

Reaktivitätsuntersuchungen von Germylenen in der Synthese von Clusterverbindungen

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. Sabrina Jeltsch
aus Mühlacker

Tübingen
2025

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	22.01.2026
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Andreas Schnepf
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Lars Wesemann

*„Das segnende Wort ist so mächtig,
dass es den verwandelt, der es spricht.“*

(Paul Schütz)

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkungen	1
1 Einleitung	2
1.1 Das Element Germanium	2
1.2 Niedermolekulare Verbindungen des Germaniums	3
1.2.1 Germaniumhalogenide	4
1.2.2 Alkylsubstituierte Germylene	8
1.3 Clusterverbindungen des Germaniums	12
1.3.1 Definitionen.....	12
1.3.2 Synthese von metalloiden Clustern des Germaniums	13
1.4 Bisherige Einblicke in den Aufbau metalloider Cluster der Gruppe 13 & 14.....	17
1.4.1 Erste mechanistische Einblicke bei Al- und Ga-Cluster und -Subhalogeniden.....	18
1.4.2 Bildung des ersten Ge-Subhalogenid-Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$	19
2 Motivation und Zielsetzung	21
3 Ergebnisse und Diskussion.....	22
3.1 Arylbasiertes Ligandensystem.....	22
3.1.1 Reaktivität von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ mit GeCl_2 -Dioxan	22
3.1.2 Reaktivität von LiAr^{OMe} mit GeCl_2 -Dioxan	24
3.2 Fluorenylbasiertes Ligandensystem	26
3.2.1 Reaktivität von LiFlu mit GeCl_2 -Dioxan	26
3.2.2 Reaktivität von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ mit GeCl_2 -Dioxan	30
3.3 Trimethylsilyl-Modifikation des Fluorenyl-Liganden	32
3.3.1 Metallierung von HFlu^{TMS}	32
3.3.2 Reaktivität von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ mit GeCl_2 -Dioxan	36
3.3.3 Reaktivität von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ und $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ mit einer GeBr -Lösung	41
3.3.4 Reaktivität von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$	43
3.4 Weitere Modifikationen des Fluorenyl-Liganden.....	45
3.4.1 Hypersilyl-Substitution am <i>ipso</i> -C-Atom	45
3.4.2 Phosphanyl-Substitution am <i>ipso</i> -C-Atom	48
3.4.3 Trimethylsilyl- und alkylsubstituiertes Fluorenylssystem	51

3.5	Insertionsverhalten von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$	54
3.5.1	Erste Reaktivitätsuntersuchungen von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit einer GeBr -Lösung	55
3.5.2	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Au(I)-Cl-}\sigma$ -Bindung	56
3.5.3	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Ge(IV)-Cl-}\sigma$ -Bindung	59
3.5.4	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{E(IV)-Cl-}\sigma$ -Bindung ($\text{E} = \text{Si, Sn}$)	63
3.5.5	Quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit ECl_4 ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$).....	64
3.5.6	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Ge(II)-Cl-}\sigma$ -Bindung	65
3.5.7	Quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit GeCl_2 -Dioxan	69
3.5.8	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Sn(II)-Cl-}\sigma$ -Bindung	70
3.5.9	Quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit SnCl_2	73
3.5.10	Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Ge(I)-Br-}\sigma$ -Bindung.....	74
4	Zusammenfassung.....	81
5	Experimenteller Teil	86
5.1	Arbeitsmethoden	86
5.2	Synthesvorschriften	87
5.2.1	Synthese einer metastabilen GeX -Lösung ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)	87
5.2.2	Synthese von GeCl_2 -Dioxan	87
5.2.3	Synthese von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$	88
5.2.4	Synthese von $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$	88
5.2.5	Synthese von LiAr^{OMe}	89
5.2.6	Synthese von $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$	89
5.2.7	Synthese von LiFlu	90
5.2.8	Synthese von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$	91
5.2.9	Synthese von $[\text{GeFlu}_2]_3$	91
5.2.10	Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3\text{Flu}_7\text{H})]$	92
5.2.11	Synthese von $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$	92
5.2.12	Synthese von HFlu^{TMS}	92
5.2.13	Synthese von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$	93
5.2.14	Synthese von $\text{Mg}(\text{THF})_2(^n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$	94
5.2.15	Synthese von $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$	94
5.2.16	Synthese von $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}]_2$	95

5.2.17	Synthese von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$	95
5.2.18	Synthese von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$	96
5.2.19	Synthese von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$	97
5.2.20	Synthese von HFlu^{Hyp}	97
5.2.21	Synthese von $\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}$	98
5.2.22	Synthese von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$	99
5.2.23	Synthese von $\text{HFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$	100
5.2.24	Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$	100
5.2.25	Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2})_4]$	101
5.2.26	Synthese von $\text{HFlu}^{\text{TMS},t\text{Bu}_2}$	101
5.2.27	Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}_2}$	102
5.2.28	Synthese von $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}_2}]_2$	103
5.2.29	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$	103
5.2.30	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$	104
5.2.31	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$	105
5.2.32	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$	105
5.2.33	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$	106
5.2.34	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$	107
5.2.35	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$	107
5.2.36	Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}$	108
6	Anhang.....	109
6.1	Verbindungsverzeichnis.....	109
6.2	Abkürzungsverzeichnis.....	111
6.3	Analytische Daten.....	113
6.3.1	Reaktion von LiFlu mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$	113
6.3.2	Reaktion von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$	113
6.3.3	Struktur von $\text{Mg}(\text{THF})_2(^n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$	114
6.3.4	UV/Vis-Spektrum von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$	114
6.3.5	Reaktion von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in Toluol.....	115
6.3.6	Reaktion von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in THF.....	115
6.3.7	Lösungsmittelunterschied bei der Reaktion von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$	116
6.3.8	Stabilität von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ in Lösung.....	116

6.3.9	Reaktion einer GeBr-Lösung mit LiFlu ^{TMS}	117
6.3.10	Reaktion von Li(THF) ₂ Flu ^{PPr₂} mit GeCl ₂ ·Dioxan	117
6.3.11	Reaktion von Li(THF) ₂ Flu ^{PPr₂} mit einer GeCl-Lösung	118
6.3.12	Reaktion von Li(THF) ₂ Flu ^{TMS,tBu₂} mit GeCl ₂ ·Dioxan	118
6.3.13	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit GeCl ₄ bei -60 °C	119
6.3.14	Kinetische Betrachtung zur Reaktion von (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)GeCl ₃ zu (Flu ^{TMS}) ₂ GeCl ₂	119
6.3.15	Stabilität von (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)GeCl ₃ in verschiedenen Lösungsmitteln	121
6.3.16	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit SnCl ₄	121
6.3.17	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit GeCl ₂ ·Dioxan	123
6.3.18	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit GeCl ₂ ·Dioxan und zwei Äquivalenten Et ₃ P	124
6.3.19	Strukturunterschiede des phosphanstabilisierten (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)GeCl·PEt ₃	125
6.3.20	VT-Messung des phosphanstabilisierten (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)GeCl	126
6.3.21	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit SnCl ₂	128
6.3.22	Reaktion von Ge(Flu ^{TMS}) ₂ mit SnCl ₂ und zwei Äquivalenten Et ₃ P	129
6.3.23	Strukturunterschiede des phosphanstabilisierten (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)SnCl·PEt ₃	130
6.3.24	VT-Messung des phosphanstabilisierten (Flu ^{TMS}) ₂ Ge(Cl)SnCl	131
6.3.25	DOSY-NMR-Messung von Ge(Flu ^{TMS}) ₂	132
6.3.26	DOSY-NMR-Messung von (Flu ^{TMS}) ₂ GeCl ₂	132
6.3.27	DOSY-NMR-Messung von ⁿ Pr ₃ P	133
6.3.28	DOSY-NMR-Messung von Ge ₁₄ Br ₈ (P ⁿ Pr ₃) ₄	133
6.3.29	DOSY-NMR-Messungen der Reaktionslösung von GeBr mit Ge(Flu ^{TMS}) ₂	134
6.4	Kristallstrukturdaten	135
7	Literaturverzeichnis	142
	Lebenslauf	155
	Danksagung	157

Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen im Zeitraum von November 2021 bis Oktober 2025 unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Andreas Schnepf angefertigt.

