), C57-Ga1-C45 107.20(6), C57-Ga1-Ge1 120.02(4), C45-Ga1-Ge1 99.67(4).

NMR-Spektroskopie

Für die Wasserstoffatome am Germaniumatom kann, etwas weiter im Tieffeld im Vergleich zu **30**, ein Dublett bei 3.70 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 5.0 Hz beobachtet werden. Das Signal für das galliumgebundene Wasserstoffatom bei 4.31 ppm ist hingegen etwas verbreitert und hochfeldverschoben im Vergleich zu **30**.

Die Bildung von **34** könnte auf folgende Weise erklärt werden. Im ersten Schritt könnte sich mit einem Äquivalent MeNHC ein Addukt bilden. Dadurch würde ein koordinativ abgesättigtes vierfach koordiniertes Galliumkation entstehen. Aufgrund von sterischen Gründen könnte im nächsten Schritt das sterisch anspruchsvollere IPrNHC von einem MeNHC verdrängt werden.

Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ (**31**) mit MeNHC

Anschließend sollte die Reaktivität des Aluminiumkations **31** gegenüber MeNHC überprüft werden. Dafür wurde **31** mit zwei Äquivalenten MeNHC in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein

Dublett bei 3.47 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 3.3 Hz und für die Wasserstoffatome der Methylgruppen des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zwei Signale bei 3.00 ppm und 1.52 ppm beobachten. Diese liegen im selben Bereich wie bei Verbindung **34**, deren Signale für die Protonen der Methylgruppen des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ s bei 2.94 und 1.51 ppm zu finden sind. Zudem lässt sich auch die Bildung von freiem $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ beobachten, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass ebenfalls zwei Moleküle $^{\text{Me}}\text{NHC}$ an das Aluminiumatom koordinieren, das $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ verdrängen und das vierfach koordinierte Aluminiumkation **35** gebildet wird.

Deprotonierungsversuche von $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**33**)

Eine Deprotonierung wurde an dem stannylsubstituierten Aluminiumkation **33** untersucht. Hierfür wurden als Basen Benzylkalium, Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS), LDA, Kaliumhydrid, DBU und $^{\text{Me}}\text{NHC}$ verwendet. Während sich mit DBU und $^{\text{Me}}\text{NHC}$ die entsprechenden Addukte bildeten, konnte mit Benzylkalium, NaHMDS und LDA eine Reaktion zum Zinn(II)-hydrid **16a** und zu einer neuen neutralen Verbindungen, welche sich jedoch nicht identifizieren ließ, beobachtet werden. Bei der Umsetzung mit Kaliumhydrid wurde, wie bei dem germylsubstituierten Galliumkation **30**, in einer nucleophilen Addition $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlH}_2(\text{IPrNHC})$ (**28**) gebildet.

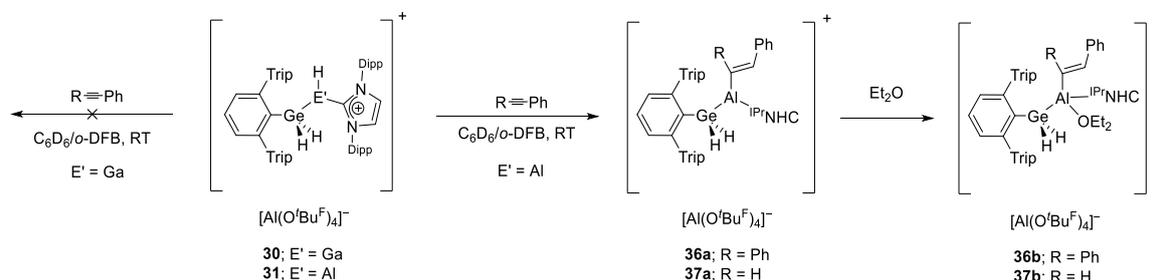
3.1.7.2 Umsetzungen mit ungesättigten organischen Verbindungen

Im Nachfolgenden soll die Reaktivität der germylsubstituierten Kationen **30/31** gegenüber ungesättigten organischen Verbindungen untersucht werden. Die Reaktivität dieser dreifach koordinierten Aluminium- und Galliumkationen wird überwiegend von deren *Lewis* aciden Charakteren geprägt. Daher reagieren diese bevorzugt unter Bildung von Addukten mit *Lewis*-Basen. Triebkraft dieser Reaktionen ist zudem, dass durch die Koordination der *Lewis*-Base am Metallzentrum eine koordinativ abgesättigte Verbindung entsteht. Aufgrund dieser Eigenschaften werden dreifach koordinierte Aluminiumkationen auch als kostengünstige, übergangsmetallfreie Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen diskutiert.^[152] Hierbei wurden besonders dreifach koordinierte Aluminiumkationen mit einem Alkylrest als geeignete Kandidaten gehandelt. Bei diesen Verbindungen könnte im ersten Schritt dem Olefin, durch das Elektronendefizit am Metallzentrum, eine Koordination ermöglicht werden. Anschließend könnte eine Insertion des koordinierten Olefins in die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung erfolgen.

Über solch eine Insertion in eine Al–C Bindung, wie auch theoretische Studien zeigen, ist es bisher noch nicht möglich Polymere darzustellen.^[153] Von *Dagorne* wurde jedoch von der Polymerisation von Isobuten mit einem Aluminiumkation über einen β -H-Transfer berichtet.^[154] Des Weiteren konnte *Jordan* eine Insertion von Alkinen in eine Al–C-Bindung beobachten.^[155] Zusätzlich wurde auch bei dreifach koordinierten Aluminiumkationen mit einer Al–H-Bindung über eine Insertion von Alkinen und auch von Aldehyden in diese berichtet.^[147, 156] Die Reaktivität von dreifach koordinierten Galliumkationen ist bisher vielleicht auch wegen der geringeren *Lewis*-Acidität weniger erforscht.^[152]

Im Folgenden soll daher sowohl bei dem Aluminiumkation **31** als auch bei dem Galliumkation **30** untersucht werden, ob diese Insertionsreaktionen mit Alkinen und Aldehyden eingehen.

Umsetzung mit Alkinen



Schema 28: Umsetzung von (**30/31**) mit Alkinen.

Um die Reaktivität der Kationen **30/31** gegenüber Alkinen zu untersuchen, wurden Tolan und Phenylacetylen verwendet. Zuerst erfolgte eine Umsetzung des Galliumkations **30** mit den Alkinen in $\text{C}_6\text{D}_6/o$ -Difluorbenzol bei Raumtemperatur. Da sich bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachten ließ, wurde die Reaktionslösung eine Woche auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Jedoch zeigt sich auch nach dem Erhitzen keine Umsetzung der Edukte.

Nachfolgend sollten aufgrund der höheren *Lewis*-Acidität des Aluminiumkations **31** Reaktionen mit denselben Alkinen untersucht werden. Von *Piers* wurde bereits von einer Insertion von Tolan in die Al–H-Bindung der kationischen Verbindung **A** (Schema 24) berichtet.^[147] Für die Umsetzung wurde das Aluminiumkation **31** mit einem Äquivalent Alkin in $\text{C}_6\text{D}_6/o$ -Difluorbenzol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte nach fünf Minuten eine vollständige Reaktion beobachtet werden. Hierbei zeigte sich eine Insertion des Alkins in die Al–H-Bindung des Kations **31**. Für die Umsetzung mit dem Tolan konnte für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Singulett bei 3.06 ppm beobachtet werden. Das Signal des Wasserstoffatoms am Vinylrest konnte über 2D-NMR-Spektroskopie unter den Signalen des Lösemittels *o*-Difluorbenzol gefunden werden. Bei der Umsetzung mit Phenylacetylen konnte für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Singulett bei 2.69 ppm beobachtet werden. Den beiden Wasserstoffatomen am Vinyl-Rest, die *trans* zueinander stehen, konnte jeweils ein Dublett bei 5.11 und 6.90 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 20.8 Hz zugeordnet werden.

Röntgenstrukturanalyse

Durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan/Diethylether in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle vom Diethylether-Addukt des Insertionsproduktes **36b** mit Tolan erhalten werden. Dieses kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 12). Während das Germaniumatom verzerrt tetraedrisch umgeben ist, befindet sich das Aluminiumatom in einer tetraedrischen Umgebung. Der Abstand der Germanium-Aluminium-Bindung

liegt mit 2.5195(7) Å im Bereich (2.563 – 2.450 Å) literaturbekannter Germanium-Aluminium-Verbindungen.^[120, 135-137] Auch der Abstand der C36-C41 Bindung liegt mit 1.357(3) Å im typischen Bereich für eine C-C-Doppelbindung.^[157]

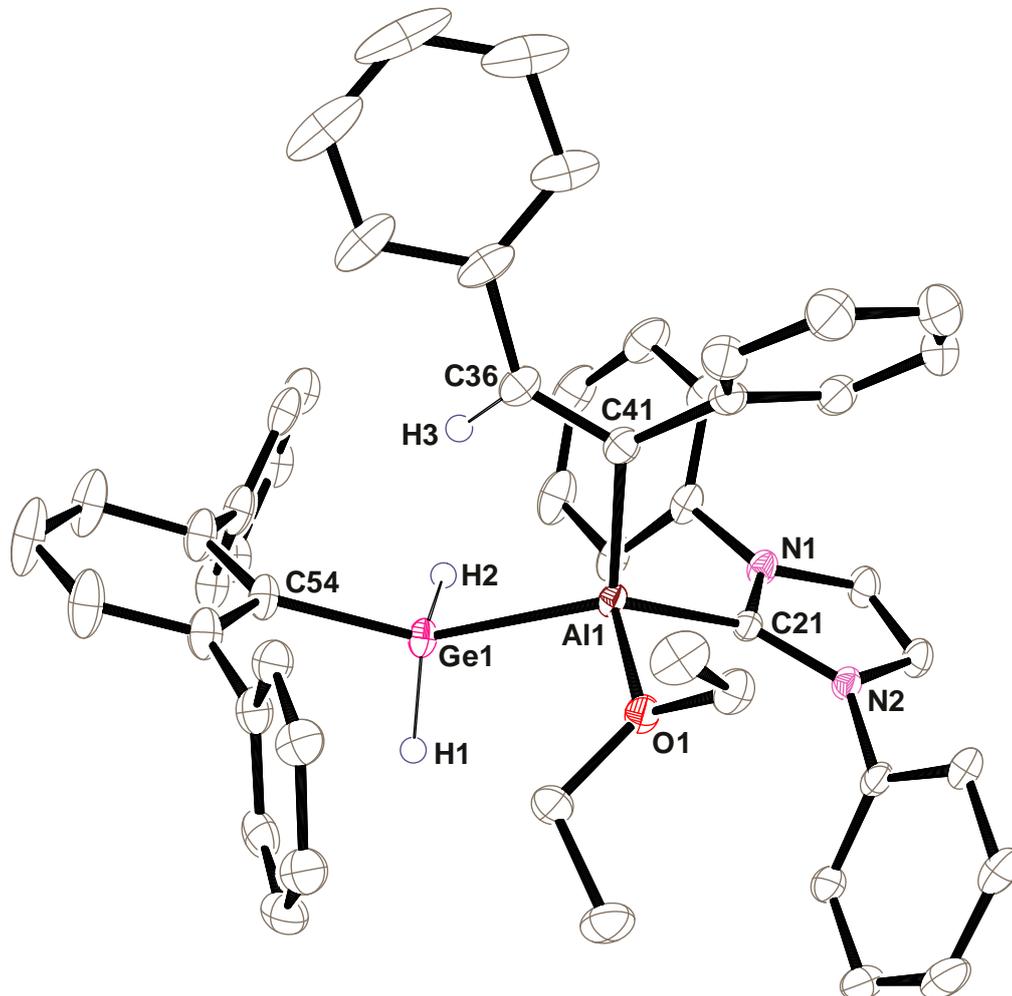
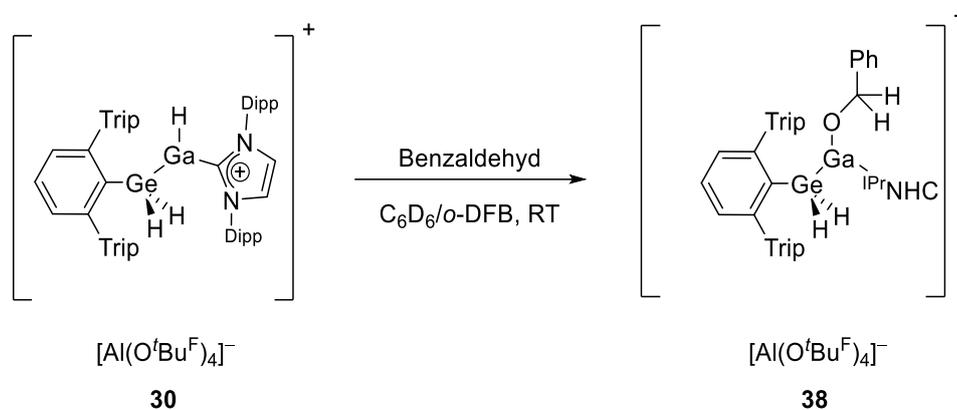


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **36b** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, ein Molekül kokristallisiertes *o*-Difluorbenzol und *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, und H3 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **36b**: Ge1-C54 2.001(2), Ge1-Al1 2.5195(7), Al1-O1 1.8950(18), Al1-C41 1.976(3), Al1-C21 2.111(2), C36-C41 1.357(3), C54-Ge1- Al1 130.41(7), O1-Al1-C21 102.45(9), C41-Al1-C21 111.26(10), O1 Al1 Ge1 109.06(6), C41-Al1-Ge1 112.80(8), C21-Al1-Ge1 113.67(7).

Aus der Umsetzung mit Phenylacetylen konnten auch Einkristalle des Diethylether-Adduktes **37b** durch das Eindiffundieren von Diethylether/*n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei –40 °C erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern konnte jedoch lediglich die Konnektivität des Insertionsproduktes **37b** bestätigt werden.

Umsetzung der germlysubstituierten Kationen 30/31 mit Aldehyden

Zusätzlich sollte die Reaktivität der Kationen **30/31** gegenüber Aldehyden untersucht werden. Von *Singh* wurde über eine Insertion von Benzaldehyd in die Al–H-Bindung der kationischen Verbindung **C** (Schema 24) berichtet.^[146]



Schema 29: Umsetzung des Galliumkations **30** mit Benzaldehyd.

Zuerst sollte die Reaktivität des Galliumkations **30** gegenüber Benzaldehyd untersucht werden. Hierfür wurde dieses mit einem Äquivalent Benzaldehyd in *o*-Difluorbenzol/Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach zehn Minuten konnte über das 1H -NMR-Spektrum eine vollständige Reaktion und eine Insertion des Benzaldehyds in die Ga–H-Bindung beobachtet werden. Hier zeigt sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Singulett bei 3.26 ppm und für die beiden benzyllischen Wasserstoffatome eines bei 4.57 ppm. Einkristalle dieses Insertionsproduktes **38** konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern reichten diese nur für eine Bestätigung der Konnektivität, welche in Abbildung 13 dargestellt ist, aus.

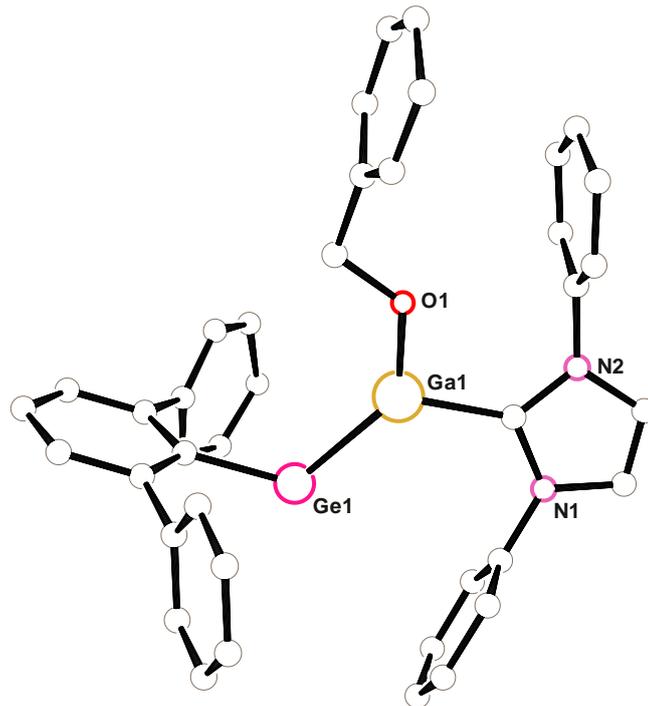
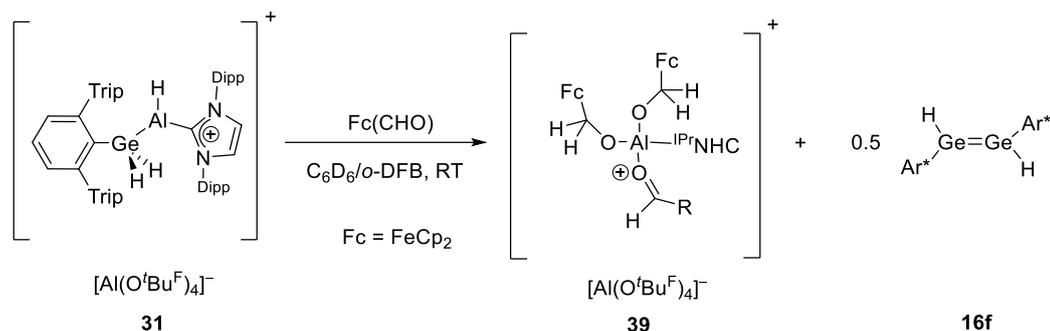


Abbildung 13: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von Verbindung **38**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

Außerdem sollte auch eine Umsetzung des Aluminiumkations **31** mit einem Äquivalent Benzaldehyd in *o*-Difluorbenzol/Benzol bei Raumtemperatur untersucht werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte sich zwar eine vollständige Umsetzung des Benzaldehyds, jedoch waren neben Signalen einer neuen Verbindung auch noch Signale des Aluminiumkations **31** sichtbar. Durch die Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten konnte zwar eine vollständige und selektive Umsetzung erzielt werden, jedoch ließ sich die neue Verbindung NMR-spektroskopisch nicht charakterisieren.



Schema 30: Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GaH}_2\text{AlH}(\text{IPrNHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ (**31**) mit Ferrocencarboxaldehyd.

Um die Umsetzung von einem Aldehyd mit dem Aluminiumkation **31** über eine Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen, wurde das Kation **31** mit Ferrocencarboxaldehyd zur Reaktion gebracht. Auch hier mussten drei Äquivalente des Aldehyds für eine vollständige Umsetzung eingesetzt werden. Hierbei konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur der kationischen vierfachkoordinierten Aluminiumverbindung **39** ist in Abbildung 14 dargestellt. Dabei koordiniert ein Aldehyd, das ^{IPr}NHC und zwei Alkoholate, durch Reduktion zweier Aldehyde, an das Aluminiumatom. Das Aluminiumatom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Abstände der Al–O-Bindung der Alkoxygruppen Al1–O78 (1.700(3) Å) und Al1–O1 (1.702(3) Å) sind fast identisch und liegen in derselben Größenordnung (1.698 – 1.680 Å) wie ähnliche literaturbekannte Verbindungen.^[158-159] Auch die O–CH₂-Bindungen liegen mit 1.416(4) Å (O1–C49) und 1.427(4) Å (C47–O78) im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[158, 160-161] Der Abstand der Al–O-Bindung des koordinierten Aldehyds ist mit 1.824(3) Å (Al1–O3) deutlich länger als bei den Alkoxyresten, aber im selben Bereich (1.854 – 1.809 Å) wie ähnliche Verbindungen.^[162-164] Der Abstand der C=O-Bindung hingegen liegt mit 1.273(5) Å etwas außerhalb des Bereiches (1.203–1.250 Å) für literaturbekannter Verbindungen.^[163-165]

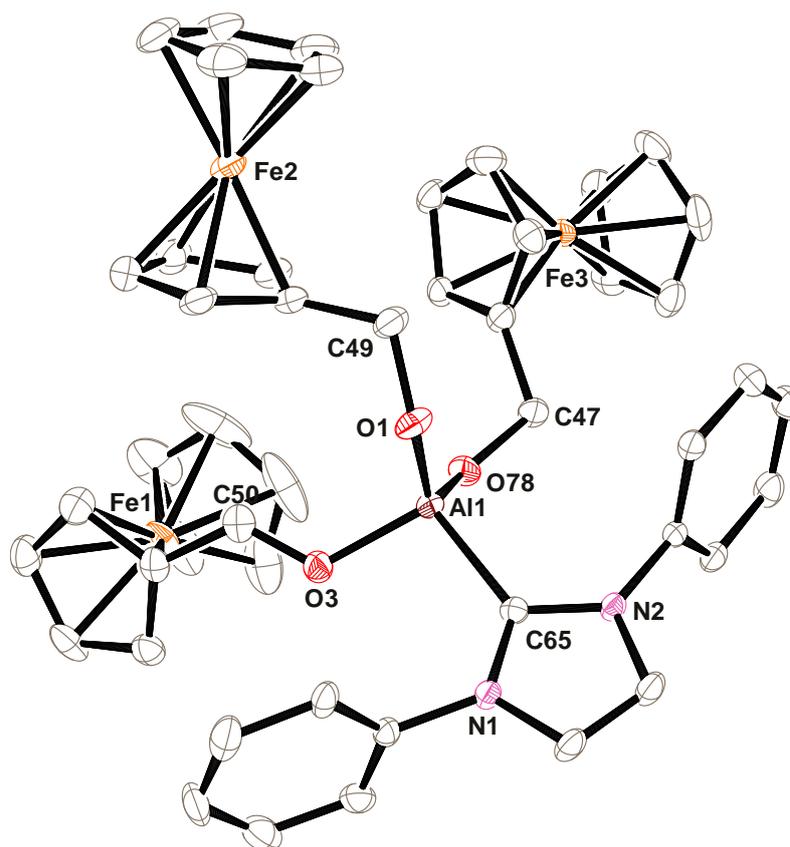


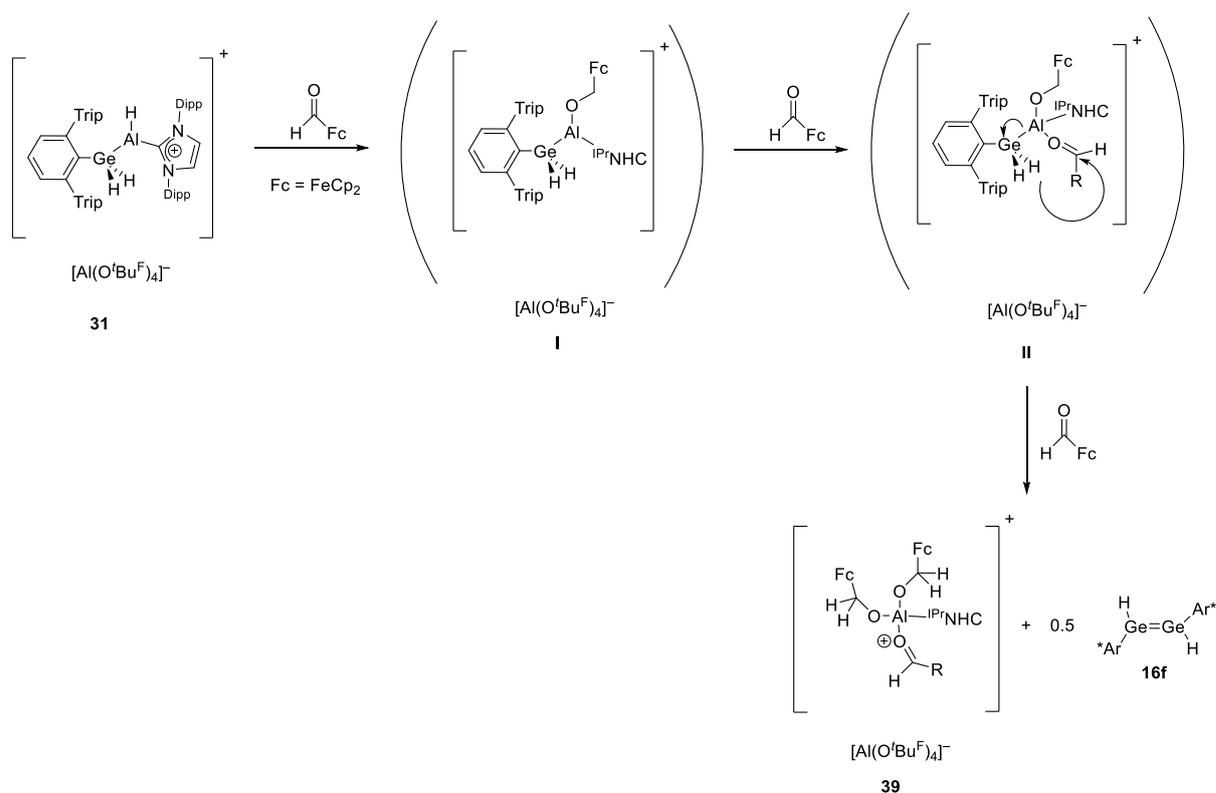
Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **39** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[Al(O^tBu)_4]^-$ und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **39**: Al1-O78 1.700(3), Al1-O1 1.702(3), Al1-O3 1.824(3), Al1-C65 2.030(4), O1-C49 1.416(4), O3-C50 1.273(5), C47-O78 1.427(4), O78-Al1-O1 121.55(14), O78-Al1-O3 103.26(14), O1-Al1-O3 109.21(14), O78-Al1-C65 114.90(15), O1-Al1-C65 103.57(14), O3-Al1-C65 102.84(14), C49-O1-Al1 137.9(3), C47-O78-Al1 136.3(3).

NMR-Spektroskopie

Im 1H -NMR-Spektrum lässt sich bei 7.92 ppm ein Singulett dem Wasserstoffatom an der Carbonylgruppe des koordinierten Aldehyds zuordnen. Für die Wasserstoffatome an den Cyclopentadienyl-Resten des Ferrocens und an der Methylengruppe lässt sich ein Multiplett bei 4.30 – 3.72 ppm, welches 31 Protonen entspricht, beobachten. Zusätzlich konnte im 1H -NMR-Spektrum der Waschlösung von den Kristallen **39** die Bildung des Germanium(II)-hydrids $(Ar^*GeH)_2$ (**16f**) gesehen werden. Dieses konnte von *Diab* durch die Umsetzung mit dem Germylanion **8** und dem Germylen Ar^*GeCl dargestellt werden. Hierfür ergibt sich im 1H -NMR-Spektrum für das germaniumgebundene Wasserstoffatom ein breites Signal bei 6.33 ppm.^[3]

Die Bildung von Verbindung **39** könnte über folgenden Mechanismus, wie in Schema 31 dargestellt ist, erklärt werden.

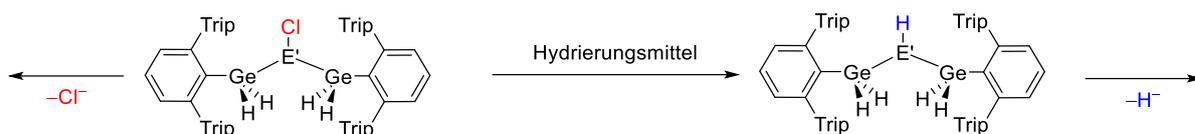
Im ersten Schritt könnte ein Äquivalent des Aldehyds in die Al–H-Bindung insertieren und es würde sich das Insertionsprodukt **I** bilden. Im nächsten Schritt könnte das zweite Äquivalent Aldehyd an das Aluminiumatom koordinieren, dabei wird ein Wasserstoffatom vom Germaniumatom auf den Aldehyd übertragen und dieser zum Alkoholat reduziert **II**. Dieser Reaktionsschritt würde zum Bindungsbruch der Ge–Al-Bindung führen. Als Nebenprodukt würde hier das aus der Waschlösung isolierte Germanium(II)-hydrid (Ar^*GeH_2) (**16f**) entstehen. Im letzten Schritt könnte das dritte Äquivalent Aldehyd, unter Bildung der isolierten Verbindung **39**, an das Aluminiumatom koordinieren.



Schema 31: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **39**.

3.1.8 Reaktionen und Darstellung von zweifach substituierten-Aluminium und -Gallium Verbindungen $(Ar^*GeH_2)_2E'Cl$

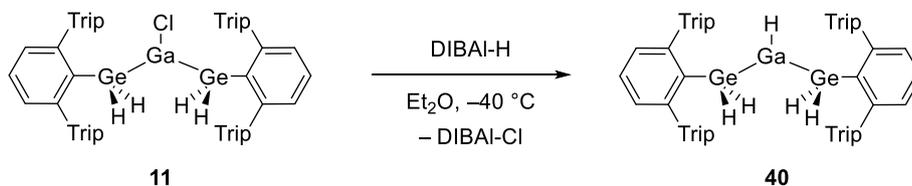
Ausgehend von den zweifach substituierten Verbindungen $(Ar^*GeH_2)_2E'Cl$ sollten die entsprechenden Kationen der Elemente der Gruppe 13 dargestellt werden. Dies könnte über zwei Wege realisiert werden. Zum einen könnten wie auch schon bei den einfach substituierten Verbindungen die Hydride $(Ar^*GeH_2)_2E'H$ durch eine Hydridabstraktion in die Kationen überführt werden, zum anderen wäre es aber auch möglich über eine Chloridabstraktion der Monochloride $(Ar^*GeH_2)_2E'Cl$ zu den Verbindungen zu gelangen.



Schema 32: Möglichkeiten zur Darstellung zweifach koordinierter Aluminium- und Galliumkationen.

3.1.8.1 Darstellung von $(Ar^*GeH_2)_2GaH$ (**40**)

Die Bildung des Galliumhydrids $(Ar^*GeH_2)_2GaH$ (**40**) konnte *Diab* bei der Umsetzung des Germalanions **8** mit dem Gallium(I)-iodid beobachten. Dieses Galliumhydrid **40** konnte auch über eine Hydrierung des Monochlorids $(Ar^*GeH_2)_2GaCl$ (**11**) mit einem Äquivalent DIBAL-H in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.^[3]



Schema 33: Darstellung von $(Ar^*GeH_2)_2GaH$ (**40**).

Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten werden mit denen die Konnektivität (Abbildung 15) der Verbindung $(Ar^*GeH_2)_2GaH$ **40** bestätigt wurde.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Dublett bei 3.73 ppm und für das galliumgebundene ein Quintett bei 6.60 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.3 Hz.

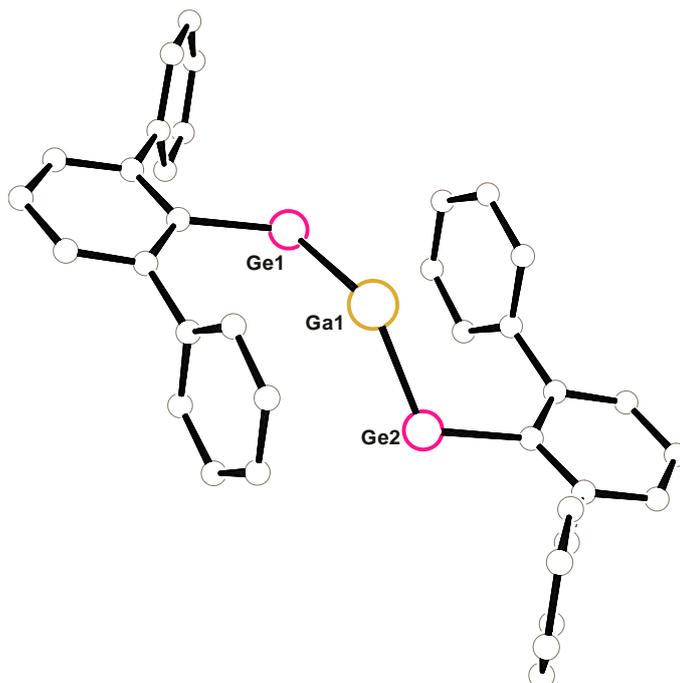
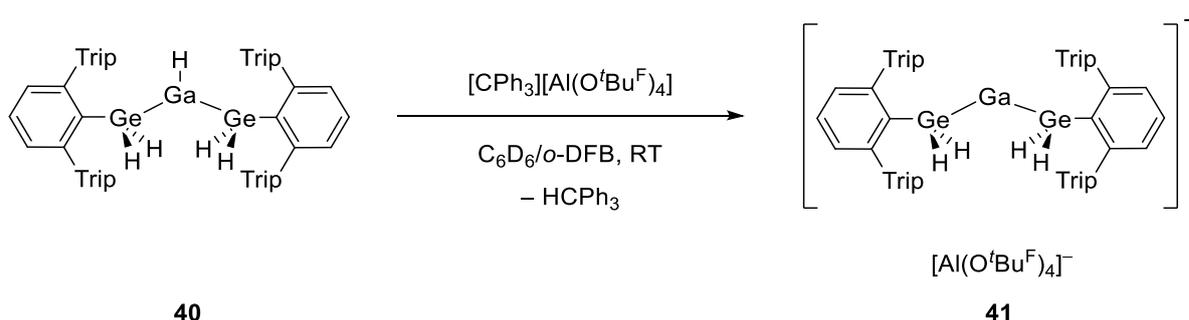


Abbildung 15: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ (**40**). Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen ausgeblendet. Wegen der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

3.1.8.2 Hydridabstraktion

Im Folgenden sollte die Hydridabstraktion an dem Galliumhydrid **40** untersucht werden. Auch hier ist sowohl eine Hydridabstraktion am Germaniumatom als auch am Galliumatom möglich. In der Literatur sind bisher zweifach substituierte Galliumkationen, die über Diaryl-, Disilylssysteme oder Übergangsmetall-Fragmente wie $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}(\text{CO})_2$ stabilisiert werden, bekannt.^{[166-170] [171-172]}



Schema 34: Hydridabstraktion von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ (**40**).

Um eine Hydridabstraktion zu untersuchen, wurde $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ **40** mit einem Äquivalent $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol umgesetzt. Dabei konnte, neben einer Entfärbung der zuvor gelben Lösung, die Bildung von Triphenylmethan im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Zudem war im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 4.07 ppm, welches vier Protonen entspricht und

den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen zugordnet werden kann, zu sehen. Folglich wird bei der Reaktion das Hydrid am Galliumatom abstrahiert und es kommt zur Bildung des zweifach koordinierten Galliumkations **41**. Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie. Um das Kation **41** einerseits mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren und andererseits das Verhalten gegen über einer *Lewis*-Base zu untersuchen, erfolgte eine Umsetzung mit Tetrahydrofuran. Dabei konnte im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung des THF-Adduktes **42** nachgewiesen werden. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei 3.82 ppm, welches im Vergleich zu **41** weiter im Hochfeld liegt. Für die Wasserstoffatome des koordinierten THFs sind Signale bei 1.47 und 3.24 ppm zusehen.

Durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung konnten bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das THF-Addukt **42** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 16 dargestellt ist. Die Ge-Ga-Ge-Einheit weicht mit einem Winkel von 163.91° deutlich von der Linearität ab. Diese Abweichung könnte durch die Donierung von Elektronendichte über das freie Elektronenpaar vom Tetrahydrofuran in das leere p-Orbital des Galliumatoms verursacht werden. Im Vergleich lässt sich bei den literaturbekannten donorfreien Kationen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\text{Ga}]^+$ ($178.99(2)^\circ$)^[171], $[(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}]^+$ ($175.69(7)^\circ$)^[167] und $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}]^+$ (180.0°)^[168] eine nahezu lineare R-Ga-R-Einheit beobachten. Der Abstand der Ge–Ga-Bindung liegt mit $2.4237(5) \text{ \AA}$ im Bereich ($2.4071(6) - 2.4934(6) \text{ \AA}$) bekannter Germanium-Galliumverbindungen.^[117-123]

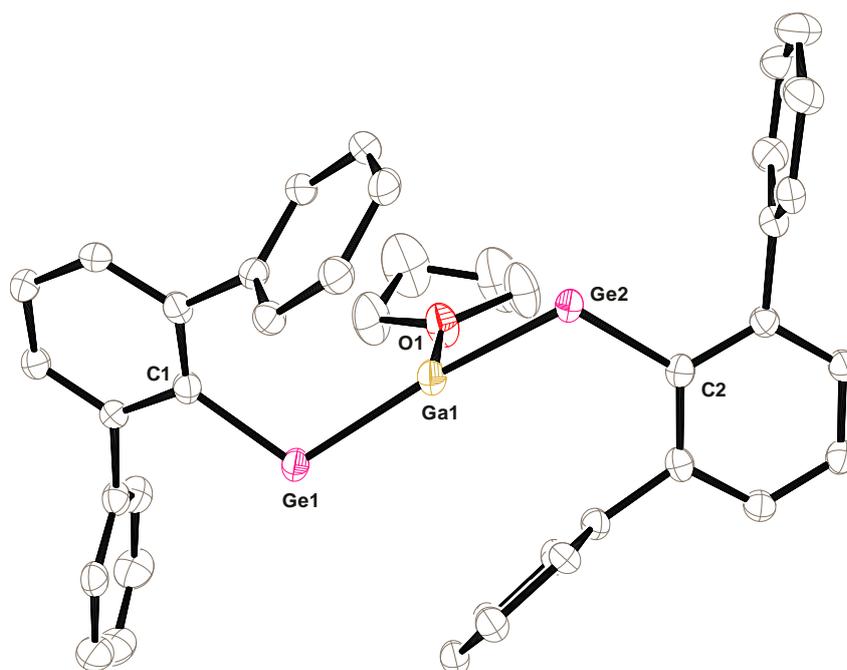
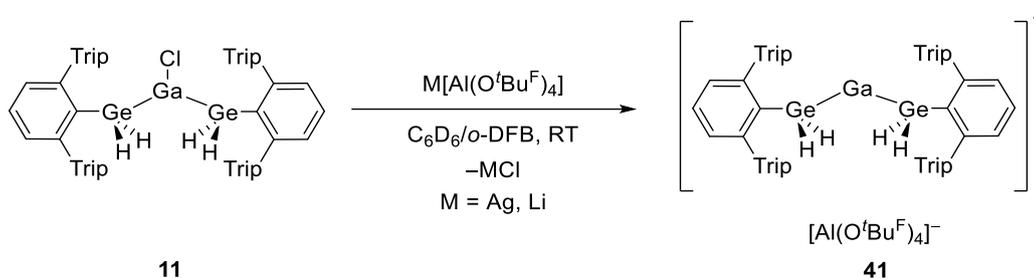


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Ga}(\text{thf})$ (**42**) in tetragonaler Raumgruppe $I\bar{4}2d$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **42**: Ge- C1 1.964(5), Ge1-Ga1 2.4237(5), O1-Ga1 2.028(6), C1-Ge1-Ga1 110.74(14), O1-Ga1-Ge1 98.04(2), Ge1-Ga1-Ge2 163.92(5).

3.1.8.3 Chloridabstraktion



Schema 35: Chloridabstraktion von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**11**).

In einer alternativen Synthese zur Darstellung des zweifach koordinierten Galliumkations **41** wurde eine Chloridabstraktion am Monochlorid $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ **11** mit einem Äquivalent Lithium- oder Silberaluminat ($\text{M}[\text{Al}(\text{O}^t\text{BuF})_4]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Li}$)) in *o*-Difluorbenzol/ C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach zwei Tagen konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung und die Bildung des Galliumkations **41** beobachtet werden. Jedoch verläuft die Reaktion der Hydridabstraktion deutlich selektiver als die Chloridabstraktion ab, weshalb für weitere Folgereaktionen des Kations **41** die Synthese über eine Hydridabstraktion bevorzugt wird.

3.1.8.4 Folgereaktionen von $[(Ar^*GeH_2)_2Ga][Al(O^tBu^F)_4]$ (**41**)

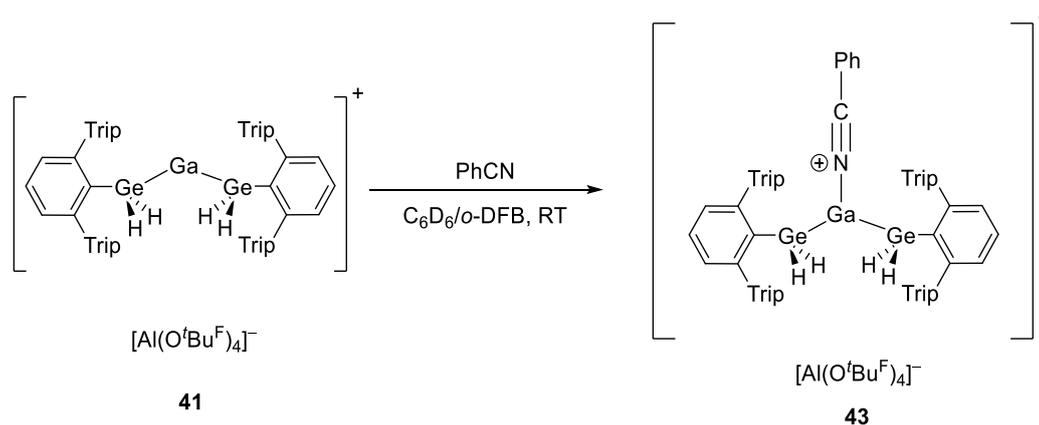
Um die Reaktivität des Kations **41** näher zu untersuchen, sollte dieses mit ungesättigten organischen Verbindungen umgesetzt werden. Hierfür wurden unter anderem Benzonitril, Tolan und Phenylacetylen verwendet.

Reaktionen mit Alkinen

Zuerst wurde das Kation **41** mit einem Äquivalent Tolan in *o*-Difluorbenzol/ C_6D_6 bei Raumtemperatur umgesetzt. Da sich hier im 1H -NMR-Spektrum keine Reaktion beobachten ließ, wurde die Reaktionslösung auf 60 °C erhitzt. Doch auch nach zwei Wochen konnte kein Umsatz beobachtet werden.

Daraufhin sollte eine Reaktion mit Phenylacetylen untersucht werden. Hierfür wurde ein Äquivalent mit dem Kation **41** bei Raumtemperatur in *o*-Difluorbenzol/ C_6D_6 umgesetzt. Direkt nach Zugabe konnte eine rotbraune Verfärbung der Lösung und der vollständige Umsatz des Phenylacetylen im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Jedoch zeigte sich neben Signalen einer neuen Verbindung, kaum eine Umsetzung des Kations **41**. Auch durch weitere Zugabe von Phenylacetylen bis hin zu einem Überschuss wurde lediglich dieses vollständig umgesetzt, während weiterhin nur eine geringfügige Umsetzung des Kations beobachtet wurde. Zusätzlich zeigten sich zwar Signale, die auf die Bildung einer neuen Verbindung hindeuten, allerdings konnte diese nicht charakterisiert werden. In der Literatur wird von Polymerisationsreaktionen mit kationischen Aluminium- und Galliumverbindungen berichtet.^[173-175] Es wäre daher möglich, dass bei dieser Umsetzung des Kations **41** eine Polymerisationsreaktion stattfindet.

Reaktion mit Benzonitril



Schema 36: Umsetzung von $[(Ar^*GeH_2)_2Ga][Al(O^tBu^F)_4]$ (**41**) mit Benzonitril.

Um die Reaktivität des Kations **41** gegenüber Benzonitril zu untersuchen, erfolgte eine 1:1 Umsetzung in *o*-Difluorbenzol/ C_6D_6 bei Raumtemperatur. Im 1H -NMR-Spektrum konnte eine selektive Bildung des Benzonitril-Addukts **43** beobachtet werden. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome zeigt sich bei 4.00 ppm ein Signal. Zusätzlich konnten durch das Eindiffundieren von

n-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wobei die Konnektivität des Benzonitril-Addukts **43** bestätigt werden konnte (Abbildung 17).

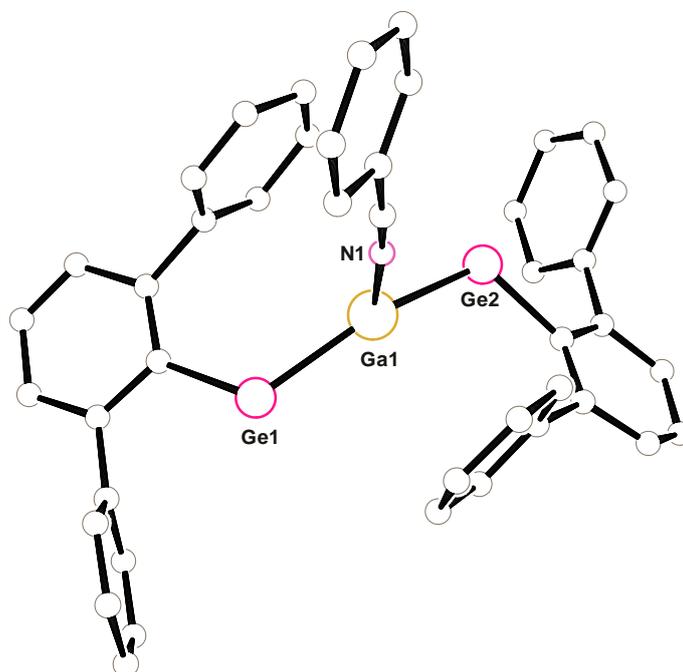
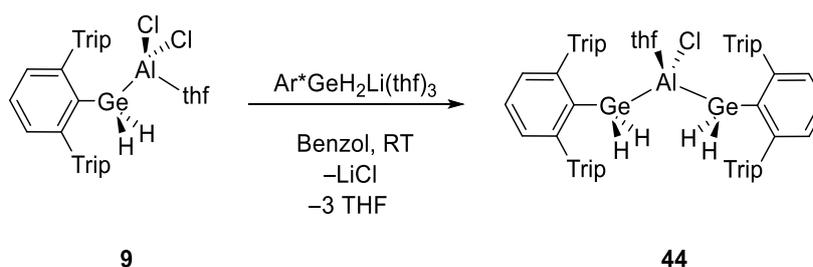


Abbildung 17: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von Verbindung **43**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]^-$ ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

3.1.9 Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlCl}(\text{thf})$ (**44**)



Schema 37: Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlCl}(\text{thf})$.

Die Darstellung der zweifach substituierten Aluminiumverbindung sollte zuerst analog zur Darstellung der Galliumverbindung **11** erfolgen. Hierfür wurde in einer 2:1 Umsetzung das Germylanion **8** zu einer Lösung von Aluminiumtrichlorid in Diethylether bei Raumtemperatur hinzugegossen. Nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches konnte im ^1H -NMR-Spektrum zwar eine vollständige, aber eine nicht selektiv ablaufende Reaktion beobachtet werden. Daher sollte eine andere Syntheseroute für die Darstellung einer zweifach substituierten Germanium-Aluminium-Verbindung

gewählt werden. Dafür wurde die einfach substituierte Aluminiumverbindung $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (**9**) mit einem Äquivalent Germylanion **8** in Benzol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion lieferte eine deutlich selektivere Umsetzung und es konnte aus einer konzentrierten Toluollösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der zweifach substituierten Aluminiumverbindung **44** erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse

Anders als bei der analogen Galliumverbindung **11** ist aufgrund der höheren *Lewis*-Acidität am Aluminiumatom noch ein Molekül Tetrahydrofuran als Donor koordiniert. Die Molekülstruktur von **44** ist in Abbildung 18 dargestellt. Das Digermylaluminiumchlorid **44** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Während die beiden Germaniumatome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung liegen, befindet sich das Aluminiumatom mit einem Winkel der $\text{Ge}_2\text{-Al1-Ge1}$ -Einheit von $110.27(3)^\circ$ in einer tetraedrischen Umgebung. Die Abstände der Ge-Al -Bindung liegen mit $2.4657(9)$ und $2.4892(9)$ Å im selben Bereich ($2.563 - 2.450$ Å) wie bekannte Germanium-Aluminium-Verbindungen.^[120, 135-137]

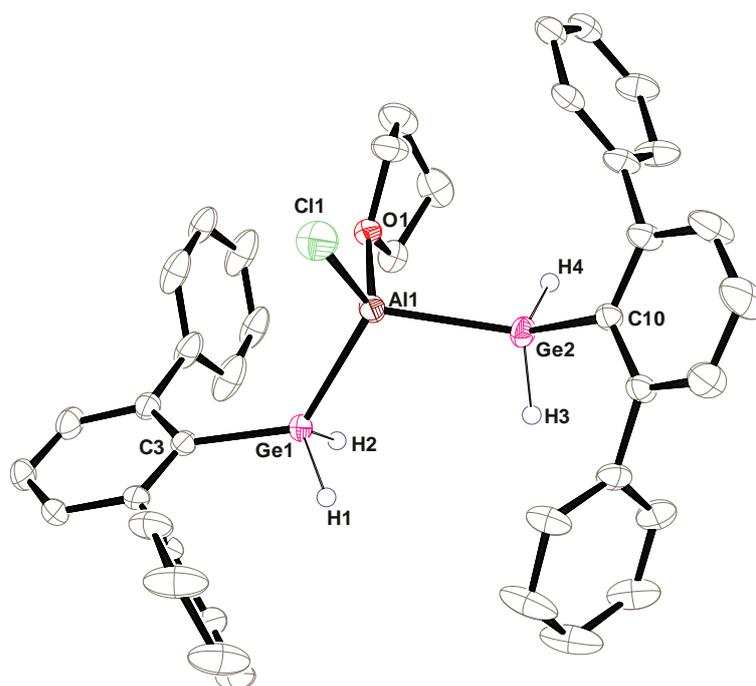
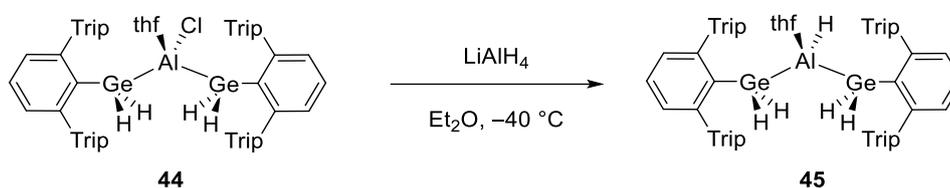


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlCl}(\text{thf})$ (**44**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, zwei Moleküle co-kristallisiertes Toluol und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **44**: $\text{Ge}_2\text{-C10}$ 1.987(3), $\text{Ge}_2\text{-Al1}$ 2.4657(9), $\text{Ge}_1\text{-C3}$ 1.980(3), $\text{Ge}_1\text{-Al1}$ 2.4892(9), Cl1-Al1 2.1263(12), Al1-O1 1.890(2), $\text{C10-Ge}_2\text{-Al1}$ 128.31(8), $\text{C3-Ge}_1\text{-Al1}$ 127.61(8), O1-Al1-Cl1 101.25(7), O1-Al1-Ge_2 107.01(7), Cl1-Al1-Ge_2 117.91(4), O1-Al1-Ge_1 97.68(7), Cl1-Al1-Ge_1 119.22(4), $\text{Ge}_2\text{-Al1-Ge}_1$ 110.27(3).

NMR-Spektroskopie

Aufgrund der Koordination des THFs an das Aluminiumatom ist die freie Rotation um die Al–Ge-Bindung eingeschränkt. Dadurch sind die beiden Wasserstoffatome am Germaniumatom nicht mehr magnetisch äquivalent und für diese lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 3.1 Hz bei 3.29 und 3.32 ppm beobachten. Zusätzlich hat diese eingeschränkte Rotation auch Auswirkung auf die Signale des Terphenylliganden. Wenn eine uneingeschränkte Rotation möglich ist, ergeben sich für die Wasserstoffatome der Methylgruppen des *iso*-Propylrestes drei Dubletts und für die Methinprotonen an den *iso*-Propylgruppen zwei Septetts. In diesem Fall lässt sich hingegen eine Verdopplung der Signalsätze beobachten.

3.1.10 Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlH}(\text{thf})$ (**45**)



Schema 38: Darstellung von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlH}(\text{thf})$ (**45**).

Für eine Hydrierung der zweifach substituierten Aluminiumverbindung **44** wurde diese mit einem Äquivalent LiAlH_4 in Diethylether bei -40 °C umgesetzt. Das entsprechende Aluminiumhydrid **45** konnte aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C kristallisiert werden.

Kristallstrukturanalyse

Das Aluminiumhydrid **45** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 19 abgebildet ist. Wie bei **44** befinden sich die beiden Germaniumatome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, während sich das Aluminiumatom in einer fast tetraedrischen Umgebung befindet. Auch die Abstände der Ge–Al-Bindungen liegen in derselben Größenordnung wie bei **44**.

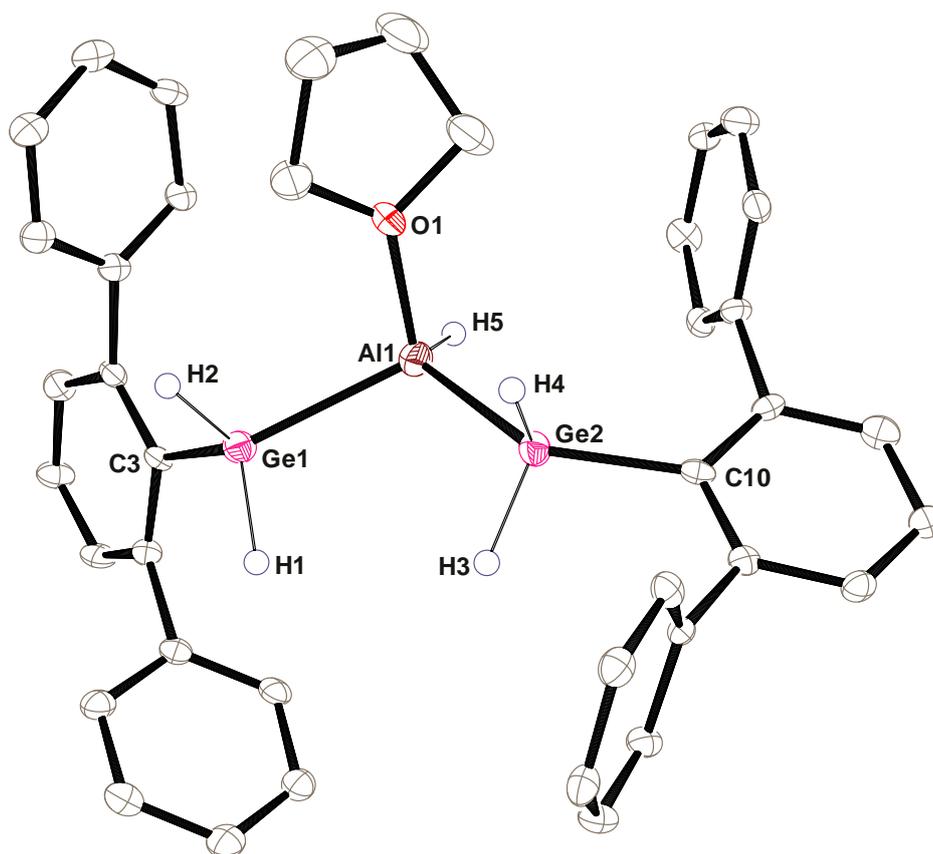


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{AlH}(\text{thf})$ (**45**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3, H4 und H5 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **45**: Ge1-C3 1.991(4), Ge1-Al1 2.4872(14), Ge2-C10 1.987(4), Ge2-Al1 2.4884(14), Al1-O1 1.896(3), C3-Ge1-Al1 130.75(13), C10-Ge2-Al1 119.16(12), O1-Al1-Ge1 105.48(11), O1-Al-Ge2 102.97(10), Ge1-Al1-Ge2 105.40(5).

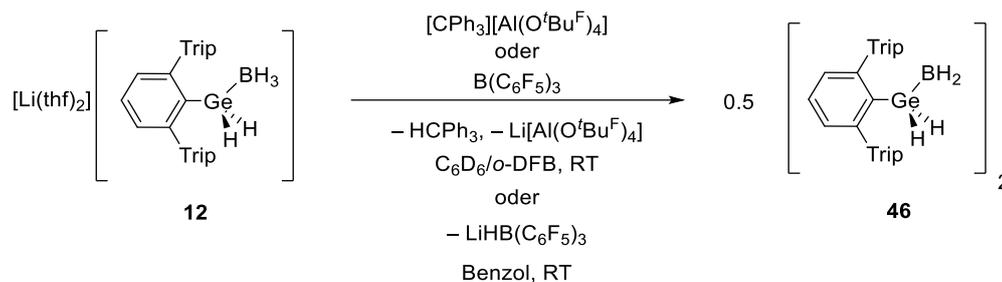
NMR-Spektroskopie

Anders als bei **44** lässt sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Singulett bei 3.38 ppm beobachten. Durch eine uneingeschränkte Rotation um die Bindungen ergeben sich drei Dubletts für die Protonen der Methylgruppen und zwei Septetts für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen.

Für eine Hydridabstraktion wurde dieses Aluminiumhydrid **45** mit einem Äquivalent Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ in $\text{C}_6\text{D}_6/o$ -Difluorbenzol umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte zwar eine Hydridabstraktion durch die Bildung von Triphenylmethan beobachtet werden, jedoch verlief die Reaktion sehr unselektiv, weshalb das gebildete Produkt nicht näher charakterisiert werden konnte.

3.1.11 Hydridabstraktion vom *Lewis*-Säure-Base Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (**12**)

Im Folgenden soll die Reaktivität des *Lewis*-Säure-Base-Adduktes $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (**12**) untersucht werden. Von *Marschner* konnte ein silyl-substituiertes Boran Addukt $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiBH}_3\text{K}(\text{thf})$ dargestellt werden. Dieses konnte durch die Umsetzung mit einer *Lewis*-Säure, unter Abspaltung eines Hydrids in das entsprechende Diboran überführt werden.^[176] Solch eine Hydridabstraktion sollte auch an dem BH_3 -Addukt $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (**12**) untersucht werden.



Schema 39: Hydridabstraktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_2$ (**12**).

Hierfür wurde **12** mit einem Äquivalent Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ in *o*-Difluorbenzol/Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Direkt nach dem Zusammengeben der Reagenzien konnte eine Entfärbung der zuvor gelben Reaktionslösung und die Bildung von Triphenylmethan im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.

NMR-Spektroskopie

Für das Diboran **46** kann ein Signal bei 3.58 ppm den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen, eines bei 4.70 ppm für das terminale Wasserstoffatom und bei -1.80 ppm den verbrückenden Wasserstoffatomen am Boratom zugeordnet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt sich ein breites Signal bei 21.0 ppm beobachten. Dieses liegt im selben Bereich (13.7 – 34.2 ppm) wie die Signale von literaturbekannten Diboranen.^[176-180]

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diborans **46** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C, dessen Molekülstruktur in Abbildung 20 dargestellt ist, erhalten werden. Das Diboran **46** kristallisiert in der monoklinen $P2_1/n$ Raumgruppe. Die zwei Boratome, die beiden Wasserstoffatome der terminalen B1/2-H3/5-Bindung und die beiden Germaniumatome sind koplanar angeordnet. Hierbei liegt der Torsionswinkel der Ge2-B2-B1-Ge1-Einheit bei -180° . Die beiden Germaniumatome befinden sich mit einem Winkel der C1-Ge1-B1-Einheit von $115.98(11)^\circ$ in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.

Der Abstand der Ge–B-Bindung liegt mit 2.030(3) Å im Bereich (2.015 – 2.094 Å) literaturbekannter Bor-Germaniumverbindungen.^[75, 78, 181-191] Der Abstand der beiden Boratome B1-B2 ist mit 1.758(6) Å fast identisch mit dem Abstand von Diboran B₂H₆ (1.743(1) Å).^[192]

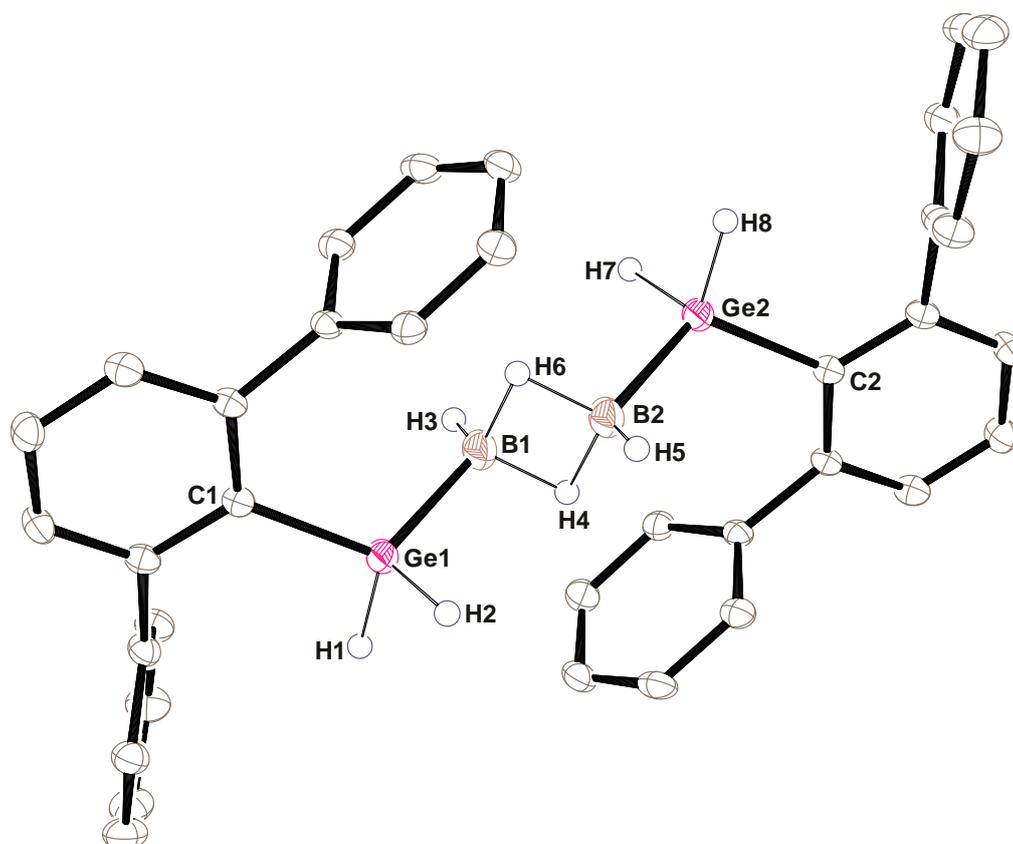
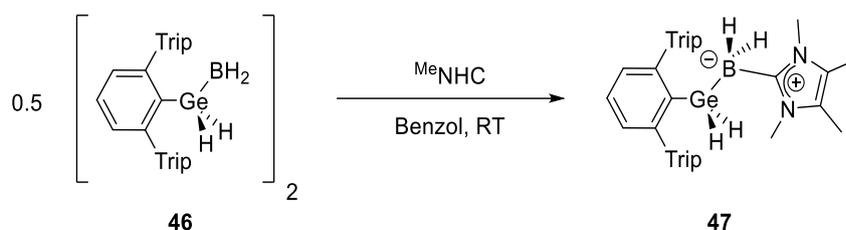


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (Ar*GeH₂BH₂)₂ (**46**) in monokliner Raumgruppe *P*_{2₁/n. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, und alle Wasserstoffatome außer H1-H8 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **46**: Ge1-C1 1.959(2), Ge1-B1 2.030(3), B1-B2 1.758(6), C1-Ge1-B1 115.98(11).}

Durch das Verwenden von Tritylaluminat als *Lewis*-Säure wurde die Aufreinigung des Diborans **46** erschwert. Durch ein ähnliches Lösungsverhalten des Diborans **46** mit dem Triphenylmethan war eine Aufreinigung nur unter großem Verlust der Ausbeute möglich. Daher wurde für eine alternative Hydridabstraktion Tris(pentafluorphenyl)boran verwendet. Die Reaktion erfolgte in Benzol bei Raumtemperatur. Hierbei entsteht als einziges Nebenprodukt LiHB(C₆F₅)₃, welches einfacher abzutrennen sein sollte. Doch auch über diese Syntheseroute konnte das Diboran nur über eine fraktionierte Kristallisation aufgereinigt werden, was zu einem erheblichen Ausbeuteverlust führte.

Umsetzung von $(Ar^*GeH_2BH_2)$ mit Me^eNHC

Zunächst sollte das Diboran **46** mit zwei Äquivalenten Me^eNHC umgesetzt werden, um so Wasserstoff aus der Verbindung zu eliminieren. Dafür erfolgte eine Umsetzung in deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur. Da sich im 1H -NMR-Spektrum nur eine Reaktion von **46** mit einem Äquivalent Me^eNHC unter Bildung des Me^eNHC -Adduktes **47** zeigte, wurde die Reaktionslösung für zwei Tage auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Jedoch konnte danach keine weitere Umsetzung beobachtet werden.



Schema 40: Darstellung von $Ar^*GeH_2BH_2(Me^eNHC)$ (**47**).

Für die gezielte Synthese des NHC Adduktes **45** erfolgte eine Reaktion des Diborans **44** mit einem Äquivalent Me^eNHC in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

NMR- und IR-Spektroskopie

Im 1H -NMR-Spektrum lässt sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein breites Signal bei 3.34 ppm beobachten. Für die Wasserstoffatome am Boratom kann kein Signal detektiert werden. Im IR-Spektrum konnte jedoch eine Bande für die B–H-Streckschwingung bei 2428 cm^{-1} und für die Ge–H-Streckschwingung bei 1994 cm^{-1} beobachtet werden. Die Signale für die Protonen an den Methylgruppen des Me^eNHC bei 2.76 und 0.99 ppm liegen im Vergleich zum freien Me^eNHC (3.35 ppm ; 1.56 ppm) weiter im Hochfeld. Im ^{11}B -NMR-Spektrum lässt sich, im Vergleich zu **46** weiter im Hochfeld ein Triplett, aufgrund der Kopplung zu den Wasserstoffatomen am Boratom bei -36 ppm , mit einer $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz beobachten.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **47**, deren Molekülstruktur in Abbildung 21 gezeigt ist, konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Verbindung **47** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Winkel der C1-B2-Ge2-Einheit weicht mit einem Winkel von $101.83(13)^\circ$ etwas von dem idealen Tetraederwinkel ab. Das Germaniumatom liegt in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Winkel der C4-Ge1-B1-Einheit zeigt mit $122.00(8)^\circ$ eine deutliche Abweichung von einem idealen Tetraederwinkel. Der Abstand der Ge–B-Bindung liegt mit $2.074(2)\text{ \AA}$ in derselben Größenordnung wie der von **46** und literaturbekannten Germanium-Bor-Verbindungen.^[75, 78, 181-191]

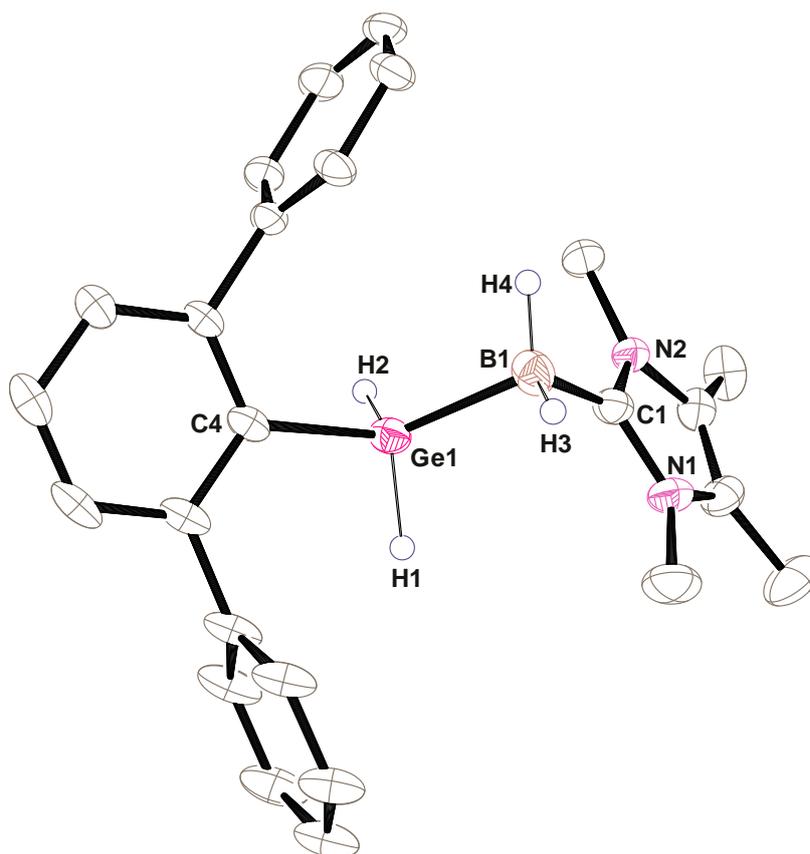


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_2(\text{MeNHC})$ (**47**) in monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3, und H4 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **47**: Ge1-C4 1.9777(18), Ge1-B1 2.074(2), C1-B1 1.584(3), C4-Ge1-B1 122.00(8), C1-B2-Ge2 101.83(13).

3.2 Darstellung und Reaktionen von ⁱPrNHC-stabilisierten Germyl- und Stannyltetrylenen

Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Bachelorarbeit von *Colin Buck* veröffentlicht.^[4]

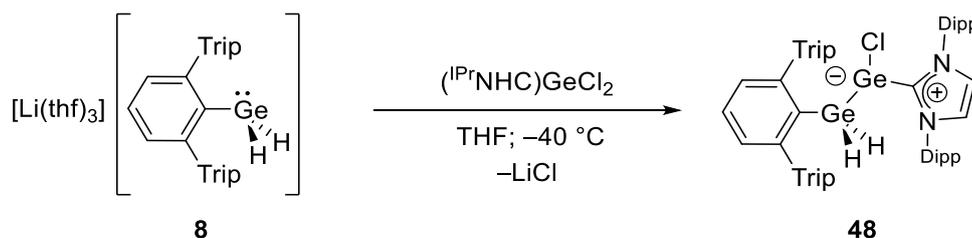
In diesem Kapitel soll die Darstellung und die Reaktivität von Germanium- und Zinn-Tetrelverbindungen thematisiert werden, wobei der Fokus auf den NHC-stabilisierten Germyl- und Stannyl-Tetrylenen liegt. Wie bereits erwähnt konnte *Diab* die ⁱPrNHC-stabilisierten Germyltetrylene erfolgreich darstellen.^[3] Für weitere Folgereaktionen interessant wären NHC-stabilisierte Germyltetrylene mit einem sterisch anspruchsvollerem NHC, daher sollte wie auch schon in 3.1.2 das sterisch anspruchsvollere ⁱPrNHC verwendet werden. Zudem sollten auch die bisher noch nicht bekannten NHC-stabilisierten Stannyltetrylene dargestellt werden. Ausgehend von diesen Germyl- und Stannyltetrylenen sollten Folgereaktionen wie „HX“-Eliminierung, Reduktion, Hydrid- und Chloridabstraktion untersucht werden.

3.2.1 Darstellung der ⁱPrNHC-stabilisierten Germyltetrylene

Die nachfolgenden Synthesen erfolgten in Anlehnung an die Synthesevorschriften für die ⁱPrNHC-stabilisierten Germyltetrylene von *Diab*.^[3]

Darstellung des Germylgermylens Ar*GeH₂GeCl(ⁱPrNHC) (**48**)

Die Synthese des ⁱPrNHC-stabilisierten Germylgermylens **48** erfolgte in einer 1:1 Umsetzung des Germylanions **8** mit dem NHC-stabilisiertem Germanium(II)-chlorid (ⁱPrNHC)GeCl₂ in THF bei -40 °C. Die Charakterisierung von **48** erfolgte mittels NMR Spektroskopie.

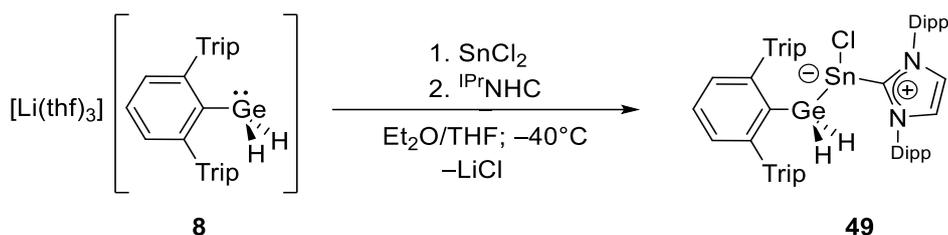


Schema 41: Darstellung des Germylgermylens **48**.

NMR-Spektroskopie

Durch das Chiralitätszentrum des Germaniumatoms, an welches das ⁱPrNHC gebunden ist, sind die beiden Wasserstoffatome am benachbarten Germaniumatom diastereotop und es lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Dublett bei 3.07 und 3.89 ppm mit einer ²J_{HH}-Kopplungskonstante von 5.6 Hz beobachten. Zusätzlich hat dieses Chiralitätszentrum Auswirkung auf die Signalsätze des Terphenylliganden und des Carbens. Hier zeigt sich eine Verdopplung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen.

Darstellung des Germylstannylens $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnCl}(\text{IPrNHC})$ (**49**)



Schema 42: Darstellung des Germylstannylens **49**.

Für die Darstellung des Germylstannylens **49** wurde eine andere Syntheseroute als bei **48** gewählt. *Diab* konnte bei der Umsetzung von $(\text{IPrNHC})\text{SnCl}_2$ mit dem Germylanion **8** neben dem Germylstannylen auch zu 40 % die Bildung des Digermylstannylens beobachten. Um eine zweifache Substitution zu verhindern, entwickelte sie eine zweistufige Syntheseroute, wobei zuerst das Germylanion bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Zinndichlorid umgesetzt und anschließend das Carben hinzugefügt wird.^[3]

Um auch bei der Darstellung des IPrNHC -stabilisierten Germylstannylens **49** eine zweifache Substitution zu verhindern, wobei es hier natürlich fraglich ist, ob dieses Produkt aufgrund des höheren sterischen Anspruches überhaupt entsteht, wurde die oben beschriebene zweistufige Synthese gewählt.

Hierfür wurde zuerst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ das Zinndichlorid mit dem Germylanion **8** in Diethylether zur Reaktion gebracht und nach 30 Minuten das IPrNHC hinzugegeben.

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer *n*-Hexan/Toluollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Das Germylstannylen **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 22 dargestellt ist. Während das Zinnatom aufgrund des freien Elektronenpaars trigonal pyramidal umgeben ist, befindet sich das Germaniumatom mit einem Winkel der C6-Ge1-Sn1-Einheit von $109.67(14)^\circ$ in einer tetraedrischen Umgebung. Der Abstand der Sn-Ge-Bindung liegt mit $2.630(6)\text{ \AA}$ im Bereich ($2.601 - 2.696\text{ \AA}$) literaturbekannter Sn-Ge-Einfachbindungen.^[193-201]

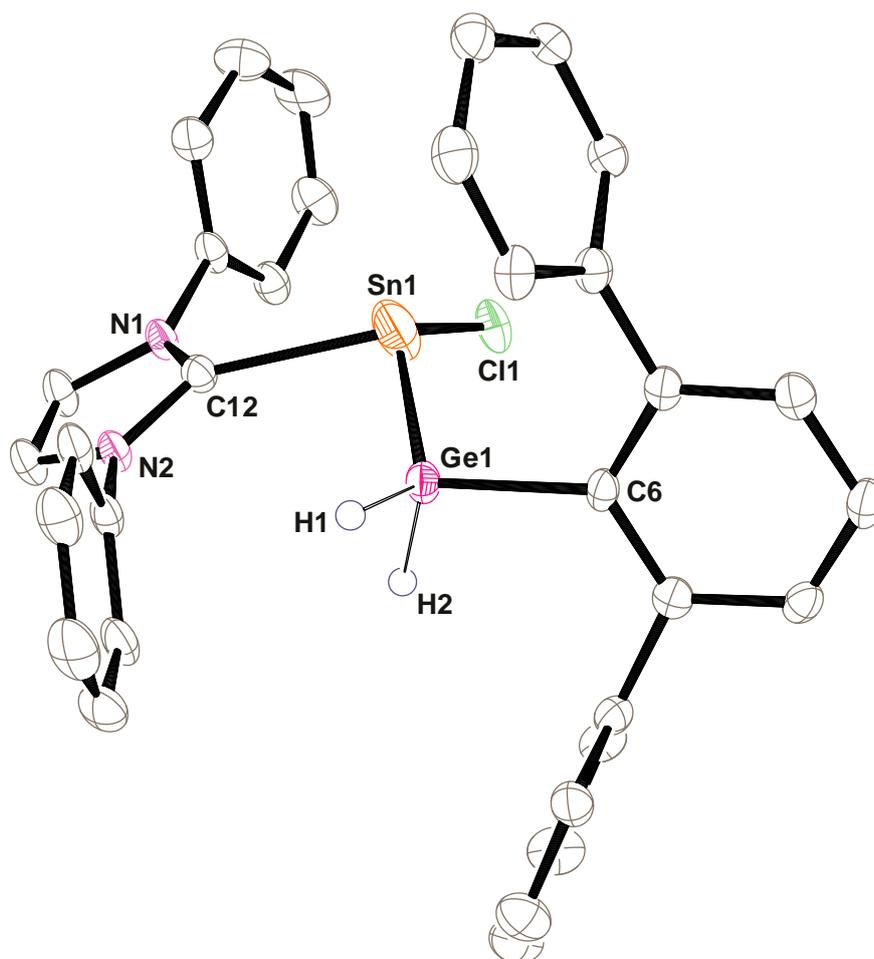


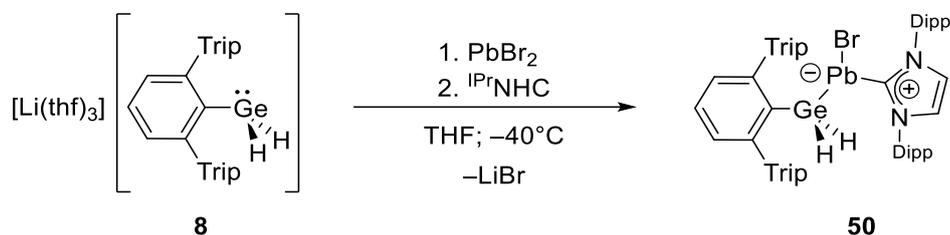
Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **49** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **49**: Sn1-C12 2.311(6), Sn1-Ge1 2.630(6), Ge1-C6 1.984(3), Sn1-Cl1 2.22(2), C12-Sn1-Ge1 93.4(2), Cl1-Sn1-C12 87.3(5), Cl1-Sn1-Ge1 96.1(5), C6-Ge1-Sn1 109.67(14).

NMR-Spektroskopie

Das Zinnatom in **49** stellt durch die vier unterschiedlichen Substituenten (Ar^*GeH_2 -, Cl-, $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ - und das freie Elektronenpaar) ein Chiralitätszentrum dar, weshalb für die beiden nicht magnetisch äquivalenten germaniumgebundenen Wasserstoffatome jeweils ein Dublett bei 3.78 und 4.44 ppm mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 5.6 Hz beobachtet werden kann. Zusätzlich zeigt sich auch hier, wie bei **48**, eine Verdopplung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und des $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ s. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei 158 ppm. Dieses liegt im Bereich dreifach koordinierter Zinnverbindungen, jedoch etwas weiter im Tieffeld als das des Germylstannylens **15b** (76.9 ppm) von *Diab*. [3, 202]

Darstellung des Germylplumbylen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbBr}(\text{}^i\text{PrNHC})$ (**50**)

Die Darstellung des Germylplumbylens **50** erfolgte analog zu **49** in einer zweistufigen Synthese. Dabei konnte **50** mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



Schema 43: Darstellung des Germylplumbylens **50**.

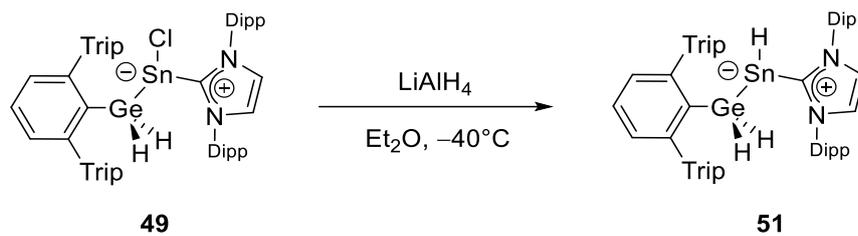
NMR-Spektroskopie

Auch hier sind die beiden germaniumgebundenen Wasserstoffatome, aufgrund des Chiralitätszentrums am Bleiatom diastereotop und es lässt sich jeweils ein breites Signal bei 7.45 und 10.08 ppm zuordnen. Diese starke Tieffeldverschiebung ist für germaniumgebundene Wasserstoffatome von Germanium(IV)-Verbindungen untypisch. Gewöhnlich lassen sich diese im Bereich von 4 – 6 ppm finden.^[108, 203-204] Diese starke Tieffeldverschiebung wird in der Literatur durch den relativistischen SO-HALA-Effekt (spin orbit heavy atom on the light atom) begründet. Dabei verursachen induzierte Spin-Bahn-Wechselwirkungen vom schwereren Element auf das leichtere Element eine starke Verschiebung ins Tieffeld.^[205-210] Zum Beispiel konnte im Arbeitskreis *Wesemann* für das Hydridsignal des Blei(II)-hydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ eine starke Tieffeldverschiebung von 35.61 ppm beobachtet werden.^[211] Da in **50** die Wasserstoffatome nicht direkt an das Bleiatom gebunden sind, muss hier der SO-HALA-Effekt erweitert werden. Von *Rusakov* wurde daher der β - und γ -SO-HALA Effekt eingeführt, wobei bei β ein Atom zwischen dem Schweratom liegt und bei γ zwei Atome dazwischen liegen.^[205-206] Im Fall von **50** kann die Tieffeldverschiebung der Signale für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome durch einen β -SO-HALA-Effekt erklärt werden.

Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 3200 ppm beobachtet werden. Dieses liegt im Bereich für dreifach koordinierte Bleiverbindungen und etwas weiter im Tieffeld als das des von *Diab* synthetisierten ${}^i\text{PrNHC}$ -stabilisierten Germylplumbylens **15c** (2779 ppm).^[3, 212]

3.2.2 Hydrierung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnCl}(\text{IPrNHC})$

In einer Salzmetathesereaktion soll das Chlorid beim Gernylstannylene **49** durch ein Hydrid ausgetauscht werden. Dadurch wäre, wie schon in Kapitel 3.1.5 diskutiert, entweder eine Proton-/Hydrid-Abstraktion oder eine Eliminierung von Wasserstoff potenziell möglich. Die Synthese von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnH}(\text{IPrNHC})$ (**51**) erfolgte in einer 1:1 Umsetzung von **49** mit LiAlH_4 in Diethylether bei -40°C . Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, mit denen die Konnektivität des gernylsubstituierten Zinnhydrids **51** bestätigt wurde.



Schema 44: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnH}(\text{IPrNHC})$ (**51**).

NMR-Spektroskopie

Das Zinnhydrid **51** besitzt weiterhin ein Chiralitätszentrum am Zinnatom. Dadurch erhält man sowohl für die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden als auch für die des IPrNHC s eine Verdopplung der Signalsätze. Für die Wasserstoffatome am Germanium- und am Zinnatom lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale beobachten, welche in Abbildung 23 dargestellt sind.

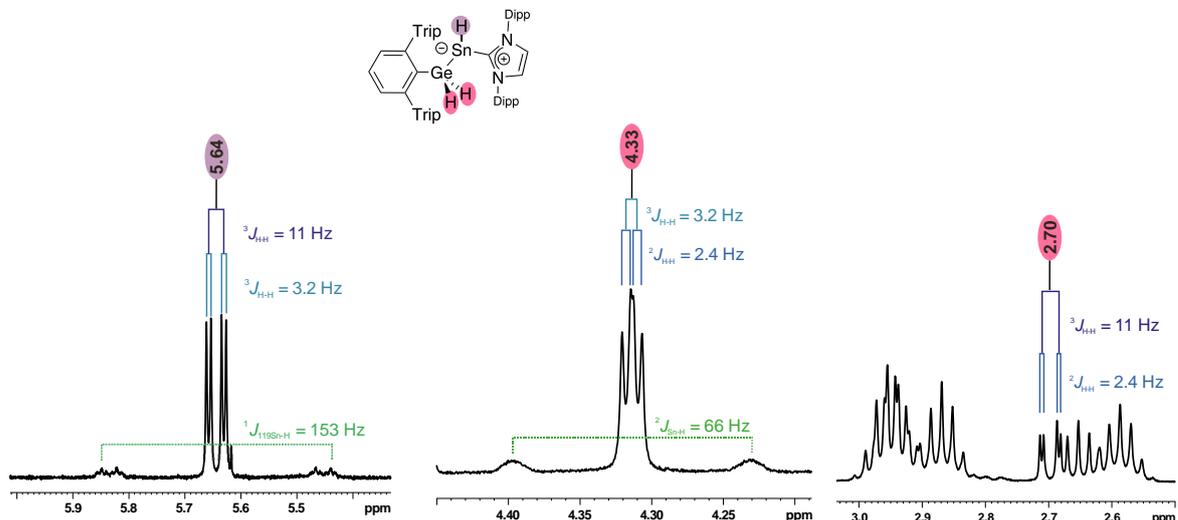


Abbildung 23: Drei Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6) für die Signale der germanium- und zinngebundenen Wasserstoffatome von **51**.

Die beiden germaniumgebundenen Wasserstoffatome sind diastereotop. Deshalb lässt sich auf Grund der geminalen Kopplung und der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu dem zinngebundenen Wasserstoffatom einmal ein Dublett vom Dublett bei 4.33 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz) und eines bei 2.70 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz) beobachten. Zusätzlich weist das Signal bei 4.33 ppm Zinnsatelliten mit einer $^2J_{119\text{SnH}}$ -Kopplungskonstante von 66 Hz auf. Auch für das Wasserstoffatom am Zinnatom ergibt sich durch die unterschiedlichen Kopplungen zu den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen ein Dublett vom Dublett bei 5.64 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 11 Hz). Dieses Signal zeigt zusätzlich Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{SnH}}$ -Kopplungskonstante von 153 Hz. Im Vergleich zu dem vierfach koordinierten Zinntrihydrid **2** ($^1J_{119\text{SnH}} = 1934$ Hz)^[1] fällt die $^1J_{119\text{SnH}}$ -Kopplungskonstante deutlich kleiner aus. Solch eine Verringerung der Kopplungskonstante im Vergleich zu vierfach koordinierten Zinnverbindungen wurde in der Literatur bei dreifach koordinierten Zinn(II)-hydriden beobachtet und wird hierbei durch eine Verkleinerung des s-Anteils der Sn–H-Bindung im Vergleich zu der bei tetravalenten Zinnhydriden begründet.^[72, 150, 213-214] Bei diesen dreifach koordinierten Zinn(II)-hydriden und auch bei **51** befindet sich das freie Elektronenpaar am Zinnatom in einem Orbital mit hohem s-Anteil, dadurch zeigt sich bei den übrigen Bindungen praktisch kein s-Charakter, wodurch sich die Kopplungskonstante verringert.^[215-216] Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann ein Multipllett bei –380 ppm, in einem ähnlichen Bereich wie das NHC-stabilisierte Zinnhydrid $\text{Ar}'\text{SnH}(\text{MeNHC})$ (–349 ppm) von *Sindlinger*, beobachtet werden.^[150]

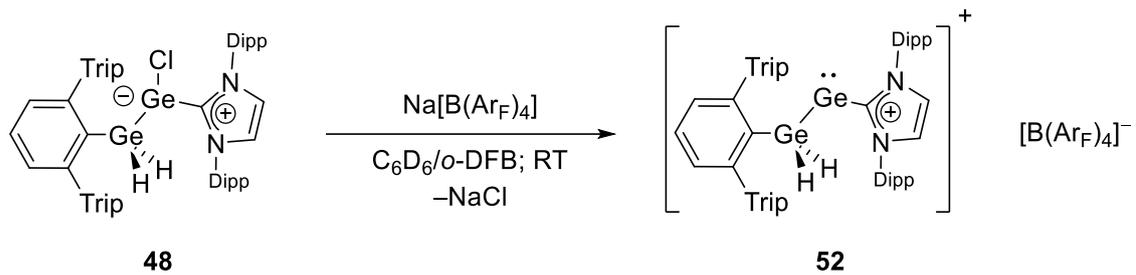
Folgereaktionen von **51**

Ausgehend von **51** sollte zunächst eine Hydridabstraktion mit dem Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ untersucht werden. Hierfür erfolgte eine Umsetzung bei –40 °C in Toluol- d_8 /o-Difluorbenzol. Im ^1H -NMR-Spektrum ließ sich zwar die Bildung von Triphenylmethan beobachten, jedoch wurde neben weiteren nicht identifizierbaren Produkten überwiegend das Germaniumtrihydrid **1** gebildet.

Außerdem sollte versucht werden durch Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe Wasserstoff zu eliminieren. Nach zwei Stunden konnte hierbei jedoch eine braune Verfärbung der zuvor farblosen Lösung und die Bildung eines Metallspiegels beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte eine selektive Zersetzung zum Germaniumtrihydrid **1** und freiem $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ festgestellt werden.

3.2.3 Halogenidabstraktion der Germylterylene

Im Folgenden soll eine Halogenidabstraktion bei den NHC-stabilisierten Germyltetrylenen **48-50** mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ ($[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4] = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl})\text{borat}$) untersucht werden. Dadurch wäre die Darstellung von kationischen Germyltetrylenen, bei denen das Boratanion $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ als schwach koordinierendes Anion fungiert, möglich. Diese Kationen würden noch zwei Wasserstoffatome am Germaniumatom tragen, bei denen durch das kationische Zentrum am Tetrelatom die Acidität erhöht sein wird. Dadurch könnte es durch eine Deprotonierung möglich sein eine Doppelbindung zwischen dem Germaniumatom und dem Tetrelatom zu erzeugen.

Chloridabstraktion am Germylgermylen **48**

Schema 45: Umsetzung von **48** mit $\text{Na[B(Ar}^{\text{F}}\text{)}_4]$.

Bei der Umsetzung des Germylgermylens **48** mit einem Äquivalent $\text{Na[B(Ar}^{\text{F}}\text{)}_4]$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur konnte nach zehn Stunden eine vollständige Reaktion und ein Farbwechsel von Gelb nach Rot beobachtet werden. Für die Röntgenstruktur geeignete rote Kristalle wurden durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung erhalten. Aufgrund von schlechten Messparametern konnte mit diesen jedoch nur die Konnektivität des kationischen Germylgermylens **52**, die in Abbildung 24 dargestellt ist, bestätigt werden.

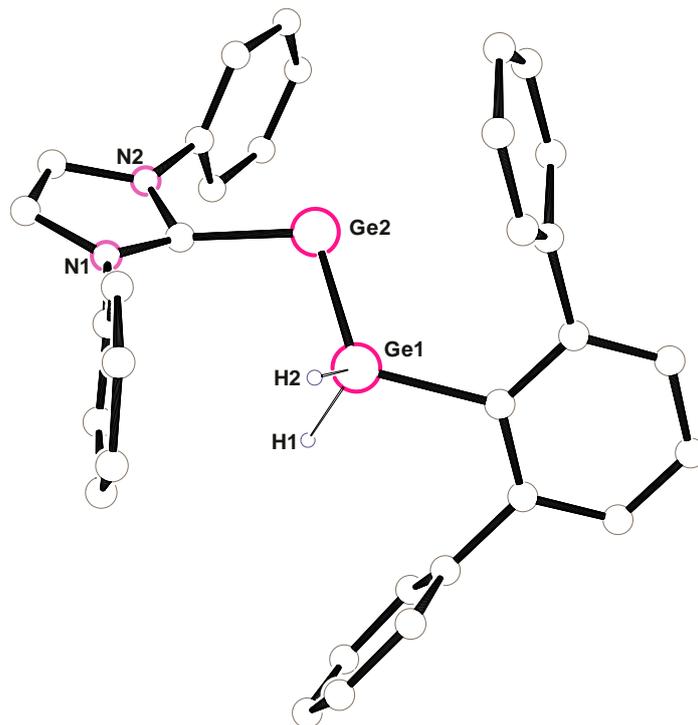
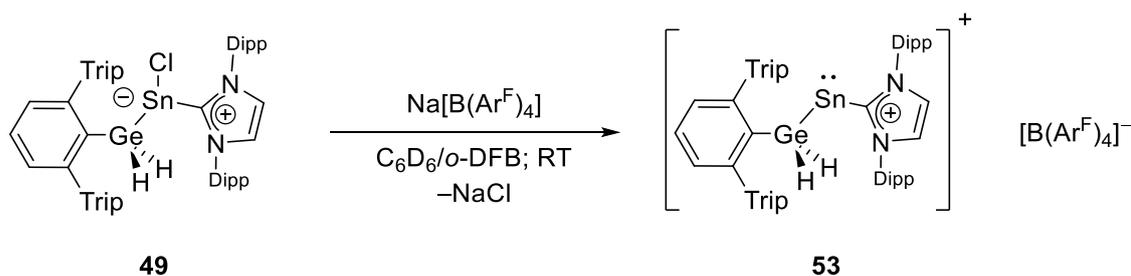


Abbildung 24: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **52**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{B(Ar}^{\text{F}}\text{)}_4]^-$ ausgeblendet. Wegen der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

NMR-Spektroskopie

Durch die Abstraktion des Chlorids stellt das Germaniumatom am $^{1\text{Pr}}\text{NHC}$ kein Chiralitätszentrum mehr dar, deshalb kann im ^1H -NMR-Spektrum, im Vergleich zu **48**, eine Halbierung für die Signalsätze der *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und des $^{1\text{Pr}}\text{NHCs}$ beobachtet werden. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome erscheint, leicht tieffeldverschoben im Vergleich zu **48**, ein Singulett bei 4.40 ppm.

Chloridabstraktion am Germylstannylen **49**



Schema 46: Chloridabstraktion am Germylstannylen **49**.

Für eine Chloridabstraktion am Germylstannylen **49** wurde dieses bei Raumtemperatur in Benzol/*o*-Difluorbenzol mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ umgesetzt. Hierbei konnte bereits nach fünf Minuten eine vollständige Chloridabstraktion und ein Farbwechsel von Gelb nach Violett beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse

Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete violette Kristalle des Zinnkations **53**, dessen Molekülstruktur in Abbildung 25 abgebildet ist, erhalten werden. Das Zinnkation **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Der Abstand der Sn–Ge-Bindung ist mit $2.6784(4)\text{ \AA}$ etwas länger als in **49**, liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie das Germylstannylen von *Maudrich* $\text{Ar}^*\text{SnGeH}_2\text{Ar}^*$ (**16b**) (2.669 \AA) und das von *Power* $[\text{Ar}'\text{SnGe}(\text{tBu})_3]$ (2.722 \AA).^[2, 201] Das Germaniumatom befindet sich mit einem C29–Ge1–Sn1-Winkel von $113.23(9)^\circ$ in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Winkel der C13–Sn1–Ge1-Einheit hingegen fällt mit $96.19(7)^\circ$, aufgrund des freien Elektronenpaares am Zinnatom, deutlich kleiner aus.

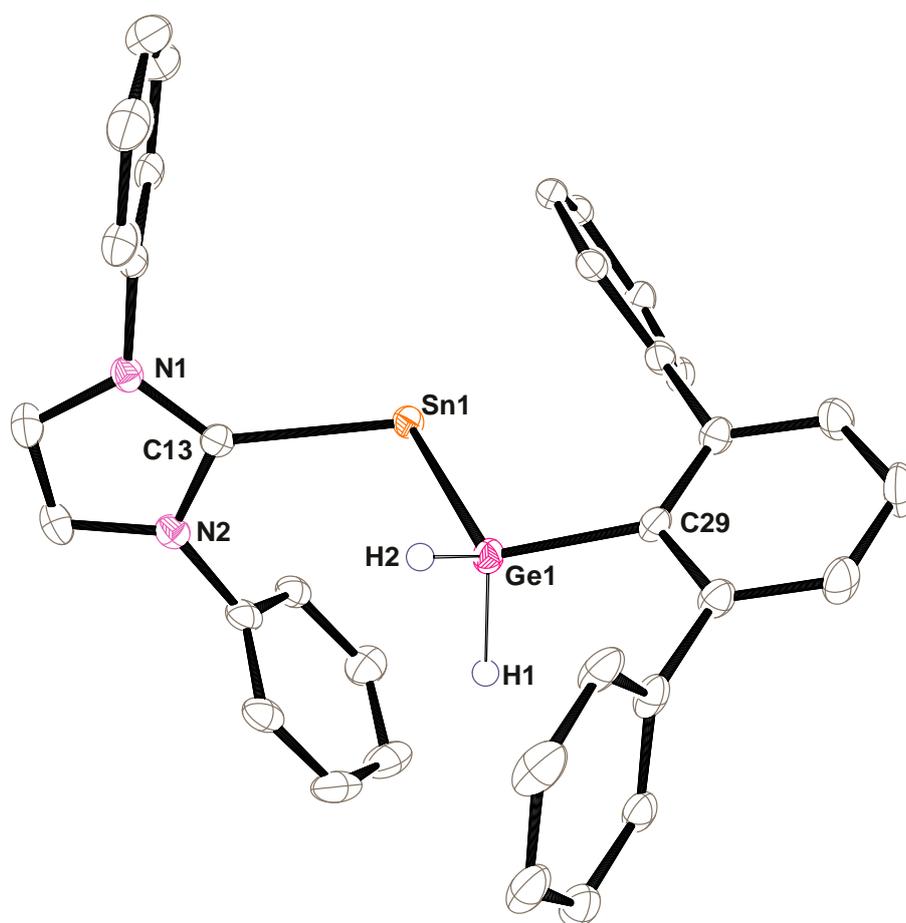
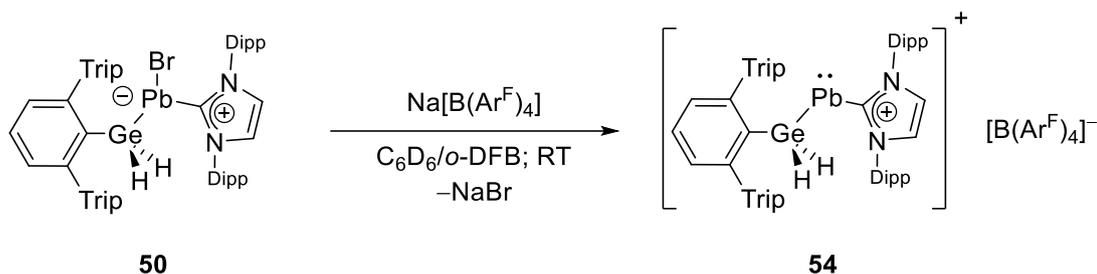


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{Sn}(\text{IPrNHC})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**53**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **53**: Sn1-C13 2.334(3), Sn1-Ge1 2.6784(4), Ge1-C29 1.974(3), C29-Ge1-Sn1 113.23(9), C13-Sn1-Ge1 96.19(7).

NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine Halbierung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen, durch den Verlust des Chiralitätszentrums am Zinnatom beobachtet werden. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ist im Vergleich zu **49** weiter im Tieffeld ein Signal bei 6.23 ppm zusehen. Dieses liegt damit im selben Bereich wie bei dem Germylstannylen **16e** (6.17 ppm) von Maudrich.^[2] Auch lässt sich im selben Bereich wie **16e** (2307 ppm) und typisch für zweifach substituierte Zinnverbindungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei 1922 ppm beobachten.^[2, 202]

Bromidabstraktion am Germylplumbylen **50**



Schema 47: Bromidabstraktion am Germylplumbylen **50**.