Teile dieser Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht. Inhalte sowie graphische Darstellungen wurden in ähnlicher Form in den entsprechenden Publikationen der American Chemical Society verwendet.

- I. „Synthesis and Reactivity of Fluorenyl-Based Germanium (II) Compounds“, S. Jeltsch, M. A. Kordan, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 2185-2193.^[1]
- II. „Insertion Behavior of Dialkylgermylene $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in Different E–X σ Bonds (E = Au, Si, Ge, Sn) and Its Relevance for Germanium Cluster Formation“, S. Jeltsch, J. Schulz, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 785-795.^[2]

Die Arbeit wurde aufbauend auf der Dissertation von *Tanja Kunz* (2021)^[3] und *Lars Preißing* (2022)^[4] sowie auf der Masterarbeit von *Sabrina Jeltsch* (2021)^[5] im Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Schnepf erstellt.

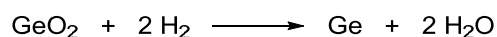
Ergebnisse aus den Modulpraktika von *Mike Alexander Kordan* (2022), *Tobias Königer* (2022) und *Jannik Schulz* (2023), die unter Betreuung der Autorin durchgeführt wurden, sind teilweise Bestandteil dieser Dissertation.

1 Einleitung

1.1 Das Element Germanium

Die Entdeckung des Elements Germanium markiert einen bedeutenden Moment in der Geschichte der Chemie, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung und Vorhersage des Periodensystems. In den 1860er Jahren beschäftigten sich die Chemiker Dmitri I. Mendelejew und Lothar Meyer unabhängig voneinander mit der Anordnung der bis dahin bekannten 63 chemischen Elemente, auf deren Grundlage sich das Periodensystem etablierte. Mendelejew traf dabei erstmals detaillierte Prognosen zu bislang unbekanntem Elementen und postulierte die Existenz des Eka-Siliciums, das innerhalb der Gruppe 14 zwischen den Elementen Silicium und Zinn liegen sollte.^[6, 7] Diese theoretische Vorhersage wurde 1886 durch den deutschen Chemiker Clemens A. Winkler experimentell bestätigt, als es ihm bei der Analyse des seltenen Silberminerals Argyrodit (Ag_8GeS_6) gelang, ein neues Element zu isolieren. Aufgrund seines Vorkommens benannte Winkler das Element nach seinem Heimatland Deutschland als „Germanium“. Die Übereinstimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Germaniums mit den von Mendelejew vorhergesagten Werten des Eka-Siliciums gilt bis heute als eindrucksvolles Beispiel für die wissenschaftliche Tragweite des Periodensystems.^[8]

Die Gewinnung von elementarem Germanium wurde seit seiner ersten Isolierung erheblich weiterentwickelt. Ursprünglich wurde es aus dem Mineral Ag_8GeS_6 extrahiert. Winkler nutzte dabei klassische nasschemische Trennverfahren, um Germanium zunächst als GeS_2 zu isolieren. Dieses kann anschließend durch Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff und durch Reduktion mit Wasserstoff zu elementarem Germanium umgesetzt werden.^[9] Im industriellen Maßstab wird Germanium als Nebenprodukt bei der Verhüttung sulfidischer Zinkerze gewonnen und in Form von GeO_2 -haltigen Rauchgasen abgeschieden. Das angereicherte und anschließend gefällte GeO_2 wird mit HCl zu flüchtigem GeCl_4 umgesetzt. Nach mehrfacher Destillation von GeCl_4 und Hydrolyse zu GeO_2 kann eine Umsetzung zu elementarem Germanium durch Reduktion mit Wasserstoff erfolgen (**Schema 1**).^[10]



Schema 1. Synthese von elementarem Germanium.^[10]

Die Aufreinigung zu hochreinem Germanium erfolgt durch das Zonenschmelzverfahren. Hochreines Germanium ist insbesondere für Anwendungen in der Halbleitertechnik, Glasfaseroptik oder Infrarotoptik erforderlich.^[7, 10]

Einleitung

Im Festkörper kann Germanium in verschiedenen Modifikationen auftreten, die in Normaldruck- (α -, ϵ -Ge) und Hochdruckmodifikationen (β -, γ - und δ -Ge) unterteilt werden können. In den beiden benannten Normaldruckmodifikationen sowie in den metastabilen Modifikationen (γ - und δ -Ge) sind die Ge-Atome jeweils vierfach koordiniert, jedoch mit unterschiedlichen Bindungsabständen und -winkeln (**Tabelle 1**).^[10, 11]

Tabelle 1. Übersicht der Elementmodifikationen des Germaniums.^[11]

Modifikation	Pearson-Symbol	Atomvolumina [Å ³]	Ge–Ge-Abstand [pm]	Bindungswinkel [°]
α -Ge (Diamant)	<i>cF8</i>	22.63	244.5	109.5
β -Ge (β -Sn)	<i>tI4</i>	16.05 ^[a]	253.3 – 269.2	74.5 – 105.5
γ -Ge	<i>tP12</i>	20.45	247.9 – 248.9	98 – 135
δ -Ge	<i>cI16</i>	20.71	242.1 – 246.9	99.0 – 117.6
ϵ -Ge (Clathrat II)	<i>cF136</i>	25.88	243.5 – 249.2	106.1 – 119.9

[a] bei 120 kbar.

Unter Normalbedingungen liegt Germanium in der α -Modifikation vor. Es besitzt eine graue, spröde Form mit einer kubischen Kristallstruktur, die der des Diamanten (Kohlenstoff) entspricht, und weist wie das Silicium Eigenschaften eines Halbleiters auf. Unter erhöhtem Druck (120 kbar) kann α -Ge in die tetragonale, metallische β -Form übergehen, die isostrukturell zu β -Sn ist.^[10] Weitere Hochdruckmodifikationen (γ - und δ -Ge) entstehen bei noch höheren Drücken und bleiben nach der Druckentlastung metastabil erhalten. Die Strukturen bestehen aus dreidimensionalen Netzwerken von fünf- und sieben- (γ -Ge), beziehungsweise sechsgliedrigen Ringen (δ -Ge), wobei ihre unter Normalbedingungen bestimmten Atomvolumina kleiner sind als das von α -Ge.^[12, 13] Eine weitere erwähnenswerte kristalline Modifikation ist Ge(*cF136*) (ϵ -Ge) mit einer Clathrat(II)-Struktur, die zwei verschiedene Polyeder erkennen lässt.^[11]

1.2 Niedermolekulare Verbindungen des Germaniums

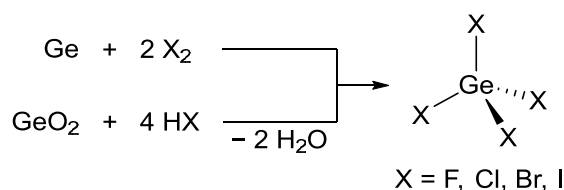
Das Element Germanium liegt in Verbindungen bevorzugt in den Oxidationsstufen +IV (Germane) und +II (Germylene) vor, wobei die zweiwertigen Germanium-Verbindungen üblicherweise leicht oxidiert werden können.^[10] Bei der Betrachtung der vollständigen Gruppe 14 (Tetrele) zeigt sich mit zunehmender Ordnungszahl eine Destabilisierung der höchsten Oxidationsstufe (+IV, Tetrane). Stattdessen stabilisiert sich aufgrund von relativistischen Effekten die um zwei niedrigere Oxidationsstufe (+II, Tetrylene). Diese energetische Absenkung und radiale Kontraktion der s-Orbitale gegenüber den weniger stark

betroffenen p-Orbitalen wird besonders bei den schwereren Homologen deutlich. Diese Differenz in der Orbitalkontraktion verringert die Tendenz zur Hybridisierung, sodass die s-Elektronen zunehmend inert bleiben und sich nicht mehr an der Bindungsbildung beteiligen. Dieses Phänomen wird auch als „Effekt des inerten Elektronenpaars“ (engl. inert pair effect) bezeichnet.^[14-18] Eine geeignete Veranschaulichung bietet beispielsweise die Stabilität der Chlorid-Verbindungen innerhalb der Gruppe 14. Dabei steht das thermisch stabile CCl_4 dem PbCl_4 gegenüber, welches bereits bei 50 °C unter Freisetzung von Cl_2 zum thermodynamisch stabileren PbCl_2 zerfällt.^[10] Letzteres ist wie SnCl_2 auch ohne zusätzliche Donoren stabil. GeCl_2 kann mit schwachen Liganden wie Dioxan stabilisiert werden, während monomeres SiCl_2 starke σ -Donoren wie *N*-Heterocyclische Carbene (NHCs) benötigt.^[19-23] Das kurzlebige Dichlorcarben CCl_2 ist hingegen nur als nicht isolierbares Intermediat in organischen Reaktionen bekannt.^[24-26]

1.2.1 Germaniumhalogenide

Im Allgemeinen kann bei den Germaniumhalogeniden zwischen den Tetrahalogeniden GeX_4 (Oxidationsstufe +IV, X = F, Cl, Br, I), den Dihalogeniden GeX_2 (Oxidationsstufe +II) und den Monohalogeniden GeX (Oxidationsstufe +I, bisher GeCl und GeBr) unterschieden werden.^[10]

Die Synthese von Germanium(IV)-Halogeniden kann ausgehend von elementarem Germanium mit dem entsprechenden Halogen oder durch Halogenierung von GeO_2 mit einem Halogenwasserstoff erfolgen. Es handelt sich bei den Tetrahalogeniden um molekulare Verbindungen mit tetraedrischer Geometrie (**Schema 2**).^[10]



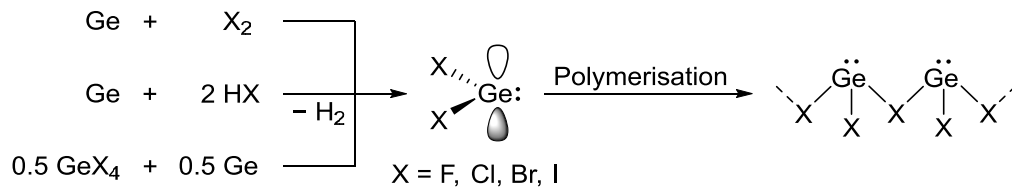
Schema 2. Synthese von Germanium(IV)-Halogeniden.^[10]

GeF_4 ist ein farbloses Gas, welches an Luft stark zu rauchen beginnt und mit Wasser unter Bildung von H_2GeF_6 und GeO_2 reagiert. Es fungiert wie SiF_4 als starke Lewis-Säure und kann analog wie sein leichteres Homologon durch Erhitzen von $\text{Ba}[\text{GeF}_6]$ auf 700 °C hergestellt werden. GeCl_4 ist als farblose, flüchtige Flüssigkeit eine wichtige Ausgangsverbindung für die Synthese zahlreicher Organogermanium-Verbindungen. Aufgrund der langsamen Hydrolyse von GeCl_4 an Luft kommt es zur Bildung von wasserhaltigem GeO_2 , weshalb an feuchter Luft eine Rauchentwicklung beobachtet werden kann. Die Halogenide GeBr_4 und GeI_4 liegen unter Standardbedingungen als farblos bzw. orangefarbener

Einleitung

Feststoff vor und sind deutlich empfindlicher gegenüber der Hydrolyse als GeCl_4 . Wird GeI_4 über seinen Schmelzpunkt von $146\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, kommt es zur Zersetzung in GeI_2 und I_2 .^[10]

Die Synthese von Germanium(II)-Halogeniden ist über die Reaktion von elementarem Germanium mit Halogenen, Halogenwasserstoffen oder durch Dehalogenierung von GeX_4 mit Germanium möglich (**Schema 3**).^[10]



Schema 3. Synthese von Germanium(II)-Halogeniden und ihre Polymerisation in der kondensierten Phase. In der Struktur des monomeren GeX_2 ist zur Verdeutlichung der elektronischen Struktur neben dem freien Elektronenpaar auch das vakante p-Orbital abgebildet.^[10]

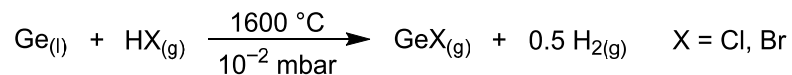
Die Dihalogenide GeX_2 weisen in der Gasphase eine monomere gewinkelte Struktur auf und neigen in der kondensierten Phase zur Polymerisation (**Schema 3**). Dadurch können sich aus den monomeren GeX_2 -Einheiten -Ge-X-Ge-X-Ketten bilden, wodurch trigonal-pyramidal verbrückte Einheiten der Form $:\text{GeX}_3$ entstehen. Anschließend kann es über weitere Ge-X-Ge-Verknüpfungen zur Ausbildung von zwei- und dreidimensionalen Netzwerken kommen.^[10]