Für die Darstellung des kationischen Germylplumbylens **54** wurde eine Bromidabstraktion von **50** mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei konnte ein Farbwechsel von Hellgrün nach Blau beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete blaue Kristalle konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Das kationische Germylplumbylen **54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 26 dargestellt ist. Der Winkel der C26-Ge1-Pb1-Einheit weicht mit $112.58(9)^\circ$ etwas vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Bleiatom fällt der Winkel der C75-Pb1-Ge1-Einheit mit $96.11(7)^\circ$ hingegen bedeutend kleiner aus. Der Abstand der Ge–Pb-Bindung mit $2.7331(3)\text{ \AA}$ ist vergleichbar mit dem für das Germylplumbylen **16c** von *Diab* (2.730 \AA) und das Digermylplumbylen ($[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}]_2\text{Pb}$) (2.718 \AA) von *Klinkhammer*.^[3, 217]

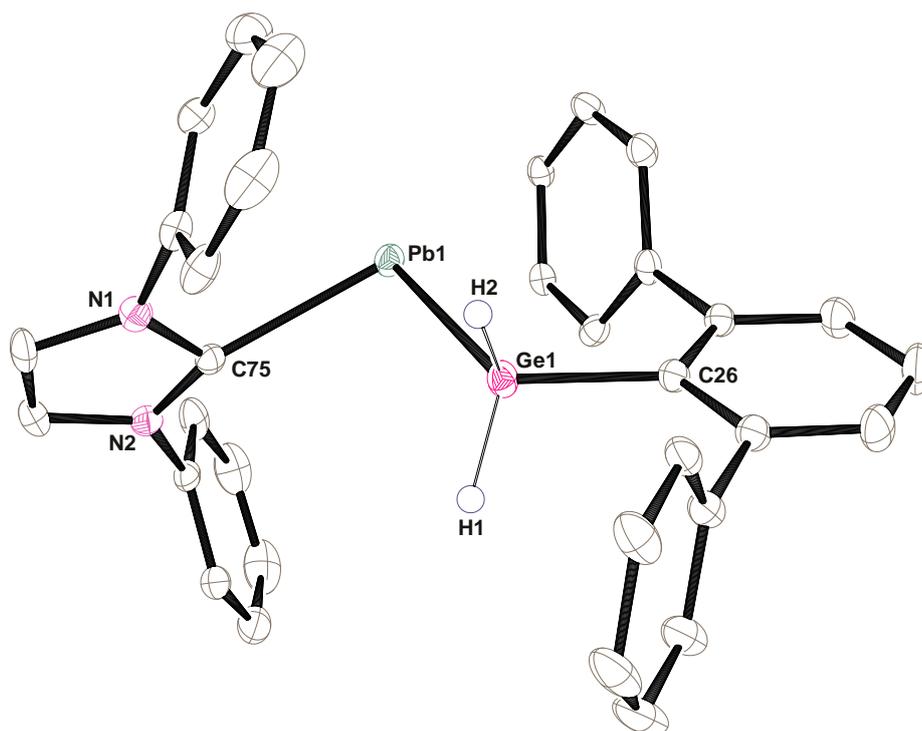


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{Pb}(\text{1PrNHC})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**54**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **54**: Pb1-C75 2.446(3), Pb1-Ge1 2.7331(3), Ge1-C26 1.972(3), C75-Pb1-Ge1 96.11(7), C26-Ge1-Pb1 112.58(9).

NMR-Spektroskopie

Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome lässt sich im Vergleich zu **50** deutlich weiter im Tieffeld ein Signal bei 18.09 ppm beobachten. Diese extreme Tieffeldverschiebung lässt sich auch hier durch das benachbarte Bleiatom und den daraus resultierenden β -SO-HALA Effekt erklären. Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 9258 ppm detektiert werden. Dieses liegt somit im selben Bereich wie das des von *Diab* synthetisierten Germylplumbylens **16c** (9183 ppm) und im typischen Bereich für divalente Bleiverbindungen.^[3, 212]

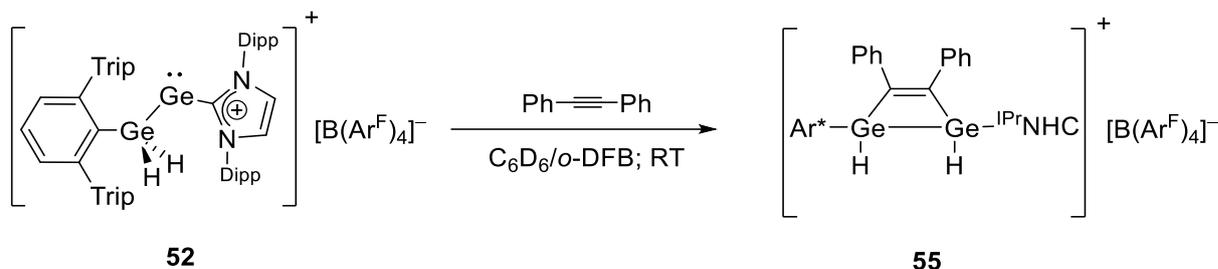
3.2.4 Deprotonierungsversuche von **53**

Wie eingangs erwähnt sollten die Kationen deprotoniert werden, um so eine Doppelbindung zwischen den beiden Elementen der Gruppe 14 zu generieren. Dies wurde am Zinnkation **53** untersucht. Eine Deprotonierung wurde mit Lithium-di-*iso*-propylamid, Benzylkalium, Trityllithium, Lithiumtetramethylpiperidid, DBU und $^{\text{Me}}\text{NHC}$ versucht. Während sich bei der Umsetzung mit DBU und $^{\text{Me}}\text{NHC}$ die Bildung von Addukten zeigte, konnten mit den anderen Basen sehr unspezifische Reaktionen zu nicht identifizierbaren Produkten beobachtet werden.

3.2.5 Reaktionen der Tetrelkationen (52-54) mit Alkinen

Im Folgenden soll die Reaktivität der Tetrelkationen (**52-54**) gegenüber den Alkinen Tolan und Phenylacetylen untersucht werden. Hierbei soll untersucht werden, ob die Alkine in die Element-Element-Bindung insertieren. Eine Insertion von Phenylacetylen in die Element-Element-Bindung der Germyl- und Stannyltetrylene **16b-f** konnte von *Maudrich* und *Diab* beobachtet werden. [2-3, 130]

Umsetzungen der Tetrelkationen (52-54) mit Tolan



Schema 48: Umsetzung von **52** mit Tolan.

Die Tetrelkationen (**52-54**) wurden mit einem Äquivalent Tolan bei Raumtemperatur in Benzol/*o*-Difluorbenzol umgesetzt. Während bei der Umsetzung des Zinn- und Bleikations (**53/54**) mit Tolan auch nach Erwärmen auf 70 °C über eine Woche keine Reaktion festgestellt werden konnte, zeigte sich bei der Umsetzung des Germaniumkations **52** nach drei Stunden eine vollständige Reaktion und ein Farbwechsel von Rot nach Farblos.

NMR-Spektroskopie

Im 1H -NMR-Spektrum konnte hierbei die Bildung des Digermacyclobutens **55** beobachtet werden. Hierfür lassen sich den beiden germaniumgebundenen Wasserstoffatome jeweils ein Dublett bei 4.84 und 5.14 ppm mit einer $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante von 2.2 Hz zuordnen.

Einkristalle des Digermacyclobutens **55**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnte durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung **55** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, deren Molekülstruktur in Abbildung 27 dargestellt ist. Der Abstand der Ge1-Ge2-Bindung liegt mit 2.4399(6) Å im Bereich (2.407 – 2.449 Å) bekannter Verbindungen mit Ge-Ge-Einfachbindungen. [186, 214, 218-227] Auch der Abstand der C63-C70-Bindung liegt mit 1.352(6) Å im typischen Bereich für C-C-Doppelbindungen. [157] Die beiden Germaniumatome befinden sich mit Winkeln von C67-Ge1-Ge2 117.86(11)° und C33-Ge2-Ge1 128.28(11)° in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die beiden Germaniumatome und die beiden Kohlenstoffatome (C63, C70) bilden einen fast planaren Vierring mit einem Torsionswinkel von 5.13°. Aufgrund der deutlich kleineren Ge-Ge-C-Winkel (75.15(13)°/72.80(12)°) als die C-C-Ge-Winkel (104.5(3)° und 107.1(3)°) und der unterschiedlichen

Abstände für die Ge–Ge-Bindung und die C–C-Doppelbindung liegt ein verzerrter Vierring vor. Dies lässt sich auch bei vergleichbaren Digermacyclobuten-Verbindungen in der Literatur beobachten.^[225-229]

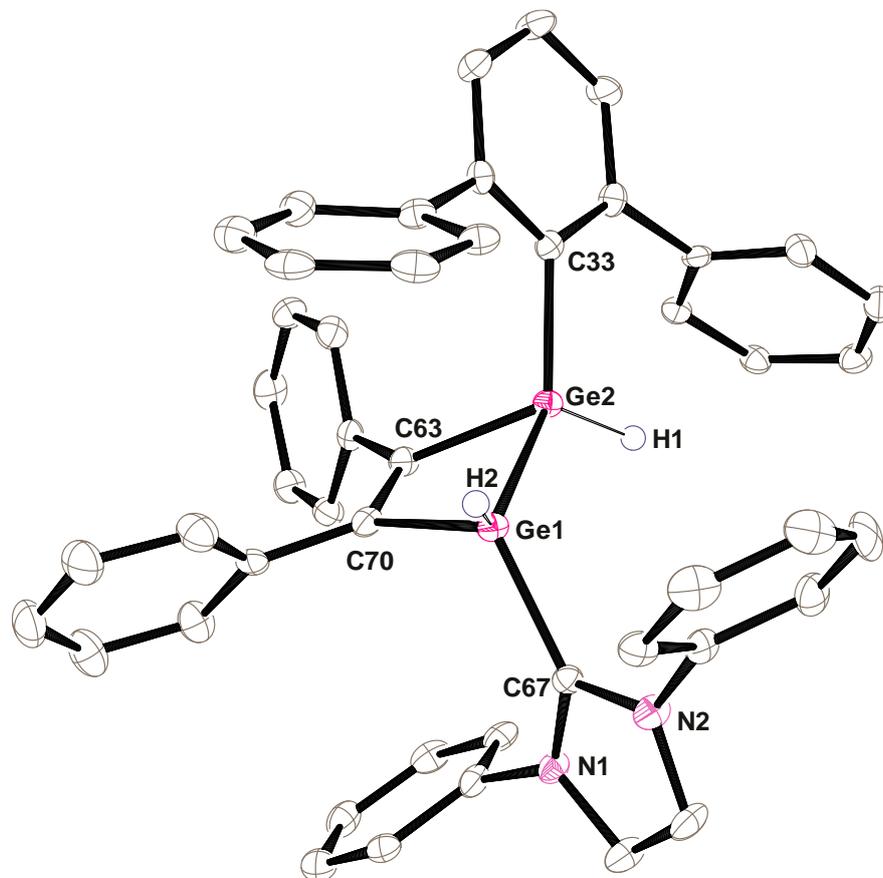


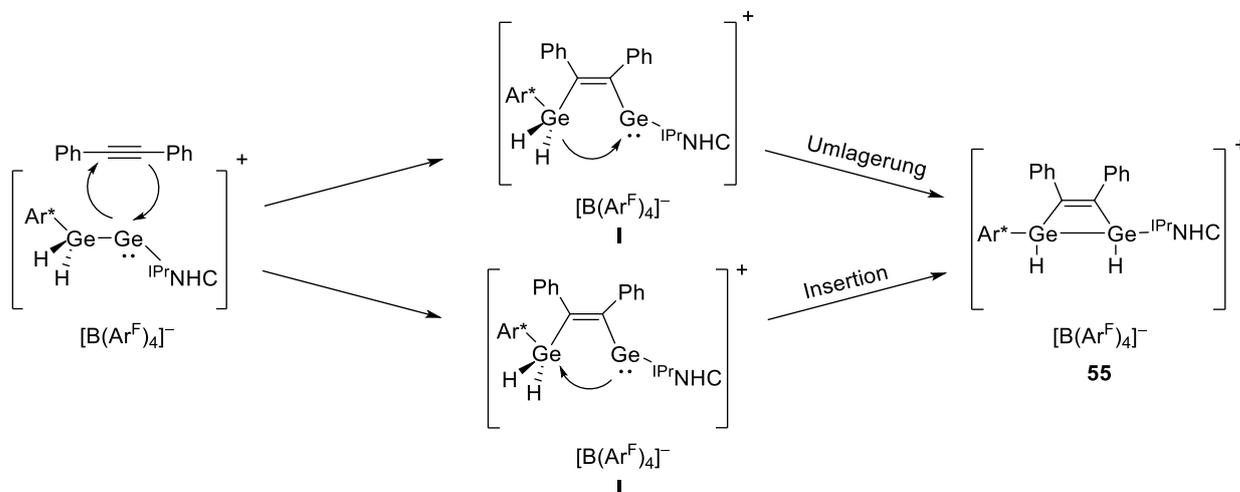
Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **55** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[B(Ar^F)_4]^-$ und alle Wasserstoffatome, außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **55**: Ge1-C70 1.970(4), Ge1-C67 2.023(4), Ge1-Ge2 2.4399(6), Ge2-C33 1.963(4), Ge2-C63 1.990(4), C63-C70 1.352(6), C70-Ge1-C67 113.24(17), C70-Ge1-Ge2 75.15(13), C67-Ge1-Ge2 117.86(11), C33-Ge2-C63 111.70(16), C33-Ge2-Ge1 128.28(11), C63-Ge2-Ge1 72.80(12), C63-C70-Ge1 104.5(3), C70-C63-Ge2 107.1(3).

Überlegung zur Bildung von **55**

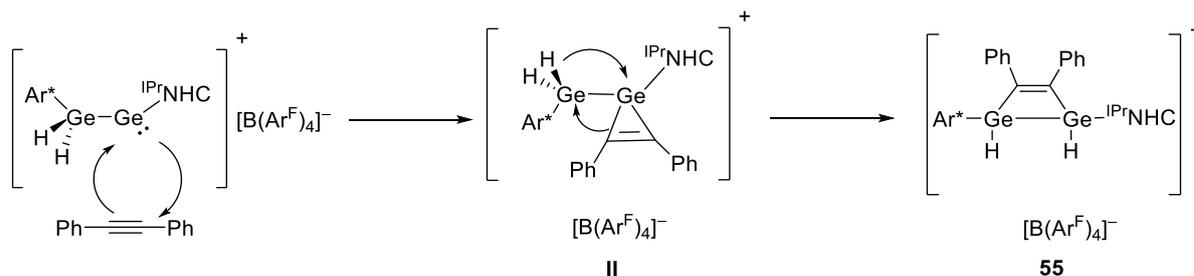
Für die Bildung des Digermacyclobutens **55** sind in Schema 49 zwei mögliche Mechanismen dargestellt. Diese bauen auf Überlegungen von *Power* und *Aicher* zur Bildung eines Distannacyclobutens aus dem Zinn(II)-hydrid **16a** und Phenylacetylen auf.^[1, 142] Über den Mechanismus **A** könnte sich zuerst in einer [2+2]-sigmatropen Umlagerung unter Spaltung der Ge–Ge-Bindung ein Vinylgermylgermylen **I** bilden. Dieses könnte durch anschließende Umlagerung oder Insertion zu dem isolierten Digermacyclobuten **55** reagieren. Beim Mechanismus **B** würde sich im ersten Schritt über eine [1+2] Cycloaddition eine Germacyclopropen **II** bilden. Germacyclopropene sind literaturbekannt und konnten sowohl von *Power* bei der Reaktion des Diarylgermylen Ar_2Ge mit Phenylacetylen als auch von *Diab* bei der Umsetzung des Digermens **16f** mit Phenylacetylen isoliert

werden.^[3, 230] Im nächsten Schritt bildet sich ausgehend von dem Germacyclopropen **II** über eine Ringerweiterung und eine Hydridverschiebung das Digermacyclobuten **55**.

Mechanismus A



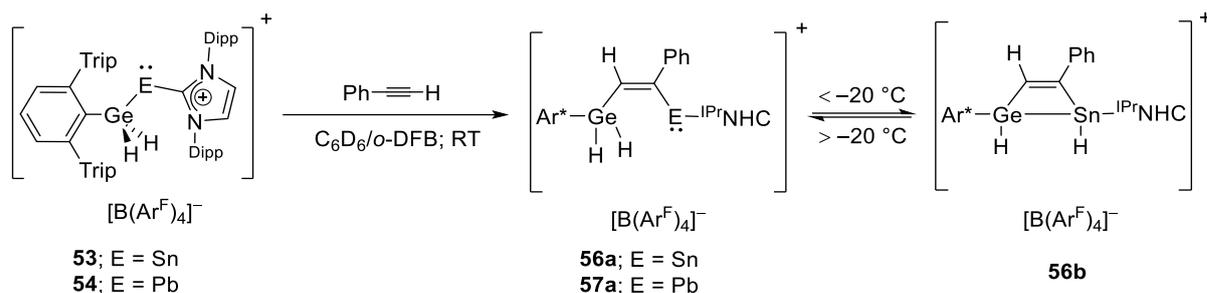
Mechanismus B



Schema 49: Mögliche Mechanismen zur Bildung des Digermacyclobuten **55**.

Umsetzungen der Tetrelkationen (52-54) mit Phenylacetylen

Für eine Reaktion des Zinn- und Bleikations mit einem Alkin sollte das sterisch weniger anspruchsvollere Phenylacetylen verwendet werden. Hierfür wurde zuerst das Zinnkation **53** mit einem Äquivalent Phenylacetylen bei Raumtemperatur in Benzol/*o*-Difluorbenzol umgesetzt. Bereits nach zehn Minuten konnte eine vollständige Reaktion und ein Farbwechsel von Violett nach Orange beobachtet werden.



Schema 50: Umsetzung von **53/54** mit Phenylacetylen.

Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich ein Triplett bei 8.55 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 4.4 Hz beobachten, welches dem Wasserstoffatom am Vinylrest zugeordnet werden kann. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome konnte bei Raumtemperatur kein Signal detektiert werden. Im Vergleich hierzu konnte *Maudrich* für das germylsubstituierte Vinyl-Stannylene [Ar'Sn-C(Ph)CH-GeH₂Ar*] ein Triplett bei 6.79 ppm für das Wasserstoffatom am Vinylrest und ein Dublett bei 3.76 ppm für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome beobachten.^[2] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich auch hier das entsprechende Vinylgermylstannylene **56a** bildet. Diese Vermutung wird zusätzlich durch das Auftreten eines Signals bei 815 ppm im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum gestützt. Dieses liegt im typischen Bereich für divalente Zinnverbindungen und weiter im Hochfeld als das von *Maudrich* synthetisierte Vinylgermylstannylene (1630 ppm). Da bei Raumtemperatur kein Signal für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome detektiert werden konnte, erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei tiefen Temperaturen (Abbildung 28). Bei -20 °C zeigen sich neue Signale bei 3.62 ppm und 2.18 ppm. Durch weiteres Herunterkühlen auf -60 °C lässt sich in dem Bereich, in dem zuvor das Triplett zu sehen war ein Dublett bei 8.60 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 8.6 Hz beobachten. Zudem lässt sich bei dem Signal bei 3.62 ppm ein Dublett vom Dublett erahnen. Dieses koppelt zu dem Dublett bei 8.60 ppm und zu dem Signal bei 2.18 ppm, welches stark verbreitert ist. Hierbei lässt sich eine Dublett-Struktur nur erahnen. Das Integral-Verhältnis der drei Signale beträgt 1:1:1. Von einem ähnlichen Signalmuster wurde von *Aicher* und *Power* bei einem 1,2-Distannacyclobuten, welches durch die Reaktion des Zinn(II)-hydrids **16a** mit Phenylacetylen dargestellt wurde, berichtet. Dabei wurde ein Mechanismus formuliert, bei dem zuerst durch eine [2+2]-sigmatrope Umlagerung unter Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung ein Vinylstannylene als Zwischenstufe gebildet wird. Dies führt dann über eine Insertion oder Umlagerung zum isolierten 1,2-Distannacyclobuten. Daher liegt hier die Vermutung nahe, dass die Verbindung bei tiefen Temperaturen als Germa-Stanna-Cyclobuten **56b** vorliegt, wobei das Signal bei 8.60 ppm von dem Wasserstoffatom am Vinylrest, bei 3.62 ppm von dem Wasserstoffatomen am Germaniumatom, und das bei 2.18 ppm von dem am Zinnatom stammen könnte. Wenn die Verbindung als Germa-Stanna-Cyclobuten vorliegt, müssten sich jedoch auch Zinnsatelliten an den Signalen bei 2.18 ppm und 3.62 ppm zeigen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Eine Aufklärung könnte zusätzlich das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum liefern. Hier müssten sich im Bereich für tetravalente Zinnverbindungen ein Signal beobachten lassen. Es bleibt

daher nur eine Vermutung, dass in diesem Fall ein Gleichgewicht zwischen dem Vinylgermylstannylen **56a** und dem Germa-Stanna-Cyclobuten **56b** vorliegt, wobei das Gleichgewicht bei Raumtemperatur auf der Seite des Vinylgermylstannylens **56a** und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Seite des Germa-Stanna-Cyclobutens **56b** liegt.

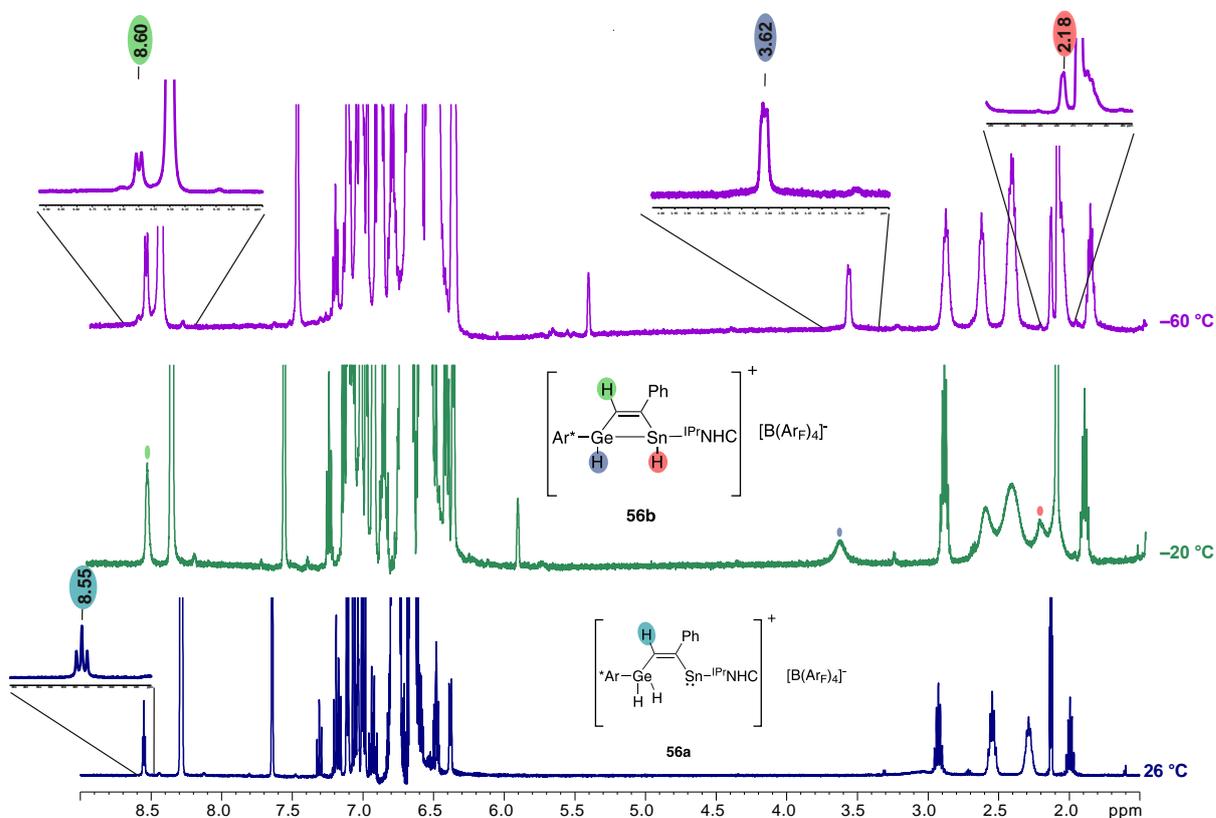
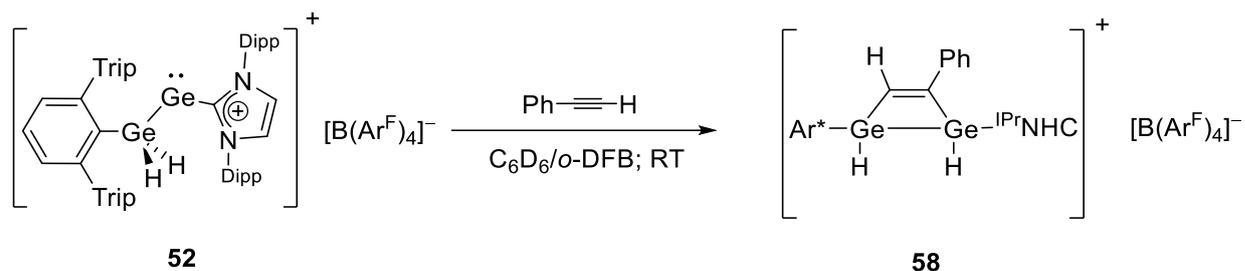


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500.13 MHz) der Reaktionslösung von der Umsetzung von **53** mit Phenylacetylen in Toluol- d_8 /*o*-DFB bei 26 , -20 und $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bei der Umsetzung des Bleikations **54** mit einem Äquivalent Phenylacetylen in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur konnte nach drei Stunden eine vollständige Umsetzung und ein Farbwechsel von Blau nach Rot beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Triplett bei 18.42 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.3 Hz beobachtet werden, welches dem Wasserstoffatom am Vinylrest zugeordnet werden kann. Auch hier kann das zu erwartende Dublett für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome nicht detektiert werden. Es liegt ebenfalls nahe, dass sich das entsprechende germylsubstituierte Vinylplumbylen **57** gebildet hat.

Zusätzlich sollte auch die Reaktivität des Germaniumkations **52** gegenüber Phenylacetylen überprüft werden. Hierfür wurde **52** mit einem Äquivalent Phenylacetylen in Benzol/*o*-Difluorbenzol umgesetzt. Es zeigte sich nach zehn Minuten eine vollständige Entfärbung der zuvor roten Lösung.



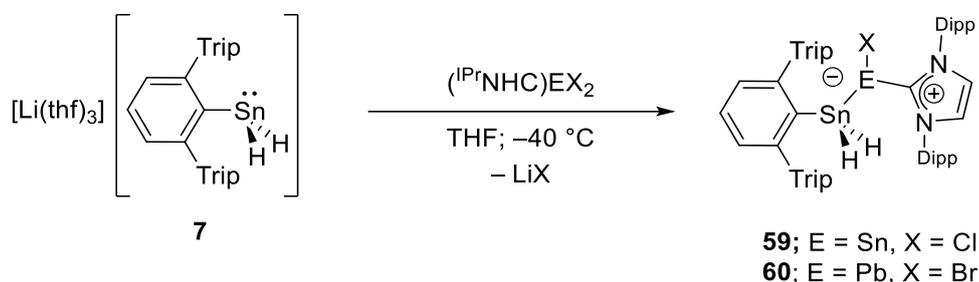
Schema 51: Umsetzung von **52** mit Phenylacetylen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Bildung des zu **55** analogen Germacyclobutens **58** beobachtet werden. Jedoch verläuft die Reaktion unselektiver als die Umsetzung mit Tolan, wobei auch die Bildung von Regioisomeren möglich ist. Es lässt sich dem vinylgebundenen Wasserstoffatom ein Dublett bei 5.52 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz) und den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen ein Dublett bei 4.35 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) und ein Dublett vom Dublett bei 5.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 2.0 Hz) zuordnen. Es konnte jedoch über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht herausgefunden werden, ob bei dem Germacyclobuten die Phenylgruppe des Vinylrestes auf der Seite des Terphenylliganden oder auf der Seite des $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ liegt.

3.2.6 Darstellung der NHC-stabilisierten Stannyltetrylene

Als Nächstes sollten die ^{IPr}NHC-stabilisierten Stannyltetrylene dargestellt werden. Hierfür wurde die Synthese analog zum Germylgermylen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{IPrNHC})$ (**48**) über die NHC-stabilisierten Tetreldihalogenide gewählt. Zuerst sollte eine Darstellung eines NHC-stabilisiertem Stannylgermylens erfolgen. Hierfür wurde das Stannylanions **7** mit $(\text{IPrNHC})\text{GeCl}_2$ in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Hierbei konnte die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden, bei dem es sich um Lithiumchlorid handeln könnte, was für eine erfolgreiche Salzmetathesereaktion sprechen würde. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte sich jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Signalen, wobei das Stannylgermylen nicht identifiziert werden konnte.

Darstellung des Stannylstannylens und -plumbylens



Schema 52: Darstellung des Stannylstannylens und -plumbylens **59/60**.

Bei der Umsetzung des Stannylanions **7** mit den NHC-stabilisierten Teterelhalogeniden $(\text{IPrNHC})\text{EX}_2$ (E = Sn, Pb; X = Cl, Br) in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnte eine selektive Reaktion beobachtet werden. Während das Stannylstannylen **59** bei Raumtemperatur in Lösung nur geringfügige Zersetzungsprodukte zeigte, konnte bei dem Stannylplumbylen **60** bereits nach fünf Minuten eine vollständige Zersetzung zu elementarem Zinn oder Blei und weiteren nicht identifizierbaren Produkten festgestellt werden.

Kristallstrukturanalyse

Von dem Stannylstannylen **59** konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern konnte mit diesen jedoch nur die Konnektivität des Stannylstannylens **59** bestätigt werden. Vom Stannylplumbylen **60** hingegen konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanolösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse ausreichende Kristalle erhalten werden. Das Stannylplumbylen **60** kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 29 dargestellt ist. Das Zinnatom befindet sich mit einem Winkel der C12-Sn1-Pb1 Einheit von $117.17(7)^\circ$ in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, während das Bleiatom aufgrund des freien Elektronenpaares trigonal pyramidal umgeben ist. Der Abstand der Pb-Sn-Bindung liegt mit $2.9277(2)\text{ \AA}$ in dem Bereich bekannter Stannylplumbylene. Hier zeigt sich bei *Drosts* Arylstannylplumbylen (ArPbSnAr_3 ; Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(O-}^i\text{Pr)}_2$) einen Abstand von 2.873 \AA , bei einem

Distannylplumbylen ($\text{Ar}_3\text{SnPbSnAr}_3$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(O-}^i\text{Pr)}_2$) ein Abstand von 2.928 Å und bei Maudrichs Stannylplumbylen **16d** ein Abstand von 2.908 Å.^[198, 231]

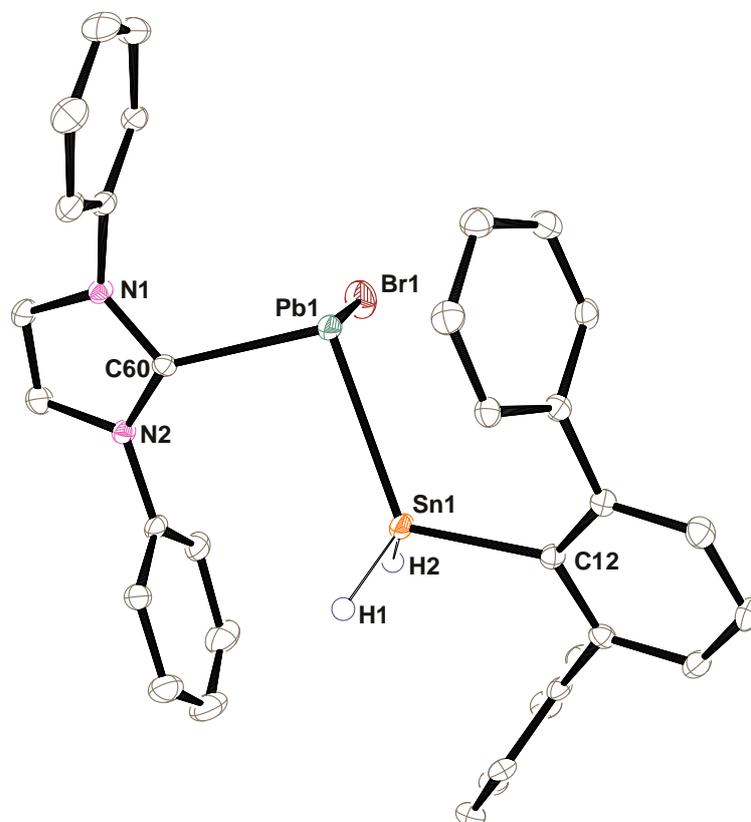


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **60** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **60**: Pb1-C60 2.466(2), Pb1-Br1 2.7535(3), Pb1-Sn1 2.9277(2), Sn1-C12 2.186(2), C60-Pb1-Br1 84.01(6), C60-Pb1-Sn1 95.60(6), Br1-Pb1-Sn1 92.003(8), C12-Sn1-Pb1 117.17(7).

NMR-Spektroskopie

Sowohl in **59** als auch in **60** stellt das Zinn- bzw. Bleiatom ein Chiralitätszentrum dar. Deshalb zeigt sich eine Verdopplung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und des Carbens. Zusätzlich hat dieses Chiralitätszentrum bei **59** auch Auswirkung auf die Wasserstoffatome am Zinnatom, welche dadurch diastereotop und nicht magnetisch äquivalent sind. Für das Stannylstannylen **59** können daher zwei Dubletts bei 5.00 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz) und 5.37 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz), die in Abbildung 30 dargestellt sind, beobachtet werden. Zusätzlich zeigt das Dublett bei 5.37 ppm Zinnsatelliten ($^1J_{119\text{SnH}} = 1330$ Hz; $^2J_{119\text{SnH}} = 55$ Hz) und das Dublett bei 5.00 ppm ebenfalls Zinnsatelliten ($^1J_{119\text{SnH}} = 1134$ Hz; $^2J_{119\text{SnH}} = 55$ Hz). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum lässt sich ein Dublett vom Dublett bei -261 ppm ($^1J_{119\text{SnH}} = 1330$ Hz; 1134 Hz) für das vierfach koordinierte Zinnatom und ein Triplett bei 145 ppm ($^2J_{119\text{SnH}} = 55$ Hz) für das dreifach koordinierte Zinnatom beobachten.

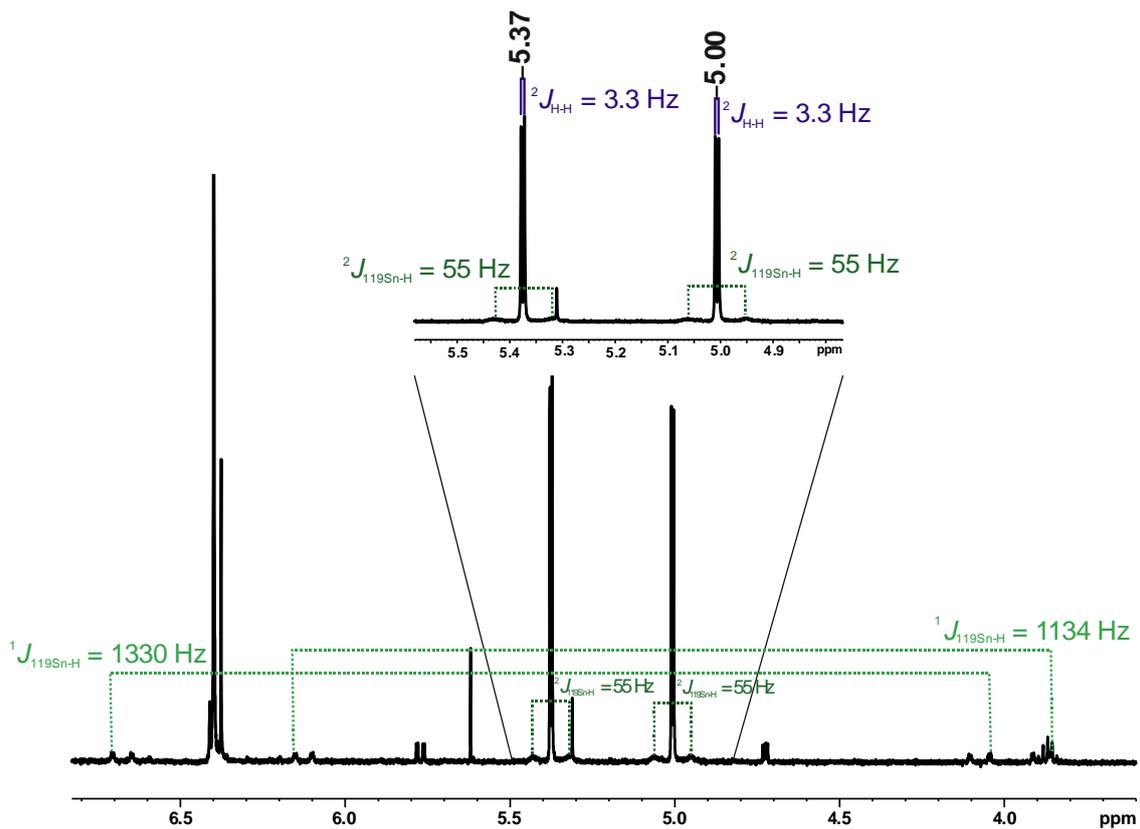


Abbildung 30: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6) für die zinngebundenen Wasserstoffatome von Verbindung **59**.

Für das Stannylplumbylen **60** erfolgte aufgrund der schnellen Zersetzung bei Raumtemperatur eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die zinngebundenen Wasserstoffatome zeigen sich aufgrund des β -SO-HALA-Effekts, durch das Bleiatom weiter im Tieffeld als bei **59**, ein Dublett bei 9.88 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 4.1 \text{ Hz}$) und eines bei 12.26 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 4.1 \text{ Hz}$). Das benachbarte Bleiatom hat zudem Auswirkung auf die Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum. Hier zeigt sich weiter im Tieffeld, als sonst für tetravalente Zinnverbindungen üblich, ein Dublett vom Dublett bei 400 ppm mit $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten von 1374 Hz und 1122 Hz (Abbildung 31). Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum lässt sich im typischen Bereich für dreifach koordinierte Bleiverbindungen und auch ähnlich wie bei dem Germylplumbylen **50** ein Signal bei 3067 ppm beobachten (Abbildung 31). Zusätzlich zeigen sich bei diesem Signal Zinnsatelliten mit einer $^1J_{^{207}\text{Pb-}^{119}\text{Sn}}$ -Kopplungskonstante von 18152 Hz.

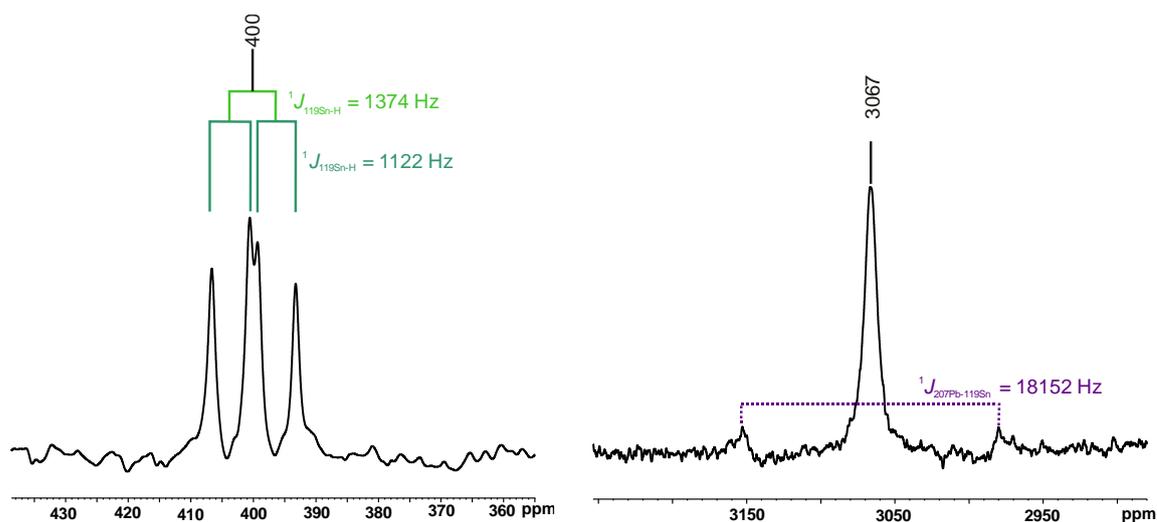
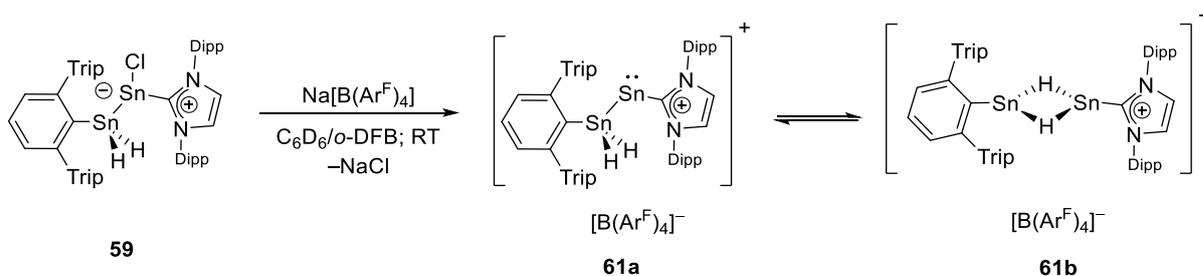


Abbildung 31: Ausschnitte aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.50 MHz, links) und ^{207}Pb -NMR-Spektrum (104.63 MHz, rechts) von **60** in deuteriertem Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.7 Halogenidabstraktion

Im Folgenden soll analog, wie bei den Germyltetrylenen in Kapitel 3.2.3, eine Halogenidabstraktion an den Stannyltetrylenen mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ untersucht werden.

Chloridabstraktion an $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{SnCl}(\text{IPr}^*\text{NHC})$



Schema 53: Chloridabstraktion an $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{SnCl}(\text{IPr}^*\text{NHC})$ **59**.

Für eine Chloridabstraktion am Stannylstannylen **59** wurde dieses mit einem Äquivalent $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in Benzol/*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 15 Minuten zeigte sich eine vollständige Umsetzung und ein Farbwechsel von Gelb nach Rot. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern konnte jedoch lediglich die Konnektivität der kationischen Verbindung **61b** bestätigt werden. Die Konnektivität, die in Abbildung 32 dargestellt ist, zeigt eine hydridverbrückte Struktur.

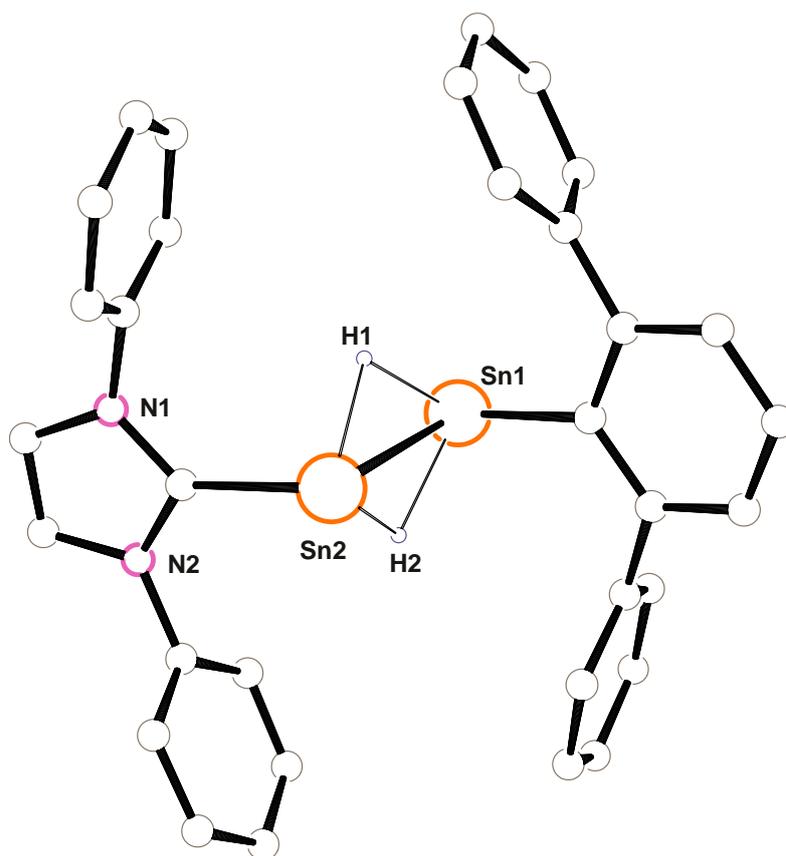


Abbildung 32: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **61b**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[B(Ar^F)_4]^-$ ausgeblendet. Wegen der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

NMR-Spektroskopie

Werden die gelben Kristalle in *o*-Difluorbenzol/Benzol gelöst, wird eine rote Lösung erhalten. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Verbindung im Festkörper eine andere Struktur aufweist als in Lösung. Ein ähnliches Verhalten konnte *Power* bei dem Zinn(II)-hydrid **16a** beobachten. Dieses zeigt im Festkörper auch eine hydridverbrückte Struktur. Kristalle von dieser Verbindung sind orange und sobald diese gelöst werden, wird eine tiefblaue Lösung erhalten. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, zeigt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem μ -H-verbrückten Dimer und dem Stannylstannylene. Dabei liegt zu 90 % das μ -H-verbrückte Dimer und zu 10 % das Stannylstannylene vor.^[74]

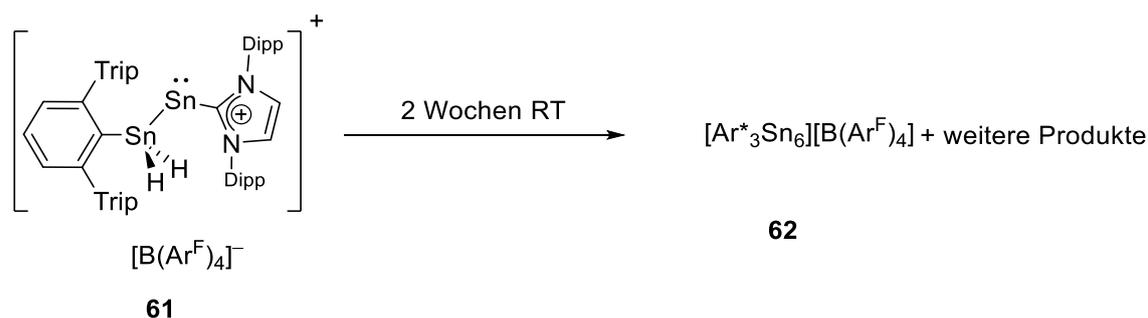
Bei Raumtemperatur kann weder im 1H -NMR-Spektrum für die zinngebundenen Wasserstoffatome von **61** noch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal detektiert werden. Daher erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei -40 °C.

Durch das Kühlen auf -40 °C kann im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 9.21 ppm, welches zwei Protonen entspricht, den zinngebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Im Vergleich hierzu

zeigt **16a** ein Signal bei 9.82 ppm mit Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Sn-H}}$ von 90 Hz für das μ -H-verbrückte Dimer. Im Fall von **61** können jedoch keine Zinnsatelliten beobachtet werden.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum können Signale bei 786 und 195 ppm beobachtet werden. Im Vergleich konnte für **16a** dem μ -H-verbrückten Dimer ein Signal bei 695 ppm zugeordnet werden. Es wird daher vermutet, dass bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung wie im Festkörper die Verbindung als hydridverbrücktes Isomer **61b** vorliegt. Zusätzlich zeigt sich beim Kühlen der Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein Farbwechsel von Rot zu Gelb. Stannylene sind in Lösung meist intensiv gefärbt, daher könnte die rote Färbung der Lösung bei Raumtemperatur darauf hindeuten, dass die Verbindung hier als Stannylstannylene **61a** vorliegt. Dies konnte jedoch weder über das ^1H -NMR-Spektrum noch über das ^{119}Sn -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. *Power* konnte für das Zinn(II)-hydrid $(\text{ArSnH})_2$ ($\text{Ar} = 3,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-Ar}^*$), welches sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Stannylstannylene vorliegt im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal für die zinngebundenen Wasserstoffatome bei 7.92 ppm mit Zinnsatelliten ($^1J_{\text{SnH}} = 532\text{ Hz}$) und für das zweifach koordinierte Zinnatom im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei 1723 ppm beobachten.^[74]

Bildung des Sn_6 -Clusters



Schema 54: Darstellung des Sn_6 -Clusters **62**.

Bei Versuchen die Verbindung als Stannylstannylene **61a** zu kristallisieren, wurde in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur *n*-Hexan eindiffundiert. Nach zwei Wochen konnten braune Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Mit diesen konnte die Konnektivität eines neuen kationischen Sn_6 -Clusters **62**, die in Abbildung 33 dargestellt ist, bestätigt werden. Auf eine ähnliche Weise konnte *Power* durch die Thermolyse des Zinn(II)-hydrids $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2$ den $\text{Sn}_9(\text{Ar}^*)_3$ -Cluster und ausgehend von $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2$ den $(\text{Ar}^*\text{Sn})_2\text{Sn}_5$ -Cluster darstellen. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Wasserstoff und der freie Ligand ArH .^[232-233] Es daher auch bei Verbindung **61a** möglich, dass sich der Cluster unter Abspaltung von Wasserstoff bildet. Zusätzlich muss bei der Reaktion schon allein aufgrund der Stöchiometrie noch ein weiteres Nebenprodukt entstehen, da im Cluster **62** ausschließlich der Terphenylligand an die Zinnatome gebunden ist und nicht das IPr^*NHC . Die dabei entstehenden Nebenprodukte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Bei dem dargestellten kationischen Sn_6Ar^*_3 -Cluster **62** handelt es sich nach den *Wade*-Regeln um einen *closo*-Cluster. Drei Zinnatome tragen jeweils drei Elektronen zum Cluster bei, da eines für die Bindung zum

Terphenylliganden verwendet wird. Bei den übrigen drei Zinnatomen zeigen jeweils zwei Elektronen nach außen, diese tragen somit jeweils zwei Elektronen zum Cluster bei. Daraus ergeben sich $3 \times 3 + 3 \times 2 = 15$ Elektronen. Zusätzlich muss die kationische Ladung mitberücksichtigt werden und somit ergeben sich insgesamt 14 Elektronen, dies entspricht sieben Elektronenpaaren. Mit sechs Gerüst-atomen wird mit $n + 1$ Elektronenpaaren ein *closo*-Cluster erhalten.