Das farblose GeF_2 kann entweder durch Umsetzung von elementarem Germanium mit HF bei $225\text{ }^\circ\text{C}$ oder durch Reaktion von GeF_4 mit Germanium bei Temperaturen über $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Letzterer Syntheseweg kann auch für GeCl_2 in der Gasphase ab etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ angewendet werden, wobei ein quantitativer Umsatz erst bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Darüber hinaus kann GeCl_2 auch durch Erhitzen von HGeCl_3 auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ unter Freisetzung von HCl gewonnen werden. Allerdings ist diese Reaktion bei erneuter Absenkung der Temperatur auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel.^[10] Um GeCl_2 für weitere Synthesen zugänglich zu machen, kann 1,4-Dioxan während der Reaktion als stabilisierende Lewis-Base zugegeben werden. So bildet sich der Komplex $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ als farbloser Feststoff, der bei Verwendung der Schutzgas-Technik unter Normalbedingungen eingesetzt werden kann.^[23] Die Synthese des gelben GeBr_2 erfolgt durch Reduktion von GeBr_4 mit Zn oder bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Reaktion von elementarem Germanium mit HBr. Für die Darstellung des orangegelben GeI_2 eignet sich die Reduktion von GeI_4 mit H_3PO_2 .^[10]

Monohalogenide des Germaniums besitzen die ungewöhnliche Oxidationsstufe von +I und können durch Reaktion von elementarem Germanium mit den entsprechenden

Einleitung

Halogenwasserstoffen synthetisiert werden, wobei es harscher Bedingungen bedarf (**Schema 4**). Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts auf die thermodynamisch ungünstige Seite des Germaniummonohalogenids GeX sind nach dem Prinzip von Le Chatelier sowohl ein niedriger Druck als auch erhöhte Temperaturen notwendig. Bei 10^{-2} mbar kommt es bei zunehmender Temperatur zunächst zur Bildung von GeX_4 , ab ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ zu GeX_2 und erst ab ca. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zu GeX .^[10] Erst bei Temperaturen von $1600\text{ }^\circ\text{C}$ kann nahezu ausschließlich die Bildung der Monohalogenide beobachtet werden.^[27]



Schema 4. Synthese von subvalenten Germanium(I)-Halogeniden.^[10, 27]

Bisher konnten lediglich die Germaniummonohalogenide GeCl und GeBr in der Gasphase dargestellt und in einer Lösungsmittel-Matrix ausgefroren werden. Beim Schmelzen der Matrix entsteht in Toluol eine Suspension, aus der GeX als amorpher Feststoff isoliert werden kann. Dieser Feststoff wurde mittels Röntgenfluoreszenz-, IR- und massenspektrometrischer Analyse untersucht und disproportioniert ab $60\text{ }^\circ\text{C}$ (GeCl) beziehungsweise $90\text{ }^\circ\text{C}$ (GeBr) zu elementarem Germanium und Germanium-Verbindungen mit einer Oxidationsstufe größer +1. Einmal als Feststoff isoliert, lassen sich die Verbindungen nicht mehr in Lösungsmitteln lösen.^[10, 27] Um GeX für Folgereaktionen nutzbar zu machen, können während der Synthese geeignete σ -Donoren (Trialkylamine oder -phosphane) zugegeben werden. Auf diese Weise entstehen metastabile gelbe bis orange-rote Lösungen der Monohalogenide, die bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Wochen stabil gelagert werden können.

Im Labormaßstab kann die Synthese durch Anwendung der präparativen Kokondensationstechnik durchgeführt werden. Die Methode beruht auf der Matrixisolation, welche *Pimentel* im Jahr 1954 zur experimentellen Untersuchung hochreaktiver Spezies vorschlug, wofür sie bis heute unter anderem verwendet wird (z.B. $\text{F}_3^-/\text{F}_5^-$ oder V_2O_2).^[28-30] Seitdem wurde diese präparative Methode kontinuierlich weiterentwickelt, etwa für die Verwendung reaktiver Gasphasenmoleküle wie BF oder SiCl_2 in den 1970er-Jahren durch die Arbeitsgruppe von *Timms*.^[31, 32] Schließlich waren es *Schnöckel* und Mitarbeiter, die diese Technik erweiterten, um Lösungen metastabiler Moleküle zu isolieren und zu untersuchen. Dabei handelt es sich insbesondere um Aluminium- und Galliummonohalogenide, die thermodynamisch ebenfalls erst bei hoher Temperatur ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) und niedrigem Druck (10^{-2} mbar) begünstigt sind.^[33] In weiterführenden Arbeiten wurde die präparative Kokondensationstechnik von *Schnepf* auf die schwereren Tetrele (Ge , Sn)

Einleitung

ausgeweitet.^[27, 34] So ist es seit 2002 möglich metastabile GeX-Lösungen in einer von Schnepf weiterentwickelten Apparatur herzustellen (**Abbildung 1**).^[27, 34]