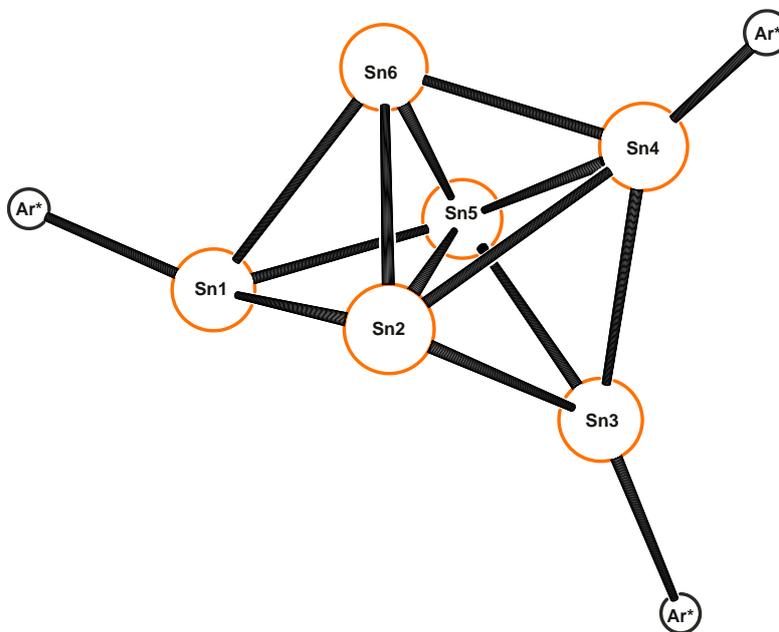
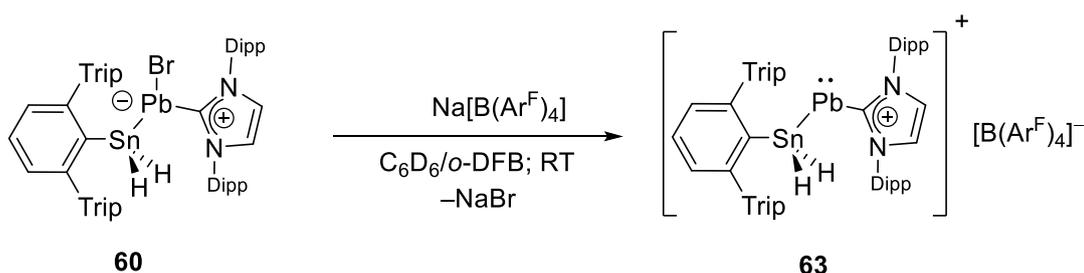


Abbildung 33: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **62**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[B(Ar^F)_4]^-$ ausgeblendet. Wegen der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert.

Bromidabstraktion am Stannylplumbylen $Ar^*SnH_2PbBr(I^PrNHC)$ (**60**)



Schema 55: Umsetzung von **60** mit $Na[B(Ar^F)_4]$.

Für eine Bromidabstraktion wurde eine auf -40 °C gekühlte Lösung des Stannylplumbylens **60** zu einer Lösung von $Na[B(Ar^F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol/Benzol hinzugeben. Nach fünf Minuten konnte eine vollständige Umsetzung und ein Farbwechsel von Gelb nach Türkis beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstruktur geeignete türkise Kristalle von **63** konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 34 abgebildet ist. Das kationische Stannylplumbylen kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Während sich das Zinnatom mit einem C25-Sn1-Pb1-Winkel von $109.82(8)^{\circ}$ in einer nahezu tetraedrischen Umgebung befindet, fällt der C1-Pb1-Sn1-Winkel mit $95.29(7)^{\circ}$, aufgrund des freien Elektronenpaars am Bleiatom, deutlich kleiner aus. Der Pb1-Sn1-Abstand ist mit $2.8956(2)\text{ \AA}$ etwas kürzer als in **60**, liegt jedoch im selben Bereich wie die in Kapitel 3.2.6 aufgeführten Beispiele für literaturbekannte Stannylplumbylene.^[2, 198, 231]

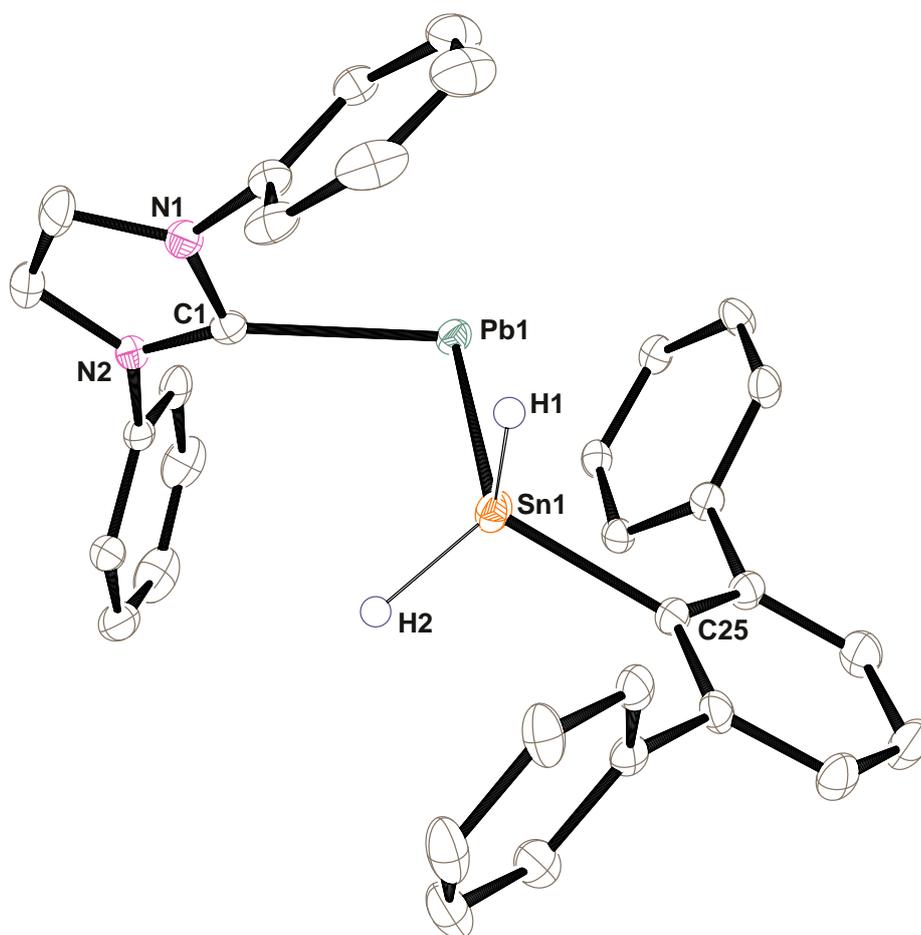


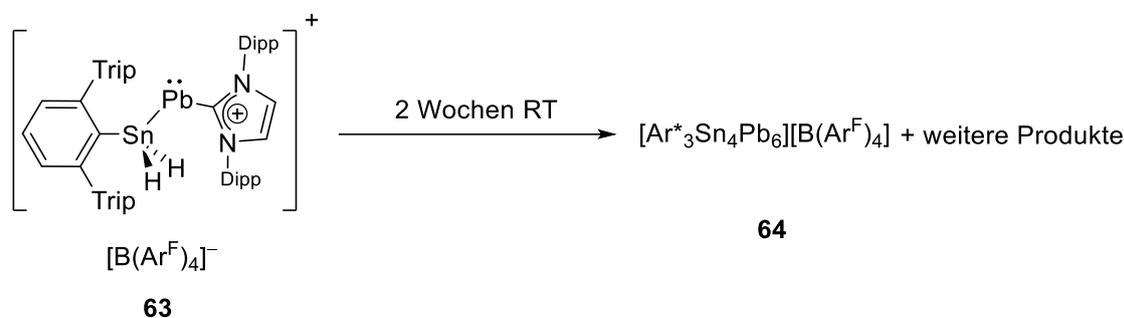
Abbildung 34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **63** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen, $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$] für Verbindung **63**: Pb1-C1 2.423(3), Pb1-Sn1 2.8956(2), Sn1-C25 2.166(3), C1-Pb1-Sn1 95.29(7), C25-Sn1-Pb1 109.82(8).

NMR-Spektroskopie

Anders als bei **60**, ist das kationische Stannylplumbylen in Lösung über mehrere Tage stabil. Erst nach zwei Wochen kann eine vollständige Zersetzung beobachtet werden, auf die später noch

ausführlicher eingegangen wird. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgt daher bei Raumtemperatur. Wie auch bei dem entsprechenden germlysubstituierten Kation **54** kann durch den Verlust des Chiralitätszentrums am Bleiatom eine Halbierung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und des Carbens beobachtet werden. Die Verschiebung der zinngebundenen Wasserstoffatome wird in **63** durch das benachbarte Bleiatom stark beeinflusst. Durch den daraus resultierenden β -SO-HALA-Effekt lässt sich dieses Signal extrem weit im Tieffeld bei einer Verschiebung von 26.30 ppm, welches zusätzlich Zinnsatelliten mit einer $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1580 Hz trägt, beobachten. Damit liegt dieses Signal noch weiter im Tieffeld als das Stannylplumbylen von *Maudrich* (16.42 ppm). Das benachbarte Bleiatom beeinflusst zusätzlich die Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum. Gewöhnlich lassen sich Signale für tetravalente Zinnverbindungen in einem Bereich vom +300 bis -400 ppm detektieren.^[202] In dem Fall von **63** kann aufgrund des α -SOHALA-Effekts ein Triplet, bedeutend weiter im Tieffeld bei 1514 ppm, mit einer $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1580 Hz, beobachtet werden. Diese Beobachtung deckt sich mit der Verschiebung für das Stannylplumbylen von *Maudrich*, welches etwas weiter im Hochfeld bei einer Verschiebung von 1199 ppm zu finden ist. Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum konnte weder in dem Bereich des Stannylplumbylens (8884 ppm) von *Maudrich* noch im Bereich des germlysubstituierten Kations **54** (9258 ppm) ein Signal detektiert werden.

Bildung des $\text{Sn}_4\text{Pb}_6\text{Ar}^*_3$ -Cluster



Schema 56: Darstellung von $[\text{Sn}_4\text{Pb}_6\text{Ar}^*_3][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**64**).

Wird die NMR-Lösung von **63** bei Raumtemperatur und unter inerten Bedingungen gelagert, so kann bereits nach drei Tagen eine Verfärbung von Türkis nach Dunkelgrün beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich neben der Bildung von Wasserstoff, neue Signale, die auf eine Zersetzung des Bleikations **63** hindeuten. Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung dunkelbraun und es kann im ^1H -NMR-Spektrum eine vollständige Zersetzung des Kations **63** beobachtet werden. Durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur konnten Kristalle eines neuen kationischen $\text{Sn}_4\text{Pb}_6\text{Ar}^*_3$ -Clusters **64** erhalten werden. Die Konnektivität ist in Abbildung 35 dargestellt. Auch bei diesem Cluster handelt es sich nach den

Wade-Regeln um einen *closo*-Cluster. Die sechs Bleiatome und das Zinnatom (Sn2) tragen jeweils zwei Elektronen und die übrigen drei Zinnatome jeweils drei Elektronen zum Cluster bei. Zusätzlich muss die kationische Ladung berücksichtigt werden. Es ergeben sich demnach $6 \times 2 + 1 \times 2 + 3 \times 3 - 1 = 22$ Elektronen, welche 11 Elektronenpaaren entsprechen. Aufgrund der zehn Gerüstelektronen ergeben sich $n + 1$ Elektronenpaare. Das entspricht nach den *Wade*-Regeln einer *closo*-Struktur. Über eine Thermolyse kommt es zur Bildung des Clusters **64**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte die Bildung von Wasserstoff beobachtet werden, jedoch müssen auch hier aufgrund der eingesetzten Stöchiometrie noch weitere Nebenprodukte entstehen, welche nicht identifiziert werden konnten.

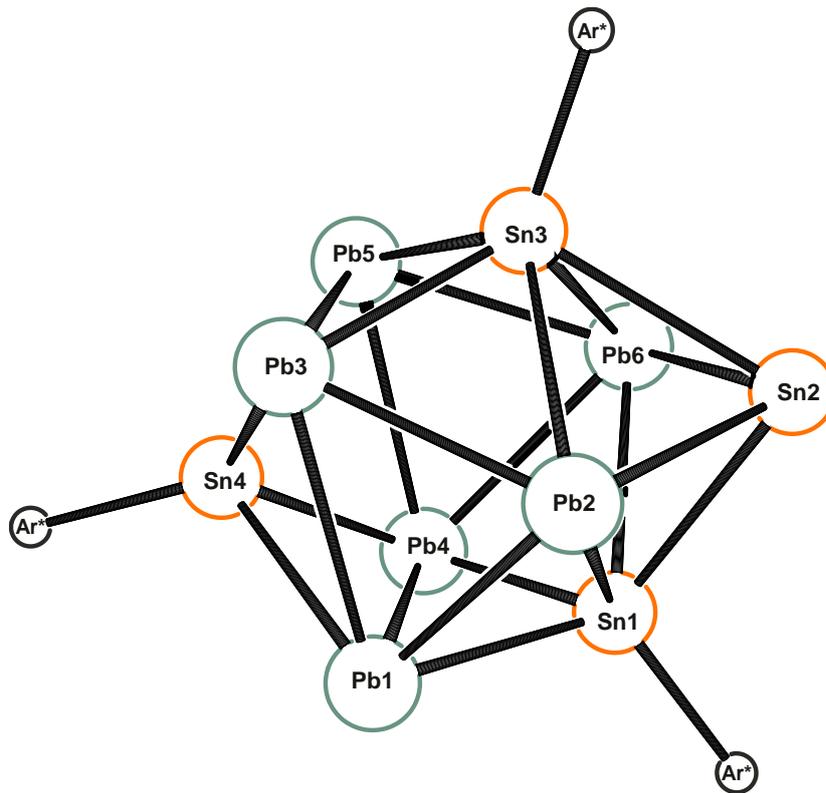


Abbildung 35: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **64**. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ ausgeblendet. Wegen der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Zudem ist die Struktur nur für eine Abbildung der Konnektivität dargestellt. Die strukturellen Daten werden aufgrund der schlechten Messparameter nicht diskutiert

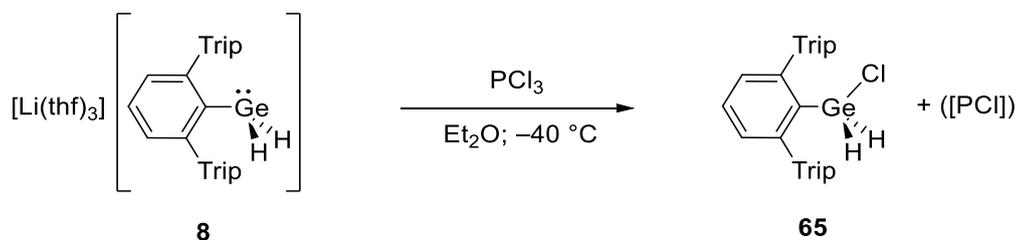
3.3 Darstellung und Reaktionen von germyl- und stannylsubstituierten Gruppe 15-Element-Verbindungen

In diesem Kapitel soll die Umsetzung des Germyl- und Stannylanions mit Mono-, Di- und Trihalogeniden der Gruppe 15 untersucht werden. Auf diese Weise wäre eine Darstellung von germyl- und stannylsubstituierten Gruppe 15-Element-Verbindungen möglich. Wie in Kapitel 2.5 gezeigt, sind bisher ausschließlich das Stannylphosphan **17a** und das Distannylphosphan **17b**, welche von *Maudrich* in einer Reaktion des Stannylanions mit den entsprechenden Phosphorchloriden synthetisiert werden konnten, bekannt.^[2] Deshalb stand zuerst die Synthese der entsprechenden germylsubstituierten Verbindungen im Mittelpunkt. Zudem sollte bei diesen germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen der Gruppe 15 die in Schema 13 bereits diskutierten Folgereaktionen „HX“/H₂-Eliminierung, H⁺/H⁻-Abstraktion und Reduktion untersucht werden.

3.3.1 Umsetzung des Germylanions mit Trihalogeniden der Gruppe 15

Umsetzung des Germylanions **8** mit Phosphortrichlorid

Bei der Umsetzung des Stannylanions **7** mit Phosphortrichlorid konnte *Maudrich* die Bildung des Dichlorostannylphosphans Ar*SnH₂PCl₂ bei -20 °C mittels NMR-Spektroskopie nachweisen. Bei Raumtemperatur konnte eine Zersetzung des Dichlorostannylphosphans zu dem Terphenyldihydridodrozinnchlorid (Ar*SnH₂Cl) beobachtet werden, wobei vermutlich als Nebenprodukt [PCl]_x in Form eines orangen Feststoffes entsteht.^[2]

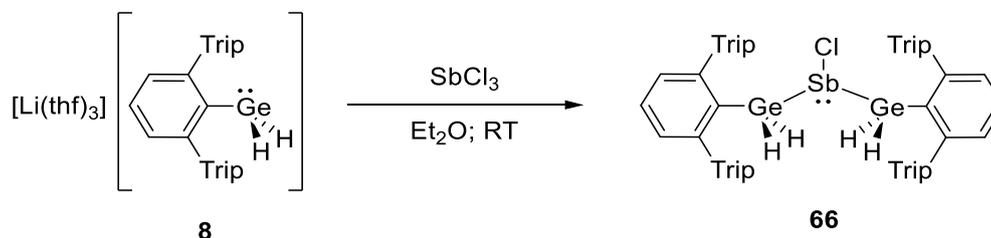


Schema 57: Umsetzung von **8** mit Phosphortrichlorid.

Um eine Reaktion des Germylanions **8** mit Phosphortrichlorid zu untersuchen, erfolgte eine Umsetzung bei -40 °C in Diethylether. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung zeigte sich, wie auch schon *Maudrich* bei der Umsetzung des Stannylanions beobachtete, die Bildung eines unlöslichen orangen Feststoffes.^[2] Der lösliche Teil wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Während sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kein Signal beobachten ließ, zeigte sich im ¹H-NMR-Spektrum eine selektive Reaktion zu dem Terphenyldihydridodrogermaniumchlorid **65**. Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ist ein Singulett bei 5.13 ppm zu sehen. Zusätzlich konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wobei die

Konnektivität von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{Cl}$ (**65**) bestätigt wurde. Folglich kann auch bei der Umsetzung des Germylanions mit Phosphortrichlorid nicht das entsprechende Substitutionsprodukt isoliert werden.

Umsetzung des Germylanions **8** mit Antimontrichlorid



Schema 58: Umsetzung des Germylanions **8** mit Antimontrichlorid.

Für eine Reaktion mit Antimontrichlorid wurde das Germylanion in einer 1:1 Umsetzung in Diethylether bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparametern konnte lediglich bestätigt werden, dass zwei Äquivalente des Germylanions mit einem Äquivalent Antimontrichlorid reagiert haben und sich das Produkt der zweifachen Substitution **66** gebildet hat.

NMR-Spektroskopie

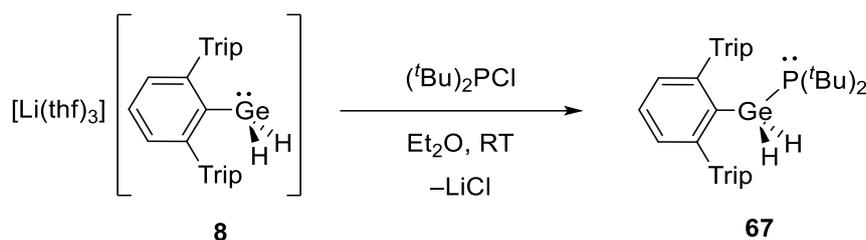
Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Dublett bei 4.76 ppm und 5.22 ppm mit einer $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 7.9 Hz. Zusätzlich kann aufgrund einer eingeschränkten Rotation um die Bindungen eine Verdopplung der Signalsätze für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste beobachtet werden.

Um eine einfach substituierte Antimonverbindung darzustellen, erfolgten weitere Umsetzungen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, wobei auch die Zugabegeschwindigkeit des Germylanions variiert wurde. Hierbei konnte ausschließlich die Bildung der zweifach substituierten Verbindung **66** beobachtet werden.

3.3.2 Darstellung der Germyl- und Stannylphosphane $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$

Da eine Isolierung der Dichlorophosphane $\text{Ar}^*\text{EH}_2\text{PCl}_2$ nicht möglich war, sollte eine Umsetzung mit zweifach substituierten Phosphanen R_2PCl erfolgen. *Maudrich* konnte hierbei das Stannylphosphan **17** durch die Umsetzung des Stannylanions **7** mit Diphenylchlorophosphan darstellen.^[2] Da für weitere Folgereaktionen sterisch anspruchsvollere Reste von Vorteil sein könnten, sollten Germyl- und Stannylphosphane mit zwei *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom synthetisiert werden.

Synthese des Germylphosphans **67**



Schema 59: Umsetzung von **8** mit Di-*tert*-butylchlorophosphan.

Die Darstellung des Germylphosphans **67** erfolgte durch die Umsetzung des Germylanions **8** mit Di-*tert*-butylchlorophosphan in Diethylether bei Raumtemperatur. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Germylphosphans **67** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 36 zu sehen ist. Der Abstand der Ge–P-Bindung liegt mit $2.3270(4)\text{ Å}$ im Bereich ($2.307 - 2.399\text{ Å}$) von literaturbekannten Germylphosphanen.^[184, 234-242] Das Germaniumatom befindet sich mit einem C1-Ge1-P1-Winkel von $116.61(4)^\circ$ in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Das Phosphoratom hingegen ist aufgrund des freien Elektronenpaares trigonal pyramidal umgeben.

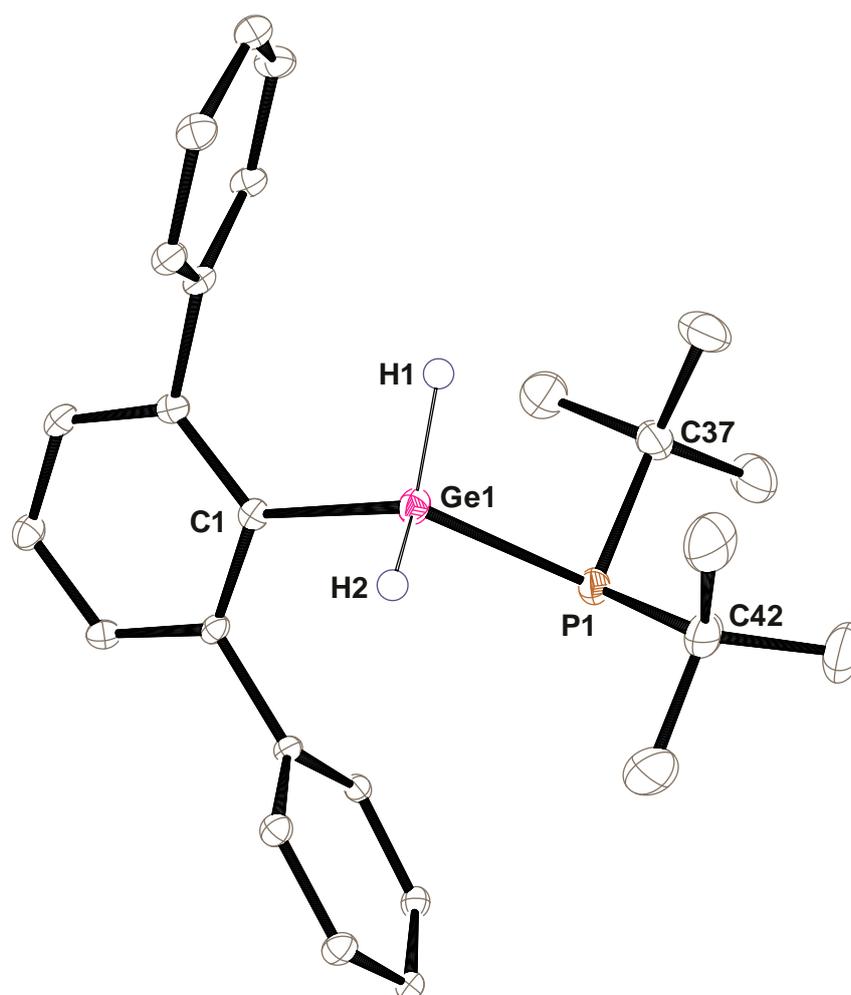


Abbildung 36: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **67** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **67**: Ge1-C1 1.9726(13), Ge1-P1 2.3270(4), P1-C37 1.8952(16), P1-C42 1.9027(16), C1-Ge1-P1 116.61(4), C37-P1-C42 110.70(7), C37-P1-Ge1 101.13(5), C42-P1-Ge1 99.96(5).

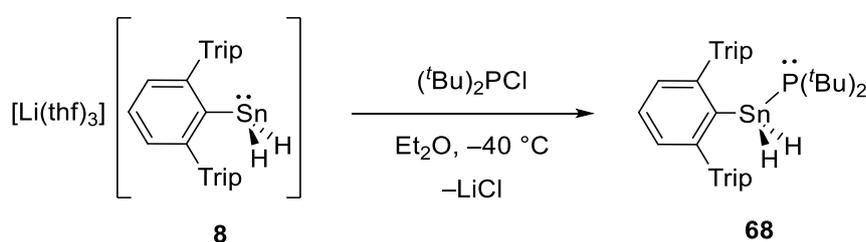
NMR-Spektroskopie

Für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome zeigt sich aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom mit einer $^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 4.3 Hz ein Dublett bei 4.40 ppm. Die Kopplungskonstante fällt im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen mit einer H-Ge-P-Einheit [Ar'GeH(PH₂)] ($^2J_{31\text{P-H}} = 11.2$ Hz)^[236] und [(Trip)₂(F)SiP{Li(thf)}Ge(H)'Bu₂] ($^2J_{31\text{P-H}} = 10.0$ Hz)^[243] bedeutend kleiner aus. Die Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum liegt mit -1.4 ppm deutlich weiter im Tieffeld als die des Stannylphosphans **17a** (-56.2 ppm).^[2] Allgemein wird die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum durch elektronegative Substituenten am Phosphoratom beeinflusst. Hierbei verursacht eine Verringerung der Elektronendichte am Phosphoratom eine Verschiebung ins Tieffeld. Beispielsweise zeigt sich für das Tri-*tert*-butylphosphan eine Verschiebung bei 63 ppm, wohingegen für das Di-*tert*-butylchlorophosphan eine Verschiebung weiter im Tieffeld bei

145 ppm beobachtet wird. Zusätzlich hat auch der Bindungswinkel am Phosphoratom Einfluss auf die chemische Verschiebung.^[244] Für eine Quantifizierung des sterischen Anspruchs von tertiären Phosphanen wurde von *Tolman* ein Modell eingeführt, bei dem der durch die Substituenten am Phosphoratom aufgespannte Kegelwinkel θ betrachtet wird.^[245-246]

Zum Beispiel weist Triphenylphosphan einen *Tolman*-Winkel von 145° auf und zeigt eine chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -6 ppm. Dagegen erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das sterisch anspruchsvollere Tri-*tert*-butylphosphan, welches einen *Tolman*-Winkel von 182° besitzt, ein Signal weiter im Tieffeld bei 63 ppm.^[244, 246]

Synthese des Stannylphosphans **68**



Schema 60: Darstellung des Stannylphosphans **68**.

Die Synthese des Stannylphosphans **68** erfolgte durch die Umsetzung des Stannylanions **7** mit dem Di-*tert*-butylchlorophosphan bei -40°C . Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten bei -40°C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Stannylphosphan **68** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 37 dargestellt ist. Analog zum Germylphosphan **67** befindet sich bei dem Stannylphosphan **68** das Phosphoratom aufgrund des freien Elektronenpaares in einer trigonal pyramidalen Umgebung. Das Zinnatom hingegen ist mit einem C1-Sn1-P1-Winkel von $115.26(4)^\circ$ verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Abstand der Sn-P-Bindung liegt mit $2.5199(5) \text{ \AA}$ in derselben Größenordnung wie das Stannylphosphan **17a** von *Maudrich* und im Bereich ($2.505 - 2.576 \text{ \AA}$) literaturbekannter Stannylphosphane.^[2, 237, 247-255]

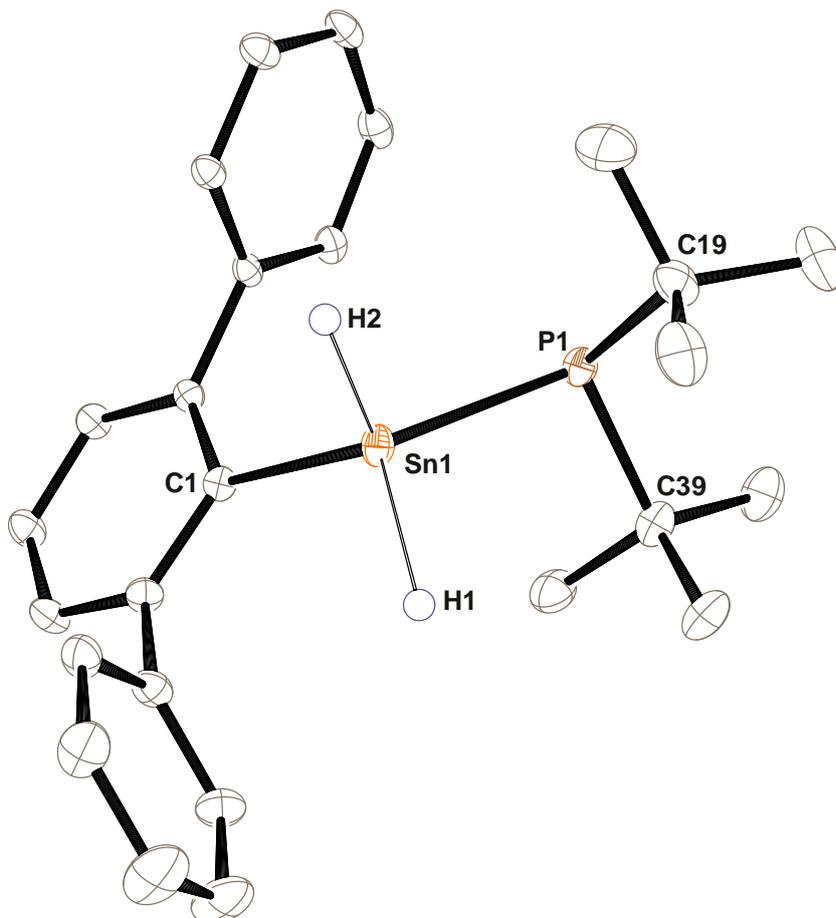


Abbildung 37: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **68** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **68**: Sn1-C1 2.1659(16), Sn1-P1 2.5199(5), P1-C39 1.901(2), P1-C19 1.902(2), C1-Sn1-P1 115.26(4), C39-P1-C19 110.87(9), C39-P1-Sn1 100.51(6), C19-P1-Sn1 100.58(7).

NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich für die zinngebundenen Wasserstoffatome ein Singulett bei 5.14 ppm, welches zusätzlich Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1694$ Hz trägt, beobachten. Eigentlich müsste sich für dieses Signal, aufgrund einer $^2J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplung zum Phosphoratom eine Aufspaltung zu einem Dublett beobachten lassen. Vermutlich fällt diese Kopplungskonstante sehr klein aus und ist deshalb nicht zu sehen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei 13.5 ppm, welches Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplungskonstante von 880 Hz aufweist. Damit liegt dieses Signal aufgrund, der beim Germylphosphan aufgeführten Gründe, weiter im Tieffeld als das Stannylphosphan **17a** (−56.2 ppm).^[2] Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum lässt sich ein Dublett vom Triplet bei −299 ppm, welches in Abbildung 38 abgebildet ist, beobachten. Hierbei kommt die Triplet-Aufspaltung durch die größere $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung zu den zinngebundenen Wasserstoffatomen und die Dublett-Aufspaltung durch die kleinere $^1J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplung zum Phosphoratom zustande. Die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ - und $^1J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplungskonstanten stimmen mit den im ^1H - und

^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Werten überein. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ - und $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}}$ -Kopplungskonstante liegen in derselben Größenordnung wie beim Stannylphosphan **17a** (-201 ppm; $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1840$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 757$ Hz).^[2]

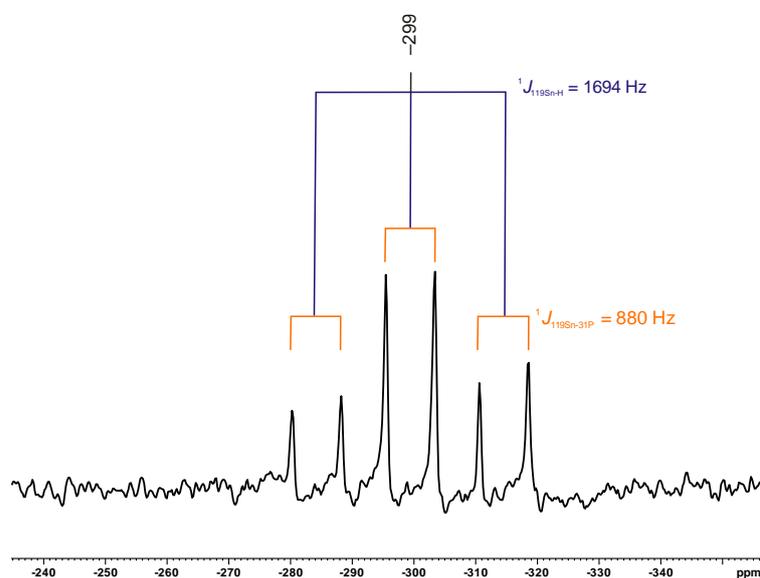


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (111.92 MHz) von **68** in deuteriertem Benzol.

3.3.3 Folgereaktionen der Tetrylphosphane **67/68**

Die beiden germanium- bzw. zinngebundenen Wasserstoffatome des Germyl- bzw. Stannylphosphans **67/68** ermöglichen weitere Folgereaktionen. Zum Beispiel wäre sowohl eine formale Eliminierung von Wasserstoff als auch eine Abstraktion eines Hydrids mit einer *Lewis*-Säure vorstellbar.

3.3.3.1 Untersuchungen einer Hydridabstraktion

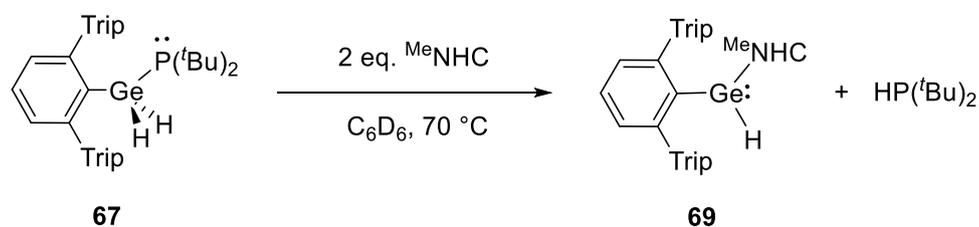
Um eine Hydridabstraktion am Germylphosphan **67** zu untersuchen, wurde dieses mit einem Äquivalent $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ in *o*-Difluorbenzol und deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Direkt nach dem Zusammengeben der Reagenzien konnte im ^1H -NMR-Spektrum kaum ein Umsatz vom Germylphosphan **67** beobachtet werden. Nach einer Woche bei Raumtemperatur zeigte sich die Bildung von Triphenylmethan und eine vollständige Umsetzung von **67**. Die Bildung von Triphenylmethan lässt auf eine erfolgreiche Hydridabstraktion schließen, wohingegen das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf eine Zersetzungsreaktion hindeutet. Hier können neben neuen Signalen (44.9, 40.1 und 26.9 ppm) von nicht identifizierbaren Verbindungen die Bildung von Di-*tert*-butylphosphan (19.8 ppm) beobachtet werden.

Bei der Umsetzung des Stannylphosphans **68** mit dem Tritylaluminat $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ in *o*-Difluorbenzol und deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur konnte direkt nach der Zugabe ein

Farbwechsel von Gelb nach Orange und ein vollständige Umsetzung des Stannylphosphans **68** im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Es zeigte sich, durch eine Vielzahl an Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, eine sehr unselektiv ablaufende Reaktion. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Konnektivität eines Produktes bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um das frustrierte *Lewis* Paar $[\text{tBu}_2\text{P-P(H)tBu}_2][\text{Al(OtBu}^{\text{F}})_4]$. Von einem ähnlichen frustrierten *Lewis*-Paar mit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ als schwach koordinierendes Anion wurde von *Stephan* berichtet.^[256] Charakteristisch für $[\text{tBu}_2\text{P-P(H)tBu}_2][\text{Al(OtBu}^{\text{F}})_4]$ sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Dublett bei 34.9 und 69.1 ppm mit einer $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}}$ -Kopplungskonstante von 465 Hz.

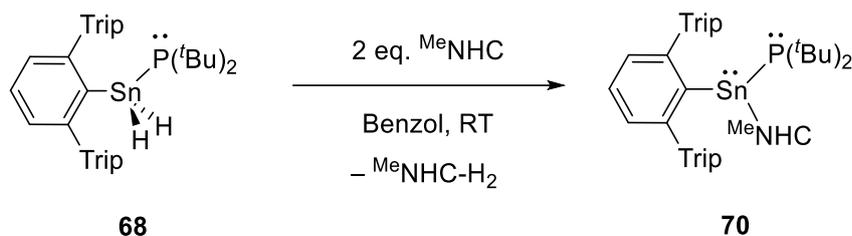
3.3.3.2 Untersuchungen einer Dehydrogenierung von **67/68** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$

Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich, wie in Kapitel 3.1.7.1 beschrieben, von **67/68** mit zwei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ formal Wasserstoff eliminieren lässt.



Schema 61: Umsetzung des Germylphosphans **67** mit zwei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$.

Hierfür wurde das Germylphosphan **67** mit zwei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ in deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Da sich bei Raumtemperatur keine Reaktion zeigte, wurde die Reaktionslösung für zwei Wochen auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach erfolgte eine vollständige Umsetzung und es konnte ein Farbwechsel von Farblos nach Orange beobachtet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte sich jedoch eine Zersetzung zum Di-*tert*-butylphospan (19.8 ppm).^[257] Zusätzlich konnte im ^1H -NMR-Spektrum neben freiem $^{\text{Me}}\text{NHC}$ die Bildung des bereits bekannten NHC-stabilisierten Germanium(II)-hydrids $\text{Ar}^*\text{GeH}(\text{MeNHC})$ (**69**) beobachtet werden. Dieses konnte von *Diab* durch die Umsetzung des Terphenylgermaniumtrihydrids **1** mit zwei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ dargestellt werden und zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für das germaniumgebundene Wasserstoffatom ein Singulett bei 4.53 ppm.^[258]



Schema 62: Darstellung des ^{Me}NHC-stabilisierten Stannylphosphan.

Bei der Umsetzung des Stannylphosphans **68** mit zwei Äquivalenten ^{Me}NHC in Benzol bei Raumtemperatur konnte nach fünf Minuten eine vollständige Reaktion und ein Farbwechsel von farblos nach orange beobachtet werden.

NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich eine erfolgreiche formale Eliminierung von Wasserstoff durch die Bildung vom entsprechenden Dihydroimidazol (^{Me}NHC-H₂) (3.62, 2.23 und 1.53 ppm).^[259] Weiter im Tieffeld als beim Stannylphosphan **68** kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum für das ^{Me}NHC-stabilisierte Phosphastannylen **70** bei 38.2 ppm ein Signal, welches Zinnsatelliten mit einer ¹J_{119Sn-31P}-Kopplungskonstante von 1116 Hz trägt, beobachtet werden. Die ¹J_{119Sn-31P}-Kopplungskonstante ist bedeutend größer als beim Stannylphosphan **68**, liegt jedoch im selben Bereich wie das phosphor-stabilisierte Stannylstannylen [(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Sn(Cl)Sn(Cl)] (δ(³¹P) = 33.2 ppm; ¹J_{119Sn-H} = 1133 Hz) von *Krebs*.^[260] Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt sich ein Dublett bei -80 ppm mit einer ¹J_{119Sn-31P}-Kopplungskonstante von 1116 Hz. Dieses Signal liegt damit im typischen Bereich von dreifach koordinierten Zinnverbindungen.^[202]

Kristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -40 °C aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden. Das ^{Me}NHC-stabilisierte Phosphastannylen **70** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2*₁/*c*, dessen Molekülstruktur in Abbildung 39 dargestellt ist. Der Sn-P-Abstand ist mit 2.6717(6) Å deutlich länger als bei dem Stannylphosphan **68**, liegt jedoch im Bereich (2.636 – 2.699 Å) vergleichbarer Zinn-Phosphorverbindungen.^[254, 260-263] Sowohl das Zinnatom als auch das Phosphoratom befinden sich aufgrund des freien Elektronenpaares in einer trigonal pyramidalen Umgebung.

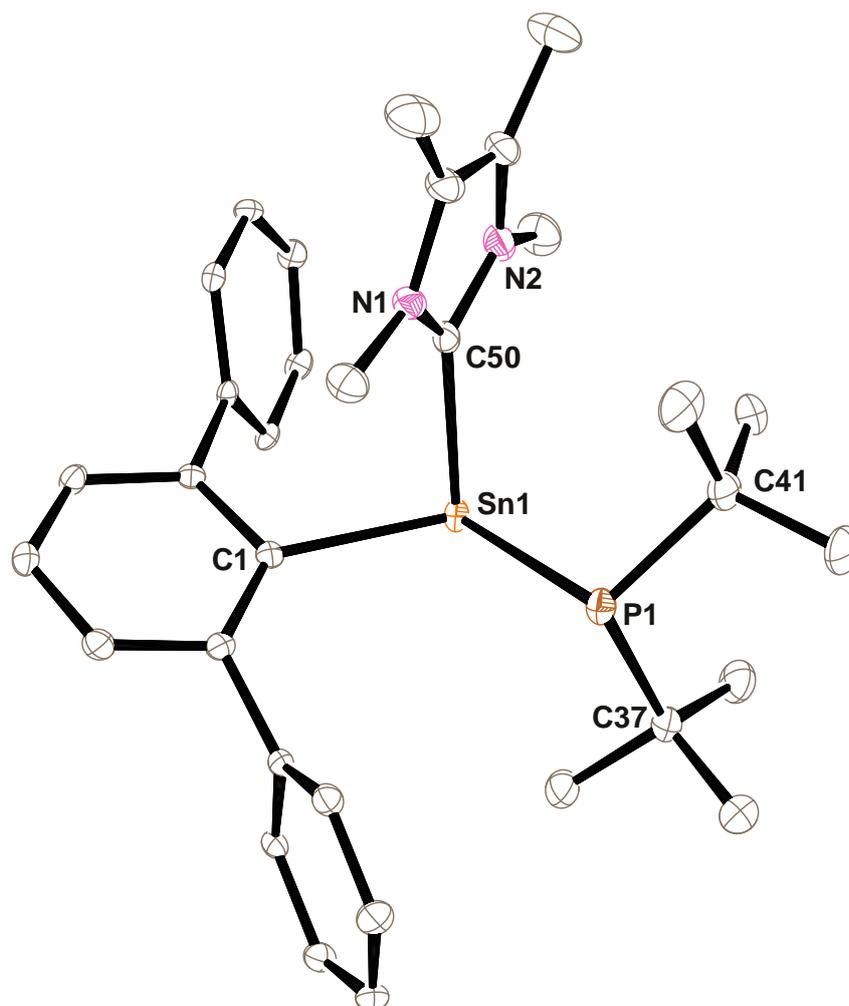


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **70** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **70**: Sn1-C1 2.2933(18), Sn1-C50 2.317(2), Sn1-P1 2.6717(6), P1-C41 1.915(2), P1-C37 1.916(2), C1-Sn1-C50 89.74(7), C1-Sn1-P1 107.15(5), C50-Sn1-P1 92.49(5), C41-P1-C37 106.74(9), C41-P1-Sn1 106.20(7), C37-P1-Sn1 98.14(7).

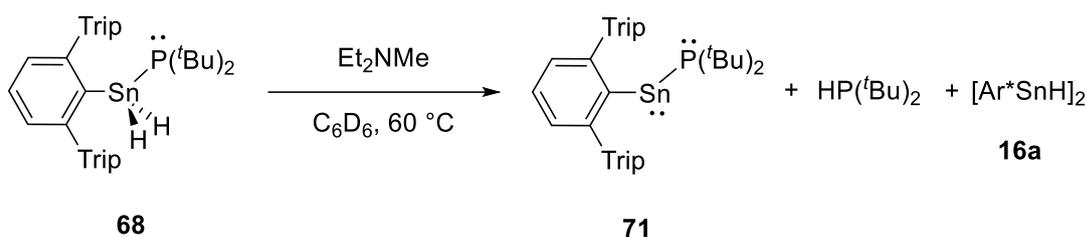
3.3.4 Darstellung eines donorfreen Phosphastannylens

Umsetzung des Stannylphosphans **68** mit einem Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$

Zusätzlich wurde auch eine 1:1 Umsetzung des Stannylphosphans **68** mit dem $^{\text{Me}}\text{NHC}$ untersucht, um so ein donorfrees Phosphastannylen zu synthetisieren. Die Umsetzung wurde sowohl bei -40 °C als auch bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei konnte jedoch lediglich eine unvollständige Reaktion zu dem $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -stabilisierten Phosphastannylen **70** beobachtet werden.

Versuch einer reduktiven Dehydrogenierung

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung eines donorfreien Phosphastannylen wäre eine reduktive Dehydrogenierung mit der nicht nucleophilen Stickstoffbase Diethylmethylamin. Auf diese Weise konnten *Sindlinger* und *Aicher* von dem Terphenylzinntrihydrid **2** Wasserstoff eliminieren und dabei das Zinn(II)-hydrid **16a** darstellen.^[1, 151, 264] Zudem konnte *Maudrich* bei der Umsetzung des Stannylphosphans **17a** mit Diethylmethylamin die Bildung von Wasserstoff beobachten. Bei der Reaktion bildet sich jedoch das Zinn(II)-hydrid **16a**, Diphenylphosphan und weitere nicht identifizierbare Nebenprodukte.^[2]

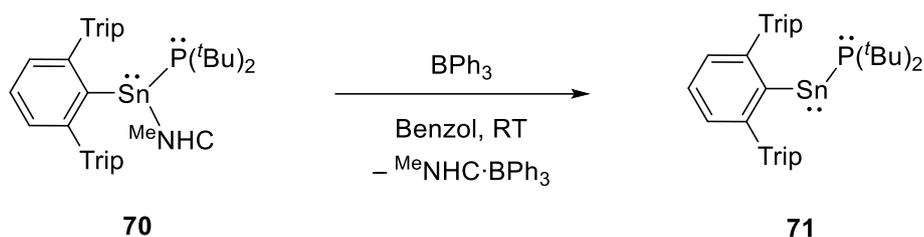


Schema 63: Umsetzung des Stannylphosphans **68** mit Diethylmethylamin.

Um bei dem Stannylphosphan **68** eine reduktive Dehydrogenierung durchzuführen, wurde dieses mit zehn Äquivalenten Diethylmethylamin in deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Da sich bei Raumtemperatur keine Reaktion zeigte, wurde die Reaktionslösung für drei Tage auf 60 °C erhitzt. Dabei konnte ein Farbwechsel von Farblos zu Blau und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ließ sich neben 80 % des Stannylphosphans **68** die Bildung von 14 % Di-*tert*-butylphosphan (19.8 ppm)^[257] und 6 % Phosphastannylen **71** (77.8 ppm) beobachten. Durch weiteres Erhitzen auf 60 °C verringerte sich zwar der Anteil des Stannylphosphans **68**, jedoch erhöhte sich auch der Anteil an Di-*tert*-butylphosphan, wohingegen der Anteil des Phosphastannylen **71** konstant blieb. Zusätzlich zeigte sich im ¹H-NMR-Spektrum die Bildung des Zinn(II)-hydrids **16a**. Dies lässt vermuten, dass sich zwar das Phosphastannylen **71** bildet, jedoch auch dieselbe Zersetzungsreaktion, wie *Maudrich* bei der Umsetzung des Stannylphosphans **17a** beobachtete, stattfindet.

^{Me}NHC-Abstraktion am Phosphastannylene **70**

Da eine Darstellung eines donorfreien Phosphastannylens ausgehend von **68** nicht möglich war, sollte durch eine Abstraktion des ^{Me}NHCs mit einer Lewis-Säure am NHC-stabilisierten Phosphastannylene **70** das entsprechende donorfreie Phosphastannylene dargestellt werden. In der Literatur existieren einige Beispiele, bei denen mit einem Boran als Lewis-Säure ein NHC abstrahiert werden kann.^[265-267] Beispielsweise konnte *Filippou*, durch eine Abstraktion des ^{Me}NHC von dem Silyliden-Komplex [Cp(CO)₂Mo(Si(Ar*){^{Me}NHC})] mit einem Triarylboran den Silylidin-Komplex [Cp(CO)₂Mo≡Si(Ar*)] darstellen.^[266]



Schema 64: Umsetzung von **70** mit Triphenylboran.