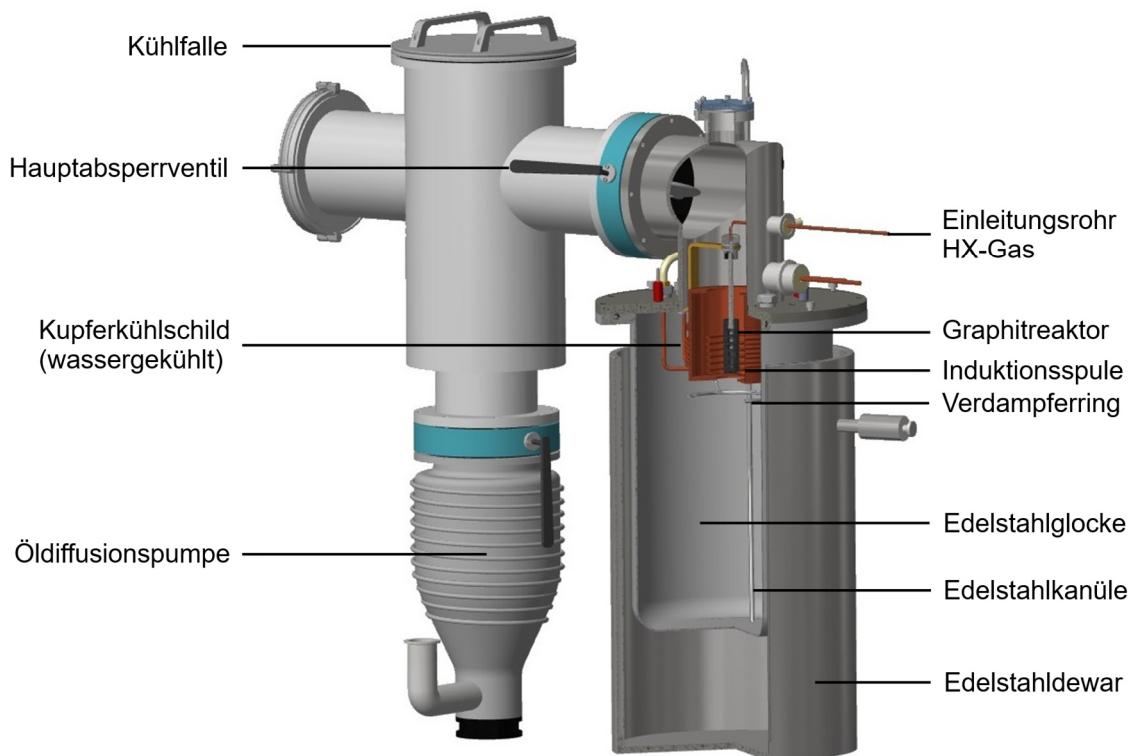
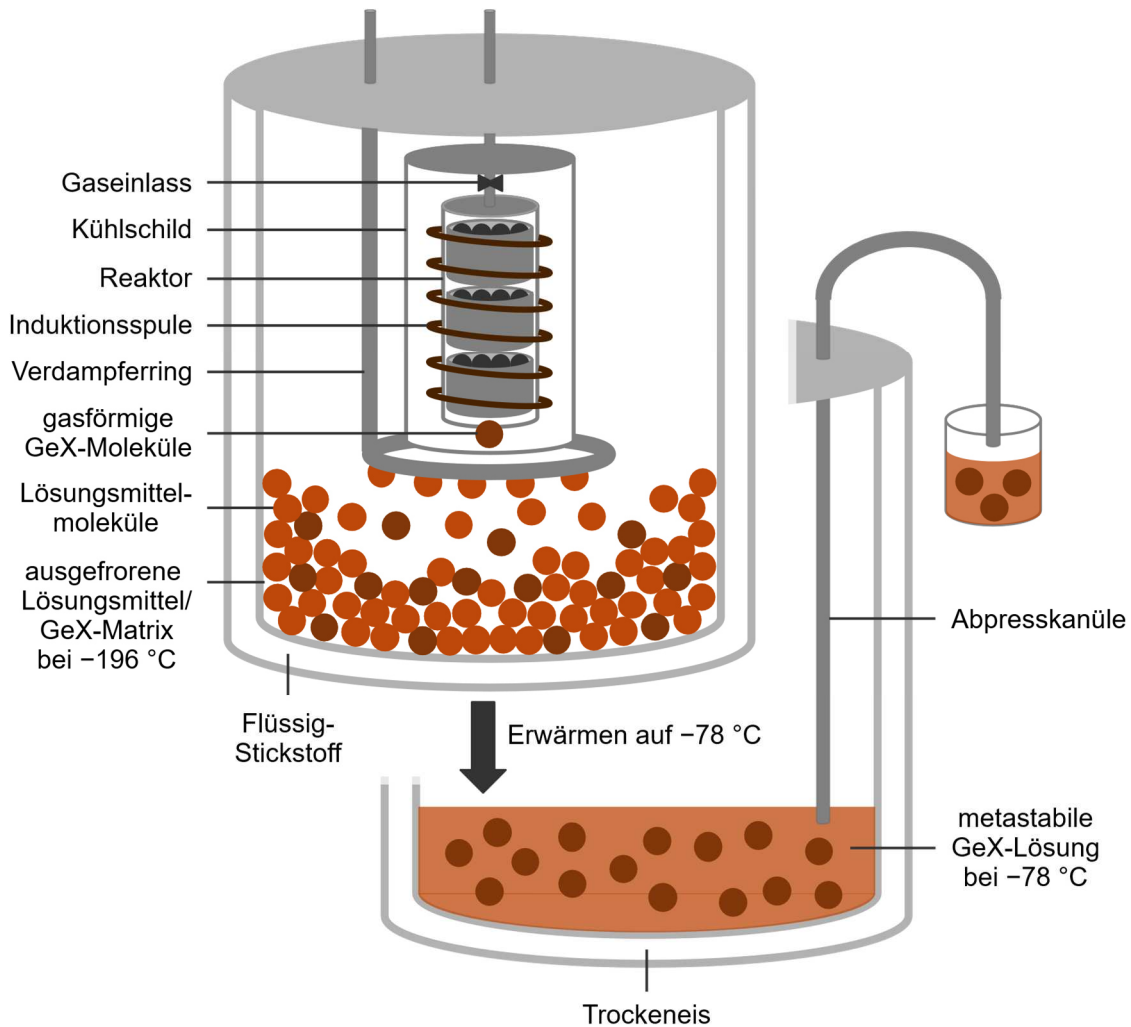


Abbildung 1. Apparatur-Aufbau für die präparative Kokondensationstechnik.^[27, 34]

Die Reaktion von elementarem Germanium mit dem entsprechenden HX-Gas erfolgt in einem Graphitreaktor bei etwa 1600 °C. Das Germanium wird dabei in einzelnen, übereinander angeordneten Kacheln im Reaktor vorgelegt, der von einer Induktionsspule erhitzt wird, während beides von einem wassergekühlten Kupferschild umgeben ist. Unterhalb des Kühlschildes befindet sich ein Verdampfering über den ein Gemisch aus Lösungsmittel und stabilisierendem Donor kontinuierlich zugeführt werden kann. Die Anlage wird mithilfe einer Öldiffusionspumpe und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe auf einen Druck von weniger als 10^{-5} mbar evakuiert, um am Reaktionsort einen Reaktionsdruck von 10^{-2} mbar zu erreichen. Sobald die Reaktionsbedingungen eingestellt sind, wird das Reaktivgas durch eine kontrollierte Zufuhr über das flüssige Germanium geleitet, wodurch es zur Reaktion kommt und die Hochtemperaturteilchen GeX entstehen. Diese bewegen sich aus dem Reaktionszentrum zur stickstoffgekühlten Innenwand der Edelstahlglocke und kondensieren zusammen mit dem Lösungsmittel-Donor-Gemisch bei -196 °C. Der entstehende Wasserstoff wird kontinuierlich durch die Hochvakuumpumpe aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, sodass ein konstanter Arbeitsdruck im Bereich von $3.5 \cdot 10^{-5}$ mbar aufrechterhalten wird (**Schema 5**). Mit dem Reaktionsende wird der mit flüssigem Stickstoff gefüllte Behälter von der Glocke entfernt und die Apparatur mit einem

Einleitung

Inertgas (N_2) geflutet. Anschließend wird die Glocke mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wodurch die Matrix schmilzt. Die resultierende Lösung kann über eine Stahlkanüle durch Anlegen eines Überdrucks mit Stickstoff in einen gekühlten Kolben überführt werden (**Schema 5**).^[27]

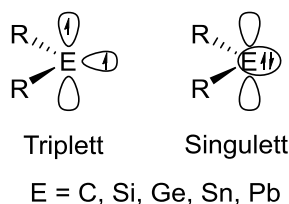


Schema 5. Funktionsprinzip der präparativen Kokondensations- und Abpress-Technik.^[27]

1.2.2 Alkylsubstituierte Germylene

Germylene sind niedervalente Germanium-Verbindungen mit zwei Substituenten und lediglich sechs Valenzelektronen am Ge-Atom. Dabei können beispielsweise Alkyl-, Aryl-, *N*-Heterocyclische oder Pincer-Liganden eingesetzt werden.^[35] Als schwere Carben-Analoga zeigen Germylene klassische Metallylen-Reaktivitäten, etwa in Insertionen, Redoxprozessen und Cycloadditionen.^[36-38] Durch ihr Elektronensextett können Germylene (Tetrylene) im Grundzustand entweder als Singulett- oder Triplett-Spezies vorliegen (**Schema 6**).^[35]

Einleitung

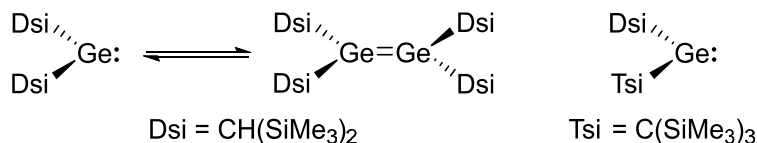


Schema 6. Elektronenkonfiguration der Tetrylene.^[35]

Im Gegensatz zu den Carbenen, die typischerweise einen Triplett-Grundzustand bevorzugen, begünstigt bei den schwereren Homologen der zunehmende Energieabstand zwischen dem nicht-bindenden s-Orbital und dem vakanten p-Orbital den Singulett-Zustand.^[36, 39-42] Bedingt durch den bereits beschriebenen inert-pair-Effekt führt diese elektronische Situation zu einem Lewis-amphoterem Charakter (sowohl Lewis-sauer als auch -basisch) und in Abhängigkeit von sterischen Effekten zur Begünstigung von Dimer- und Oligomerisierungen.^[10, 43]

Im Folgenden liegt der Fokus auf den monomeren homoleptischen Germylenen, den Dialkylgermylenen. Weitere Beispiele mit anderen Substituenten sind ebenfalls bekannt.^[35]

Im Jahr 1976 gelang *Lappert* die Darstellung des ersten Dialkylgermylens $\text{Ge}(\text{Dsi})_2$ ($\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$). In Lösung liegt es als Monomer vor und dimerisiert im Festkörper unter Ausbildung einer $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Doppelbindung.^[44, 45] Diese Dimerisierung ist möglich, da der sterische Anspruch der Substituenten nicht ausreicht, um das reaktive vakante p-Orbital wirksam abzuschirmen.^[46] Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs eines Substituenten mittels einer Tsi-Gruppe ($\text{Tsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) gelang *Jutzi* die Synthese von $\text{Ge}(\text{Dsi})(\text{Tsi})$, das auch im Festkörper als Monomer vorliegt. Im Vergleich zu $\text{Ge}(\text{Dsi})_2$ weist $\text{Ge}(\text{Dsi})(\text{Tsi})$ eine geringere thermische Stabilität auf und kann in Lösung nur bei niedrigen Temperaturen von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden.^[47]

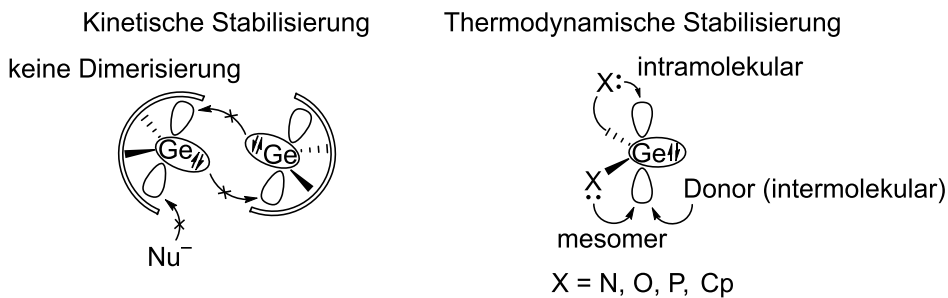


Schema 7. Zwei frühe Beispiele isolierbarer Dialkylgermylene von *Lappert* und *Jutzi*.^[46, 47]

Die Isolierung von $\text{Ge}(\text{Dsi})(\text{Tsi})$ zeigt, dass für die Synthese monomerer Germylene eine effektive Abschirmung des reaktiven Ge-Atoms erforderlich ist. In diesem Beispiel wird eine kinetische Stabilisierung durch sterisch stark gehinderte Liganden erreicht, wodurch sowohl eine Dimerisierung als auch ein Angriff anderer Nucleophile auf das unbesetzte p-Orbital verhindert wird (**Schema 8**, links). Eine weitere Möglichkeit ist die

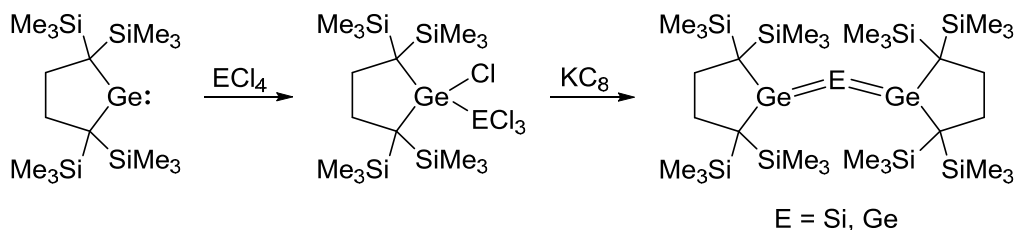
Einleitung

thermodynamische Stabilisierung, welche auf der elektronischen Absättigung des p-Orbitals beruht. Dies kann durch mesomere Effekte π -donierender Liganden (z.B. Cyclopentadienyl- oder verwandte Derivate) oder durch intramolekulare Koordination über Heteroatome (z.B. N, O, P) erfolgen. Auch eine intermolekulare Koordination durch externe Donoren kann zur Stabilisierung beitragen (**Schema 8**, rechts).^[36]



Schema 8. Kinetische und thermodynamische Stabilisierung monomerer Germylene.^[36]

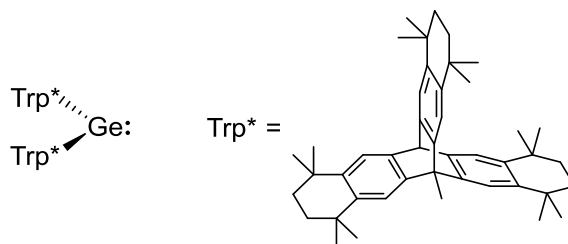
Weiterführend zu den Arbeiten von *Lappert* sind bisher nur zwei weitere monomere Dialkylgermylene bekannt. Das erste cyclische Derivat 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-germacyclopentan-1,1-diyl wurde von *Kira* dargestellt.^[48, 49] Wie für Tetrylene (Germylene) bekannt, kann dieses Derivat in eine E–Cl- σ -Bindung von ECl_4 (E = Si, Ge) unter Bildung von Halogengermanen insertieren, welche Zugang über Reduktion zu der Klasse der schweren Allenen (1,3-Digermasilaallene und Trigermaallene) ermöglichen (**Schema 9**).^[50]



Schema 9. Insertion des cyclischen Dialkylgermylens in eine E–Cl- σ -Bindung (E = Si, Ge) und anschließende Reduktion zum 1,3-Digermasilaallen und Trigermaallen.^[48-50]

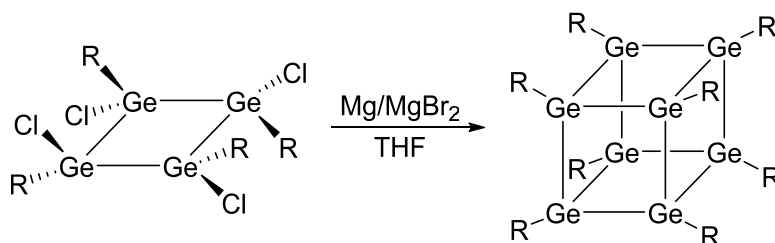
Das zweite monomere Dialkylgermylen $Ge(Trp^*)_2$ wurde erst vor wenigen Jahren von *Minoura* synthetisiert (**Schema 10**). Dieses enthält einen sterisch stark abschirmenden Liganden auf Basis eines Triptycylen-Grundgerüsts (Trp^* -Gruppen) und zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität bis 200 °C. Zudem reagiert es mit MeOH, EtBr, CS_2 und H_2O .^[49]