Um von dem ^{Me}NHC-stabilisierten Phosphastannylene **70** das ^{Me}NHC zu abstrahieren, erfolgte eine Umsetzung mit einem Äquivalent Triphenylboran bei Raumtemperatur in Benzol. Direkt nach der Zugabe des Triphenylborans konnte ein Farbwechsel von Orange nach Blau beobachtet werden. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum zeigte sich für das ^{Me}NHC-Boran Addukt ein Signal bei -8.6 ppm und im ¹H-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei 2.63 und 1.11 ppm für die Protonen der Methylgruppen des ^{Me}NHCs beobachtet werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte sich für das Phosphastannylene **71** ein Signal bei 77.8 ppm, welches Zinnsatelliten mit einer ¹J_{119Sn-31P}-Kopplungskonstante von 1201 Hz trägt. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum erscheint deutlich weiter im Tieffeld als bei dem NHC-stabilisierten Phosphastannylene **70** ein Dublett bei 2094 ppm mit einer ¹J_{119Sn-31P}-Kopplungskonstante von 1201 Hz. Dieses liegt damit in derselben Größenordnung wie das Phosphastannylene [Ar*SnP(SiMe₃)₂] ($\delta_{119\text{Sn}} = 1919$ ppm, ¹J_{119Sn-31P} = 1453 Hz) von *Scheer* und im typischen Bereich von divalenten Zinnverbindungen.^[202, 251]

Kristallstrukturanalyse

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete blaue Einkristalle vom Phosphastannylene **71** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c*. Die zugehörige Molekülstruktur ist Abbildung 40 dargestellt. Der Abstand der Sn-P-Bindung ist mit 2.5741(12) Å deutlich kleiner als bei dem NHC-stabilisierten Phosphastannylene **70**, jedoch liegt dieser im Bereich (2.527 – 2.584 Å) literaturbekannter Diphosphastannylene [(R₂P)₂Sn] und auch in dem des oben genannten Phosphastannylens (2.527 Å) von *Scheer*.^[42, 250-251, 255] Das Phosphoratom befindet sich aufgrund des freien Elektronenpaares in einer trigonal pyramidalen

Umgebung. Das Zinnatom zeigt mit einem Winkel der C1-Sn1-P1 Einheit von $105.93(11)^\circ$ ähnlich wie bei dem Phosphastannylene ($105.56(9)^\circ$) von *Scheer* eine gewinkelte Anordnung.^[251]

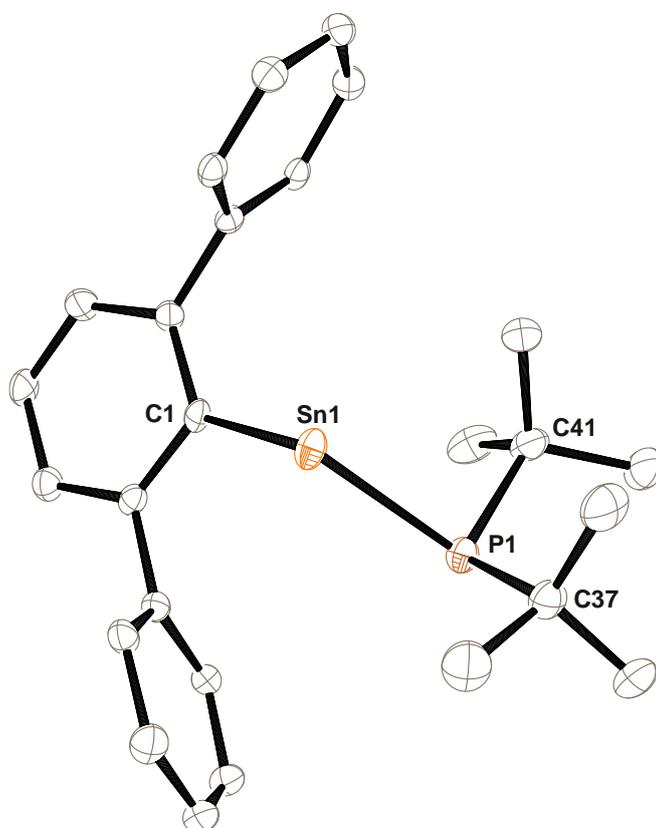
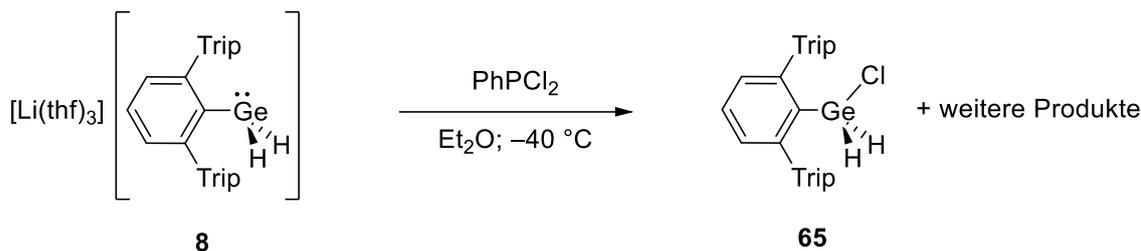


Abbildung 40: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **71** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **71**: Sn1-C1 2.214(4), Sn1-P1 2.5741(12), P1-C41 1.904(5), P1-C37 1.909(5), C1-Sn1-P1 $105.93(11)$, C41-P1-C37 $110.7(2)$, C41-P1-Sn1 $99.92(15)$, C37-P1-Sn1 $99.00(15)$.

3.3.5 Darstellung von Germyl- und Stannyl(chloro)phosphanen $Ar^*EH_2P(Cl)Ar$

Im Nachfolgendem soll die Umsetzung des Germyl- und Stannylanions **8/7** mit Dichloroarylphosphanen $ArPCl_2$ untersucht werden. Durch eine einfache Substitution dieser Phosphate würde das Substitutionsprodukt $Ar^*EH_2P(Cl)Ar$ noch ein Chloridsubstituent am Phosphoratom und zwei Wasserstoffatome am Germanium-/Zinnatom tragen. Dadurch könnten sowohl über eine „HCl“-Eliminierung als auch über eine reduktive Entfernung des Chlorids niedervalenten Verbindungen dargestellt werden.

Umsetzung des Germylanions **8** mit Dichlorophenylphosphan

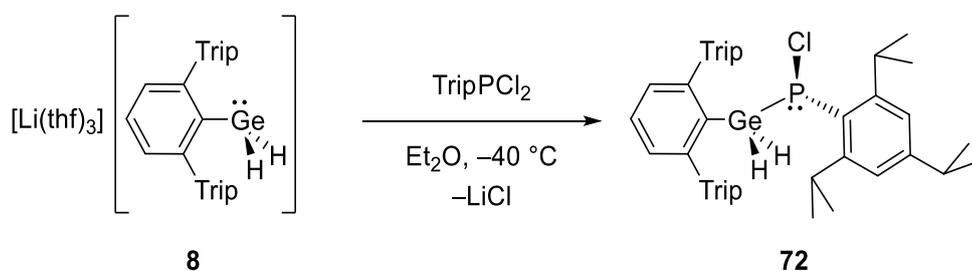


Schema 65: Umsetzung des Germylanions **8** mit PhPCl_2 .

Zuerst sollte eine Reaktion des Germylanions **8** mit Dichlorophenylphosphan untersucht werden. Hierfür erfolgte sowohl eine 1:1 Umsetzung in Diethylether bei Raumtemperatur als auch eine in deuteriertem Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Beide Umsetzungen führten hier, wie bei der Umsetzung mit Phosphortrichlorid, zur Bildung des Terphenyldihydrogermaniumchlorid **65**. Zudem konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen, die auf die Bildung weiterer Produkte hindeuten, beobachtet werden. Diese ließen sich jedoch nicht identifizieren.

Umsetzung des Germylanions **8** mit Dichloro-2,4,6-tri-*iso*-propylphenylphosphan

Für eine erfolgreiche Substitution eines Dichloroarylphosphans sollte ein sterisch anspruchsvolleres Phosphan gewählt werden. Hierfür wurde das Dichloro-2,4,6-tri-*iso*-propylphenylphosphan (TripPCl_2) über eine Reaktion des Grignard Reagenzes TripMgBr mit Phosphortrichlorid dargestellt.^[268]



Schema 66: Darstellung des Germyl(chloro)phosphans **72**.

Für die Synthese des Germyl(chloro)phosphans **72** wurde ein Äquivalent Germylanion **8** mit einem Äquivalent TripPCl_2 in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse

Das Germyl(chloro)phosphan **72** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 41 dargestellt ist. Das Phosphoratom befindet sich in einer trigonal

pyramidalen Umgebung. Das Germaniumatom ist mit einem C9-Ge1-P1-Winkel von $110.16(7)^\circ$ tetraedrisch umgeben. Der Abstand der Ge-P-Bindung liegt mit $2.3399(8) \text{ \AA}$ im selben Bereich wie das Germylphosphan **67** ($2.3270(4) \text{ \AA}$) und im Bereich ($2.307 - 2.399 \text{ \AA}$) literaturbekannter Germylphosphate.^[184, 234-242]

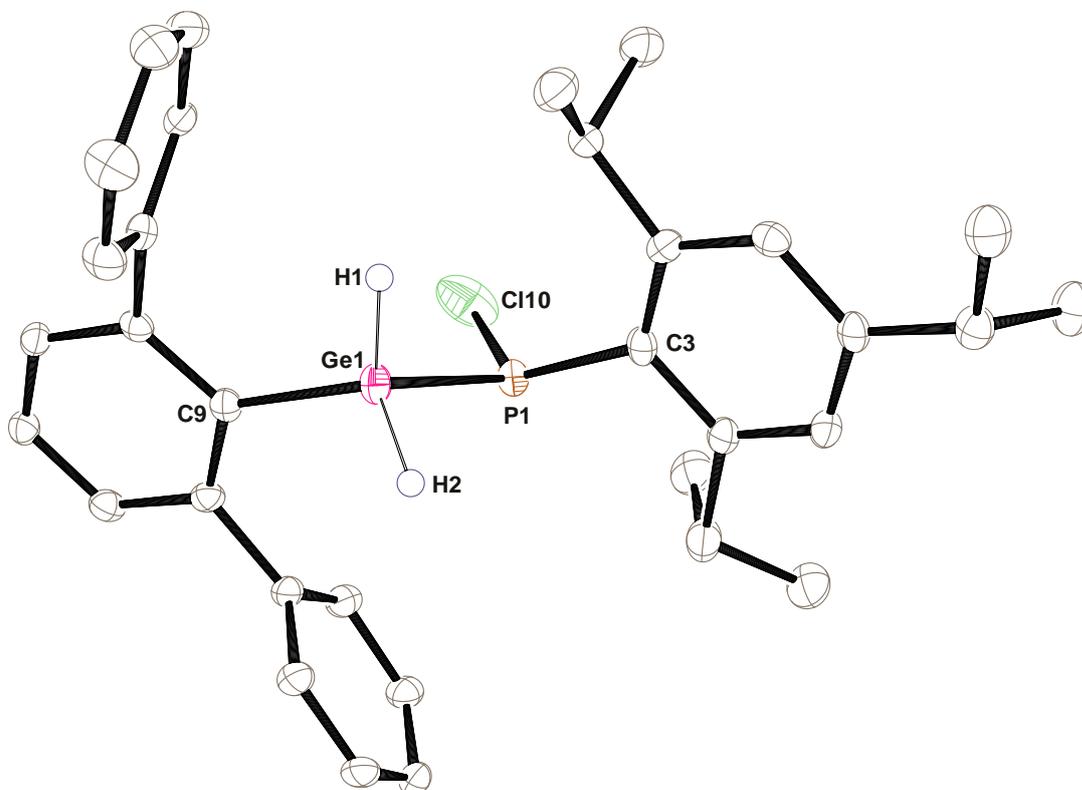


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **72** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen des Terphenylrestes und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **72**: Ge1-C9 1.957(2), Ge1-P1 2.3399(8), P1-C3 1.849(3), Cl10-P1 2.0960(12), C9-Ge1-P1 110.16(7), C3-P1-Ge1 99.22(11), Cl10-P1-Ge1 103.72(4), C3-P1-Cl10 107.14(12).

NMR-Spektroskopie

Das Phosphoratom in **72** stellt aufgrund der vier unterschiedlichen Substituenten (freies Elektronenpaar, -Cl, -Trip, -GeH₂Ar*) ein Chiralitätszentrum dar. Deshalb sind die beiden Wasserstoffatome am Germaniumatom diastereotop und nicht magnetisch äquivalent. Für diese ergeben sich im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 42) ein Dublett vom Dublett bei 4.94 ppm ($^2J_{31\text{P-H}} = 3.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H-H}} = 11.4 \text{ Hz}$) und eines bei 4.44 ppm ($^2J_{31\text{P-H}} = 30.2 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H-H}} = 11.4 \text{ Hz}$). Zusätzlich bewirkt dieses Chiralitätszentrum eine Verdopplung der Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen des Ar*-und Trip-Restes. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 42) können zwei Signale bei fast identischer Verschiebung (50.94 und 50.91 ppm) im Verhältnis von 68:32 für die zwei Isotopologen beobachtet werden.

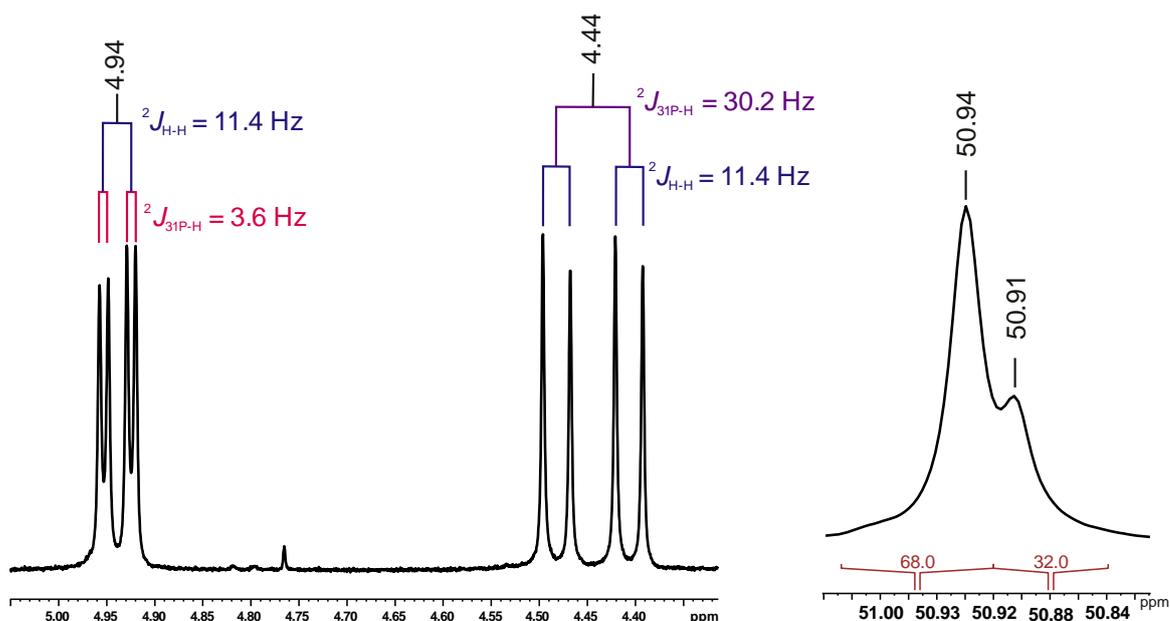
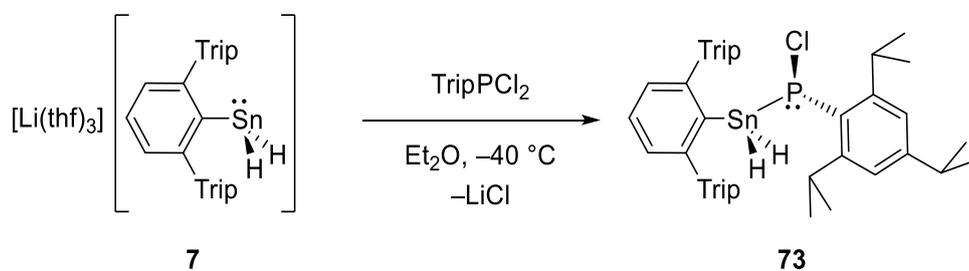


Abbildung 42: Ausschnitt für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz) (links) und Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (161.97 Hz) (rechts) in deuteriertem Benzol.

Umsetzung des Stannylanions **7** mit Dichloro-tri-*iso*-propylphenylphosphan



Schema 67: Darstellung des Stannyl(chloro)phosphans **73**.

In einer Reaktion des Stannylanions **7** mit dem Dichloro-tri-*iso*-propylphenylphosphan in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Stannyl(chloro)-tri-*iso*-propylphenylphosphan **73** dargestellt werden. Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten hiervon bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Stannyl(chloro)phosphan **73** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 43 dargestellt ist. Während das Zinnatom tetraedrisch umgeben ist, befindet sich das Phosphoratom in einer trigonal pyramidalen Umgebung. Der Abstand der Sn–P-Bindung liegt mit $2.5312(7)\text{ \AA}$ in derselben Größenordnung wie der des Stannylphosphans **68** ($2.5199(5)\text{ \AA}$) und im Bereich ($2.505 - 2.576\text{ \AA}$) literaturbekannter Stannylphosphane.^[237, 247-255]

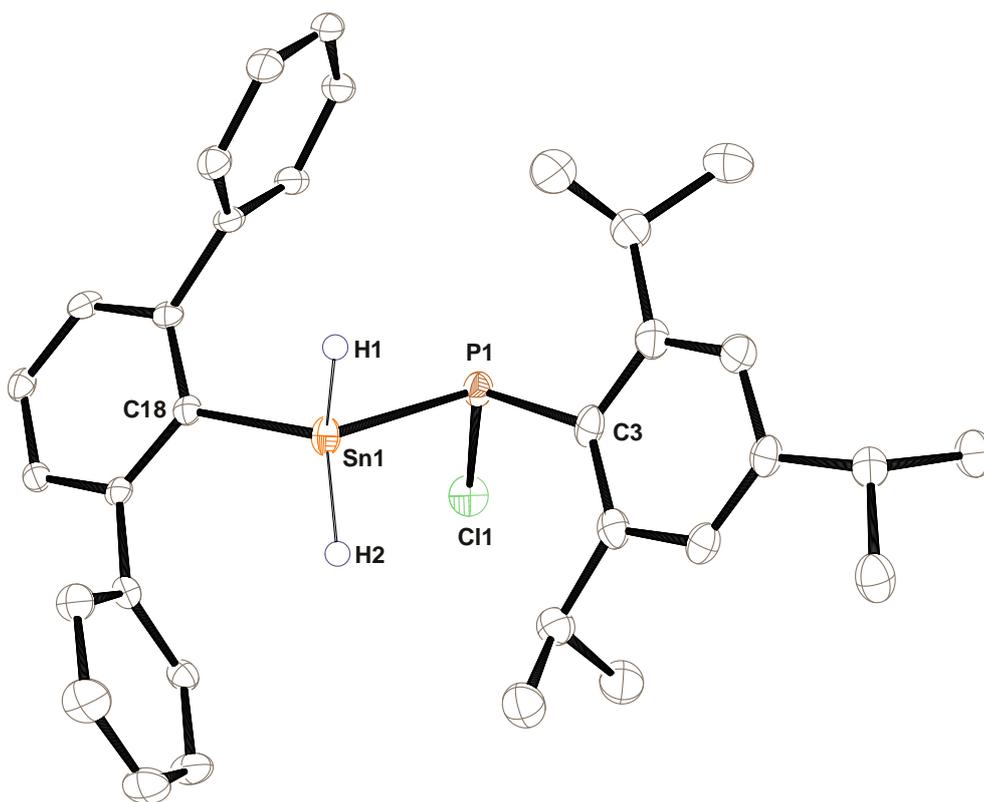


Abbildung 43: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **73** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen des Terphenylrestes und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **73**: Sn1-C18 2.153(2), Sn1-P1 2.5312(7), P1-C3 1.852(3), P1-C11 2.0980(11), C18-Sn1-P1 108.20(6), C3-P1-C11 107.43(9), C3-P1-Sn1 99.06(8), C11-P1-Sn1 103.43(3).

NMR-Spektroskopie

Während das Gernylphosphan **72** auch über mehrere Tage bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist, zeigt sich beim Stannylphosphan **73** bereits nach einem Tag eine vollständige Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte daher bei 0 °C.

Wie bei der entsprechenden gernylsubstituierten Verbindung **72** stellt auch bei dem Stannylchlorophosphan **73** das Phosphoratom ein Chiralitätszentrum dar, weshalb die beiden zinngebundenen Wasserstoffatome magnetisch inäquivalent sind. Für diese lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 44) einmal ein Dublett bei 6.08 ppm ($^2J_{\text{H-H}} = 18.3$ Hz), welches Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1922 Hz aufweist, und ein Dublett vom Dublett bei 5.48 ppm ($^2J_{\text{H-H}} = 18.3$ Hz, $^2J_{119\text{Sn-}^31\text{P}} = 16.6$ Hz), welches Zinnsatelliten mit $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1904 Hz zeigt, beobachten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 45) zeigen sich für die zwei Isotopologen ein Signal bei 51.7 und eines bei 51.6 ppm im Verhältnis 73:27. Zusätzlich weisen diese Signale Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-}^31\text{P}}$ -Kopplungskonstanten von 964 Hz auf. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum erscheint im typischen Bereich für tetravalente Zinnverbindungen ein Dublett vom Triplet

bei -220 ppm ($^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1886$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 963$ Hz) aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom und zu den beiden zinngebundenen Wasserstoffatome.

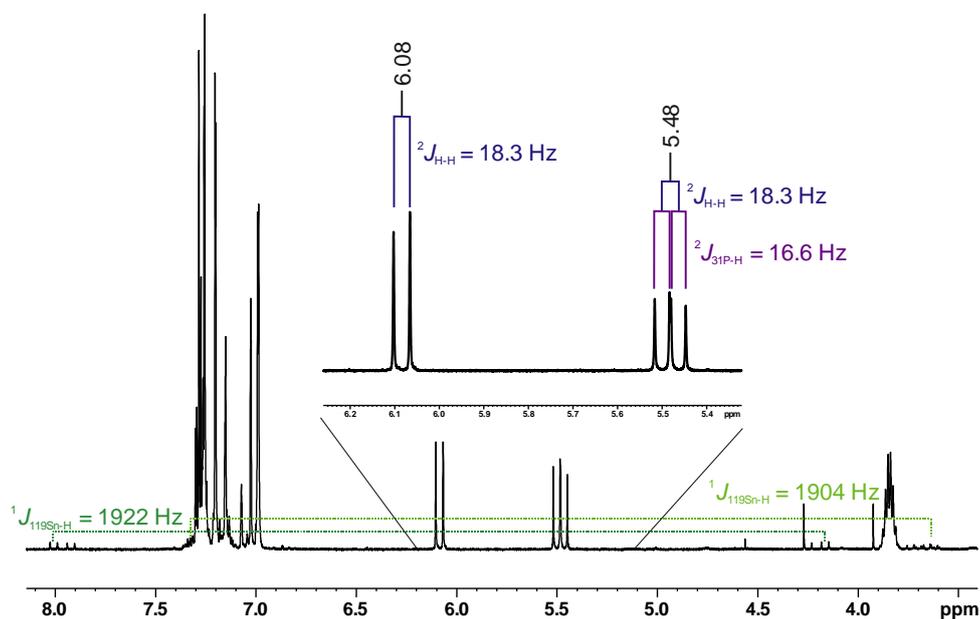


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500.13 MHz, 0°C) vom Stannylphosphan **73** in deuteriertem Toluol.

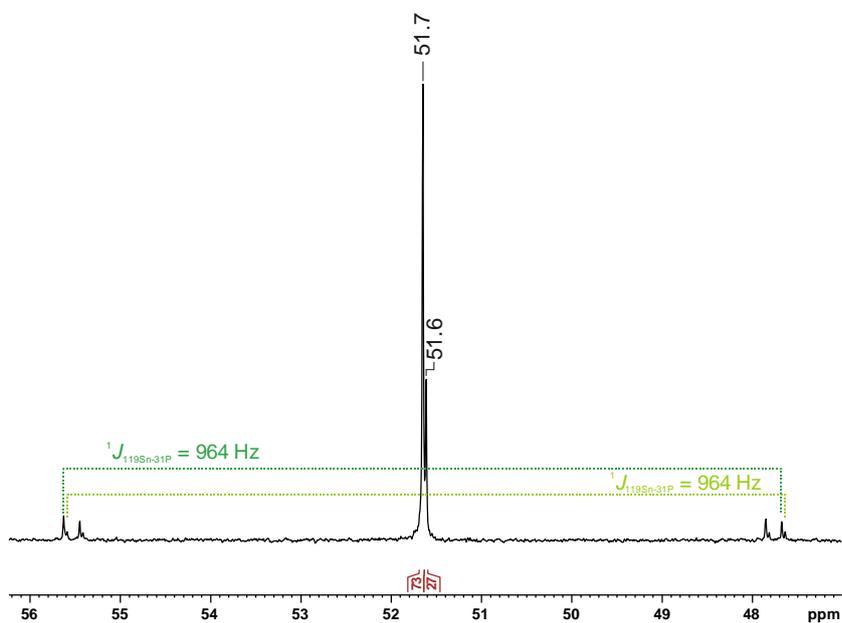


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von Verbindung **73** in deuteriertem Benzol.

3.3.6 Folgereaktionen der Germyl-/stannylphosphane 72/73

Zusätzlich sollte die Reaktivität des Germyl-/stannylphosphans **72/73** näher untersucht werden. Hierbei sollten die bereits genannten Folgereaktionen („HCl“-Eliminierung, Reduktion und Abstraktion eines Hydrids/Chlorids) durchgeführt werden.

Versuche einer „HCl“-Eliminierung

Zunächst sollte überprüft werden, ob über eine formale „HCl“-Eliminierung eine Verbindung mit einer Phosphor-Germanium-Doppelbindung dargestellt werden kann. Arbeiten von *Jana*, *Tokitoh* und *Roesky* zeigten, dass durch eine Umsetzung von Phosphasilanen ($R_2Si(Cl)P(H)R$) mit zwei Äquivalenten $MeNHC$ formal „HCl“ eliminiert werden kann, wobei sich unter Abspaltung vom Imidazoliumhydrochlorid ein NHC-stabilisiertes Phosphasilen bildet.^[269-271] Um bei dem Germylphosphan **72** eine „HCl“-Eliminierung zu untersuchen, wurde dieses mit zwei Äquivalenten $MeNHC$ bei Raumtemperatur in deuteriertem Benzol umgesetzt. Dabei konnte ein Farbwechsel von Farblos nach Gelb und die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Bei diesem Feststoff könnte es sich um Imidazoliumhydrochlorid handeln, dies wurde jedoch nicht näher untersucht. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte sich eine selektiv ablaufende Reaktion, die zu einer neuen Verbindung mit einem Signal bei -86.6 ppm führte. Im 1H -NMR-Spektrum ließ sich hingegen, neben einem nicht identifizierbaren Produkt, die Bildung des bekannten $MeNHC$ -stabilisierten Germanium(II)-hydrids **69** beobachten.

Zusätzlich wurde auch ein „HCl“-Eliminierung bei dem Germylphosphan **72** mit unterschiedlichen Basen (LDA, BnK , $tBuLi$) untersucht. Von *Escudie* konnte beispielsweise ein Germaphosphan durch eine formale „HF“-Eliminierung von dem Fluorgermylphosphan $[Mes_2Ge(F)P(H)Trip]$ mit *tert*-Butyllithium synthetisiert werden.^[272]

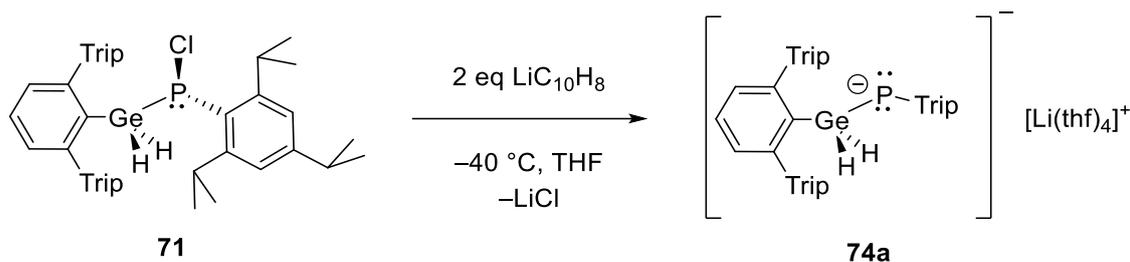
Während sich bei der Umsetzung des Germylchlorophosphans **72** mit LDA und Benzylkalium kaum eine Reaktion zeigte, konnte mit *tert*-Butyllithium eine sehr unselektiv ablaufende Reaktion, die zu mehreren nicht identifizierbaren Produkten führte, beobachtet werden.

Versuch einer Hydrid-/Chlorid-Abstraktion vom Germylphosphan 72

Des Weiteren wurden Versuche einer Hydridabstraktion mit dem Tritylaluminat $[CPh_3][Al(O^tBu^F)_4]$ und einer Chloridabstraktion mit $Na[B(Ar^F)_4]$ unternommen. Hierbei konnte jedoch bei beiden Umsetzungen keine Reaktion beobachtet werden.

Reduktion des Germylphosphans 72

Durch das Chlorid am Phosphoratom könnte bei dem Germylphosphan **72** zudem versucht werden mit einem geeigneten Reduktionsmittel dieses reduktiv zu entfernen. Auf diese Weise könnte sich eine niedervalente Phosphorverbindung bilden.



Schema 68: Umsetzung des Germylchlorophosphan **72** mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid.

Hierfür wurde das Germylchlorophosphan **72** mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran bei -40 °C umgesetzt. Dabei konnte ein Farbwechsel von Dunkelgrün nach Orange beobachtet werden. Aus einer konzentrierten THF-Lösung konnten bei -40 °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Aufgrund von schlechten Messparameter konnte, lediglich die Konnektivität des Germylphosphanids **74a** bestätigt werden. Dabei ist das Anion $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{P}(\text{Trip})]^-$ vom Kation $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ separiert.

NMR-Spektroskopie

Im Germylphosphanid **74a** stellt das Phosphoratom kein Chiralitätszentrum mehr dar, weshalb die beiden germaniumgebundenen Wasserstoffatome magnetisch äquivalent sind. Für diese lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei 4.67 ppm mit einer $^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 6.9 Hz beobachten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46) zeigt sich deutlich weiter im Hochfeld als beim Germylphosphan **72** ein verbreitertes Quartett bei -205 ppm ($^1J_{31\text{P-}^{7}\text{Li}} = 86\text{ Hz}$). Dieser Bereich ist typisch für Phosphorverbindungen, bei denen sich am Phosphoratom zwei freie Elektronenpaare befinden. Beispielsweise zeigt das Phosphanyliden $[(o\text{-PPH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ar}^*)\text{Ge}(\text{Cl})\text{P}]$ von *Raiser* im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -244.0 ppm ^[239], das Lithiumphosphanid von *Kovács* $[\text{Me}_3\text{SiP}(\text{tBu})_2][\text{Li}(\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\}_4)_2]$ eines bei -238.5 ppm und das von *Klingebiel* $[\text{tBu}_2(\text{F})\text{SiP}(\text{Mes})][\text{Li}(\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\}_4)_2]$ bei -171.5 ppm .^[273-274] Im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46) ließ sich für das Germylphosphanid **74a** ein Dublett bei -0.9 ppm mit einer $^1J_{31\text{P-}^{7}\text{Li}}$ -Kopplungskonstante von 76 Hz beobachten. Die Kopplungskonstante weicht hier etwas von der im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefundenen ab. Aufgrund der beobachteten $^1J_{31\text{P-}^{7}\text{Li}}$ -Kopplung wird davon ausgegangen, dass das Germylphosphanid **74a** in Lösung als Kontaktionenpaar vorliegt. Zusätzlich zeigen sich neben den oben genannten Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -175.3 ppm und im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 1.0 ppm.

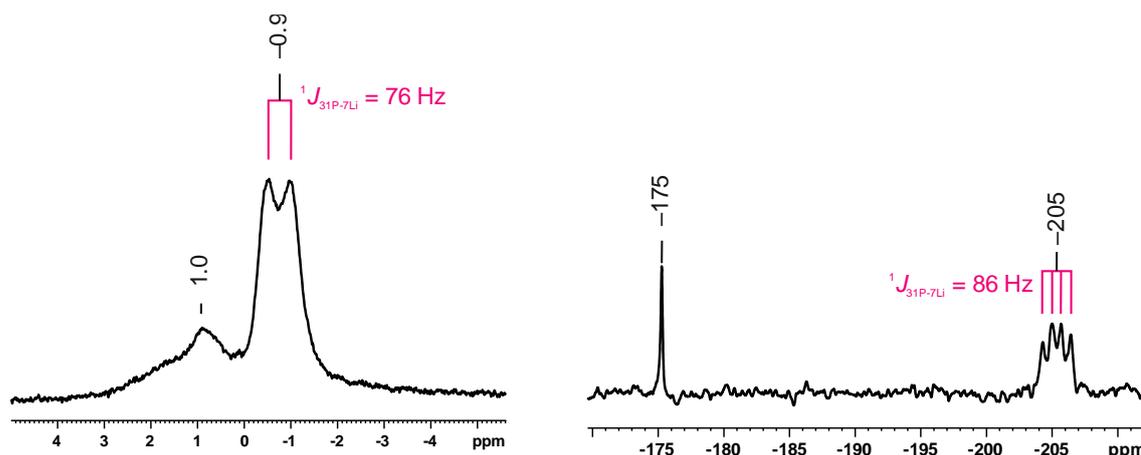
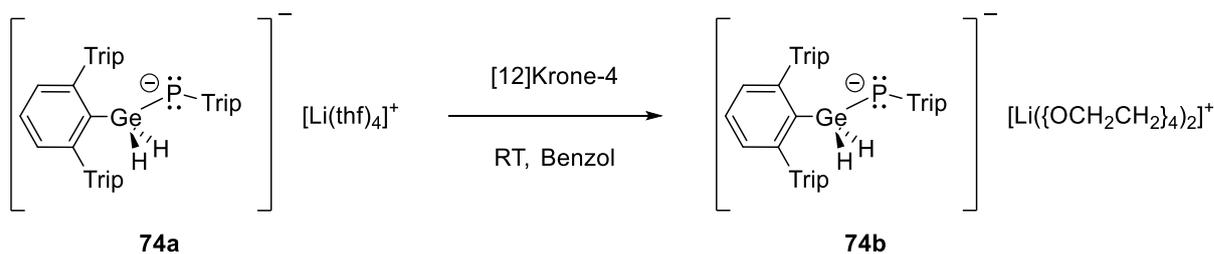


Abbildung 46: Ausschnitt aus dem ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (116.64 MHz) links und aus dem ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.49 MHz) rechts des Germylphosphanids **74a** in deuteriertem Benzol.

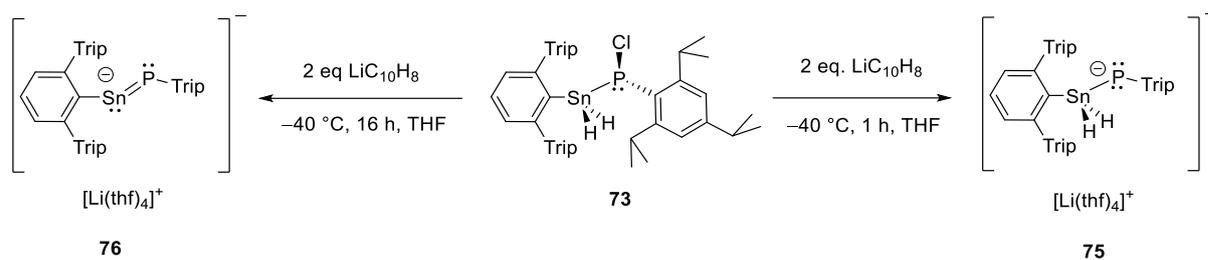
Möglich wäre auch, dass in Lösung durch einen dynamischen Austausch von THF ein Gleichgewicht zwischen dem solvenzseparierten Ionenpaar und dem Kontaktionenpaar herrscht. Dies würde die zusätzlichen Signale im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erklären. Um dies zu überprüfen, erfolgte eine Umsetzung des Germylphosphanids mit [12]Krone-4.



Schema 69: Umsetzung vom Germylphosphanid **74a** mit [12]Krone-4.

Ziel war eine Darstellung eines Germylphosphanid, welches auch in Lösung als solvenzsepariertes Ionenpaar vorliegt. Für dieses Germylphosphanid zeigte sich im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein Dublett bei 5.01 ppm mit einer ${}^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 13 Hz. Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte für **74b** ein Singulett bei -181.4 ppm und weiterhin eines bei -175.3 ppm beobachtet werden. Auch im ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war neben einem Singulett bei -1.6 ppm weiterhin das Signal bei 1.0 ppm zu sehen. Folglich stammen die zusätzlichen Signale im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von einem Nebenprodukt, welches jedoch weder abgetrennt noch identifiziert werden konnte.

Reduktion des Stannylophosphans **73**



Schema 70: Umsetzung des Stannylophosphans **73** mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid.

Um eine Reduktion des Stannylochlorophosphans **73** zu untersuchen, wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. In einer ersten Umsetzung wurde **73** mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid für eine Stunde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran umgesetzt. Dabei konnte ein Farbwechsel von Dunkelgrün nach Orange beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum ließ sich die Bildung des entsprechenden stannylsubstituierten Phosphanids **75** nachweisen. Hierfür zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum für die zinngebundenen Wasserstoffatome ein Dublett bei 5.21 ppm mit einer $^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 7.5 Hz. Zusätzlich weist dieses Signal Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante von 1570 Hz auf. Im $^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte im selben Bereich wie bei Verbindung **74a** ein verbreitertes Signal bei -212 ppm mit Zinnsatelliten ($^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1328$ Hz) beobachtet werden. Im typischen Bereich für tetravalente Zinnverbindungen erscheint im $^{119\text{Sn}}$ -NMR-Spektrum ein Dublett vom Triplet bei -224 ppm ($^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1328$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1570$ Hz). Wird die NMR-Lösung bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen gelagert, kann nach sechzehn Stunden die Bildung eines Metallspiegels und eine vollständige Zersetzung des Stannylophosphanids **75** zu nicht identifizierbaren Produkten beobachtet werden.

In einer weiteren Umsetzung des Chlorostannylophosphan **73** mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran wurde die Reaktionszeit auf 16 Stunden erhöht. Hierbei konnte ein Farbwechsel von Dunkelgrün nach Rot beobachtet werden.

NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte sich kein Signal, welches auf zinngebundene Wasserstoffatome schließen lässt. Dabei konnte das Phosphastannylophosphan **76** identifiziert werden. Von der gleichen Verbindung $\text{Li}^+[\text{Ar}^*\text{SnP}(\text{Trip})_2]^-$ wurde bereits von *Scheer* berichtet. Er konnte die Bildung im $^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Umsetzung des zweifach lithiierten Phosphanids $\text{Li}_2\text{P}(\text{Trip})_2$ mit dem Stannylen Ar^*SnCl in Diethylether beobachten. Hierfür zeigte sich ein Signal bei 229.7 ppm mit einer $^1J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}}$ -Kopplungskonstante von 2004 Hz.^[251] Für Verbindung **76** konnte im selben Bereich ein stark verbreitertes Signal bei 213 ppm mit Zinnsatelliten ($^1J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1941$ Hz) detektiert werden. In diesem Bereich lässt sich auch ein Signal für die Stannaphosphene $[\text{Trip}_2\text{Sn}=\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ (170.7 ppm,

$^1J_{\text{Sn-31P}} = 2208$ Hz) und $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{Sn}=\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3(\text{C}_6\text{H}_2))]$ (204.7 ppm, $^1J_{\text{Sn-31P}} = 2295$ Hz) beobachten.^[275-276] Während für eine Sn–P-Einfachbindung $^1J_{\text{Sn-31P}}$ -Kopplungskonstanten von bis zu 1000 Hz üblich sind, fällt diese bei den genannten Stannaphosphenen als auch bei Verbindung **76** bedeutend größer aus und spricht für das Vorliegen einer Sn–P-Doppelbindung.^[275]

Zusätzlich kann im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, im Bereich von divalenten Zinnverbindungen, ein Dublett bei 1427 ppm mit einer $^1J_{^{119}\text{Sn-31P}}$ -Kopplungskonstante von 1941 Hz beobachtet werden. Im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein Dublett bei 1.46 ppm mit einer $^1J_{^{31}\text{P-7Li}}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz. Dies deutet auch darauf hin, dass die Verbindung in Lösung als Kontaktionenpaar vorliegt.

Kristallstrukturanalyse

Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung konnten bei -40 °C Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung **76** kristallisiert in der monoklinen *C2/c* Raumgruppe, dessen Molekülstruktur in Abbildung 47 dargestellt ist. Die Struktur ist hierbei ähnlich zu dem Phosphasilenylyden $[(^{\text{Pr}}\text{NHC})\text{Si}=\text{P}((2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3(\text{C}_6\text{H}_2)))]$ von *Filippou* und weist mit einem Torsionswinkel (C2-Sn1-P1-C29) von -176.37° eine *trans*-abgewinkelte, planare Geometrie auf.^[277] Die Winkel am Zinnatom (C2-Sn1-P1 $95.87(7)^\circ$) und am Phosphoratom (C29-P1-Sn1 $97.53(9)^\circ$) deutet daraufhin, dass sich hier jeweils ein freies Elektronenpaar befindet.

Der Abstand der Sn–P-Bindung ist mit $2.4054(7)$ Å deutlich kürzer als bei dem Stannylphosphan **73** ($2.5312(7)$ Å). Die kürzeste P–Sn-Einfachbindung wurde bei dem Distannylphosphanid $[\text{P}(\text{SnPh}_3)_2][\text{Na}(\text{benzo-}[15]\text{-Krone-5})]$ mit $2.438(1)$ Å von *Cummins* gefunden.^[247] Es kann daher von einem Doppelbindungscharakter der Sn–P-Bindung in Verbindung **76** ausgegangen werden.

Die oben genannten Stannaphosphene wurden allein mittels NMR Spektroskopie charakterisiert, weshalb hier keine Bindungslängen für einen Vergleich zur Verfügung stehen.^[275-276] Die einzige Verbindung mit einer P–Sn-Doppelbindung, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde, ist ein Phosphastannen $[(^{\text{Pr}}\text{NHC})\text{PSn}(\text{Ar}')\{\text{C}_6\text{F}_4\text{B}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$ von *Inoue*. Bei diesem beträgt der Abstand der Sn–P-Bindung 2.345 Å.^[278]

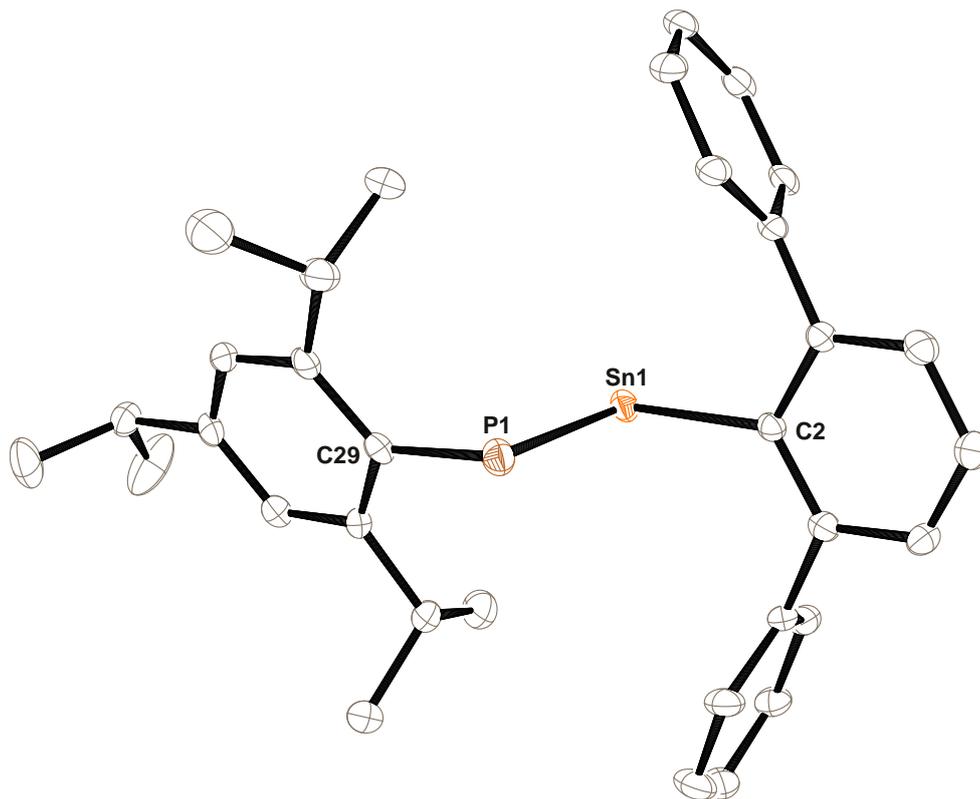


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **76** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Für eine bessere Übersicht sind die *iso*-Propylgruppen des Terphenylrestes, $[Li(thf)_4]^+$ und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **76**: Sn1-C2 2.227(3), Sn1-P1 2.4054(7), P1-C29 1.863(3), C2-Sn1-P1 95.87(7), C29-P1-Sn1 97.53(9).

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit konnten einerseits mit Hilfe des Germyl- und Stannylanions **8/7** neue germyl- und stannylsubstituierte Hauptgruppenelement-Verbindungen dargestellt werden. Andererseits eröffnete eine Modifizierung der bereits bekannten germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen weitere Folgereaktionen.

Im ersten Teil konnten die bereits bekannten germyl- und stannylsubstituierten Verbindungen der Gruppe 13 weiter modifiziert werden (Schema 71). Einerseits gelang durch die Umsetzung der einfach substituierten Germanium-/Zinn-Gallium-Verbindungen **10/13a** mit dem Lithiumsalz des ^{Dipp}NacNac-Liganden die Synthese der *Lewis*-Säure-Base-Addukte **18/19**. Andererseits konnte bei den einfach substituierten Aluminium- und Gallium-Germanium-Verbindungen **10/9** der Donor Tetrahydrofuran substituiert werden. Auf diese Weise ließen sich sowohl die entsprechenden NHC-Addukte der germylsubstituierten Gallium- und Aluminium-Verbindungen **20-22** als auch das Phosphan-Addukt der Germanium-Gallium-Verbindung **23** synthetisiert werden. Des Weiteren konnte durch eine Umsetzung des Germylanions **8** mit Aluminiumtriiodid das Organodihydridogermanialuminiumdiodid als THF-Addukt **24** isoliert werden. Zudem konnten ausgehend von den ^{IPr}NHC-Addukten Ar*EH₂E'Cl₂(^{IPr}NHC) **21/22/13b** die germyl- und stannylsubstituierten Aluminium- und Galliumhydride **25-27** hergestellt werden. Die Synthese des stannylsubstituierten Aluminiumhydrid **28** erfolgte hingegen über eine oxidative Addition des AlH₃(^{IPr}NHC) an das Zinn(II)-hydrid **16a**. Die Reaktivität der Hydride **25-28** wurde zum einen gegenüber Alkinen untersucht, wobei sich bei einer Umsetzung der stannylsubstituierten Verbindung **27/28** eine Reaktion zu dem bereits bekannten Insertionsprodukt **29a** beobachten ließ. Zum anderen konnten über eine Hydridabstraktion der Aluminium- und Galliumhydride **25-28** die germyl- und stannylsubstituierten Aluminium- und Galliumkationen **30-33** dargestellt werden. Ausgehend von den germylsubstituierten Kationen **30/31** konnte in einer Reaktion mit zwei Äquivalenten ^{Me}NHC ein vierfach koordiniertes Gallium- und Aluminiumkation **34/35**, durch eine Koordination eines Äquivalentes ^{Me}NHC an das Gallium-/Aluminiumatom und anschließender Substitution des ^{IPr}NHC durch ein weiteres Äquivalent ^{Me}NHC, dargestellt werden. Zusätzlich zeigte sich eine Reaktivität der Kationen **30/31** gegenüber ungesättigten organischen Verbindungen. Bei dem dreifach koordinierten Galliumkation **34** konnte Benzaldehyd in die Ga–H-Bindung insertiert und das Insertionsprodukt **38** isoliert werden. Bei der Umsetzung des dreifach koordinierten Aluminiumkations **31** konnte mit drei Äquivalenten Ferrocencarboxaldehyd eine Reaktion zu **39** und dem Germanium(II)-hydrid **16a** beobachtet werden. Zudem zeigte sich bei der Umsetzung des Aluminiumkations **31** mit Phenylacetylen und Tolan eine Insertion in die Al–H-Bindung zu den Insertionsprodukten **36a/37a**.

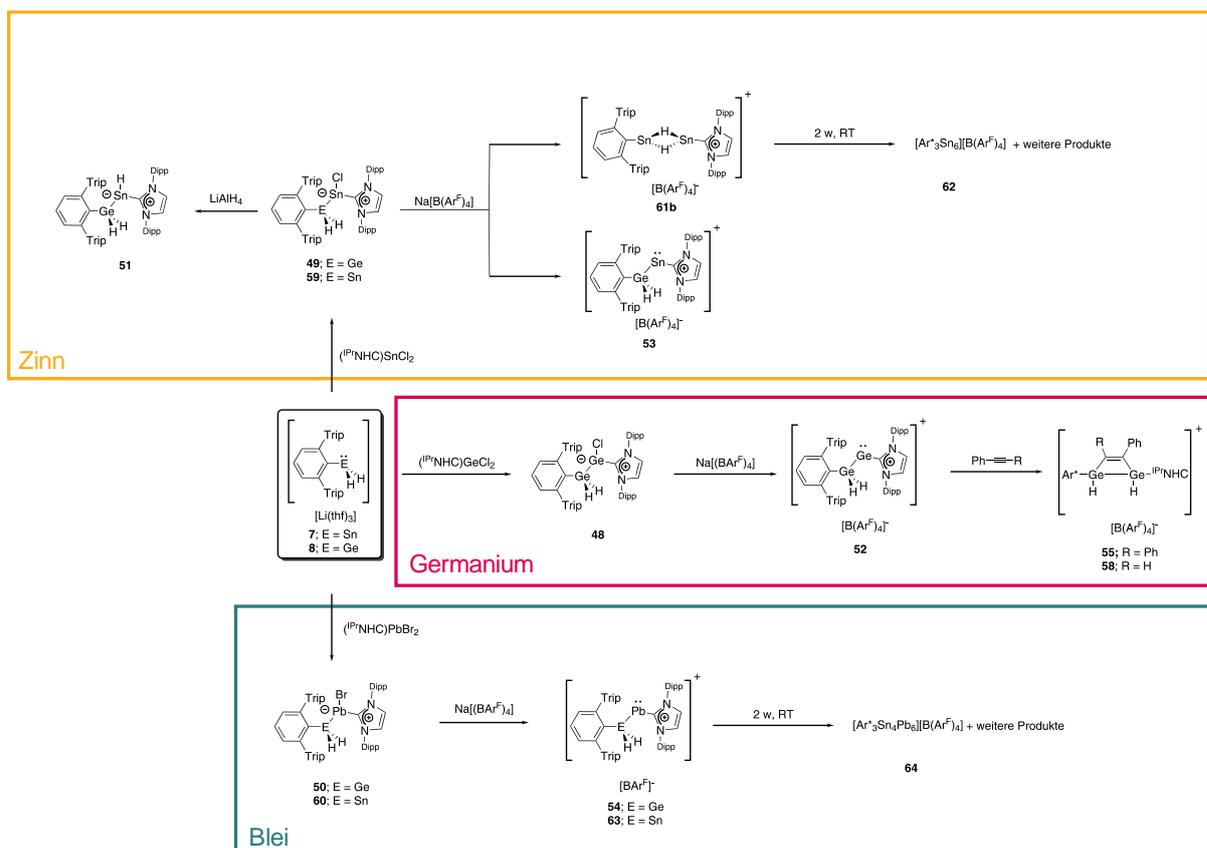
Ausgehend von dem *Lewis*-Säure-Base-Addukt **46** konnte durch eine Hydridabstraktion das Diboran synthetisiert und mit Hilfe eines NHCs das monomere ^{Me}NHC-Addukt **47** dargestellt werden.