Einleitung



Schema 10. Monomeres $\text{Ge}(\text{Trp}^*)_2$ (Trp^* = modifizierter Triptycyl-Ligand).^[49]

Neben den homoleptischen Germylenen finden heteroleptische Germylene mit Halogenid-Liganden unter anderem Verwendung für verschiedene Kupplungs- oder Modifizierungsreaktionen, die zur Bildung größerer polyedrischer Cluster wie Octagermacubanen oder Hexagermaprismanen führen können. Diese werden häufig durch die reduktive Kupplung einer vierwertigen Germaniumspezies (RGeX_3 , R = organisch anspruchsvoller Ligand, X = Halogen) mit Reduktionsmitteln wie Mg/MgBr_2 oder Lithium isoliert. Aufgrund der geringen Selektivität solcher Reaktionen liegen die Ausbeuten meist nur im Bereich von 3-10 %.^[51-53] In einigen Fällen konnten die Cluster durch ein mehrstufiges Syntheseprotokoll in einer deutlich höheren Ausbeute, bezogen auf den letzten Kupplungsschritt, erhalten werden. So führt beispielsweise die Umsetzung von $[\text{RGeCl}]_4$ (R = 1-ethyl-1-methylpropyl) mit Mg/MgBr_2 zum Octagermacuban Ge_8R_8 in einer Ausbeute von 16 % (**Schema 11**).^[54]



Schema 11. Letzter Kupplungsschritt der mehrstufigen Synthese von Ge_8R_8 (R = 1-ethyl-1-methylpropyl).^[54]

Im festen Zustand können diese halogenidosubstituierten tri- oder tetrameren Germylene als Cyclogermene mit der allgemeinen Formel $[\text{RGeX}]_n$ (X = Cl, Br; n = 3, 4) isoliert werden, wobei bislang nur wenige, vor allem alkyl-, silyl- und carbonylmetallatbasierte Vertreter beschrieben sind.^[53, 55-59] Umfangreicher charakterisiert wurden hingegen Cyclogermene der Zusammensetzungen $[\text{GeR}_2]_4$ (R = Ph) und $[\text{GeR}_2]_3$ (R = Alkyl- und Aryl-Liganden).^[60-64]

1.3 Clusterverbindungen des Germaniums

1.3.1 Definitionen

In den 1960er-Jahren, unter dem zunehmenden Interesse an Verbindungen mit stabilen Metall-Metall-Bindungen, definierte *Cotton* den Begriff „Metallatom-Clusterverbindungen“.^[65] Diese Benennung beschreibt „*Verbindungen, die eine endliche Gruppe von Metallatomen enthalten, die vollständig, überwiegend oder zumindest zu einem wesentlichen Teil durch Bindungen direkt zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, auch wenn einige Nichtmetallatome eng mit dem Cluster assoziiert sein können*“. Diese Definition umfasst auch Verbindungen mit nur zwei Metallatomen wie $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.^[66] Des Weiteren fand eine Abgrenzung von dem geläufigeren Begriff „polynukleare Komplexe“ statt, da dieser sich meist nur auf polymere Metall-Verbindungen ohne direkte Metall-Metall-Bindungen bezog.^[65] Über die Jahrzehnte hat sich dieses Forschungsgebiet stark entwickelt und führte zu einer großen Vielfalt an verschiedenen Clustern. Die Einführung der Röntgenkristallographie eröffnete neue Möglichkeiten zur Strukturbestimmung und trug so zu einem besseren Verständnis der Metallatome in Clustern bei. Dies hatte einen stärkeren Fokus auf die Synthese von ligandengeschützten Metallatom-Clustern, wie beispielsweise dem $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$, zur Folge (**Abbildung 2**).^[67-69]

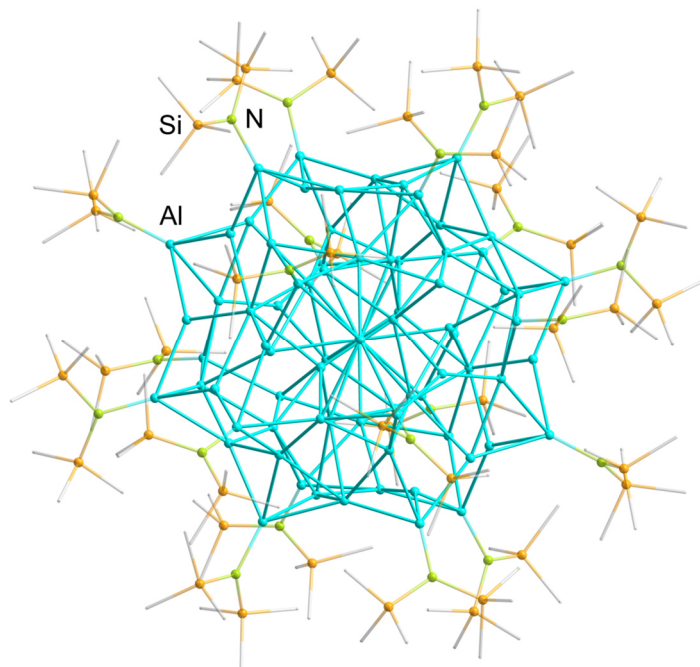


Abbildung 2. Kugel-Stab-Modell des Clusters $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$.^[69]

Einleitung

Der Al_{77} -Cluster besitzt gegenüber dem $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ^[66] auch Metallatome, die nicht an einen Liganden gebunden sind und somit als „nackte“ Metallatome bezeichnet werden können.^[69] So führte *Schnöckel* 1999 den Begriff „metalloid“ ein, um Cluster mit sowohl ligandengebundenen als auch „nackten“ Metallatomen mit ausschließlich Metall-Metall-Kontakten zu beschreiben. Metalloide Cluster besitzen zusätzlich eine generelle Strukturformel M_nR_m ($n > m$, R = Substituent), was neben „nackten“ Metallatomen auch das Vorhandensein von mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Bindungen zur Folge hat. Ursprünglich wurde der Begriff „metalloid“ für Elemente wie Silicium und Germanium verwendet, die in bestimmten makroskopischen Eigenschaften (z.B. metallischer Glanz) metallähnlich wirken. Durch die Erweiterung des Begriffs wird, in Anlehnung an das griechische Wort $\epsilon\iota\delta\omicron\varsigma$ (Prototyp, ideal), verdeutlicht, dass sich strukturelle Festkörpermotive bereits in der Anordnung der Metallatome im Cluster erkennen lassen.^[70] Ein einfaches Beispiel stellt der metalloide Cluster $[\text{Al}_7\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^-$ dar, dessen sieben Al-Atome sich in zwei eckenverknüpften Tetraedern anordnen, wie sie auch in der *fcc*-Struktur des Aluminiums (kubisch flächenzentriert, engl. face centered cubic) zu finden sind (**Abbildung 3**).^[71]