Außerdem gelang, durch eine Reaktion des Germylanions **8** mit der einfach substituierten Germanium-Aluminiumverbindung **9**, die Synthese der zweifach substituierten Aluminiumverbindung

44. Ausgehend von dieser konnte in einer Salzmetathesereaktion mit LiAlH_4 das zweifach germlysubstituierte Aluminiumhydrid **45** synthetisiert werden. Des Weiteren war die Darstellung des zweifach germlysubstituierten Galliumkations **41** einmal über eine Hydridabstraktion am Galliumhydrid **40** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ und über eine Chloridabstraktion am Galliummonochlorid **11** mit $\text{M}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}$) möglich. Das Galliumkation **41** wurde auf die Reaktivität mit den *Lewis*-Basen Tetrahydrofuran und Benzonitril untersucht, wobei die Addukte **42/43** synthetisiert werden konnten.

Im zweiten Teil konnten die IPr NHC-stabilisierten Germyltetrylene **48-50** dargestellt werden. Zudem war eine Synthese des germylsubstituierten Zinnhydrids **51** durch eine Salzmetathesereaktion des Germylstannylens **49** mit $LiAlH_4$ möglich. Des Weiteren gelang durch eine Chloridabstraktion an den Germyltetrylenen **48-50** mit $Na[B(Ar^F)_4]$ die Darstellung von germylsubstituierten Tetralkationen **52-54**. Bei diesen ließ sich eine Reaktivität gegenüber Alkinen nachweisen. Hierbei konnte bei der Umsetzung des germylsubstituierten Germaniumkations **52** mit Phenylacetylen und Tolan jeweils die Digermacyclobutene **55/58** dargestellt werden.

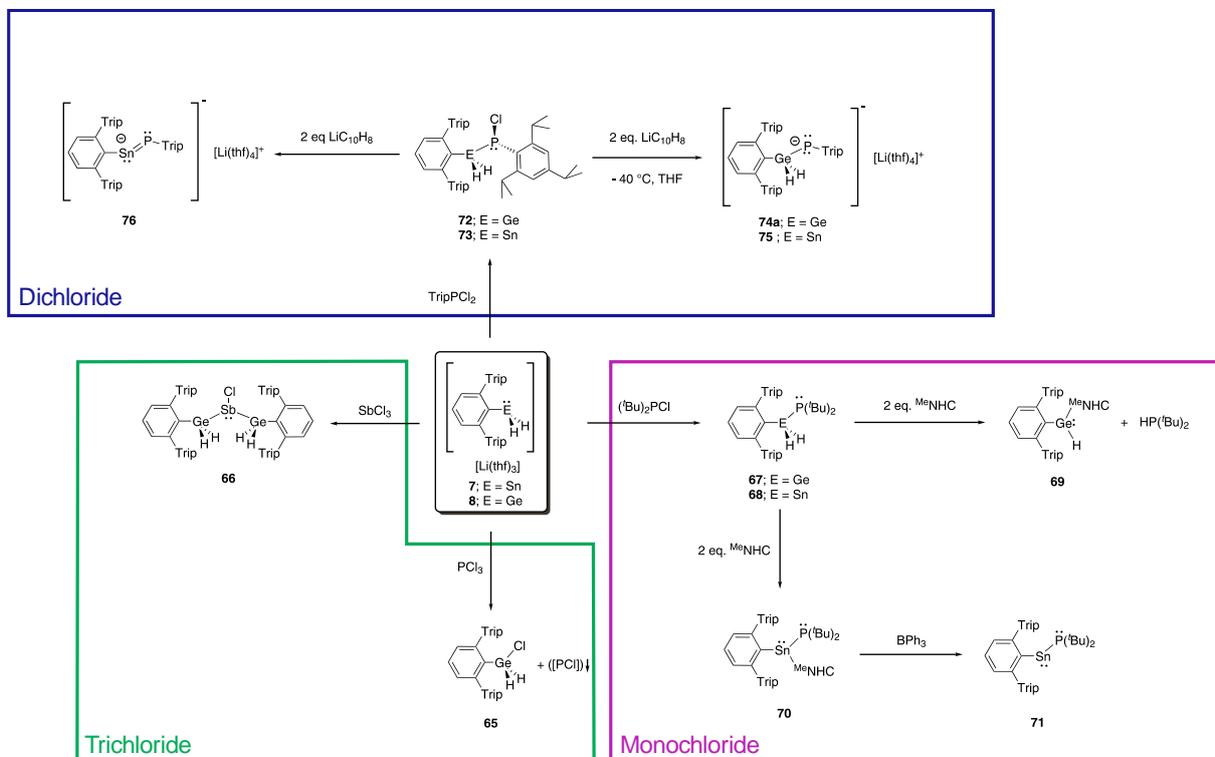
Außerdem gelang die Synthese eines IPr NHC-stabilisierten Stannylstannylens **59** und -plumbylens **60**. Durch eine Chloridabstraktion mit $Na[B(Ar^F)_4]$ am Stannyl-stannylen bzw. -plumbylen **59/60** konnte ein stannylsubstituiertes Zinn- und Bleikation **61/63** dargestellt werden. Zusätzlich zeigte sich bei dem Zinnkation **61** über eine Thermolyse die Bildung eines kationischen Sn_6 -Clusters **62** und bei dem Bleikation eines kationischen Sn_4Pb_6 -Clusters **64**.



Schema 72: Zusammenfassung der Synthesen und Reaktionen der IPr NHC-stabilisierten Germyl-/Stannyl-tetrylene.

Im letzten Teil konnten germyl- und stannylsubstituierte Gruppe 15-Element-Verbindungen dargestellt und auf deren Reaktivität untersucht werden (Schema 73). Während mit Antimontrichlorid das zweifach germylsubstituierte Produkt **66** isoliert werden konnte, zeigte sich bei der Umsetzung mit Phosphortrichlorid eine oxidative Addition zu dem Terphenyldihydridogermaniumchlorid **65**. Des Weiteren war durch eine Umsetzung des zweifach substituierten Phosphans $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ mit den Organodihydrido-elementanionen **7/8** eine Darstellung des Germyl- und Stannylphosphans **67/68** möglich. Zudem konnte bei dem Stannylphosphan **68** mit zwei Äquivalenten MeNHC eine formale H_2 -Eliminierung durchgeführt werden, wobei das MeNHC -stabilisierte Phosphastannylen **70** synthetisiert werden konnte. Anschließend konnte über dieses NHC-stabilisierte Phosphastannylen **70** durch eine Abstraktion des MeNHC s mit Triphenylboran das donorfreie Phosphastannylen **71** hergestellt werden.

Bei der Umsetzung des Germylphosphans **67** mit zwei Äquivalenten MeNHC zeigte sich hingegen eine Zersetzung zum NHC-stabilisierten Germanium(II)-hydrid **69** und Di-*tert*-butylphosphan. Außerdem wurden Umsetzungen der Germyl-/Stannylanionen **7/8** mit Dichloroarylphosphanen untersucht. Hierbei gelang die Isolierung der Germyl- und Stannyl(chloro)tri-*iso*-propylphenylphosphane **72/73**. Diese konnten mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalid zu einem germyl-/stannylsubstituierten Phosphanid **74a/75** reduziert werden. Zudem konnte bei der Umsetzung des Stannylphosphans **73** mit Lithiumnaphthalid durch eine längere Reaktionszeit das Phosphastannylen **76** synthetisiert werden.



Schema 73: Zusammenfassung der Darstellungen und Reaktionen von Germanium-/Zinn-Gruppe 15-Element-Verbindungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen unter Argon-Atmosphäre als Schutzgas durchgeführt. Hierfür wurde mit der Standard-Schlenktechnik oder in einer *MBraun* Unilab Glovebox gearbeitet. Außerhalb der Glovebox wurde das verwendete Argon (99.999 %) zusätzlich über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Die verwendeten Lösemittel wurden wie folgt getrocknet: Benzol und 1,2-Difluorbenzol über aktiviertes Aluminiumoxid, Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol destilliert über NaK-Legierung, *n*-Hexan und *n*-Pentan über *MBraun* Solvent Purification System (SPS). Danach wurden die Lösemittel über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Zyklen) entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Phenylacetylen und Phosphortrichlorid wurden destilliert und inert gelagert. Galliumtrichlorid, Aluminiumtrichlorid und Antimontrichlorid wurden sublimiert und inert gelagert. Weitere kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Luft- bzw. wasserempfindliche Chemikalien wurden unter inerten Bedingungen gelagert. Die Verbindungen $\text{Ar}^*\text{I}^{[279]}$, $\text{Ar}^*\text{Li}(\text{OEt})_2^{[279]}$, $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2^{[280]}$, $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2^{[280-281]}$, $\text{Ar}^*\text{SnCl}_3^{[151]}$, $\text{Ar}^*\text{GeH}_3^{[3]}$, $\text{Ar}^*\text{SnH}_3^{[151]}$, $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2^{[11]}$, $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{Li}(\text{thf})_3^{[3, 112]}$, $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3^{[2, 112]}$, $\text{MeNHC}^{[282]}$, $i\text{PrNHC}^{[283]}$, $i\text{PrNHC}^{[284-286]}$, $(i\text{PrNHC})\text{EX}_2^{[287]}$, $(i\text{PrNHC})\text{AlH}_3^{[140]}$, Lithiumnaphthalid^[288], $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]^{[289-290]}$, $\text{TripPCl}_2^{[268]}$, $\text{DippNacNacLi}^{[291]}$, $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^{[292]}$ wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften synthetisiert und inert gelagert.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Messungen der Kristallstrukturen wurde an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit Monochromator mit Mo K_α -Strahlung durchgeführt. Zur Auswertung der Daten wurden folgende Programme verwendet: *Bruker's* APEX2v2011.8-0 mit SADABS für die Absorptionskorrektur, SAINT für die Datenreduktion und SHELXS für die Strukturlösung. Zusätzlich diente für die Strukturverfeinerung WinGX Programmpaket 1.70.01 oder GUI ShelXle mit SHELXL für die Strukturverfeinerung.^[293-297] Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm ORTEP-3 v2013-1. Zudem diente dieses Programm auch zur Bestimmung von Strukturparametern, die nicht im .cif-file enthalten waren.

5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem *Bruker* AVIII-300 NanoBay Spektrometer mit 5 mm BBFO-Probenkopf, einem *Bruker* AVII+400 Spektrometer mit 5 mm QNP Probenkopf, einem *Bruker*

AVII+500 Spektrometer mit 5 mm TBO oder 5 mm BBO ATM Probenkopf mit VT-NMR-Einheit, einem Bruker AvanceIII HDX-600 NMR Spektrometer mit 5 mm BBO Cryo Probenkopf oder einem Bruker AvanceIII HDX-700 mit 5 mm TCI Cryo Probenkopf aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgte in ppm relativ zu einem externen Standard (Tabelle 1). Das Deuterium-Signal des deuterierten Lösemittels diente als Referenzsignal.^[298] Falls nicht anders angegeben, erfolgten die NMR-Messungen bei 26 °C.

Tabelle 1: Gemessene NMR-aktive Isotope mit relevanten Eigenschaften, Spektrometer-Frequenzen und Referenzen.

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Spektrometer-Frequenz / MHz					Referenz	Frequenz-verhältnis [%]
		300	400	500	600	700		
¹ H	99.9885	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29	SiMe ₄	100
⁷ Li	92.41	116.6					LiCl	38.863797
¹¹ B	80.1	96.29					BF ₃ ·OEt ₂	32.083974
¹³ C	1.07	75.47	100.13	125.76	150.90	176.09	SiMe ₄	25.145020
¹⁹ F	100		376.43				CCl ₃ F	94.094011
³¹ P	100	121.50	161.98				85 % H ₃ PO ₄	40.480742
¹¹⁹ Sn	8.59	111.92		186.87			SnMe ₄	37.290632
²⁰⁷ Pb	22.1	62.79		104.63			PbMe ₄	20.920599

Die Zuordnung der Signale in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie über ¹H-, ¹H-¹H-COSY-, ¹³C{¹H}-, ¹³C{¹H}-Dept135-, ¹H,¹³C-HSQC- und ¹H,¹³C-HMBC-Experimente. Für die Beschreibung der Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett oder nicht aufgelöste Signale, b = breites Signal.

Bei den Zinn-Kopplungen sind nur die Kopplungen des ¹¹⁹Sn-Isotops mit ⁿJ_{119Sn-X} angegeben. Für das ¹¹⁷Sn- und das ¹¹⁵Sn-Isotop lassen sich die Kopplungskonstanten aus dem Quotient der gyromagnetischen Verhältnisse γ der Kerne berechnen ($\gamma(^{119}\text{Sn}) = -10.0317 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma(^{117}\text{Sn}) = -9.588 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma(^{115}\text{Sn}) = -8.013 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).^[298] Wenn die Kopplungen zu den einzelnen Isotopen nicht aufgelöst ist, wird die überlagerte Kopplung mit ⁿJ_{Sn-X} angegeben.

Die verwendeten deuterierten Lösemittel wurden wie folgt getrocknet: Benzol-d₆ destilliert über NaK-Legierung + anschließende Adsorption an aktiviertem Aluminiumoxid, Toluol-d₈ über NaK-Legierung gelagert und filtriert. Anschließend wurden die Lösemittel über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Zyklen) entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert.

5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herrn Mohammad Ghani mit einem elementar vario MICRO Cube gemessen. Aufgrund des hohen Fluorgehalt der Verbindungen mit den schwach koordinierenden Anionen $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ erfolgte hier keine Messung.^{[290] [299]}

5.1.5 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren wurden an einem *Bruker* Vertex 70 Spektrometer durchgeführt. Die Herstellung der KBr-Presslinge erfolgte in einer *MBraun* Glovebox unter inerten Bedingungen. Die Proben wurden anschließend zügig an Luft vermessen.

5.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum wurden an einem *PerkinElmer* Lamda 35 Zweistrahlenspektrometer in Quarzglasküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) mit Teflonstopfen aufgezeichnet. Die Quarzglasküvetten wurden zuvor mit dem verwendeten Lösemittel gespült, um an der Glasoberfläche haftende Wasserrückstände zu entfernen. Die Referenzmessung erfolgte in einer baugleichen Quarzglasküvette. Die Probenlösung hatte eine Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ und wurde unter inerten Bedingung in einer Glovebox hergestellt.

5.2 Synthesevorschriften

Die Synthese von Verbindung **9**, **10**, **13a**, **13b**, **12**, und **11** erfolgte nach der angegebenen Literatur.

5.2.1 $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (**9**)^[3]

IR (KBr, cm^{-1}): 2032 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.2 $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**10**)^[3]

IR (KBr, cm^{-1}): 2071 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.3 $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**13a**)^[2]

IR (KBr, cm^{-1}): 1833 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

5.2.4 $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPrNHC})$ (**13b**)^[2]

IR (KBr, cm^{-1}): 1867 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

5.2.5 $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3\text{Li}(\text{thf})_3$ (**12**)^[3]

IR (KBr, cm^{-1}): 2339 ($\nu_{\text{B-H}}$), 2006 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.6 $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**11**)^[3]

IR (KBr, cm^{-1}): 2060 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.7 Ar*GeH₂GaCl₂^{Dipp}NacNacLi(thf) (18)

Eine auf –40 °C vorgekühlte Lösung von ^{Dipp}NacNacLi (19.6 mg, 46.2 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) wird langsam zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (35.5 mg, 46.2 μmol, 1 eq) in Diethylether (0.5 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert und das Filtrat bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. Das Produkt (44.3 mg, 37.1 μmol, 80 %) wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.30 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *m*-C₆H₃ (Trip)), 7.26 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.23 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.13–7.10 (m, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.00 (d, 4H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 3.78 (s, 3H, γ-CH, GeH₂), 3.22 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.93–2.79 (m, 10H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp), *p*-CH(CH₃)₂ (Trip), koord. THF), 1.61 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.36 (s, 6H, CH₃), 1.26 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.21 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.17 (d, 18H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.98 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.75 (m, 4H, koord. THF).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 174.0 (C-N), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 147.5 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.8 (*o*-C_{Trip}), 145.1 (*i*-C_{Dipp}), 139.8 (*i*-C_{Trip}), 138.6 (C-Ge), 137.7 (*o*-C_{Dipp}), 129.6 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 126.7 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.7 (*p*-C_{Dipp}), 122.8 (*m*-C_{Dipp}), 120.4 (*m*-C_{Trip}), 67.7 (koord. THF), 61.9 (γ-CH), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 26.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.5 (CH₃), 24.4 (koord. THF), 24.4 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp, Trip)).

Elementaranalyse berechnet für C₆₉H₁₀₀Cl₂GaGeLiN₂O·C₃H₁₂: C 70.21, H 8.92, N 2.21. Gefunden: C 69.91, H 8.68, N 1.59.

IR (KBr, cm⁻¹): 2050 (ν_{Ge-H}).

5.2.8 Ar*SnH₂GaCl₂^{Dipp}NacNacLi(thf) (19)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Dipp₂NacNacLi (26.0 mg, 61.3 μmol, 1 eq) in Diethylether (1.5 mL) wird langsam zu einer auf – 40 °C gekühlten Lösung aus Ar*SnH₂GaCl₂(thf) (50 mg, 61.3 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert und das Filtrat bei – 40 °C zur Kristallisation gelagert. Das Produkt (46.1 mg, 28.2 μmol, 46 %) wird als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.32 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.1 Hz *m*-C₆H₃ (Trip)), 7.26 (s, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.24–7.22 (m, 1H, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.12–7.09 (m, 2H, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.00 (d, 4H, ³J_{H-H} = 4.4 Hz *m*-C₆H₃ (Dipp)), 4.29 (s + Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H} = 1560 Hz, SnH₂), 3.85 (s, 1H, γ-CH), 3.21 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.91–2.82 (m, 10H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), *p*-CH(CH₃)₂ (Trip), koord. THF), 1.73 (s, 6H, CH₃), 1.62 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.26 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.20 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.15 (d, 18H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.01 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.79 (m, 4H, koord. THF).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 173.9 (C-N), 149.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 148.2 (*p*-C_{Trip}), 146.8 (*o*-C_{Trip}), 143.1 (C-Sn), 141.1 (*i*-C_{Trip}), 140.2 (*i*-C_{Trip}), 137.7 (*o*-C_{Dipp}), 129.0 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 126.8 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.6 (*p*-C_{Dipp}), 122.8 (*m*-C_{Dipp}), 120.5 (*m*-C_{Trip}), 67.7 (koord. THF), 62.9 (γ-CH), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 26.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.9 (koord. THF), 25.6 (CH₃), 24.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.1 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) –397 (t, ¹J_{119Sn-H} = 1560 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₆₉H₁₀₀Cl₂GaSnLiN₂O·C₆H₁₄: C 67.93, H 8.67, N 2.11. Gefunden: C 67.39, H 8.37, N 1.64.

IR (KBr, cm⁻¹): 1837 (ν_{Sn-H}).

5.2.9 Ar*GeH₂GaCl₂(ⁱPrNHC) (20)

Eine Lösung von ⁱPrNHC (5.8 mg, 32.4 μmol, 1 eq) in Benzol (0.3 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (24.9 mg, 32.4 μmol, 1 eq) in Benzol (0.3 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂GaCl₂(ⁱPrNHC) (22.5 mg, 25.6 μmol 79 %) als hellgelbes Pulver erhalten wird.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.28 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.27–7.19 (m, 3H, *p*-C₆H₃/*m*-C₆H₃), 5.41 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂ (ⁱPr)), 3.93 (s, 2H, GeH₂), 3.24 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.91 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.62 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.32 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.29 (s, 6H, NCCCH₃), 1.21 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.95 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂ (ⁱPr)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 162.5 (N-C-N), 147.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 147.7 (*p*-C_{Trip}), 146.5 (*o*-C_{Trip}), 139.8 (*i*-C_{Trip}), 138.3 (C-Ge), 128.2 (*m*-C₆H₃), 126.9 (*p*-C₆H₃), 126.2 (N-CCH₃), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 51.9 (CH(CH₃)₂ (ⁱPr)), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.2 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 23.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 21.1 (CH(CH₃)₂ (ⁱPr)), 9.4 (N-CCH₃).

IR (KBr, cm⁻¹): 2018 (ν_{Ge-H}).

5.2.10 Ar*GeH₂GaCl₂(ⁱPrNHC) (21)

Eine Lösung von ⁱPrNHC (76.8 mg, 198 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (152 mg, 198 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) hinzugegeben. Nach 5 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂GaCl₂(ⁱPrNHC) (171 mg, 158 μmol 80 %) als hellgelbes Pulver erhalten wird.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.18–7.14 (m, 2H, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.09–7.07 (m, 3H, *p*-C₆H₃/*m*-C₆H₃ (Trip)), 7.02 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.27 (s, 2H, NCH), 2.98 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.90 (s, 2H, GeH₂), 2.90 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.62 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.46 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.43 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.24 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.09 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.87 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 170.0 (N-C-N), 147.9 (*i*- C_{Trip}), 147.0 (*p*- C_{Trip}), 146.0 (*o*- C_{Trip}), 145.5 (*o*- C_{Trip}), 139.9 (*o*- C_6H_3 (Trip)), 133.3 (*i*- C_{Dipp}), 131.0 (*p*- C_{Dipp}), 138.0 (C-Ge), 129.8 (*m*- C_6H_3 (Trip)), 126.3 (*p*- C_6H_3 (Trip)), 124.5 (NCH), 124.3 (*m*- C_{Dipp}), 120.7 (*m*- C_{Trip}), 34.6 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 30.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 28.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 25.9 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 25.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 24.3 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (Trip)), 23.5 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.1 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{Cl}_2\text{GaGeN}_2$: C 69.70, H 8.08, N 2.58. Gefunden: C 69.26, H 8.06, N 2.23.

IR (KBr, cm^{-1}): 2062 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.11 $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{IPrNHC})$ (22)

Eine Lösung von IPrNHC (48.6 mg, 124 μmol , 1 eq) in Benzol (1 mL) wird zu einer Lösung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (90.3 mg, 124 μmol , 1 eq) in Benzol (1 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt, wobei $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{IPrNHC})$ (126 mg, 121 μmol 97 %) als hellgelbes Pulver erhalten wird.

^1H -NMR (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 7.21 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 7.20–7.18 (m, 2H, *p*- C_6H_3 (Dipp)), 7.10–7.07 (m, 3H, *p*- C_6H_3 /*m*- C_6H_3 (Trip)), 7.02 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *m*- C_6H_3 (Dipp)), 6.26 (s, 2H, NCH), 2.98 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.92 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.56 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 2.53 (s, 2H, GeH_2), 1.45 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.43 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 1.10 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 0.86 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 168.3 (N-C-N), 147.8 (*o*- C_6H_3 (Trip)), 146.7 (*p*- C_{Trip}), 145.9 (*o*- C_{Trip}), 145.3 (*o*- C_{Dipp}), 133.4 (*i*- C_{Dipp}), 140.7 (*i*- C_{Trip}), 140.2 (C-Ge), 133.4 (*i*- C_{Dipp}), 131.1 (*p*- C_{Dipp}), 129.5 (*m*- C_6H_3 (Trip)), 125.6 (*p*- C_6H_3 (Trip)), 124.7 (NCH), 124.4 (*m*- C_{Dipp}), 120.6 (*m*- C_{Trip}), 34.6 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 30.5 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 28.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 25.9 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 25.7 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 24.3 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (Trip)), 23.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.0 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{AlCl}_2\text{GeN}_2$: C 72.56, H 8.41, N 2.69. Gefunden: C 72.76, H 8.71, N 1.99.

IR (KBr, cm^{-1}): 2035 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.12 Ar*GeH₂GaCl₂(PPh₃) (23)

Eine Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (30.0 mg, 38.5 μmol, 1 eq) in Benzol (0.5 mL) wird langsam zu einer Lösung von GaCl₃(PPh₃) (16.9 mg, 38.5 μmol, 1 eq) in Benzol (0.2 mL) hinzugegeben. Die farblose Suspension wird für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt und bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. Ar*GeH₂GaCl₂(PPh₃) (8.8 mg, 9.2 μmol, 24 %) wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.43–7.39 (m, 6H, P(C₆H₅)₃), 7.26 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.22–7.17 (m, 3H, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃), 7.43–7.39 (m, 9H, P(C₆H₅)₃), 3.71 (s, 2H, GeH₂), 2.99 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.93 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.49 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.34 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.15 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.1 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 146.0 (*o*-C_{Trip}), 140.0 (C-P), 139.1 (*i*-C_{Trip}), 136.9 (C-Ge), 133.9 (*o*-C₆H₅), 131.3 (*p*-C₆H₅), 128.2 (*m*-C₆H₃), 129.5 (*p*-C₆H₃), 128.9 (*m*-C₆H₅), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 34.6 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (161.96 MHz, C₆D₆): δ (ppm) –7.6 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₅₄H₆₆Cl₂GaGeP: C 67.61, H 6.93. Gefunden: C 67.79, H 7.33.

5.2.13 Ar*GeH₂AlI₂(thf) (24)

Eine Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (100 mg, 128 μmol, 1 eq) in Benzol (1.5 mL) wird langsam zu einer Lösung von Aluminiumtriiodid (52.3 mg, 128 μmol, 1 eq) in Benzol (0.5 mL) hinzugegeben. Die farblose Suspension wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Benzol (1 mL) und *n*-Pentan (0.5 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann Ar*GeH₂AlI₂(thf) (111 mg, 12 μmol, 95 %) als farbloses Pulver erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.18 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃), 7.18 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃), 3.90 (s, 2H, GeH₂), 3.60 (m, 4H, koord. THF), 3.08 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.85 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.56 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.17 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.04 (m, 4H, koord. THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 148.0 ($p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 147.4 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 146.4 ($o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 147.4 ($i\text{-C}_{\text{Trip}}$), 138.3 (C-Ge), 129.9 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 126.8 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$), 120.7 ($m\text{-C}_{\text{Trip}}$), 71.1 (koord. THF), 34.3 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 (koord. THF), 24.3 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$) 24.1 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

5.2.14 $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}_2(\text{I}^{\text{Pr}}\text{NHC})$ (25)

Eine auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlte Lösung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{I}^{\text{Pr}}\text{NHC})$ (153 mg, 141 μmol , 1 eq) in Diethylether (2 mL) wird langsam zu einer Suspension von LiAlH_4 (10.7 mg, 282 μmol , 2 eq) in Diethylether (1 mL) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit n -Hexan ($3 \times 4\text{ mL}$) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaH}_2(\text{I}^{\text{Pr}}\text{NHC})$ (91.1 mg, 141 μmol , 64 %) als farbloses Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten n -Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 7.22 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8\text{ Hz}$, 2H, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Dipp})$), 7.16 (s, 4H $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 7.08–7.04 (m, 7H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$, $m\text{-C}_6\text{H}_3$ (Trip), $m\text{-C}_6\text{H}_3$ (Dipp)), 6.31 (s, 2H, NCH), 3.14–3.12 (m, 2H, GaH_2), 2.97 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.91 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.70–2.63 (m, 2H, GeH_2), 2.42 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 1.40 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.37 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 1.13 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 0.93 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 180.5 (N-C-N), 147.6 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$ (Trip)), 146.4 ($p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 146.0 ($o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 145.0 ($o\text{-C}_{\text{Dipp}}$), 143.0 (C-Ge), 140.8 ($i\text{-C}_{\text{Trip}}$), 134.5 ($i\text{-C}_{\text{Dipp}}$), 130.2 ($p\text{-C}_{\text{Dipp}}$), 128.8 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$ (Trip)), 125.2 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$ (Trip)), 123.9 ($m\text{-C}_{\text{Dipp}}$), 123.5 (NCH), 120.2 ($m\text{-C}_{\text{Trip}}$), 34.5 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 30.5 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 28.5 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 25.9 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 25.7 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 25.0 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)$ (Dipp)), 24.3 ($p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.2 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 22.9 ($o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{89}\text{GaGeN}_2$: C 74.42, H 8.82, N 2.76. Gefunden: C 74.39, H 8.80, N 2.80.

IR (KBr, cm^{-1}): 2018 ($\nu_{\text{Ge-H}}$), 1832 ($\nu_{\text{Ga-H}}$).

5.2.15 Ar*GeH₂AlH₂(^{IPr}NHC) (26)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂AlCl₂(^{IPr}NHC) (105 mg, 101 μmol , 1 eq) in Diethylether (2 mL) wird langsam zu einer Suspension von LiAlH₄ (7.6 mg, 201 μmol , 2 eq) in Diethylether (1 mL) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (4 \times 2 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂AlH₂(^{IPr}NHC) (87.2 mg, 88.0 μmol , 87 %) als farbloses Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.20 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.16 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.08–7.03 (m, 7H, *p*-, *m*-C₆H₃ (Trip), *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.29 (s, 2H, NCH), 3.01–2.82 (m, 8H, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), *o*-CH(CH₃)₂ (Trip), AlH₂), 2.48–2.36 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp), GeH₂), 1.39 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.38 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.23 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.13 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.93 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 177.1 (N-C-N), 147.7 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.3 (*p*-C_{Trip}), 145.8 (*o*-C_{Trip}), 145.0 (*o*-C_{Dipp}), 134.1 (*i*-C_{Dipp}), 141.0 (*i*-C_{Trip}), 143.3 (C-Ge), 130.4 (*p*-C_{Dipp}), 128.6 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.1 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 123.7 (NCH), 124.0 (*m*-C_{Dipp}), 120.3 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₉AlGeN₂: C 77.69, H 9.21, N 2.88. Gefunden: C 77.79, H 9.07, N 2.75.

IR (KBr, cm⁻¹): 2015, 1962 ($\nu_{\text{Ge-H}}$), 1826, 1787 ($\nu_{\text{Al-H}}$).

5.2.16 Ar*SnH₂GaH₂(ⁱPrNHC) (27)

Zu einer auf – 40 °C vorgekühlten Suspension von LiAlH₄ (8.0 mg, 210 μmol, 2 eq) in Diethylether (1 mL) wird eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*SnH₂GaCl₂(ⁱPrNHC) (119 mg, 105 μmol, 1 eq) in Diethylether (2 mL) hinzugetropft. Anschließend wird die Suspension über Nacht bei – 40 °C gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (4 × 2 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*SnH₂GaH₂(ⁱPrNHC) als farbloses Pulver (97.4 mg, 91.6 μmol, 87 %) erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.16 (s, 4H *m*-C₆H₂), 7.14–7.09 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 3H, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃ (Trip)), 7.06 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.30 (s, 2H, NCH), 3.31–3.17 (m + Satelliten, 4H, ¹J_{Sn-H} = 1215 Hz, 4H, SnH₂, GaH₂), 2.97 (sept, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.43 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.40 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.39 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.29 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.15 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.93 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 180.5 (N-C-N), 149.4 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.6 (*p*-C_{Trip}), 145.9 (*o*-C_{Trip}), 145.3 (C-Sn), 144.9 (*o*-C_{Dipp}), 141.8 (*i*-C_{Trip}), 134.5 (*i*-C_{Dipp}), 130.4 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 127.7 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m*-C₆H₃ (Trip)), 125.7 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.1 (*m*-C_{Dipp}), 123.7 (NCH), 120.4 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.0 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) –396 (t, ¹J_{119Sn-H} = 1262 Hz, SnH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₉GaN₂Sn: C 71.19, H 8.44, N 2.64 Gefunden: C 70.74, H 8.44, N 2.43.

IR (KBr, cm⁻¹): 1826 (ν_{Sn-H/Ga-H}).

5.2.17 Ar*SnH₂AlH₂(^{IPr}NHC) (28)

Eine Lösung von AlH₃(^{IPr}NHC) (34.8 mg, 83.1 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) wird zu einer Suspension von Ar*SnH (50.0 mg, 83.1 μmol, 1 eq) in Benzol (0.5 mL) hinzugegeben. Nach 16 Stunden werden von der farblosen Lösung unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt, wobei Ar*SnH₂AlH₂(^{IPr}NHC) (61.7 mg, 60.5 μmol, 73 %) als farbloses Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten Toluollösung bei -40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.16 (s, 4H *m*-C₆H₂), 7.15–7.09 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 3H, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃ (Trip)), 7.05 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.28 (s, 2H, NCH), 3.18–2.84 (m + Satelliten, 10H, ¹J_{Sn-H} = 1215 Hz, SnH₂, AlH₂, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.43 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.41 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.38 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.30 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.15 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.92 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 176.9 (N-C-N), 149.5 (C-Sn), 146.5 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 145.8 (*o*-C_{Trip}), 144.9 (*o*-C_{Dipp}), 142.1 (*i*-C_{Trip}), 134.2 (*i*-C_{Dipp}), 130.6 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 127.6 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.6 (*p*-C₆H₃(Trip)), 124.2 (*m*-C_{Dipp}), 123.9 (NCH), 120.5 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.0 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) -439 (bs).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₉AlN₂Sn: C 74.18, H 8.79, N 2.75. Gefunden: C 74.29, H 8.84, N 2.61.

IR (KBr, cm⁻¹): 1765 (ν_{Sn-H/Al-H}).

5.2.18 [Ar*GeH₂GaH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (30)

Ein Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (23.8 mg, 19.7 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und Benzol (0.1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂GaH₂(^{IPr}NHC) (20.0 mg, 19.5 μmol, 1 eq) in Benzol (0.4 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. [Ar*GeH₂GaH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (27.7 mg, 17.4 μmol, 88 %) wird als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine *o*-DFB Lösung bei -40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.24 (t, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.02 (s, 4H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 7.02–6.99 (m, 7H, *p*-, *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.78 (s, 2H, NCH), 5.74 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, GaH), 3.19 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, GeH₂), 2.79 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.46 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.09 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.94 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.93 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.85 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 166.9 (N-C-N), 149.1 (*p*-C_{Trip}), 147.0 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 145.9 (*o*-C_{Trip}), 144.7 (*o*-C_{Dipp}), 138.1 (*i*-C_{Trip}), 132.4 (*p*-C_{Dipp}), 132.2 (C-Ge), 130.7 (*i*-C_{Dipp}), 128.7 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 128.1 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 126.2 (NCH), 125.0 (*m*-C_{Dipp}), 121.4 (*m*-C_{Trip}), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.6 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹⁹F{¹H} (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 1966 (ν_{Ge-H}), 1889 (ν_{Ga-H}).

5.2.19 [Ar*GeH₂AlH(ⁱPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (31)

Eine Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (24.9 mg, 20.5 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und Benzol (0.1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂AlH₂(ⁱPrNHC) (20.0 mg, 20.5 μmol, 1 eq) in Benzol (0.4 mL) gegeben. Nach 10 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [Ar*GeH₂AlH(ⁱPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (28.9 mg, 72.7 μmol, 73 %) als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine *o*-DFB Lösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.27 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.18 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.11 (s, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.05 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.97 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃ (Trip)), 6.69 (s, 2H, NCH), 2.63 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.45 (d, 2H, ³J_{H-H} = 3.6 Hz, GeH₂), 2.26 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.93 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.22–1.19 (m, 24H, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip), *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.10 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.96–0.93 (m, 24H, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip), *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 162.4 (N-C-N), 152.2 (*p*-C_{Trip}), 147.5 (*o*-C_{Trip}), 145.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 144.7 (*o*-C_{Dipp}), 140.8 (*i*-C_{Trip}), 136.9 (C-Ge), 132.5 (*i*-C_{Dipp}), 132.2 (*p*-C_{Dipp}), 128.6 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 127.9 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 127.2 (NCH), 125.6 (*m*-C_{Dipp}), 120.9 (*m*-C_{Trip}), 32.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.6 (*o*-CH(CH₃) (Trip)), 21.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H} (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB) δ (ppm) = –75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 2085 (ν_{Ge-H}), 1944 (ν_{Al-H}).

5.2.20 [Ar*SnH₂GaH(ⁱPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (32)

Eine Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (34.1 mg, 28.2 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und Benzol (0.1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*SnH₂GaH(ⁱPrNHC) (30 mg, 28.2 μmol, 1 eq) in Benzol (0.4 mL) gegeben. Nach 10 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [Ar*SnH₂GaH(ⁱPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (45.2 mg, 22.3 μmol, 79 %) als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine *o*-DFB Lösung bei – 40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.33 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.15 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.05–7.02 (m, 10H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.83 (s, 2H, NCH), 4.71 (s + Satelliten, 3H, ¹J_{Sn-H} = 167 Hz, SnH₂, GaH), 2.91 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.65 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.10 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.35 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.99 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip), *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.94 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 164.0 (C-Sn), 163.2 (N-C-N), 150.2 (*p*-C_{Trip}), 147.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.5 (*o*-C_{Trip}), 145.0 (*o*-C_{Dipp}), 135.3 (*i*-C_{Trip}), 132.4 (*p*-C_{Dipp}), 132.0 (*i*-C_{Dipp}), 130.8 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 126.8 (NCH), 125.3 (*m*-C_{Dipp}), 124.7 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 122.2 (*m*-C_{Trip}), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.8 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.1 (*o*-CH(CH₃) (Trip)), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = –75.1 (s, Al(O^tBu^F)₄).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 320 (q, ¹J_{119Sn-H} = 167 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 1957 (ν_{Sn-H}, ν_{Ga-H}).

5.2.21 [Ar*SnH₂AlH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (33)

Eine Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (145 mg, 119 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.3 mL) und Benzol (0.5 mL) wird zu einer Lösung von Ar*SnH₂AlH₂(^{IPr}NHC) (122 mg, 119 μmol, 1 eq) in Benzol (1.5 mL) gegeben. Nach 10 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der hellgrüne Rückstand mit *n*-Pentan (3 × 4 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [Ar*SnH₂AlH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (45.2 mg, 22.3 μmol, 79 %) als hellgrüner Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine *o*-DFB Lösung bei -40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.37 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.06 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 7.06 (d, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.02–6.99 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 3H, *p*-,*m*-C₆H₃ (Trip)), 6.82 (s, 2H, NCH), 3.75 (bs, 3H, SnH₂, AlH), 2.94 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.65 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.12 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.99 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.97–0.94 (m, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.91 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H} (125.75 MHz, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) = 160.7 (N-C-N), 159.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 149.7 (*p*-C_{Trip}), 147.4 (C-Sn), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 144.8 (*o*-C_{Dipp}), 135.5 (*i*-C_{Trip}), 132.3 (*p*-C_{Dipp}), 131.4 (*i*-C_{Dipp}), 130.3 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 128.6 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 126.8 (NCH), 125.0 (*m*-C_{Dipp}), 121.8 (*m*-C_{Trip}), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.9 (*o*-CH(CH₃) (Trip)), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.1 (s, Al(O^tBu^F)₄).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 157 (q, ¹J_{119Sn-H} = 167 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 1928 (ν_{Sn-H}, ν_{Al-H}).

5.2.22 [Ar*GeH₂GaH(^{Me}NHC)₂][Al(O^tBu^F)₄] (34)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂GaH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (15.0 mg, 7.6 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird ^{Me}NHC (1.9 mg, 119 μmol, 2 eq) in C₆D₆ (0.2 mL) hinzugeben. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB-Lösung können von [Ar*GeH₂GaH(^{Me}NHC)₂][Al(O^tBu^F)₄] (9.4 mg, 5.1 μmol, 68 %) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.12 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *p*-C₆H₃), 7.09 (s, 4H, *m*-C_{Trip}), 7.03 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *m*-C₆H₃), 4.31 (bs, 1H, Ga-H), 3.70 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, GeH₂), 2.94 (s, 12H, H₃C-N), 2.90 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.81 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.51 (s, 12H, NCCH₃), 1.23 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 161.8 (N-C-N), 148.1 (*p*-C_{Trip}), 147.3 (*o*-C₆H₃), 146.5 (*o*-C_{Trip}), 139.8 (*i*-C_{Trip}), 138.1 (C-Ge), 129.6 (*m*-C₆H₃), 127.2 (NCCH₃), 126.9 (*p*-C₆H₃), 120.5 (*m*-C_{Trip}), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 33.4 (H₃C-N), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 7.2 (NCCH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.23 [Ar*GeH₂AlH(^{Me}NHC)₂][Al(O^tBu^F)₄] (35)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂AlH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (29.4 mg, 7.6 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird ^{Me}NHC (3.8 mg, 30.3 μmol, 2 eq) in C₆D₆ (0.2 mL) hinzugeben. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [Ar*GeH₂AlH(^{Me}NHC)₂][Al(O^tBu^F)₄] (14.8 mg, 8.2 μmol, 54 %) als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.26 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *p*-C₆H₃), 7.09 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.03 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *m*-C₆H₃), 3.47 (d, 2H, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, GeH₂), 3.01 (s, 12H, H₃C-N), 2.90 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.80 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 12H, NCCH₃), 1.23 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.22 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.06 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = (N-C-N nicht detektiert), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 147.3 (*o*-C₆H₃), 146.5 (*o*-C_{Trip}), 140.2 (*i*-C_{Trip}), 138.7 (C-Ge), 129.4 (*m*-C₆H₃), 127.7 (NCCH₃), 126.6 (*p*-C₆H₃), 120.5 (*m*-C_{Trip}), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 33.5 (H₃C-N), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 7.1 (NCCH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB) δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.24 [Ar*GeH₂Al(C(Ph)-C(H)(Ph))(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (36a)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂AlH(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (29.7 mg, 15.3 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird Tolan (2.8 mg, 15.3 μmol, 1 eq) in C₆D₆ (0.2 mL) hinzugeben. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. [Ar*GeH₂Al(C(Ph)-C(H)(Ph))(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (27.7 mg, 13.1 μmol, 86 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.27 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.03–6.96 (m, 11H, *m*-C₆H₃ (Dipp), *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.94 (s, 2H, NCH), 6.93–6.85 (m, 10H, *H*-C_{Ph}), 6.71 (s, überlagert von Lösungsmittelsignal, 1H, *H*-C(Ph)=C(Ph)), 3.06 (s, 2H, GeH₂), 2.93 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.61 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.30 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.88 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.85 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.83 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 161.8 (N-C-N), 150.7 (Al-CPh), 148.3 (*p*-C_{Trip}), 147.3 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 145.7 (*o*-C_{Trip}), 145.1 (*o*-C_{Dipp}), 140.1 (*i*-C_{Ph}), 137.9 (*i*-C_{Trip}), 134.9 (C_{Ph}), 134.0 (C-Ge), 132.7 (*p*-C_{Dipp}), 131.0 (*i*-C_{Dipp}), 130.4 (C_{Ph}), 129.8 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 129.6 (*H*-C(Ph)), 128.7 (C_{Ph}), 128.3 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 127.9 (NCH), 125.3 (*m*-C_{Dipp}), 121.1 (*m*-C_{Trip}), 34.1 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.7 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 22.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.25 [Ar*GeH₂Al(C(H)-C(H)(Ph))(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (37a)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂AlH(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (23.8 mg, 12.3 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird Phenylacetylen (1.3 mg, 12.3 μmol, 1 eq) in C₆D₆ (0.2 mL) hinzugeben. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 × 1 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [Ar*GeH₂Al(C(H)-C(H)(Ph))(IPrNHC)][Al(O^tBu^F)₄] (21.1 mg, 12.3 μmol, 84 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.33 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.09–6.98 (m, 16H, *m*-C₆H₃ (Dipp), *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip), *H*-C_{Ph}), 6.87 (d, 1H, ³J_{H-H} = 20.9 Hz, *H*-C(Ph)) 6.83 (s, 2H, NCH), 5.11 (d, 1H, ³J_{H-H} = 20.9 Hz, 1H, *H*-C(Al)), 2.80 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.69 (s, 2H, GeH₂), 2.61 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.09 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.30 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.96 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.84 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 160.4 (N-C-N), 148.9 (*p*-C_{Trip}), 147.0 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 144.6 (*o*-C_{Dipp}), 138.8 (*i*-C_{Trip}), 136.3 ((Ph)C-H), 134.9 (C-Ge), 132.6 (*p*-C_{Dipp}), 131.6 (*i*-C_{Dipp}), 130.5 (*H*-C(Al)), 130.4 (C_{Ph}), 130.1 (C_{Ph}), 128.7 (C_{Ph}), 128.4 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 127.1 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 126.6 (NCH), 125.3 (*m*-C_{Dipp}), 120.8 (*m*-C_{Trip}), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.8 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 23.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.26 [Ar*GeH₂Ga(OCH₂Ph)(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (38)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂GaH(^{IPr}NHC)][Al(O^tBu^F)₄] (15 mg, 7.6 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.1 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird Benzaldehyd (0.8 mg, 7.6 μmol, 1 eq) in C₆D₆ (0.2 mL) hinzugeben. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB-Lösung können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle von **38** (5.9 mg, 2.8 μmol, 37 %) erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 7.30–7.26 (m, 3H, *p*-C₆H₃ (Dipp), *p*-CH_{Ph}), 7.05 (s, 4H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 7.03–6.99 (m, 11H, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip), *H*-C_{Ph}), 6.68 (s, überlagert von Signal von *o*-DFB, 2H, NCH), 4.57 (s, 1H, O-CH₂-Ph), 3.26 (s, 2H, GeH₂), 2.86 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.48 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.11 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.31 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.97 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.93 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.93 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = 160.5 (N-C-N), 149.2 (*p*-C_{Trip}), 147.0 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 145.8 (*o*-C_{Trip}), 144.5 (*o*-C_{Dipp}), 140.5 (*i*-C_{Ph}), 136.9 (*i*-C_{Trip}), 132.6 (*p*-C_{Dipp}), 131.5 (*i*-C_{Dipp}), 130.8 (C-Ge), 128.9 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 128.2 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 127.2 (überlagert von Lösungsmittelsignal NCH), 124.6 (C_{Ph}), 124.9 (C_{Ph}), 125.0 (C_{Ph}), 125.2 (*m*-C_{Dipp}), 121.1 (*m*-C_{Trip}), 69.1 (O-CH₂-Ph), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.6 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.27 (Ar*GeH₂)₂GaH (40)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Synthesvorschrift von *Diab*.^[3]

Eine auf -40 °C vorgekühlte Lösung von DIBAl-H (67.0 μL, 66.6 μmol, 1 eq, 1.0 M in *n*-Hexan) in Diethylether (1 mL) wird zu einer Lösung von (Ar*GeH₂)₂GaCl (81.2 mg, 66.6 μmol, 1 eq) in Diethylether hinzugegotropft. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan (1 mL) suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird über eine Fritte filtriert und der Rückstand mit *n*-Pentan (0.5 mL) gewaschen. (Ar*GeH₂)₂GaH (63.4 mg, 42.2 μmol, 63 %) wird als farbloses Pulver erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₁₀₃GaGe₂: C 73.06, H 8.77. Gefunden: C 73.40, H 8.83

IR (KBr, cm⁻¹): 2026 (ν_{Ge-H}), 1903 (ν_{Ge-H}).

5.2.28 [(Ar*GeH₂)₂Ga][Al(O^tBu^F)₄] (41)

Eine Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (72.6 mg, 60.0 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.2 mL) und Benzol (0.2 mL) wird zu einer Suspension von (Ar*GeH₂)₂GaH (71.7 mg, 60 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) gegeben. Die gelbe Suspension wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine farblose Lösung. Anschließend werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (4 × 2 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [(Ar*GeH₂)₂Ga][Al(O^tBu^F)₄] (102 mg, 47.4 μmol, 79 %) als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 7.16 (s, 8H, *m*-C₆H₂), 7.14 (s, von Lösungsmittelsignal überlagert, 4H, *m*-C₆H₃), 7.08 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz *p*-C₆H₃), 4.07 (s, 4H GeH₂), 2.78 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.55 (sept, 8H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.94 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 151.2 (*p*-C_{Trip}), 146.4 (*o*-C_{Trip}), 145.3 (*o*-C₆H₃), 138.6 (*i*-C_{Trip}), 135.7 (C-Ge), 130.4 (*m*-C₆H₃), 130.0 (*m*-C_{Trip}), 129.3 (*p*-C₆H₃), 123.8 (*m*-C_{Trip}), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 33.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H} (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 2106 (ν_{Ge-H}).

5.2.29 [(Ar*GeH₂)₂Ga(thf)][Al(O^tBu^F)₄] (42)

[(Ar*GeH₂)₂Ga][Al(O^tBu^F)₄] (10.0 mg, 4.7 μmol, 1 eq) wird in Tetrahydrofuran (0.1 mL) gelöst und für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt, wobei [(Ar*GeH₂)₂Ga(thf)][Al(O^tBu^F)₄] (8.7 mg, 3.9 μmol, 84 %) als farbloser Feststoff erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine *o*-DFB-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 7.09 (s, 8H, *m*-C₆H₂), 7.07 (t, 2H, *p*-C₆H₃), 6.96 (d, 4H, *m*-C₆H₃), 3.82 (s, 4H GeH₂), 3.24 (m, 4H, koord. THF), 2.83 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.70–2.55 (m, 8H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.47 (m, 4H, koord. THF), 1.25 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.98 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 149.3 (*p*-C_{Trip}), 147.0 (*o*-C₆H₃), 146.4 (*o*-C_{Trip}), 138.1 (*i*-C_{Trip}), 134.6 (C-Ge), 130.3 (*m*-C₆H₃), 128.7 (*p*-C₆H₃), 121.5 (*m*-C_{Trip}), 70.7 (koord. THF), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.0 (koord. THF), 23.5 (*p*-CH(CH₃)), 23.1 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB) δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 2048 (ν_{Ge-H}).

5.2.30 [(Ar*GeH₂)₂Ga(NCPh)][Al(O^tBu^F)₄] (43)

Zu einer Lösung von [(Ar*GeH₂)₂Ga][Al(O^tBu^F)₄] (20.6 mg, 9.6 μmol, 1 eq) in 0.1 mL *o*-DFB und Benzol (0.2 mL) wird eine Lösung von Benzonitril (1.0 mg, 9.6 μmol, 1 eq) in Benzol (0.2 mL) hinzugegeben. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2 × 1 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird [(Ar*GeH₂)₂Ga(NCPh)][Al(O^tBu^F)₄] (16.0 mg, 7.1 μmol 74 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 7.07 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃), 7.12–7.07 (m, 13H, *m*-C₆H₂, *H*-C_{Ph}), 6.96 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃), 4.00 (s, 4H, GeH₂), 2.78 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.63 (sept, 8H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.23 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.94 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 149.9 (*p*-C_{Trip}), 146.4 (*o*-C₆H₃), 145.9 (*o*-C_{Trip}), 138.8 (*i*-C_{Trip}), 137.5 (C_{Ph}), 136.1 (C-Ge), 132.9 (*p*-C₆H₃), 130.0 (C_{Ph}), 129.4 (*m*-C₆H₃), 129.0 (C_{Ph}), 123.3 (C_{Ph}), 122.4 (*m*-C_{Trip}), 120.4 (NC), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.5 (*p*-CH(CH₃)), 22.8 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) = -75.0 (s, Al(O^tBu^F)₄).

5.2.31 (Ar*GeH₂)₂Al(Cl)(thf) (44)

Zu einer Lösung von Ar*GeH₂AlCl₂(thf) (90.8 mg, 125 μmol, 1 eq) in Benzol (0.5 mL) wird langsam eine Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (97.5 mg, 125 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) hinzugegeben. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur werden von der farblosen Suspension alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird mit *n*-Pentan (4 × 2 mL) extrahiert und vom Filtrat unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Das Produkt wird als farbloses Pulver erhalten (94.9 mg, 103 μmol, 74 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Toluollösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.16–6.98 (m, von Lösungsmittelsignal überlagert, 14H, *m*-C₆H₂, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃), 3.32 (d, 2H, ²J_{H-H} = 3.1 Hz, GeH₂), 3.29 (d, 2H, ²J_{H-H} = 3.1 Hz, GeH₂), 3.04 (m, koord. THF, 4H), 3.03 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.89 (sept, 8H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂, *o*-CH(CH₃)₂), 1.40 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.30 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.12 (m, 4H, koord. THF), 1.10 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 147.4 (*p*-C_{Trip}), 147.5 (*o*-C₆H₃), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 140.4 (*i*-C_{Trip}), 139.6 (C-Ge), 129.4 (*m*-C₆H₃), 126.2 (*p*-C₆H₃), 120.6 (*m*-C_{Trip}), 72.5 (koord. THF), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.9 (koord. THF) 24.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)), 23.8 (*p*-CH(CH₃)).

IR (KBr, cm⁻¹): 1994 (ν_{Ge-H}).

Elementaranalyse berechnet für C₇₆H₁₁₀AlClGe₂O: C 73.18, H 8.89. Gefunden: C 72.95, H 8.81.

5.2.32 (Ar*GeH₂)₂Al(H)(thf) (45)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von (Ar*GeH₂)₂AlCl(thf) (66.1 mg, 53.0 μmol , 1 eq) in Diethylether (1 mL) wird langsam zu einer Suspension von LiAlH₄ (2.0 mg, 53.0 μmol , 1 eq) in Diethylether (1 mL) hinzugegeben und über Nacht bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Von der farblosen Suspension werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (4 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des farblosen Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei (Ar*GeH₂)₂Al(H)(thf) als farbloses Pulver erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden (25.9 mg, 21.3 μmol , 40 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.27 (s, 8H, *m*-C₆H₂), 7.21–7.18 (m, 6H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃), 3.38 (s, 4H, GeH₂), 3.14–3.03 (m, 12H, koord. THF, *o*-CH(CH₃)₂), 2.91 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.54 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.32 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.67 (m, 4H, koord. THF).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 147.9 (*o*-C₆H₃), 147.6 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 140.7 (*i*-C_{Trip}), 138.3 (C-Ge), 128.5 (*m*-C₆H₃), 126.4 (*p*-C₆H₃), 120.9 (m-C_{Trip}), 72.2 (koord. THF), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.6 (koord. THF), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂).

5.2.33 [Ar*GeH₂BH₂]₂ (46)

Methode 1

Zu einer Lösung von Ar*GeH₂BH₃Li(thf)₂ (20.0 mg, 27.7 μmol , 1 eq) in Benzol (0.3 mL) wird langsam eine gelbe Lösung von [CPh₃][Al(O^tBu^F)₄] (33.6 mg, 27.7 μmol , 1 eq) in Benzol (0.1 mL) und *o*-DFB (0.1 mL) hinzugegeben. Nach 5 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten von der farblosen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert und das Filtrat bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei [Ar*GeH₂BH₂]₂ (4.0 mg, 7.0 μmol , 25 %) in Form von farblosen Kristallen erhalten wird.

Methode 2

Eine Lösung von Ar*GeH₂BH₃Li(thf)₂ (28.1 mg, 39 μmol , 1 eq) in Benzol (0.5 mL) wird zu einer Lösung von B(C₆F₅)₃ (19.9 mg, 39.0 μmol , 1 eq) in Benzol (0.1 mL) hinzugegeben. Nach 2 Stunden werden alle flüchtigen Komponenten der farblosen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (2 \times 2 mL) extrahiert. Das Filtrat wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei [Ar*GeH₂BH₂]₂ (8.6 mg, 15.1 μmol , 39 %) als kristalliner Feststoff erhalten wird.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.12–7.07 (m, 14H, *m*-C₆H₂, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃), 4.50–3.80 (m, 2H, BH₂), 3.58 (bs, 4H, GeH₂), 3.03 (m, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, *o*-CH(CH₃)₂), 1.34 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), –1.6(–2.0) (m, 2H, BH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.3 (*p*-C_{Trip}), 147.3 (*o*-C₆H₃), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 139.4 (*i*-C_{Trip}), 138.0 (C-Ge), 129.5 (*p*-C₆H₃), 129.4 (*m*-C₆H₃), 120.4 (*m*-C_{Trip}), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹¹B{¹H}-NMR (96.29 MHz, C₆D₆): 21.0.

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₁₀₆B₂Ge₂: C 75.96, H 9.38. Gefunden: C 75.81, H 10.46.

IR (KBr, cm⁻¹): 2079 (ν_{Ge-H}).

5.2.34 Ar*GeH₂BH₂(^{Me}NHC) (47)

Zu einer Lösung von [Ar*GeH₂BH₂]₂ (20.0 mg, 17.6 μmol, 1 eq) in Benzol (0.2 mL) wird eine Lösung von ^{Me}NHC (4.4 mg, 35.1 μmol, 2 eq) in Benzol (0.2 mL) hinzugegeben. Nach 10 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten der farblosen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert. Das Filtrat wird bei –40 °C gelagert, wobei [Ar*GeH₂BH₂]₂ (7.8 mg, 11.2 μmol, 32 %) in Form farbloser Kristalle erhalten wird.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.33–7.28 (m, 7H, *m*-C₆H₂, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃), 3.37–3.33 (m, 2H, GeH₂), 3.26 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.97 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.77 (s, 6H, H₃C-N), 1.63 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.00 (s, 6H, (NCCH₃)).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ (ppm) (N-C-N nicht detektiert), 147.5 (*p*-C₆H₃), 147.0 (*p*-C_{Trip}), 146.9 (*o*-C_{Trip}), 144.2 (C-Ge), 140.8 (*i*-C_{Trip}), 128.8 (*p*-C₆H₃), 125.7 (*m*-C₆H₃), 122.0 (NCCH₃), 120.0 (*m*-C_{Trip}), 34.6 (*p*-CH(CH₃)₂), 31.3 (H₃C-N), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 7.3 (NCCH₃).

¹¹B-NMR (96.29 MHz, C₆D₆): –36.5 (t, ¹J_{B-H} = 91.7 Hz, BH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₄₃H₆₅BGeN₂: C 74.48, H 9.45, N 4.04. Gefunden: C 73.69, H 9.44, N 3.85.

IR (KBr, cm⁻¹): 2428 (ν_{B-H}), 1994 (ν_{Ge-H}).

5.2.35 Ar*GeH₂Ge(Cl)(^{IPr}NHC) (48)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (100 mg, 128 μmol , 1 eq) in Tetrahydrofuran (1 mL) wird langsam zu einer Lösung von (^{IPr}NHC)GeCl₂ (68.2 mg, 128 μmol , 1 eq) in Tetrahydrofuran (0.5 mL) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugetropft. Nach 15 Minuten werden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (4 mL) + Toluol (0.4 mL) extrahiert. Nachdem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird Ar*GeH₂Ge(Cl)(^{IPr}NHC) (128 mg, 121 μmol , 94 %) als gelbes Pulver erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.20–7.16 (m, 2H, *p*-C₆H₃ (Dipp), *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.10–7.07 (m, 3H, *p*-, *m*-C₆H₃ (Trip)), 7.03 (d, 4H, ³*J*_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.31 (s, 2H, NCH), 3.89 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 6.9 Hz, GeH₂), 3.10 (sept, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 3.07 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 6.9 Hz, GeH₂), 2.94 (sept, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 2.90 (sept, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.53 (sept, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 2.47 (sept, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.42 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.39 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.25 (d, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.20 (d, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.12 (d, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.08 (d, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.91 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp))

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 180.0 (N-C-N), 147.4 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.9 (*p*-C_{Trip}), 146.7 (*o*-C_{Trip}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 145.9 (*o*-C_{Dipp}), 145.1 (*o*-C_{Dipp}), 141.6 (C-Ge), 140.4 (*i*-C_{Trip}), 133.8 (*i*-C_{Dipp}), 130.5 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 129.3 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.6 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.2 (NCH), 124.0 (*m*-C_{Dipp}), 120.4 (*m*-C_{Trip}), 120.3 (*m*-C_{Trip}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 28.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 26.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.1 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 22.7 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₇ClGe₂N₂: C 71.85, H 8.33, N 2.66. Gefunden: C 71.76, H 8.42, N 2.69.

IR (KBr, cm⁻¹): 2011 ($\nu_{\text{Ge-H}}$).

5.2.36 Ar*GeH₂Sn(Cl)(ⁱPrNHC) (49)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (100 mg, 128 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) wird langsam zu einer Suspension von SnCl₂ (24.3 mg, 128 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) bei – 40 °C hinzugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei – 40 °C wird eine Lösung aus ⁱPrNHC (49.8 mg, 128 μmol, 1 eq) in Tetrahydrofuran (0.5 mL) hinzugegeben. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Hexan (2 mL) + Benzol (1 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂Sn(Cl)(ⁱPrNHC) (117 mg, 106 μmol, 83 %) als hellgelbes Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung bei – 40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.20 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.20 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.16 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.11–7.09 (m, 3H, *p*-C₆H₃/*m*-C₆H₃ (Trip)), 7.05 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.37 (s, 2H, NCH), 4.44 (d, 1H, ²J_{Sn-H} = 26.4 Hz, ²J_{H-H} = 1.0 Hz, GeH₂), 3.78 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.0 Hz, GeH₂), 3.04 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.90 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.85 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.68 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 2.59 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.46 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.40 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.34 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.33 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.30 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.13 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.09 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.92 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.92 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 182.5 (N-C-N), 147.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.8 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 146.3 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.4 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 145.4 (*o*-C₆H₃ (Dipp)), 145.2 (*o*-C₆H₃ (Dipp)), 140.7 (*i*-C₆H₃ (Trip)), 142.9 (C-Ge), 134.5 (*i*-C₆H₃ (Dipp)), 130.7 (*m*-C₆H₃ (Dipp)), 128.9 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.6 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.2 (NCH), 124.1 (*m*-C₆H₃ (Dipp)), 121.0 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 120.7 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) 158 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₇ClGeN₂Sn: C 68.84, H 7.98, N 2.55. Gefunden: C 69.08, H 8.57, N 2.76.

IR (KBr, cm⁻¹): 1997 (ν_{Ge-H}).

5.2.37 Ar*GeH₂Pb(Br)(^{IPr}NHC) (50)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (100 mg, 128 μmol, 1 eq) in THF (1 mL) wird langsam zu einer Suspension von PbBr₂ (24.3 mg, 128 μmol, 1 eq) in THF (1 mL) bei – 40 °C hinzugegossen. Nach 30 Minuten Rühren bei – 40 °C wird eine Lösung aus ^{IPr}NHC (49.8 mg, 128 μmol, 1 eq) in THF (0.5 mL) hinzugegeben und die Suspension für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt und der hellgrüne Rückstand mit *n*-Hexan (6 mL) + Toluol (0.3 mL) extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und zur Kristallisation bei – 40 °C gelagert. Ar*GeH₂Pb(Br)(^{IPr}NHC) (133 mg, 108 μmol, 85 %) wird als hellgrüner, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 9.99 (bs, 1H, GeH₂), 7.35 (bs, 1H, GeH₂), 7.23–7.19 (m, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip), *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.21 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.12–7.06 (m, 7H, *p*-, *m*-C₆H₃ (Trip), *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.44 (s, 2H, NCH), 3.04 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.92–2.78 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp), *o*/*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.70 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.50 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.41 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.38 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.29 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.27 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.23 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.08 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.94 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 194.9 (N-C-N), 149.1 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 148.0 (C-Ge), 147.0 (*p*-C_{Trip}), 146.6 (*o*-C_{Trip}), 146.4 (*o*-C_{Trip}), 145.4 (*o*-C_{Dipp}), 145.3 (*o*-C_{Dipp}), 140.7 (*i*-C_{Trip}), 134.5 (*i*-C_{Dipp}), 130.6 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 128.9 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.9 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.2 (NCH), 124.2 (*m*-C_{Dipp}), 124.0 (*m*-C_{Dipp}), 121.2 (*m*-C_{Trip}), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 28.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.7 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 23.5 (*p*-CH(CH₃) (Trip)).

²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 3200 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₇BrGeN₂Pb: C 61.41, H 7.12, N 2.27. Gefunden: C 61.63, H 7.78, N 2.13.

IR (KBr, cm⁻¹): 1970 (ν_{Ge-H}).

5.2.38 Ar*GeH₂Sn(H)(ⁱPrNHC) (51)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂Sn(Cl)(ⁱPrNHC) (132 mg, 120 μmol, 1 eq) in Diethylether (2 mL) wird bei – 40 °C langsam zu einer Suspension aus LiAlH₄ (4.6 mg, 120 μmol, 1 eq) in Diethylether (2 mL) hinzugegeben. Nach 1 Stunde werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit (3 × 2 mL) *n*-Hexan extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und bei – 40 °C zur Kristallisation gelagert. Ar*GeH₂Sn(H)(ⁱPrNHC) (95.5 mg, 90.0 μmol, 75 %) wird in Form farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.16 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.15 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.10–7.03 (m, 7H, *m*-C₆H₃(Dipp), *m*-C₆H₃(Trip), *p*-C₆H₃(Trip)), 6.36 (s, 2H, NCH), 5.64 (dd + Satelliten, 1H, ³J_{H-H} = 10.8 Hz, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, ¹J_{H-Sn-H} = 153 Hz, SnH), 4.33 (dd + Satelliten, 1H, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, ²J_{H-H} = 2.4 Hz, ²J_{Sn-H} = 65.9 Hz, GeH₂), 2.96 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.94 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.87 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.70 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 10.8 Hz, ²J_{H-H} = 2.4 Hz, GeH₂), 2.59 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 2.42 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.42 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.40 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.38 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.36 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.24 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.12 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.95 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.93 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 181.3 (N-C-N), 147.7 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.6 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 145.9 (*o*-C_{Trip}), 145.3 (*o*-C_{Dipp}), 145.2 (*o*-C_{Dipp}), 143.4 (C-Ge), 140.6 (*i*-C_{Trip}), 135.0 (*i*-C_{Dipp}), 130.2 (*p*-C_{Dipp}), 128.7 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.4 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 124.0 (*m*-C_{Dipp}), 123.8 (NCH), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 120.6 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 28.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.3 (*p*-CH(CH₃) (Trip)), 23.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) –380 (m).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₈GeN₂Sn: C 71.07, H 8.33, N 2.63. Gefunden: C 71.15, H 8.46, N 2.81.

IR (KBr, cm⁻¹): 1988 (ν_{Ge-H}), 1655 (ν_{Sn-H}).

5.2.39 [Ar*GeH₂Ge(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (52)

Eine Lösung von Na[B(Ar^F)₄] (69.8 mg, 78.7 μmol, 0.99 eq.) in Benzol (0.5 mL) und *o*-DFB (0.2 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂GeCl(^{IPr}NHC) (83.9 mg, 79.5 μmol, 1 eq.) in Benzol (0.5 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 16 Stunden wird die rote Suspension filtriert und unter verminderten Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB Lösung bei –40 °C konnte [Ar*GeH₂Ge(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (86.6 mg, 46 μmol, 59 %) in Form von roten Kristallen erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 8.29 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.22 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.11 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.01 (s, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.99 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.90 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, *m*-C₆H₃ (Trip)), 6.78 (s, 2H, NCH), 4.41 (s, 2H, GeH₂), 2.78 (sept, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.01 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.24 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.96 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.88 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.75 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 162.3 (q, ¹J_{C-B} = 49 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 150.5 (*p*-C_{Trip}), 160.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 158.3 (N-C-N), 147.0 (*o*-C_{Trip}), 144.6 (*o*-C_{Dipp}), 141.9 (C-Ge), 135.0 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 132.1 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 131.9 (*i*-C_{Dipp}), 131.6 (*i*-C_{Trip}), 130.2 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 129.5 (q, ¹J_{C-F} = 29 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 129.1 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 126.2 (NCH), 124.9 (*m*-C_{Dipp}), 123.4 (*o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 122.5 (*m*-C_{Trip}), 117.5 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 33.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹¹B{¹H}-NMR (96.29 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) –5.9 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.40 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) –62.5 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 2042 (ν_{Ge-H}).

5.2.40 [Ar*GeH₂Sn(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (53)

Eine Lösung von Na[B(Ar^F)₄] (89.5 mg, 101 μmol, 1 eq) in Benzol (0.5 mL)/*o*-DFB (0.5 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂SnCl(^{IPr}NHC) (111 mg, 101 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 1 Stunde wird die violette Suspension filtriert und unter verminderten Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. [Ar*GeH₂Sn(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (140 mg, 72.9 μmol, 72 %) wird als violettes Pulver erhalten. Violette Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB-Lösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR-NMR (400.11 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 8.30 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.15 (t überlagert von Lösungsmittelsignal, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.10–7.04 (m, 5H, *p*-C₆H₃ (Trip), *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.97 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.90 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, *m*-C₆H₃ (Trip)), 6.85 (s, 2H, NCH), 6.22 (s, 2H, GeH₂), 2.73 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.48 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.36 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.20 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.97 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.94 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.88 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.71 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 211.6 (N-C-N), 162.3 (q, ¹J_{C-B} = 49 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 149.7 (*p*-C_{Trip}), 147.6 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.6 (*o*-C_{Trip}), 144.9 (*o*-C_{Dipp}), 139.7 (*i*-C_{Trip}), 138.4 (C-Ge), 135.0 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 132.0 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), , 130.4 (*i*-C_{Dipp}), 129.5 (q, ¹J_{C-F} = 29 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄) 128.9 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 128.5 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 126.7 (NCH), 125.3 (*m*-C_{Dipp}), 123.0 (*o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 122.5 (*m*-C_{Trip}), 117.5 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.1 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.0 (*o*-CH(CH₃) (Trip)), 23.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 1922 (s).

¹¹B{¹H}-NMR (96.29 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) –6.0 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.40 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 62.5 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 2033 (ν_{Ge-H}).

5.2.41 [Ar*GeH₂Pb(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (54)

Eine Lösung von Na[B(Ar^F)₄] (14.4 mg, 16.2 μmol, 1 eq.) in Benzol (0.3 mL)/*o*-DFB (0.1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂PbBr(^{IPr}NHC) (20.0 mg, 16.2 μmol, 1 eq.) in Benzol (0.1 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 15 Minuten wird die blaue Suspension filtriert und unter verminderten Druck alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB Lösung bei –40 °C wird [Ar*GeH₂Pb(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (15.3 mg, 7.6 μmol, 47 %) in Form von blauen Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 18.10 (s, 2H, GeH₂), 8.29 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.20 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.10 (s, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.08–7.05 (m, 3H, *m*-, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.00 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.86 (s, 2H, NCH), 2.78 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.49 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.35 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.19 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.99 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.94 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.77 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 232.6 (N-C-N), 162.3 (q, ¹J_{C-B} = 49 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 151.6 (C-Ge), 150.5 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 150.1 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 146.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 144.8 (*o*-C₆H₃ (Dipp)), 139.9 (*i*-C₆H₃ (Trip)), 135.0 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 131.6 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 131.4 (*i*-C₆H₃ (Dipp)), 129.7 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 129.4 (q, ¹J_{C-F} = 29 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 128.8 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 127.5 (NCH), 125.0 (*m*-C₆H₃ (Dipp)), 123.5 (*o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 122.1 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 117.5 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 33.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 23.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.6 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹¹B{¹H}-NMR (96.29 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) –6.0 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.40 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) –62.5 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, *o*-DFB/C₆D₆): δ (ppm) 9258 (s).

IR (KBr, cm⁻¹): 2028 (ν_{Ge-H}).

5.2.42 [Ar*GeH(C₂Ph)GeH(ⁱPrNHC)][B(Ar^F)₄] (55)

Eine farblose Lösung von Tolan (1.92 mg, 10.7 μmol, 1 eq.) in Benzol (0.2 mL) wird zu einer roten Lösung von [Ar*GeH₂Ge(ⁱPrNHC)][B(Ar^F)₄] (20.1 mg, 10.7 μmol, 1 eq.) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 2 Stunden werden alle flüchtigen Komponenten von der farblosen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, wobei das Produkt [Ar*GeH(C₂Ph)GeH(ⁱPrNHC)][B(Ar^F)₄] (13.3 mg, 6.5 μmol, 60 %) als farbloses Pulver erhalten wird. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-DFB-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

¹H-NMR (700.29 MHz, 273K, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) 8.34 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.62 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.26 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, *p*-C₆H₃ (Dipp)), 7.18–6.84 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 21H, *m*-C₆H₃ (Dipp), *m*-C₆H₃ (Trip), *p*-C₆H₃ (Trip)), 6.59 (s, überlagert von *o*-DFB, 2H, NCH), 5.22 (d, 1H, ³J_{H-H} = 1.9 Hz, GeH), 4.88 (d, 1H, ³J_{H-H} = 1.9 Hz, GeH), 3.03 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.96 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.81 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.62 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.49–2.45 (m, 3H, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip, Dipp)), 2.20 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.08 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.42–1.40 (m, 6H, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.15 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.11 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.10 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.04–1.02 (m, 6H, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.95 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.88–0.86 (m, 9H, *o*-, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.82 (d, 9H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.78 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.68–0.65 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.33 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (176.09 MHz, 273K, Toluol-d₈/*o*-DFB): δ (ppm) 167.0 (N-C-N), 161.9 (q, ¹J_{HB} = 49.8 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 156.6 (Ge-CPh), 156.2 (Ge-CPh), 148.3 (*p*-C_{Tripp}), 148.1 (*p*-C_{Tripp}), 147.0 (*o*-C_{Tripp}), 146.2 (*o*-C_{Tripp}), 146.0 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 144.8 (*o*-C_{Dipp}), 144.6 (*o*-C_{Tripp}), 143.7 (*o*-C_{Tripp}), 139.4 (*i*-C_{Ph}), 136.5 (*i*-C_{Ph}), 136.4 (*i*-C_{Tripp}), 136.3 (*i*-C_{Tripp}), 134.5 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 134.3 (C-Ge), 131.8 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 131.6 (C_{Ph}), 130.9 (*i*-C_{Dipp}), 130.4 (C_{Ph}), 128.9 (q, ¹J_{C-F} = 33.0 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 128.8 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 128.3 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 127.5 (C_{Ph}), 127.3 (C_{Ph}), 127.3 (C_{Ph}), 126.7 (NCH), 124.8 (*m*-C_{Dipp}), 124.3 (*m*-C_{Dipp}), 121.1 (*m*-C_{Tripp}), 120.7 (*m*-C_{Tripp}), 120.5 (*m*-C_{Tripp}), 120.0 (*m*-C_{Tripp}), 117.0 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 33.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 33.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 31.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 30.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 26.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 21.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 21.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 21.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 21.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 20.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.29 MHz, Toluol- d_8 /*o*-DFB): δ (ppm) -5.7 (s, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.40 MHz, Toluol- d_8 /*o*-DFB): δ (ppm) -62.5 (s, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$).

5.2.43 $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Sn}(\text{Cl})(^{\text{IPr}}\text{NHC})$ (59)

Eine auf -40 °C vorgekühlte Lösung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3$ (100 mg, 121 μmol , 1 eq) in THF (1.5 mL) wird langsam bei -40 °C zu einer Lösung aus $\text{SnCl}_2(^{\text{IPr}}\text{NHC})$ (70 mg, 121 μmol , 1 eq) in THF (0.5 mL) hinzugegeben. Die gelbe Suspension wird für 20 Minuten bei -40 °C gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit -40 °C vorgekühltem *n*-Hexan (3×2 mL) extrahiert und das gelbe Filtrat unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Durch Lagerung bei -40 °C wird $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Sn}(\text{Cl})(^{\text{IPr}}\text{NHC})$ (121 mg, 67.9 μmol , 56 %) in Form von gelben Kristallen erhalten.

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 7.24 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *p*- C_6H_3 (Dipp)), 7.21 (s, 2H, *m*- C_6H_2 (Trip)), 7.16 (s, 2H, *m*- C_6H_2 (Trip)), 7.11–7.09 (m, 3H, *p*- C_6H_3 /*m*- C_6H_3 (Trip)), 7.08 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *m*- C_6H_3 (Dipp)), 6.40 (s, 2H, NCH), 5.38 (d + Satelliten, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, $^2J_{\text{Sn-H}} = 56$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1332$ Hz, SnH_2), 5.02 (d + Satelliten, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, $^2J_{\text{Sn-H}} = 56$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1146$ Hz, SnH_2), 3.07 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.92 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip), *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 2.72 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 2.59 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.40 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.36–1.32 (m, 24H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp), *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 0.93 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 182.9 (N-C-N), 149.4 (*o*- C_6H_3 (Trip)), 146.9 (*p*- C_{Trip}), 146.7 (C-Sn), 146.4 (*o*- C_{Trip}), 146.2 (*o*- C_{Trip}), 145.3 (*o*- C_{Dipp}), 141.7 (*i*- C_{Trip}), 134.9 (*i*- C_{Dipp}), 130.8 (*p*- C_6H_3 (Dipp)), 127.8 (*m*- C_6H_3 (Trip)), 126.0 (*p*- C_6H_3 (Trip)), 124.4 (*m*- C_{Dipp}), 124.2 (NCH), 121.1 (*m*- C_{Trip}), 120.8 (*m*- C_{Trip}), 34.5 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 30.7 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 30.5 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 28.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 28.5 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 25.7 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 25.4 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Dipp)), 24.4 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 24.1 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.7 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.4 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Trip)), 23.3 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (Dipp)), 23.0 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ (Dipp)).

^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 145 (t, $^2J_{^{119}\text{Sn-H}} = 56$ Hz, *Sn*-Cl), -262 (dd, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1332$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1146$ Hz, SnH_2).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{ClN}_2\text{Sn}_2$: C 66.07, H 7.66, N 2.45. Gefunden: C 66.34, H 8.17, N 2.30.

IR (KBr, cm^{-1}): 1716 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

5.2.44 Ar*SnH₂Pb(Br)(ⁱPrNHC) (60)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ (100 mg, 121 μmol , 1 eq) in THF (1.5 mL) wird langsam bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von PbBr₂(ⁱPrNHC) (91.5 mg, 121 μmol , 1 eq) in THF (0.5 mL) hinzugegeben. Die orangefarbene Suspension wird für 20 Minuten bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühltem *n*-Hexan (3×2 mL) extrahiert und das gelbe Filtrat unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Durch die Lagerung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Ar*SnH₂Pb(Br)(ⁱPrNHC) (121 mg, 94.6 μmol , 78 %) in Form von gelben Kristallen erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 12.23 (d, 1H, ²J_{H-H} = 3.8 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1373 Hz, SnH₂), 9.68 (d, 1H, ²J_{H-H} = 3.8 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1113 Hz, SnH₂), 7.29–7.26 (m, 4H, *p*-C₆H₃ (Dipp), *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.24–7.16 (m, 2H, *m*-C₆H₂, *p*-C₆H₃/*m*-C₆H₃ (Trip)), 7.14–7.10 (m, 4H, *m*-C₆H₃ (Dipp)), 6.40 (s, 2H, NCH), 3.11 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.95 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.89 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.84 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 2.69 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.61 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.46 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.44–1.41 (m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.35 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.32 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.22 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.18 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.00–0.98 (m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 192.6 (N-C-N), 151.0 (C-Sn), 149.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.2 (*p*-C_{Trip}), 145.8 (*o*-C_{Trip}), 145.5 (*o*-C_{Trip}), 144.4 (*o*-C_{Dipp}), 144.3 (*o*-C_{Dipp}), 140.9 (*i*-C_{Trip}), 134.8 (*i*-C_{Dipp}), 129.9 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 127.2 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 125.5 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 123.6 (*m*-C_{Dipp}), 123.5 (NCH), 120.2 (*m*-C_{Trip}), 119.8 (*m*-C_{Trip}), 33.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 29.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 27.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 27.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), *o*-CH(CH₃)₂ (Trip), 23.7 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 22.8 (*o*-CH(CH₃) (Trip)), 22.7 (*o*-CH(CH₃) (Trip)).

¹¹⁹Sn-NMR (186.50 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 400 (dd, ¹J_{119Sn-H} = 1374 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1122 Hz).

²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 3067 (s, ¹J_{207Pb-Sn} = 18152 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₇BrGeN₂Pb × C₆H₁₄ × C₄H₈O: C 61.04, H 7.65, N 1.95
Gefunden: C 60.76, H 7.52, N 1.84.

IR (KBr, cm⁻¹): 1828, 1777 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

5.2.45 [Ar*SnH₂Sn(ⁱPrNHC)][B(Ar^F)₄] (61)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*SnH₂SnCl(ⁱPrNHC) (222 mg, 121 μmol, 1 eq) in Toluol (2 mL) wird zu einer Lösung von Na[B(Ar^F)₄] (172 mg, 194 μmol, 1 eq) in *o*-DFB (0.5 mL)/Toluol (1 mL) bei – 40 °C hinzugegeben. Nach 1.5 Stunden wird die rote Suspension filtriert und alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (5 × 2 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. [Ar*SnH₂Sn(ⁱPrNHC)][B(Ar^F)₄] (77.8 mg, 67.9 μmol, 56 %) wird als gelbes Pulver erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 8.29 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.24 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.16–7.12 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 1H, *p*-C₆H₃(Trip)), 7.02–6.99 (m, 10H, *m*-C₆H₃(Dipp), *m*-C₆H₃(Trip), *m*-C₆H₂(Trip)), 6.78 (s, 2H, NCH), 2.83 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 2.75 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 2.16 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂(Dipp)), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 0.81–0.80 (m, 36H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), *o*-CH(CH₃)₂(Dipp)), 0.81 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂(Dipp)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 179.3 (N-C-N), 162.3 (q, ¹J_{HB} = 49.8 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 150.0 (*p*-C_{Trip}), 146.2 (*o*-C₆H₃(Trip)), 146.0 (*o*-C_{Trip}), 144.8 (*o*-C_{Dipp}), 135.0 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 134.6 (*i*-C_{Trip}), 132.5 (C-Sn), 132.3 (*i*-C_{Dipp}), 132.0 (*p*-C₆H₃(Dipp)), 130.6 (*m*-C₆H₃(Trip)), 129.4 (q, ¹J_{C-F} = 33.0 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 128.7 (*p*-C₆H₃(Trip)), 126.4 (NCH), 125.0 (*m*-C_{Dipp}), 122.3 (*m*-C_{Trip}), 117.5 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.0 (*p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 28.7 (*o*-CH(CH₃)₂(Dipp)), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.3 (*o*-CH(CH₃)₂(Dipp)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.1 (*o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂(Dipp)).

¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, 233.15 K, *o*-DFB/Toluol-d₈): δ (ppm) 195 (s), 786 (s).

¹¹B{¹H}-NMR (96.29 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) –5.7 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.40 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) –62.5 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

IR (KBr, cm⁻¹): 1828 (ν_{Sn-H}).

5.2.46 [Ar*SnH₂Pb(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (63)

Eine Lösung von Ar*SnH₂PbBr(^{IPr}NHC) (20.0 mg, 15.6 μmol, 1 eq.) in –40 °C vorgekühltem Toluol (0.4 mL) wird zu einer Lösung von Na[B(Ar^F)₄] (13.9 mg, 15.6 μmol, 1 eq.) in Toluol (0.4 mL)/*o*-DFB (0.1 mL) bei –40 °C hinzugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die türkisfarbene Suspension filtriert und alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 1 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Durch das Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-DFB Lösung bei –40 °C wird [Ar*SnH₂Pb(^{IPr}NHC)][B(Ar^F)₄] (17.4 mg, 8.6 μmol, 55 %) in Form von türkisfarbenen Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 26.30 (s + Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H} = 1580 Hz, SnH₂), 8.29 (s, 8H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (s, 4H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.21–7.17 (m, 4H, *p*-C₆H₃ (Dipp), *m*-C₆H₃ (Dipp)), 7.08 (s, 4H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.01–6.97 (m, 5H, *m*-C₆H₃ (Dipp), *p*-C₆H₃ (Trip)), 6.86 (s, 2H, NCH), 2.76 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.60 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.32 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 1.18 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.00 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.96 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 0.90 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 0.85 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 232.0 (N-C-N), 150.4 (*p*-C_{Trip}), 162.4 (q, ¹J_{HB} = 49.8 Hz, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 161.5 (C-Sn), 150.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 147.4 (*o*-C_{Trip}), 144.9 (*o*-C_{Dipp}), 141.5 (*i*-C_{Trip}), 135.0 (*m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 131.7 (*p*-C₆H₃(Trip)), 131.6 (*i*-C_{Dipp}), 131.6 (*p*-C₆H₃ (Dipp)), 129.4 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 129.3 (q, ¹J_{C-F} = 33.0 Hz, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 127.6 (NCH), 125.0 (*m*-C_{Dipp}), 121.7 (*m*-C_{Trip}), 117.5 (*p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 33.8 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 30.5 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 28.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Dipp)), 24.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.2 (*o*-CH(CH₃) (Dipp)), 24.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.6 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

¹¹B{¹H} (96.29 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) –5.7 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹⁹F{¹H} (282.40 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) –62.5 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆/*o*-DFB): δ (ppm) 1514 (t, ¹J_{119Sn-H} = 1580 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 1835 (ν_{Sn-H}).

5.2.47 (Ar*GeH₂)₂SbCl (66)

Eine Lösung aus Ar*GeH₂Li(thf)₃ (30.0 mg, 38.5 μmol, 2 eq) in Benzol (0.7 mL) wird zu einer Lösung von SbCl₃ (4.4 mg, 19.2 μmol, 1 eq) in Benzol (0.2 mL) gegeben. Nach einer Stunde werden von der gelben Suspension alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (2 mL) extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. (Ar*GeH₂)₂SbCl (14 mg, 11 μmol, 57 %) wird in Form gelber Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.18–7.09 (m, überlagert mit Lösungsmittelsignal, 14H, *m*-C₆H₂, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃), 5.22 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.9 Hz, GeH₂), 4.76 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.9 Hz GeH₂), 2.93 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.81 (sept, 8H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.30 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.5 (*p*-C_{Trip}), 147.4 (*o*-C₆H₃), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 138.2 (*i*-C_{Trip}), 136.2 (C-Ge), 129.3 (*m*-C₆H₃), 128.2 (*p*-C₆H₃), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 34.4. (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₁₀₂ClGe₂Sb: C 68.09, H 8.10. Gefunden: C 68.13, H 7.98.

IR (KBr, cm⁻¹): 2062 (ν_{Ge-H}).

5.2.48 Ar*GeH₂P^tBu₂ (67)

Eine Lösung von ^tBu₂PCl (12.1 mg, 64.1 μmol, 1 eq) in Diethylether (0.5 mL) wird zu einer Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (50.0 mg, 64.1 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten der farblosen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (2×2 mL) extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. Ar*GeH₂P^tBu₂ (24.3 mg, 34.6 μmol, 54 %) wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.21 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, *m*-C₆H₃), 7.21 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.14 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, *p*-C₆H₃), 4.40 (d, ²J_{31P-H} = 4.3 Hz, GeH₂), 2.96 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.87 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.51 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.28 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.11 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.99 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.96 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.3 (*p*-C_{Trip}), 147.5 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.6 (*o*-C_{Trip}), 138.6 (*i*-C_{Trip}), 137.7 (d, ²J_{31P-13C} = 11.1 Hz, C-Ge), 130.4 (*m*-C₆H₃), 127.1 (*p*-C₆H₃), 120.6 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (d, ¹J_{31P-13C} = 31.1 Hz, C(CH₃)₃), 31.2 (d, ²J_{31P-13C} = 14.6 Hz, C(CH₃)₃), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (161.97 MHz, C₆D₆): δ (ppm) –1.4 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₆₉GeP: C 75.32, H 9.91. Gefunden: C 75.09, H 9.82.

IR (KBr, cm⁻¹): 2046 (ν_{Ge-H}).

5.2.49 Ar*SnH₂P(^tBu)₂ (68)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von ^tBu₂PCl (49.9 mg, 265 μmol, 1 eq) in Diethylether (1 mL) wird zu einer vorgekühlten Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ (219 mg, 265 μmol, 1 eq) in Diethylether (2 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten der hellgelben Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 × 4 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird Ar*SnH₂P(^tBu)₂ (188 mg, 252 μmol, 95 %) als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei – 40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.25–7.23 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.21 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.18–7.14 (m, überlagert von Lösungsmittelsignal, 1H, *p*-C₆H₃), 5.14 (s + Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H} = 1694 Hz, SnH₂), 2.97 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.87 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.50 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.11 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.02 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.9 (*o*-C₆H₃), 148.4 (*p*-C_{Trip}), 146.6 (*o*-C_{Trip}), 142.0 (d, ²J_{31P-13C} = 10.7 Hz, CSn), 139.8 (*i*-C_{Trip}), 129.7 (*m*-C₆H₃), 127.1 (*p*-C₆H₃), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 32.0 (d, ¹J_{31P-13C} = 34.7 Hz, C(CH₃)₃), 31.2 (d, ²J_{31P-13C} = 14.7 Hz, C(CH₃)₃), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (161.97 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 13.4 (s + Satelliten, ¹J_{119Sn-31P} = 880 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) –299 (dt, ¹J_{119Sn-31P} = 880 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1694 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₆₉PSn: C 70.68, H 9.30. Gefunden: C 70.69, H 9.27.

IR (KBr, cm⁻¹): 1831, 1854 (ν_{Sn-H}).

5.2.50 Ar*Sn(^{Me}NHC)P(^tBu)₂ (70)

Eine Lösung von ^{Me}NHC (62.5 mg, 503 μmol, 2 eq) in Benzol (1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*SnH₂P(^tBu)₂ (188 mg, 251 μmol, 1 eq) in Benzol (2 mL) hinzugegeben. Nach 10 Minuten werden von der orangefarbenen Reaktionslösung alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*Sn(^{Me}NHC)P(^tBu)₂ (190 mg, 252 μmol, 87 %) als hellorangefarbenes Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten Toluollösung bei –40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.26 (s, 2H, *m*-C₆H₂), 7.17–7.09 (m überlagert von Lösungsmittelsignal, 3H, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₃), 7.08 (s, 2H, *m*-C₆H₂), 3.61 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 3.12 (s, 6H, H₃C-N), 2.93 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.78 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.74 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.35 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.29 (s, 6H, NCCH₃), 1.26 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.18 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.02 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 175.5 (N-C-N), 163.3 (CSn), 148.8 (*o*-C₆H₃), 147.2 (*p*-C_{TriP}), 146.9 (*o*-C_{TriP}), 141.9 (*i*-C_{TriP}), 131.0 (*m*-C₆H₃), 125.8 (NCCH₃), 123.6 (*p*-C₆H₃), 120.4 (*m*-C_{TriP}), 35.6 (H₃C-N), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 33.8 (d, ²J_{31P-C} = 12.5 Hz, C(CH₃)₃), 32.9 (d, ¹J_{31P-C} = 39.5 Hz, C(CH₃)₃), 30.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 31.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)), 24.4 (*p*-CH(CH₃)), 22.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 7.9 (NCCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (MHz, C₆D₆): δ (ppm) 38.2 (s + Satelliten, ¹J_{119Sn-31P} = 1116 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ (ppm) –80 (d, ¹J_{119Sn-31P} = 1116 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₅₁H₇₉N₂PSn: C 70.42, H 9.15, N 3.22. Gefunden: C 70.49, H 9.30, N 3.03.

5.2.51 Ar*SnP(^tBu)₂ (71)

Eine Lösung von BPh₃ (64.3 mg, 266 μmol, 1 eq) in Benzol (1 mL) wird zu einer Lösung von Ar*Sn(^{Me}NHC)P(^tBu)₂ (231 mg, 266 μmol, 1 eq) in Benzol (2 mL) hinzugegeben. Nach 5 Minuten werden von der blauen Reaktionslösung alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit – 40 °C vorgekühltem *n*-Pentan (4 × 2 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Das blaue Filtrat wird unter vermindertem Druck getrocknet und der Rückstand aus *n*-Hexan bei – 40 °C umkristallisiert. Ar*SnP(^tBu)₂ (105 mg, 140 μmol, 53 %) wird in Form blauer Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.38–7.31 (m, 2H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃), 7.15 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 3.32 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.76 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.50 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 179.7 (CSn), 148.9 (*p*-C_{Trip}), 146.9 (*o*-C_{Trip}), 144.8 (*o*-C₆H₃), 134.9 (*i*-C_{Trip}), 130.9 (*m*-C₆H₃), 126.3 (*p*-C₆H₃), 121.5 (*m*-C_{Trip}), 35.9 (d, ¹J_{31P-13C} = 35 Hz, C(CH₃)₃), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 34.4 (d, ²J_{31P-13C} = 12.7 Hz, C(CH₃)₃), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 27.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 77.8 (s + Satelliten, ¹J_{119Sn-31P} = 1201 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz): δ (ppm) 2094 (d, ¹J_{119Sn-31P} = 1201 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₆₇PSn: C 70.87, H 9.06. Gefunden: C 70.51, H 8.91.

UV/Vis (*n*-Hexan): λ [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 312 (6586).

5.2.52 Ar*GeH₂P(Trip)Cl (72)

Eine auf – 40 °C vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂Li(thf)₃ (100 mg, 128 μmol, 1eq) in Diethylether (2 mL) wird bei – 40 °C langsam zu einer Lösung von TripPCl₂ in Diethylether (1 mL) hinzuge tropft. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂P(Trip)Cl (98.7 mg, 119 μmol, 93 %) als farbloses Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei – 40 °C erhalten werden.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.25–7.16 (m, 7H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.96 (d., 2H, ⁴J_{31P-H} = 2.7 Hz, *m*-C₆H₂ (P-Trip)), 4.94 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 11.4 Hz; ²J_{H-P} = 3.6 Hz, GeH₂), 4.44 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 11.4 Hz, ²J_{31P-H} = 30.2 Hz, GeH₂), 3.79–3.68 (m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 2.99 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.89 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.61 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.44 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.32 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.30 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.18 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.13 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.12 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.10 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.07 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 154.7 (d, ¹J_{31P-13C} = 18.2 Hz, C-P), 151.4 (*p*-C_{P-Trip}), 148.6 (*p*-C_{Trip}), 147.7 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.7 (*o*-C_{Trip}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 138.0 (*i*-C_{Trip}), 135.9 (d, ²J_{31P-13C} = 9.2 Hz, C-Ge), 129.9 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 129.3 (*o*-C_{P-Trip}), 128.1 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 122.3 (d, ³J_{31P-13C} = 2.9 Hz, *m*-C_{P-Trip}), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 31.9 (d, ³J_{31P-13C} = 23.6 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.8 (d, ⁴J_{31P-13C} = 13.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 24.6 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 23.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 50.9.

Elementaranalyse berechnet für C₅₁H₇₄ClGeP: C 74.14, H 9.03. Gefunden: C 73.92, H 9.18.

IR (KBr, cm⁻¹): 2062, 2104 (ν_{Ge-H}).

5.2.53 Ar*SnH₂P(Trip)Cl (73)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ (100 mg, 121 μmol , 1eq) in Diethylether (2 mL) wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von TripPCl₂ (37.0 mg, 121 μmol , 1eq) in Diethylether (1 mL) hinzugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Hexan ($3 \times 2\text{ mL}$) extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck getrocknet, wobei Ar*SnH₂P(Trip)Cl (104 mg, 115 μmol , 95 %) als hellgelbes Pulver erhalten wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, 273.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 7.30–7.26 (m, 7H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃ (Trip)), 7.26 (d, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 2H, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.20 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, *m*-C₆H₂ (Trip)), 6.99 (d., 2H, ⁴J_{H-P} = 2.6 Hz, *m*-C₆H₂ (P-Trip)), 6.08 (d + Satelliten, ²J_{H-H} = 18.3 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1922 Hz, SnH₂), 5.48 (dd, ²J_{H-H} = 18.3 Hz, ²J_{31P-H} = 16.6 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1904 Hz SnH₂), 3.89–3.80 (m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 3.01 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.96 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.91 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.63 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.49 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.37 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.36 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.35 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.27 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.25 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.19 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.16 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.11 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 273.15 K, Toluol-d₈): δ (ppm) 154.3 (d, ¹J_{31P-13C} = 18.0 Hz, C-P), 151.0 (*p*-C_{P-Trip}), 148.9 (*p*-C_{Trip}), 148.8 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 142.8 (d, ²J_{31P-13C} = 7.6 Hz, C-Sn), 139.2 (*i*-C_{Trip}), 131.2 (d, ¹J_{31P-C} = 64 Hz, *o*-C_{P-Trip}), 130.3 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 128.2 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 122.3 (*m*-C_{P-Trip}), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 34.6 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 32.4 (d, ³J_{31P-13C} = 23.6 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 25.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 23.5 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) 51.24 (¹J_{119Sn-31P} = 964 Hz), 51.20 (¹J_{119Sn-31P} = 964 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) -221 (dt, ¹J_{119Sn-31P} = 962 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 1883 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₅₁H₇₄ClPSn: C 70.22, H 8.55. Gefunden: C 70.11, H 8.57.

IR (KBr, cm⁻¹): 1858 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

5.2.54 Ar*GeH₂P(Trip)Li(thf)₄ (74a)

Eine auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von Ar*GeH₂PCl(Trip) (70.4 mg, 85 μmol , 1eq) in Tetrahydrofuran (2 mL) wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran (1 mL) hinzugegeben. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten von der orangefarbenen Reaktionslösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan ($3 \times 3\text{ mL}$) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei Ar*GeH₂P(Trip)Li(thf)₄ (76 mg, 70 μmol , 82 %) als gelbes Pulver erhalten wird. Das bei der Reaktion entstandene Nebenprodukt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $\delta = -175.3\text{ ppm}$) und Naphthalin konnten auch durch eine Kristallisation nicht vollständig entfernt werden, wodurch das Produkt nur in etwa 80 %-iger Reinheit erhalten werden konnte. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten THF-Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.19–7.10 (m, 7H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.01 (d, 2H, $^4J_{31\text{P-H}} = 1.2\text{ Hz}$, *m*-C₆H₂ (P-Trip)), 4.67–4.58 (m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 4.61 (d, 2H, $^2J_{31\text{P-H}} = 6.0\text{ Hz}$, GeH₂), 3.19 (m, 8H, koord. THF), 3.15 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.73 (sept, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip), *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.54 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.31 (m, 8H, koord. THF) 1.31 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.18 (d, 18H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip), (P-Trip)), 1.13 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 154.8 (*p*-C_{P-Trip}), 149.2 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 148.5 (*o*-C_{Trip}), 147.7 (*p*-C_{Trip}), 146.5 (d, $^1J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 29.8\text{ Hz}$, C-P), 144.4 (*p*-C_{P-Trip}), 143.3 (d, $^2J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 12.8\text{ Hz}$, C-Ge), 141.5 (*i*-C_{Trip}), 129.2 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 128.9 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 120.1 (*m*-C_{P-Trip}), 119.7 (*m*-C_{Trip}), 68.5 (koord. THF) 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 33.6 (d, $^3J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 11.5\text{ Hz}$, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 24.7 (koord. THF), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -205 .

5.2.55 Ar*SnP(Trip)Li(thf)₄ (76)

Eine hellgelbe, auf – 40 °C gekühlte Lösung von Ar*SnH₂PCl(Trip) (147 mg, 169 μmol, 1 eq) in *n*-Hexan (4 mL) wird bei – 40 °C zu einer dunkelgrünen Lösung aus Lithiumnaphthalid (45.5, 337 μmol, 2 eq) in Tetrahydrofuran (1 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei – 40 °C gerührt. Es wird filtriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Komponenten des roten Filtrates entfernt. Der Rückstand wird in Tetrahydrofuran (0.3 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (6 mL) überschichtet und bei – 40 °C gelagert. Ar*SnP(Trip)Li(thf)₄ (61.9 mg, 54.8 μmol, 32 %) wird in Form von roten Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.31–7.19 (m, 7H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃, *m*-C₆H₂ (Trip)), 7.04 (s, 2H, *m*-C₆H₂ (P-Trip)), 4.23–4.15 (m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 3.51 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 3.31 (m, 8H, koord. THF), 2.96 (sept, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 2.85 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.57 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.29 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 1.26 (m, 8H, THF), 1.25 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 1.14 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)).

¹³C{¹H}-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 180.6 (*o*-C₆H₃ (Trip)), 151.6 (*o*-C_{P-Trip}), 147.2 (*p*-C_{Trip}), 146.5 (C-Sn), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 144.1 (d, ¹J_{31P-13C} = 46 Hz, C-P), 144.1 (*p*-C_{P-Trip}), 139.6 (*i*-C_{Trip}), 128.6 (*m*-C₆H₃ (Trip)), 128.9 (*p*-C₆H₃ (Trip)), 120.4 (*m*-C_{Trip}), 119.3 (*m*-C_{P-Trip}), 68.0 (koord. THF), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 34.1 (*p*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 32.3 (d, ³J_{31P-13C} = 7.3 Hz, *o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 26.4 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 24.4 (koord. THF), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂ (Trip)), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂ (P-Trip)), 22.8 (*o*-CH(CH₃)₂ (Trip)).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 214 (¹J_{Sn-31P} = 1941 Hz).

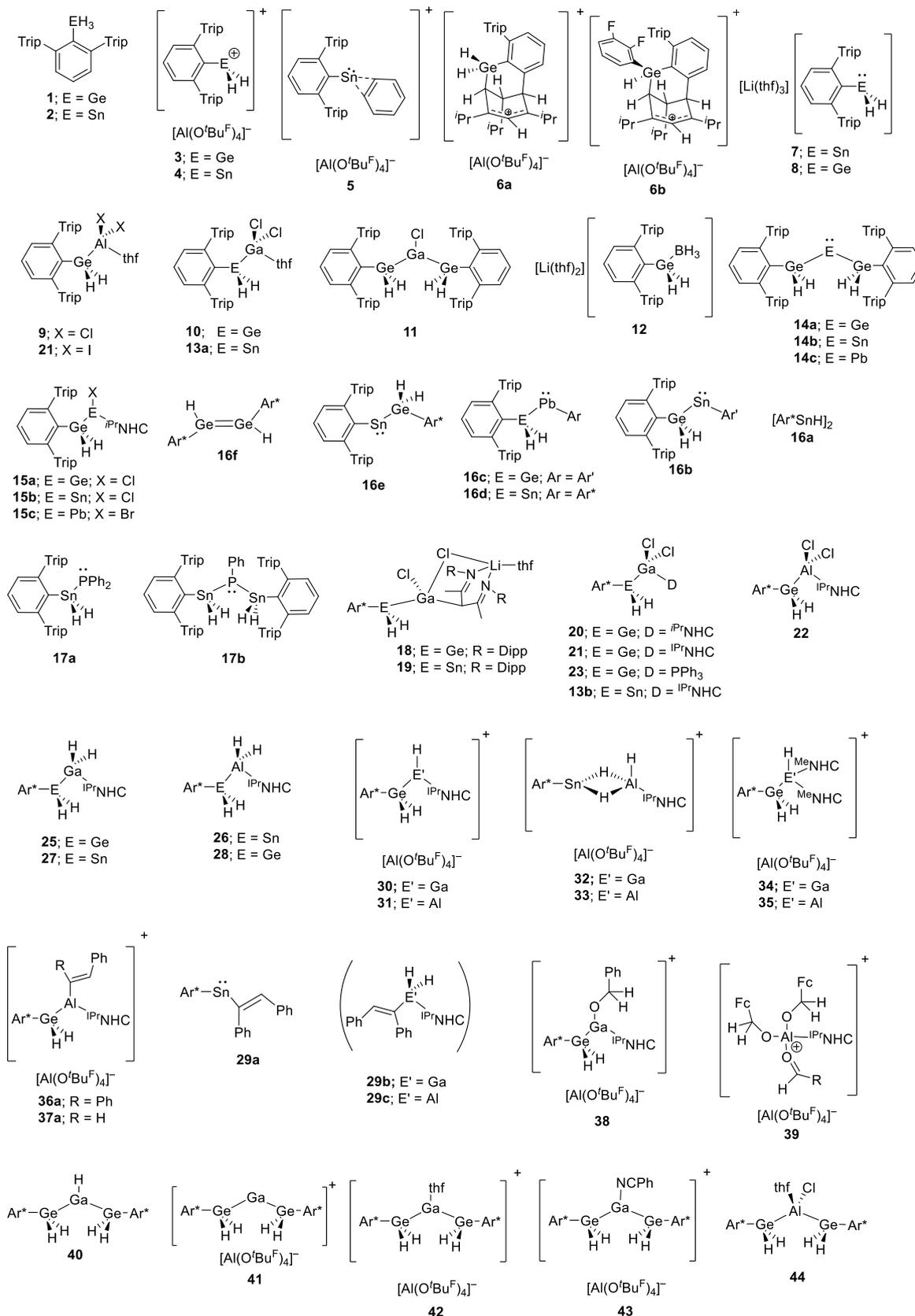
¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1430 (d, ¹J_{119Sn-31P} = 1941 Hz).

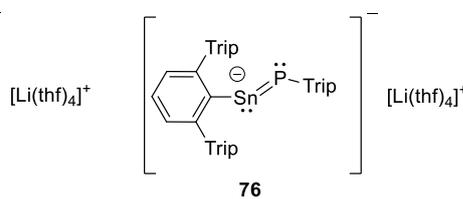
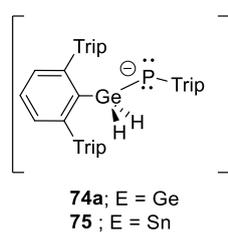
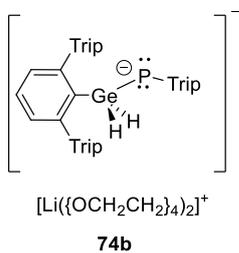
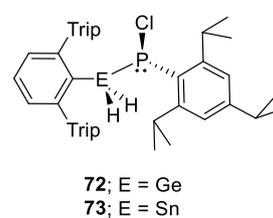
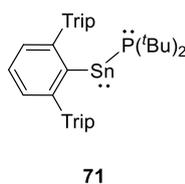
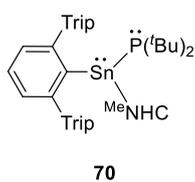
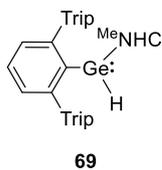
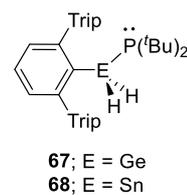
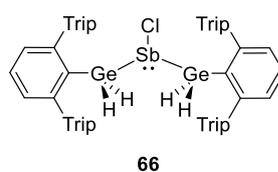
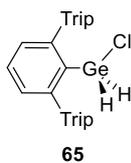
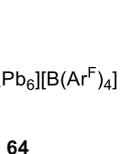
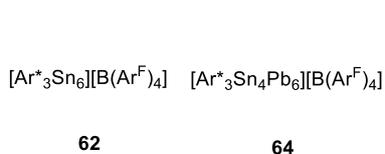
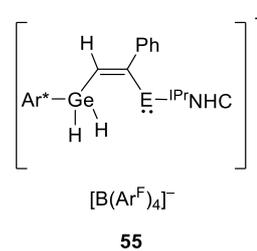
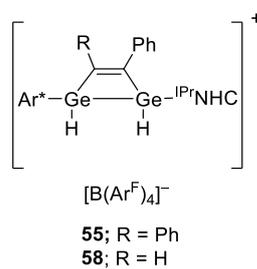
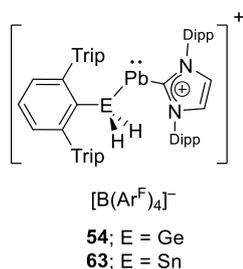
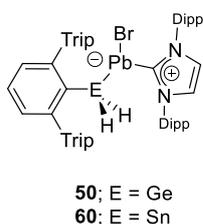
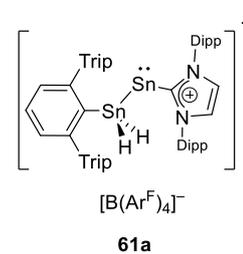
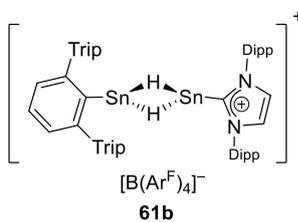
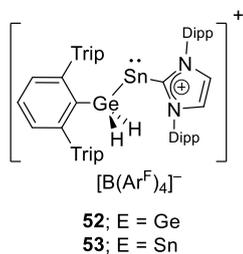
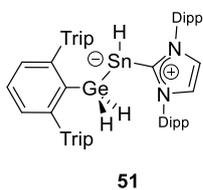
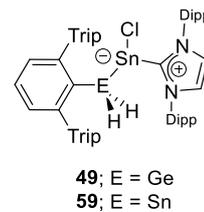
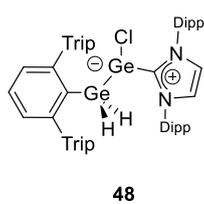
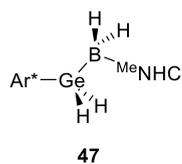
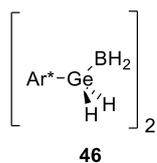
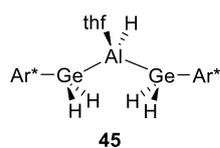
⁷Li{¹H}-NMR (116.6 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.34.

Elementaranalyse berechnet für C₆₇H₁₀₄LiO₄PSn: C 71.20, H 9.28. Gefunden: C 70.81, H 8.81.

6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis





6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 2: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
$[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$	$[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$
°C	Grad Celsius
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Ar	Aryl
Ar'	2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Ar ⁺	2,6-Bis(2',4'-di- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
b	breites Signal (NMR)
B(Ar ^F) ₄	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
Bn	Benzyl
CAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid-Anion
d	Dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocen
HALA	Heavy atom light atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	<i>ipso</i> (NMR-Zuordnung)
^{<i>i</i>} Pr	<i>iso</i> -Propyl
^{IPr} NHC	Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
^{iPr} NHC	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
LDA	Lithium-di- <i>iso</i> -propylamid
m	Multipllett (NMR)

<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
Me ₄ NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
NacNac	HC(C(CH ₃)N-R) ₂
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR-Zuordnung)
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol
O ^t Bu ^F	Nonafluoro- <i>tert</i> -butoxy (O{C(CF ₃) ₃ })
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per milion
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SO	Spin Orbit
t	Triplett (NMR)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
^t BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
^t BuOK	Kalium- <i>tert</i> -Butanolat
Terpenyl-	1,3-Diphenylphenyl-
THF	Tetrahydrofuran
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
UV	Ultraviolett
VIS	visible (sichtbar)
δ	Chemische Verschiebung

6.3 Kristallographie

Tabelle 3: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **18, 19, 23, 24, 26.**

Verbindung	18×C ₅ H ₁₂	19×C ₆ H ₁₄	23	24	26
Empirische Formel	C ₇₄ H ₁₁₂ Cl ₂ GaGeLiN ₂ O	C ₇₅ H ₁₁₄ Cl ₂ GaLiN ₂ OSn	C ₅₄ H ₆₆ Cl ₂ GaGeP	C ₄₀ H ₅₉ AlGeI ₂ O	C ₆₆ H ₉₆ AlGeN ₂
Mr [g mol ⁻¹]	1265.80	1325.92	959.24	909.24	1017.02
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	triklin	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	4	4	8
a [Å]	12.5905(3)	12.6367(5)	12.5036(4)	11.9620(3)	15.4309(3)
b [Å]	16.7888(4)	17.4214(6)	20.6515(6)	28.3237(7)	16.0201(3)
c [Å]	18.0969(5)	17.8587(7)	21.0247(6)	12.1938(3)	26.9742(4)
α [°]	76.7100(10)	76.368(2)	90	90	92.5700(10)
β [°]	82.8260(10)	82.179(2)	101.780(2)	97.9860(10)	101.4390(10)
γ [°]	84.7240(10)	81.066(2)	90	90	91.4100(10)
V [Å ³]	3685.79(16)	3754.1(2)	5314.6(3)	4091.29(18)	6525.3(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.141	1.173	1.199	1.476	1.035
μ [mm ⁻¹]	0.886	0.803	1.235	2.307	0.519
F(000)	1356	1408	2008	1832	2204
Kristallgröße [mm]	0.21 × 0.16 × 0.15	0.20 × 0.17 × 0.15	0.22 × 0.19 × 0.17	0.19 × 0.17 × 0.16	0.23 × 0. × ?
Thetabereich [°]	2.50 – 29.61	2.75 – 27.14	2.58 – 24.36	2.67 – 30.32	2.84 – 28.27
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -23 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ h ≤ 16 -22 ≤ k ≤ 22 -22 ≤ l ≤ 22	-16 ≤ h ≤ 16 -26 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 27	-17 ≤ h ≤ 17 -40 ≤ k ≤ 40 -15 ≤ l ≤ 17	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 21 -36 ≤ l ≤ 36
Gesammelte Reflexe	77497	45078	100384	49947	85963
Unabhängige Reflexe	20727	16150	11785	12303	32133
R _{int}	0.0186	0.0389	0.0635	0.0393	0.0436
Vollständigkeit	0.993	0.968	0.983	0.991	0.967
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.6886	0.7455, 0.6239	0.7455, 0.6798	0.7461, 0.6407	0.7457, 0.6831
Parameter/Restraints	793/179	804/ 5	552/0	426/0	1377/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0368/0.0919	0.0486, 0.1296	0.0423, 0.0915	0.0354, 0.0893	0.0512, 0.1229
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0450/0.0979	0.0675, 0.1452	0.0844, 0.1075	0.0525, 0.1086	0.0767, 0.1339
Goof bezogen auf F ²	1.030	1.028	0.986	1.199	1.027
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.023, -0.940	2.521, -0.988	0.580, -0.485	1.509, -1.239	1.103, -0.554
CCDC					

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **27**, **28**, **34**, **36**.

Verbindung	27	28 ×2 C ₇ H ₈	34	36 ×C ₆ H ₄ F ₂ +C ₆ H ₁₄
Empirische Formel	C ₆₆ H ₉₆ GaN ₂ Sn	C ₈₀ H ₁₁₂ AlN ₂ Sn	C ₆₆ H ₇₆ AlF ₃₆ GaGeN ₄ O ₄	C ₁₀₉ H ₁₂₆ Al ₂ F ₃₈ GeN ₂ O ₅
Mr [g mol ⁻¹]	1105.94	1157.72	1842.59	1196.33
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 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	8	4
a [Å]	15.5564(3)	13.2503(15)	46.5106(13)	15.2427(2)
b [Å]	16.1622(3)	26.704(3)	17.1783(5)	19.4148(3)
c [Å]	26.6487(6)	19.538(2)	21.0018(6)	19.6100(3)
α [°]	92.4060(10)	90	90	83.8530(10)
β [°]	101.4870(10)	99.073(5)	108.8650(10)	85.8230(10)
γ [°]	91.0690(10)	90	90	78.8950(10)
V [Å ³]	6557.7(2)	6826.6(14)	15878.5(8)	5653.75(15)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.118	1.126	1.542	1.405
μ [mm ⁻¹]	0.828	0.427	0.860	0.401
F(000)	2341	2474	7456	2468
Kristallgröße [mm]	0.22×0.20×0.17	0.29×0.26×0.20	0.22×0.20×0.19	0.28×0.26×0.22
Thetabereich [°]	2.63 – 28.91	3.23 – 28.80	2.28 – 28.63	2.73 – 28.93
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -22 ≤ k ≤ 22 -36 ≤ l ≤ 34	-18 ≤ h ≤ 17 -36 ≤ k ≤ 36 -26 ≤ l ≤ 26	-62 ≤ h ≤ 62 -23 ≤ k ≤ 23 -28 ≤ l ≤ 28	-20 ≤ h ≤ 20 -26 ≤ k ≤ 26 -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	293254	128030	269735	83000
Unabhängige Reflexe	35022	17962	20639	29722
R _{int}	0.0459	0.0768	0.0279	0.0343
Vollständigkeit	0.992	0.987	0.997	0.982
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6874, 0.7458	0.6846, 0.7353	0.6849, 0.7458	0.7011, 0.7458
Parameter/Restraints	1342/0	767/122	1047/0	1790/6132
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0431, 0.1013	0.0324, 0.0802	0.0321, 0.0800	0.0662, 0.1809
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0606, 0.1105	0.0411, 0.0852	0.0413, 0.0873	0.0897, 0.1996
GooF bezogen auf F ²	1.039	1.024	1.024	1.025
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.646, -1.197	0.629, -0.340	1.150, -1.067	1.412, -0.864
CCDC				

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **39**, **42**, **44**, **45**.

Verbindung	39	42	44×2·C ₇ H ₈	45×0.5 C ₆ H ₁₄
Empirische Formel	C ₇₆ H ₆₉ Al ₂ F ₃₆ Fe ₃ N ₂ O ₇	C ₉₂ H ₁₀₆ AlF ₃₆ GaGe ₂ O ₅	C ₉₀ H ₁₂₆ AlClGe ₂ O	C ₇₉ H ₁₁₈ AlGe ₂ O
Mr [g mol ⁻¹]	2027.84	1108.82	1431.52	1255.88
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	tetragonal	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>I</i> $\bar{4}2d$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	16	4	8
a [Å]	10.5760(4)	32.2659(6)	14.8603(4)	12.5650(4)
b [Å]	19.3709(7)	32.2659(6)	15.2958(4)	15.0919(5)
c [Å]	21.2526(8)	20.4325(4)	18.5088(5)	21.4175(7)
α [°]	79.768(2)	90	82.8090(10)	101.838(2)
β [°]	81.543(2)	90	81.9180(10)	102.470(2)
γ [°]	89.714(2)	90	89.6520(10)	98.360(2)
V [Å ³]	4237.1(3)	21272.0(9)	4132.22(19)	3804.0(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.589	1.385	1.151	1.096
μ [mm ⁻¹]	0.659	0.930	0.814	0.841
F(000)	2046	9040	1536	1354
Kristallgröße [mm]	0.28×0.25×0.20	0.22×0.18×0.16	0.24×0.19×0.17	0.19×0.17×0.14
Thetabereich [°]	2.64 – 27.19	2.53 – 26.64	2.68 – 27.68	2.59 – 21.32
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -25 ≤ k ≤ 25 -25 ≤ l ≤ 27	-42 ≤ h ≤ 40 -42 ≤ k ≤ 42 -26 ≤ l ≤ 26	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 18 -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	57673	307864	119978	52408
Unabhängige Reflexe	19277	12691	19471	15152
R _{int}	0.0717	0.0508	0.0300	0.1175
Vollständigkeit	0.953	0.999	0.991	0.981
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.5954, 0.7456	0.6895, 0.7456	0.6944, 0.7456	0.6537, 0.7454
Parameter/Restraints	1143/0	908/2940	932/4	779/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0648, 0.1605	0.0559, 0.1579	0.0576, 0.1409	0.0611, 0.1262
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.1146, 0.1874	0.0668, 0.1737	0.0713, 0.1495	0.1434, 0.1570
GooF bezogen auf F ²	1.014	1.134	1.050	0.959
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.176, -0.697	1.364, -0.929	2.280, -1.089	0.586, -0.744
CCDC				

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 46, 47, 49, 53.

Verbindung	46	47	49×C ₆ H ₁₄	53
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₃ BGe	C ₄₃ H ₆₅ BGeN ₂	C ₆₉ H ₁₀₁ ClGeN ₂ Sn	C ₉₈ H ₁₀₆ BF ₂₄ GeN ₂ Sn
Mr [g mol ⁻¹]	569.18	693.37	1163.70	1969.94
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	8	4	8
a [Å]	15.4210(3)	16.4925(4)	15.4492(6)	14.8590(2)
b [Å]	14.9400(3)	18.7425(5)	16.1903(6)	40.6414(6)
c [Å]	16.8707(3)	26.7836(6)	27.2126(11)	16.2520(2)
α [°]	90	90	92.9100(10)	90
β [°]	110.4150(10)	90.6210(10)	101.9110(10)	102.8560(10)
γ [°]	90	90	91.6010(10)	90
V [Å ³]	3642.71(12)	8278.6(4)	6646.3(4)	9568.4(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.038	1.113	1.163	1.367
μ [mm ⁻¹]	0.860	0.769	0.905	0.667
F(000)	1224	2992	2462	4044
Kristallgröße [mm]	0.22×0.21×0.18	0.28×0.25×0.22	0.26×0.22×0.20	0.25×0.22×0.20
Thetabereich [°]	2.60 – 28.29	2.70 – 28.42	2.68 – 27.81	2.82 – 26.28
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 19 -22 ≤ l ≤ 22	-22 ≤ h ≤ 22 -25 ≤ k ≤ 25 -36 ≤ l ≤ 36	-20 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 21 -34 ≤ l ≤ 35	-19 ≤ h ≤ 19 -53 ≤ k ≤ 53 -20 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	50278	165395	44015	202417
Unabhängige Reflexe	9049	21372	30609	22837
R _{int}	0.0557	0.0634	0.0309	0.0952
Vollständigkeit	0.997	0.996	0.961	0.996
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6891, 0.7457	0.6871, 0.7373	0.6844, 0.7456	0.6853, 0.7456
Parameter/Restraints	370/1	1041/0	1421/12	1303/1051
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0570, 0.1611	0.0427, 0.1034	0.0489, 0.1178	0.0514, 0.1077
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0685, 0.1695	0.0655, 0.1197	0.0737, 0.1296	0.0833, 0.1208
GooF bezogen auf F ²	1.066	1.023	1.013	1.031
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2.145, -1.651	0.625, -0.534	1.350, -0.808	1.737, -0.790
CCDC				

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen 54, 55, 60, 63.

Verbindung	54	55	60×C ₄ H ₈ O+C ₆ H ₁₄	63
Empirische Formel	C ₉₈ H ₁₀₅ BF ₂₄ GeN ₂ Pb	C ₁₀₉ H ₁₀₉ BF ₂₄ Ge ₂ N ₂	C ₁₄₂ H ₂₁₀ Br ₂ N ₄ OPb ₂ Sn ₂	C ₉₅ H ₉₉ BF ₂₄ N ₂ PbSn
Mr [g mol ⁻¹]	2051.46	2058.97	2800.77	2061.49
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	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Z	2	4	2	4
a [Å]	14.8929(3)	17.1994(12)	14.2971(3)	15.0793(2)
b [Å]	40.6563(7)	19.9990(14)	18.3962(4)	40.4494(5)
c [Å]	16.2448(3)	29.189(2)	26.3846(6)	16.2082(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	102.9140(10)	90	100.5030(10)	103.1550(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	9587.3(3)	10040.3(12)	6823.2(3)	9626.7(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.421	1.362	1.363	1.422
μ [mm ⁻¹]	2.159	0.692	3.456	2.096
F(000)	4156	4248	2864	4144
Kristallgröße [mm]	0.23×0.20×0.19	0.27×0.25×0.20	0.351×0.259×0.180	0.26×0.23×0.21
Thetabereich [°]	2.76 – 27.65	2.37 – 25.16	2.57 – 29.05	3.24 – 27.93
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 17 -53 ≤ k ≤ 49 -21 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ h ≤ 22 -25 ≤ k ≤ 25 -37 ≤ l ≤ 37	-19 ≤ h ≤ 19 -24 ≤ k ≤ 24 -36 ≤ l ≤ 36	-19 ≤ h ≤ 16 -53 ≤ k ≤ 53 -21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	166253	184783	79500	69719
Unabhängige Reflexe	22623	22352	18181	23043
R _{int}	0.0632	0.0724	0.0449	0.0317
Vollständigkeit	0.994	0.996	0.993	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6266, 0.7456	0.6751, 0.7455	0.6085, 0.7458	0.6686, 0.7456
Parameter/Restraints	1264/594	1301/546	718/66	1228/720
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0396, 0.0842	0.0439, 0.0987	0.0308, 0.0579	0.0365, 0.0886
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0563, 0.0899	0.0571, 0.1050	0.0474, 0.0620	0.0486, 0.0930
Goof bezogen auf F ²	1.055	1.028	1.044	1.045
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2.018, -1.464	1.055, -0.831	1.763, -0.803	0.889, -1.359
CCDC				

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **67, 68, 70, 71**.

Verbindung	67	68	70	71
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₉ GeP	C ₄₄ H ₆₉ PSn	C ₅₁ H ₇₉ N ₂ PSn	C ₄₄ H ₆₇ PSn
Mr [g mol ⁻¹]	701.57	747.08	869.82	745.63
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
Z	4	4	4	4
a [Å]	10.0170(2)	11.7514(2)	9.1348(2)	11.9551(4)
b [Å]	23.7493(4)	14.7958(2)	22.3762(5)	14.6743(6)
c [Å]	17.8430(3)	24.5927(4)	23.9900(5)	23.9627(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	103.5550(10)	101.9770(10)	99.0860(10)	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	4126.55(13)	4182.88(11)	4842.08(18)	4203.8(3)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.129	1.186	1.193	1.178
μ [mm ⁻¹]	0.808	0.676	0.594	0.673
F(000)	1520	1590	1856	1584
Kristallgröße [mm]	0.22×0.19×0.17	0.23×0.21×0.18	0.1×0.1×0.1	0.24×0.24×0.24
Thetabereich [°]	3.49 – 28.98	3.39 – 29.13	2.86 – 26.94	3.07 – 27.12
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -31 ≤ k ≤ 32 -24 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 20 -33 ≤ l ≤ 33	-11 ≤ h ≤ 11 -28 ≤ k ≤ 28 -30 ≤ l ≤ 30	-17 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 19 -31 ≤ l ≤ 34
Gesammelte Reflexe	64413	76773	76529	47665
Unabhängige Reflexe	11074	11246	10655	12790
R _{int}	0.0386	0.0304	0.0509	0.0713
Vollständigkeit	0.996	0.994	0.995	0.990
Absorptionskorrektur	Multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.7027	0.7458, 0.7100	0.7455, 0.7122	0.7461, 0.5884
Parameter/Restraints	441/0	434/0	518/0	433/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0317, 0.0767	0.0325, 0.0824	0.0298, 0.0645	0.0449, 0.1008
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0439, 0.0814	0.0359, 0.0848	0.0443, 0.0693	0.0636, 0.1090
GooF bezogen auf F ²	1.029	1.059	1.014	0.995
$\Delta\rho_{\max,\min}$ [e·Å ⁻³]	0.771, -0.433	2.027, -1.590	0.759, -0.447	1.204, -0.999
CCDC				

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **72, 73, 76**.

Verbindung	72	73	76 x C ₄ H ₈ O
Empirische Formel	C ₅₁ H ₇₄ ClGeP	C ₅₁ H ₇₄ ClPSn	C ₇₁ H ₁₁₄ LiO ₅ PSn
Mr [g mol ⁻¹]	826.11	872.23	1204.22
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
Z	4	4	8
a [Å]	13.6190(8)	13.6409(4)	23.6787(4)
b [Å]	23.7002(13)	23.9644(7)	13.8355(2)
c [Å]	16.0196(9)	15.9959(5)	43.4455(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	113.5900(10)	113.185(2)	103.5180(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4738.6(5)	4806.7(3)	13838.7(4)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.158	1.205	1.156
μ [mm ⁻¹]	0.768	0.652	0.438
F(000)	1776	1848	5184
Kristallgröße [mm]	0.31×0.26×0.23	0.26×0.23×0.17	0.26×0.25×0.22
Thetabereich [°]	3.44 – 27.00	2.77 – 27.81	2.99 – 27.12
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 13 -30 ≤ k ≤ 30 -20 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17 -26 ≤ k ≤ 31 -21 ≤ l ≤ 18	-30 ≤ h ≤ 30 -17 ≤ k ≤ 17 -56 ≤ l ≤ 55
Gesammelte Reflexe	55411	85842	123131
Unabhängige Reflexe	10766	11486	15747
R _{int}	0.0814	0.0772	0.0467
Vollständigkeit	0.981	0.997	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6956	0.7456, 0.6984	0.7456, 0.6843
Parameter/Restraints	600/177	526/0	777/179
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0476, 0.1067	0.0386, 0.0836	0.0491, 0.1165
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0753, 0.1181	0.0638, 0.0934	0.0624, 0.1224
GooF bezogen auf F ²	0.999	1.035	1.111
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.437, -0.490	0.661, -0.551	1.685, -0.894
CCDC			

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Tübingen, **2018**.
- [2] J. J. Maudrich, *Dissertation*, Tübingen, **2019**.
- [3] F. Diab, *Dissertation*, Tübingen, **2019**.
- [4] C. Buck, *Bachelorarbeit*, **2012**.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. ed., de Gruyter, **2007**.
- [6] C. Winkler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, 19, 210-211.
- [7] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 353-357.
- [8] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 7518-7527.
- [9] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1061-1073.
- [10] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4 ed., De Gruyter, Berlin/Boston, **2012**.
- [11] J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 56, 1-39.
- [12] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 1551-1556.
- [13] G. A., H. M., *Liebigs Ann. Chem.* **1855**.
- [14] R. Schwarz, G. Pietsch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1937**, 232, 249-256.
- [15] E. Frankland, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 417.
- [16] E. Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1853**, 85, 329.
- [17] E. Frankland, *Journal of the Chemical Society* **1854**, 6, 57.
- [18] E. Frankland, *Journal of the Chemical Society* **1849**, 2, 263.
- [19] C. Löwig, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1852**, 84, 308.
- [20] A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, **2004**, pp. 383-390.
- [21] C. J. Evans, P. J. Smith, *Journal of the Oil & Colour Chemists' Association* **1975**, 58, 160.
- [22] M. Hoch, *Applied Geochemistry* **2001**, 16, 719-743.
- [23] C. Winkler, *Journal für Praktische Chemie* **1887**, 36, 177-209.
- [24] W. R. Orndorff, D. L. Tabern, L. M. Dennis, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 2512-2516.

- [25] K. Burschkies, *Angewandte Chemie* **1935**, *48*, 478.
- [26] R. L. Geddes, E. Mack, *Journal of the American Chemical Society* **1930**, *52*, 4372-4380.
- [27] C. A. Kraus, E. A. Flood, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 1635-1644.
- [28] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 7162-7168.
- [29] J. Baumgartner, C. Marschner, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**, *34*, 119-152.
- [30] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [31] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, 261-262.
- [32] 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.
- [33] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2268-2274.
- [34] J. Barrau, G. Rima, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *178-180*, 593-622.
- [35] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 895-896.
- [36] M. Veith, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, *26*, 1-14.
- [37] M. Veith, M. Grosser, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, *37B*, 1375-1381.
- [38] 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.
- [39] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1888-1891.
- [40] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361-363.
- [41] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 2088-2089.
- [42] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1614-1616.
- [43] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648.
- [44] K. Mitsuo, I. Shintaro, I. Takeaki, I. Masaaki, K. Chizuko, I. Lubov, S. Hideki, *Chemistry Letters* **1999**, *28*, 263-264.
- [45] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7785-7787.

- [46] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, R. Yauchibara, H. Sakurai, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 636, 144-147.
- [47] L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 329, C17-C20.
- [48] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, 33, 1846-1848.
- [49] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920-1925.
- [50] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. überarb. ed., Teubner, **2008**.
- [51] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, pp. 399-518.
- [52] A. G. Davies, P. J. Smith, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, pp. 519-627.
- [53] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y. H. Ko, D. Desor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, 397, 7-15.
- [54] W. Reimann, H. G. Kuivila, D. Farah, T. Apoussidis, *Organometallics* **1987**, 6, 557-565.
- [55] J. B. Lambert, W. Schilf, *Organometallics* **1988**, 7, 1659-1660.
- [56] J. B. Lambert, B. Kuhlmann, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 931-932.
- [57] K. D. Sarma, U. Maitra, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4965-4976.
- [58] W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 1987, 665-683.
- [59] C. Chatgililoglu, M. Ballestri, *Organometallics* **1995**, 14, 5017-5018.
- [60] C. Chatgililoglu, in *Radicals in Organic Synthesis*, **2001**, pp. 28-49.
- [61] W. Wolfsberger, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1992**, 334, 453-464.
- [62] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, 28, 5082-5089.
- [63] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 4606-4607.
- [64] E. Voegelen, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1902**, 30, 325-330.
- [65] R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. Walsh, *Chemical Physics Letters* **1996**, 260, 433-440.
- [66] R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, V. I. Faustov, O. M. Nefedov, R. Walsh, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 12657-12665.
- [67] G. R. Smith, W. A. Guillory, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, 1423-1430.
- [68] X. Wang, L. Andrews, G. P. Kushto, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 5809-5816.

- [69] E. Rivard, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 989-1003.
- [70] B. E. Eichler, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [71] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [72] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Transactions* **2008**, 4336-4343.
- [73] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 144-151.
- [74] 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.
- [75] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemical Communications* **2009**, 7119-7121.
- [76] 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.
- [77] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2602-2605.
- [78] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [79] S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 4890-4892.
- [80] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 132-138.
- [81] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1106-1109.
- [82] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1288-1293.
- [83] O. T. Summerscales, C. A. Caputo, C. E. Knapp, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14595-14603.
- [84] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6596-6604.
- [85] C. Schmuck, *Basisbuch Organische Chemie*, 1 ed., Pearson, **2013**.
- [86] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3 ed., Springer, **2004**.
- [87] H.-J. M. C. Janiak, D. Gudat, P. Kurz, *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2018**.
- [88] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 410-419.
- [89] K. M. Baines, K. A. Mueller, T. K. Sham, *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 2884-2886.
- [90] J. C. Podestá, A. B. Chopa, N. N. Giagante, A. E. Zúñiga, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *494*, 5-10.

- [91] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 554-555.
- [92] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, *Heteroatom Chemistry* **1994**, 5, 201-204.
- [93] E. Matarasso-Tchiroukhine, P. Cadiot, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, 121, 155-168.
- [94] H. Sakurai, K. Mochida, A. Hosomi, F. Mita, *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, 38, 275-280.
- [95] B. A. Prezzavento, H. G. Kuivila, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 929-931.
- [96] G. S. Koermer, M. L. Hall, T. G. Traylor, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, 7205-7206.
- [97] W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh, D. Doddrell, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43, 898-906.
- [98] M. Newcomb, M. G. Smith, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, 228, 61-70.
- [99] S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, 54, 5064-5073.
- [100] Z. Rappoport, *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, 2 ed., Wiley & Sons Ltd, **2002**.
- [101] H. Gilman, C. Gerow, *The Journal of Organic Chemistry* **1957**, 22, 334-336.
- [102] C. A. Kraus, L. S. Foster, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 457-467.
- [103] M. Charissé, M. Mathes, D. Simon, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 445, 39-48.
- [104] P. Bleckmann, U. Englich, U. Hermann, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, M. Schürmann, C. Schwittekh, F. Uhlig, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1999**, 54, 1188-1196.
- [105] B. Wrackmeyer, P. Bernatowicz, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 579, 133-138.
- [106] M. Dräger, D. Simon, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 306, 183-192.
- [107] H. G. Woo, W. P. Freeman, T. D. Tilley, *Organometallics* **1992**, 11, 2198-2205.
- [108] A. Castel, P. Riviere, J. Satge, H. Y. Ko, *Organometallics* **1990**, 9, 205-210.
- [109] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, 2 ed., Wiley-VCH, **2004**.
- [110] T. Sato, T. Watanabe, T. Hayata, T. Tsukui, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 153-154.
- [111] K. Mochida, M. Nanba, *Polyhedron* **1994**, 13, 915-917.
- [112] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**.
- [113] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chemical Communications* **2000**, 1991-1992.

- [114] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 4274-4276.
- [115] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2794-2799.
- [116] O. Kysliak, H. Görls, R. Kretschmer, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 6377-6383.
- [117] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 450-454.
- [118] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 4009-4011.
- [119] J. Teichmann, C. Kunkel, I. Georg, M. Moxter, T. Santowski, M. Bolte, H.-W. Lerner, S. Bade, M. Wagner, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 2740-2744.
- [120] J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1940-1948.
- [121] F. Schwan, S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, 4183-4187.
- [122] P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Canadian Journal of Chemistry* **2007**, *85*, 141-147.
- [123] G. Linti, A. Rodig, *Chemical Communications* **2000**, 127-128.
- [124] I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 1877-1889.
- [125] K. Zeckert, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 14101-14106.
- [126] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12114-12120.
- [127] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7234-7237.
- [128] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7279-7285.
- [129] S. P. Green, C. Jones, K.-A. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7242-7251.
- [130] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, R. Müller, M. Kaupp, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 4691-4699.
- [131] H. Schmidbaur, S. D. Nogai, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 2218-2225.
- [132] M. A. Brown, J. A. Castro, D. G. Tuck, *Canadian Journal of Chemistry* **1997**, *75*, 333-341.
- [133] A. Schnepf, C. Doriat, *Chemical Communications* **1997**, 2111-2112.
- [134] B. B. Darwent, U. S. N. B. o. Standards, U. S. D. o. Commerce, *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*, U.S. National Bureau of Standards, **1970**.
- [135] T. Habereeder, K. Knabel, H. Nöth, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 1127-1129.

- [136] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 1655-1664.
- [137] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 2144-2148.
- [138] M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 2934-2940.
- [139] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 9201-9214.
- [140] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *656*, 203-210.
- [141] M. Veith, W. Frank, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24*, 223-224.
- [142] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, *36*, 3799-3805.
- [143] J. D. Young, M. A. Khan, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **2004**, *23*, 1965-1967.
- [144] L. L. Cao, E. Daley, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 5305-5307.
- [145] J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Dalton Transactions* **2006**, 2089-2097.
- [146] B. Prashanth, M. Bhandari, S. Ravi, K. R. Shamasundar, S. Singh, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 4794-4799.
- [147] G. C. Welch, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, *23*, 1811-1818.
- [148] J. D. Masuda, D. M. Walsh, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1819-1824.
- [149] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739-2746.
- [150] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554-7566.
- [151] C. P. Sindlinger, *Dissertation*, Tübingen, **2015**.
- [152] S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 4037-4071.
- [153] G. Talarico, V. Busico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2001**, *20*, 4721-4726.
- [154] S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maisse-François, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 3202-3217.
- [155] A. V. Korolev, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11605-11606.
- [156] S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 1853-1860.
- [157] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, 2. ed., Springer Spektrum, **2013**.

- [158] L. K. Keyes, A. D. K. Todd, N. A. Giffin, A. J. Veinot, A. D. Hendsbee, K. N. Robertson, S. J. Geier, J. D. Masuda, *RSC Advances* **2017**, 7, 37315-37323.
- [159] P. Hao, Z. Yang, W. Li, X. Ma, H. W. Roesky, Y. Yang, J. Li, *Organometallics* **2015**, 34, 105-108.
- [160] Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics* **2008**, 27, 769-777.
- [161] J. Pauls, B. Neumüller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 2127-2132.
- [162] S. Saito, T. Nagahara, M. Shiozawa, M. Nakadai, H. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 6200-6210.
- [163] A. Johansson, M. Håkansson, *Chemistry – A European Journal* **2005**, 11, 5238-5248.
- [164] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59, m225-m227.
- [165] S. M. Raders, J. G. Verkade, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74, 5417-5428.
- [166] J. D. Young, M. A. Khan, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007, 1671-1681.
- [167] R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, J. D. Young, M. A. Khan, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 1470-1471.
- [168] A. Budanow, T. Sinke, J. Tillmann, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, 31, 7298-7301.
- [169] N. Masaaki, S. Kousuke, S. Akira, *Chemistry Letters* **2007**, 36, 984-985.
- [170] R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, 22, 4678-4684.
- [171] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, C. Jones, L.-I. Ooi, *Chemical Communications* **2004**, 1732-1733.
- [172] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2005**, 24, 5891-5900.
- [173] M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35, 2226-2228.
- [174] M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, 635, 1787-1793.
- [175] M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, 32, 6725-6735.
- [176] H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 9270-9274.
- [177] J. Li, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 6737-6741.

- [178] A. Das, A. Hübner, M. Weber, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chemical Communications* **2011**, 47, 11339-11341.
- [179] K. Chernichenko, B. Kótai, I. Pápai, V. Zhivonitko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 1749-1753.
- [180] T. Murosaki, S. Kaneda, R. Maruhashi, K. Sadamori, Y. Shoji, K. Tamao, D. Hashizume, N. Hayakawa, T. Matsuo, *Organometallics* **2016**, 35, 3397-3405.
- [181] M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 14392-14399.
- [182] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 13810-13820.
- [183] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1998**, 17, 3838-3840.
- [184] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, 11685-11698.
- [185] S. Sinhababu, D. Singh, M. K. Sharma, R. K. Siwatch, P. Mahawar, S. Nagendran, *Dalton Transactions* **2019**, 48, 4094-4100.
- [186] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nature Chemistry* **2016**, 8, 1022-1026.
- [187] J. Schneider, C. P. Sindlinger, S. M. Freitag, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 333-337.
- [188] W.-P. Leung, C.-W. So, K.-H. Chong, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2006**, 25, 2851-2858.
- [189] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 2289-2296.
- [190] T. Habereeder, H. Nöth, *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, 17, 525-538.
- [191] A. K. Swarnakar, S. M. McDonald, K. C. Deutsch, P. Choi, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 8662-8671.
- [192] C. B. Hübschle, M. Messerschmidt, D. Lentz, P. Luger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 1313-1316.
- [193] L. Párkányi, A. L. In n, K. H. Pannel, H. K. Sharma, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 484, 153-159.
- [194] J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, 24, 1263-1268.
- [195] R. E. Dinnebier, P. Bernatowicz, X. Helluy, A. Sebald, M. Wunschel, A. Fitch, S. van Smaalen, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 52-61.
- [196] S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 12233-12242.
- [197] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 1115-1120.

- [198] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 15758-15768.
- [199] H.-X. Yeong, H.-W. Xi, Y. Li, S. B. Kunnappilly, B. Chen, K.-C. Lau, H. Hirao, K. H. Lim, C.-W. So, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 14726-14731.
- [200] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 5352-5355.
- [201] W. Setaka, K. Sakamoto, M. Kira, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 4460-4462.
- [202] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 38* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1999**, pp. 203-264.
- [203] C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* **1988**, *7*, 1006-1008.
- [204] F. Riedmiller, G. L. Wegner, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1999**, *18*, 4317-4324.
- [205] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25809.
- [206] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin, *International Journal of Quantum Chemistry* **2016**, *116*, 1404-1412.
- [207] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 7065-7103.
- [208] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1770-1781.
- [209] J. Vícha, C. Foroutan-Nejad, T. Pawlak, M. L. Munzarová, M. Straka, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 1509-1517.
- [210] J. Vícha, M. Straka, M. L. Munzarová, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 1489-1499.
- [211] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [212] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 47*, Academic Press, **2002**, pp. 1-37.
- [213] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [214] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 10199-10203.
- [215] R. E. Wasylishen, N. Burford, *Canadian Journal of Chemistry* **1987**, *65*, 2707-2712.
- [216] K. L. Leighton, R. E. Wasylishen, *Canadian Journal of Chemistry* **1987**, *65*, 1469-1473.
- [217] D. Kurzbach, S. Yao, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6449-6459.

- [218] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [219] K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Main Group Metal Chemistry* **2014**, *37*, 67-74.
- [220] S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, M. J. Ferguson, R. McDonald, A. Brown, E. Rivard, *Organometallics* **2013**, *32*, 6658-6665.
- [221] K. V. Zaitsev, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, B. N. Tarasevich, O. K. Poleshchuk, A. V. Kharcheva, T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Organometallics* **2015**, *34*, 2765-2774.
- [222] S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *291*, 355-364.
- [223] K. V. Zaitsev, K. Lam, Z. Zhanabil, Y. Suleimen, A. V. Kharcheva, V. A. Tafeenko, Y. F. Oprunenko, O. K. Poleshchuk, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, *Organometallics* **2017**, *36*, 298-309.
- [224] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18622-18625.
- [225] J. Böserle, R. Jambor, M. Erben, F. Horký, P. Štěpnička, A. Růžička, L. Dostál, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2019**, *645*, 671-678.
- [226] J. Böserle, G. Zhigulin, P. Štěpnička, F. Horký, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, S. Ketkov, L. Dostál, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 12339-12353.
- [227] K. Mochida, H. Karube, M. Nanjo, Y. Nakadaira, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2967-2974.
- [228] H. Ohgaki, N. Fukaya, W. Ando, *Organometallics* **1997**, *16*, 4956-4958.
- [229] M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1085-1086.
- [230] T. Y. Lai, K. L. Gullett, C.-Y. Chen, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2019**, *38*, 1421-1424.
- [231] C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3778-3780.
- [232] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2546-2549.
- [233] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fettinger, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chemical Communications* **2007**, 4919-4921.
- [234] M. Karnop, W.-W. D. Mont, P. G. Jones, J. Jeske, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 1611-1618.
- [235] J. Böserle, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, *855*, 44-50.
- [236] J. W. Dube, Z. D. Brown, C. A. Caputo, P. P. Power, P. J. Ragona, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1944-1946.
- [237] J. K. West, L. Stahl, *Organometallics* **2012**, *31*, 2042-2052.

- [238] S. Yao, M. Brym, K. Merz, M. Driess, *Organometallics* **2008**, *27*, 3601-3607.
- [239] D. Raiser, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 14073-14080.
- [240] A. R. Dahl, A. D. Norman, H. Shenav, R. Schaeffer, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 6364-6370.
- [241] M. Andrianarison, C. Couret, J.-P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudie, J. Satge, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, 921-923.
- [242] K. Izod, D. G. Rayner, S. M. El-Hamruni, R. W. Harrington, U. Baisch, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3636-3640.
- [243] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845-1855.
- [244] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, 1 ed., Springer-Verlag **2008**.
- [245] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 53-60.
- [246] C. A. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [247] C. C. Cummins, C. Huang, T. J. Miller, M. W. Reintinger, J. M. Stauber, I. Tannou, D. Tofan, A. Toubaei, A. Velian, G. Wu, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3678-3687.
- [248] M. Bender, E. Niecke, M. Nieger, R. Pietschnig, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 380-384.
- [249] J. K. West, L. Stahl, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 12728-12738.
- [250] E. Schwarz, S. K. Mueller, G. Weinberger, A. Torvisco, M. Flock, *Organometallics* **2018**, *37*, 2950-2960.
- [251] B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 1275-1285.
- [252] O. Fuhr, D. Fenske, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 244-246.
- [253] M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Chemical Communications* **2003**, 2608-2609.
- [254] E. C. Y. Tam, N. A. Maynard, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 9403-9415.
- [255] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, M. R. Probert, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10510-10522.
- [256] S. J. Geier, M. A. Dureen, E. Y. Ouyang, D. W. Stephan, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 988-993.
- [257] C. B. Provis-Evans, E. A. C. Emanuelsson, R. L. Webster, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2018**, *360*, 3999-4004.
- [258] F. Diab, *Masterarbeit*, Tübingen, **2016**.
- [259] J.-J. Maudrich, C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 2192-2200.

- [260] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 8081-8088.
- [261] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, 32, 6785-6791.
- [262] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 5640-5643.
- [263] S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2018**, 37, 4147-4155.
- [264] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2015**, 6, 4737-4751.
- [265] D. Sarkar, V. Nesterov, T. Szilvási, P. J. Altmann, S. Inoue, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 1198-1202.
- [266] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 3296-3300.
- [267] A. Caise, L. P. Griffin, A. Heilmann, C. McManus, J. Campos, S. Aldridge, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 15606-15612.
- [268] V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar, G. Anantharaman, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 3344-3351.
- [269] A. W. Kyri, P. K. Majhi, T. Sasamori, T. Agou, V. Nesterov, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, R. Streubel, *Molecules* **2016**, 21, 1309.
- [270] D. Dhara, D. Mandal, A. Maiti, C. B. Yildiz, P. Kalita, N. Chrysochos, C. Schulzke, V. Chandrasekhar, A. Jana, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 19290-19298.
- [271] Y. Liu, H. Keil, Z. Yang, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, 2020, 2273-2278.
- [272] M. Draeger, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, 7, 1010-1013.
- [273] M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, 381, C38-C42.
- [274] E. Sattler, E. Matern, A. Rothenberger, A. Okrut, P. Bombicz, I. Fernández, I. Kovács, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 221-232.
- [275] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharinirina, J. D. Andriamizaka, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 8280-8281.
- [276] H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, J. Satge, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 1047-1048.
- [277] D. Geiß, M. I. Arz, M. Straßmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 2739-2744.
- [278] V. Nesterov, R. Baiertl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 14576-14580.
- [279] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958-964.

- [280] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [281] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [282] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [283] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [284] B.-C. Liu, N. Ge, Y.-Q. Zhai, T. Zhang, Y.-S. Ding, Y.-Z. Zheng, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 9355-9358.
- [285] N. Zahrtmann, C. Claver, C. Godard, A. Riisager, E. J. Garcia-Suarez, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2450-2457.
- [286] M. Pompeo, R. D. J. Froese, N. Hadei, M. G. Organ, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11354-11357.
- [287] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
- [288] T. Azuma, S. Yanagida, H. Sakurai, S. Sasa, K. Yoshino, *Synthetic Communications* **1982**, *12*, 137-140.
- [289] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490-502.
- [290] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 83-90.
- [291] T. B. Rauchfuss, *Inorganic Syntheses: Complexes of Bulky β -Diketiminato Ligands*, Vol. 35, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
- [292] C. R. Smith, A. Zhang, D. J. Mans, T. V. RajanBabu, in *Organic Syntheses*, pp. 248-266.
- [293] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837-838.
- [294] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [295] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [296] A. SAINT, *Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA* **2007**.
- [297] S. G. Sheldrick, *University of Göttingen, Germany* **2008**.
- [298] K. Harris Robin, D. Becker Edwin, M. Cabral de Menezes Sonia, R. Goodfellow, P. Granger, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, **2001**, p. 1795.
- [299] M. Schleep, C. Hettich, D. Kratzert, H. Scherer, I. Krossing, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 10914-10917.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, N. Bârsan, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, 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