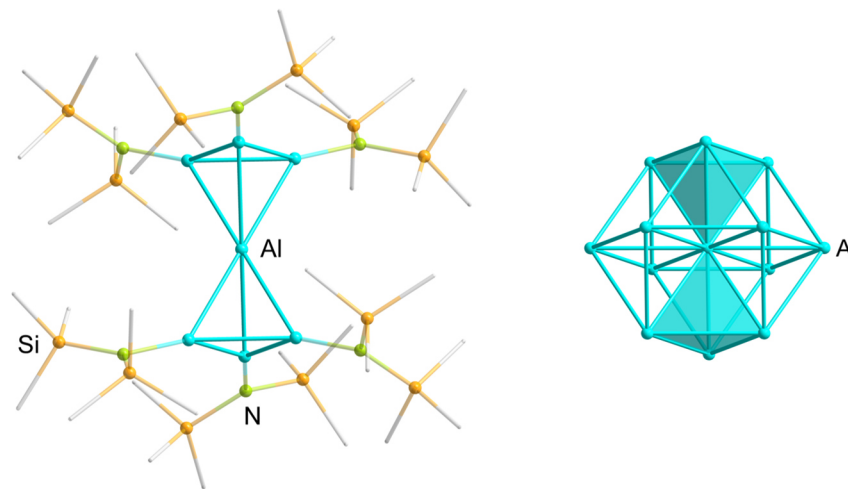


Abbildung 3. Kugel-Stab-Modell von $[\text{Al}_7\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^-$ und ein Ausschnitt aus der *fcc*-Struktur des Aluminiums unter farblicher Hervorhebung der eckenverknüpften Tetraeder.^[71]

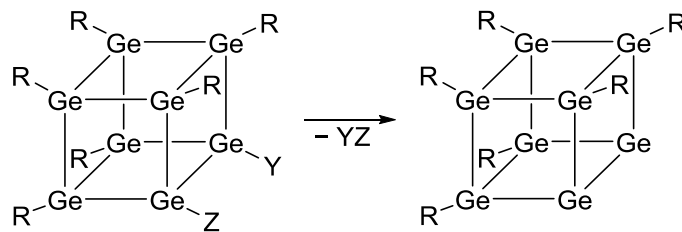
1.3.2 Synthese von metalloiden Clustern des Germaniums

Die Synthese von metalloiden Germanium-Clustern ist bisher nicht direkt planbar und damit weitestgehend unvorhersehbar. In der Literatur finden sich daher nur allgemeine Rahmenbedingungen für deren Darstellung. Entscheidend sind milde Reaktionstemperaturen und eine effektive kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden wie Si^tBu_3 oder 2,6-Dipp₂C₆H₃ (Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃).^[72] Mögliche Synthesewege

Einleitung

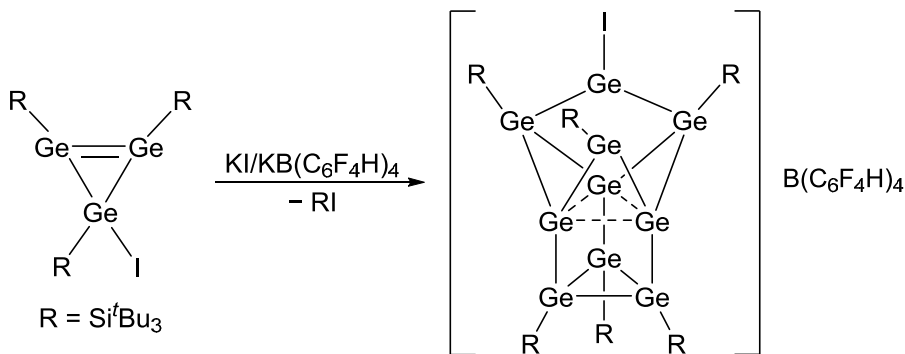
umfassen die reduktive Eliminierung, die modifizierte („nicht-klassische“) reduktive Kupplung und die Disproportionierung der GeX -Spezies ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Lösung.

Bei der reduktiven Eliminierung wird eine Gruppe YZ abgespalten, wodurch es zur Bildung „nackter“ Ge -Atome kommen kann, sofern keine weiteren Liganden an die Ge -Atome gebunden sind. Diese Verbindungen können dann als metalloide Cluster bezeichnet werden, wenn nach der Reaktion die Anzahl der verbleibenden Liganden kleiner als die Anzahl der Ge -Atome ist (**Schema 12**).^[72]



Schema 12. Schematische Synthese metalloider Cluster mittels reduktiver Eliminierung.^[72]

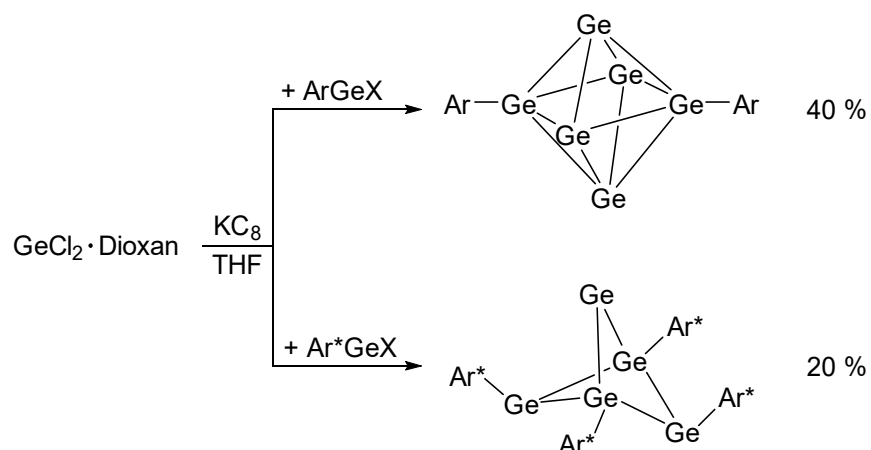
Sekiguchi vermutete diesen Schritt bei der Isolierung des kationischen, metalloiden Clusters $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6\text{I}]^+$, in dem durch reduktive Eliminierung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiI}$ die drei „nackten“ Ge -Atome im Clusterkern gebildet werden. Das Nebenprodukt konnte hierbei mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Eliminierung wird ausgehend von einem Germacyclopropen $\text{Ge}_3(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_3\text{I}$ in einer Reaktion mit einem Gemisch aus KI und $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_4$ in Toluol bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Woche initiiert (**Schema 13**).^[73]



Schema 13. Synthese des metalloiden Clusters $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6\text{I}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_4]$. Die Ge - Ge -Bindungen, die infolge der reduktiven Eliminierung von $(\text{Si}^t\text{Bu}_3)\text{I}$ entstehen, sind gestrichelt hervorgehoben.^[73]

Einleitung

Bei der modifizierten („nicht-klassischen“) reduktiven Kupplung erfolgt die Reaktion eines Organo(halogenido)germylens $RGeX$ (R = sterisch anspruchsvoller Ligand, X = Halogen) mit einem starken Reduktionsmittel (KC_8) in Gegenwart von zusätzlichem $GeCl_2 \cdot \text{Dioxan}$. Auf diese Weise kann es zum Aufbau metalloider Cluster in guten Ausbeuten kommen, indem das $GeCl_2 \cdot \text{Dioxan}$ vollständig reduziert wird und als „nacktes“ Germanium-Atom in den Clusterkern eingebaut werden kann (**Schema 14**, **Abbildung 4**).^[72]



Schema 14. Reduktive Kupplung unter Bildung der metalloiden Cluster Ge_6Ar_2 (Ar = 2,6-Dipp₂C₆H₃, Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) und $Ge_5Ar^*_4$ -Cluster (Ar^* = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^[74, 75]

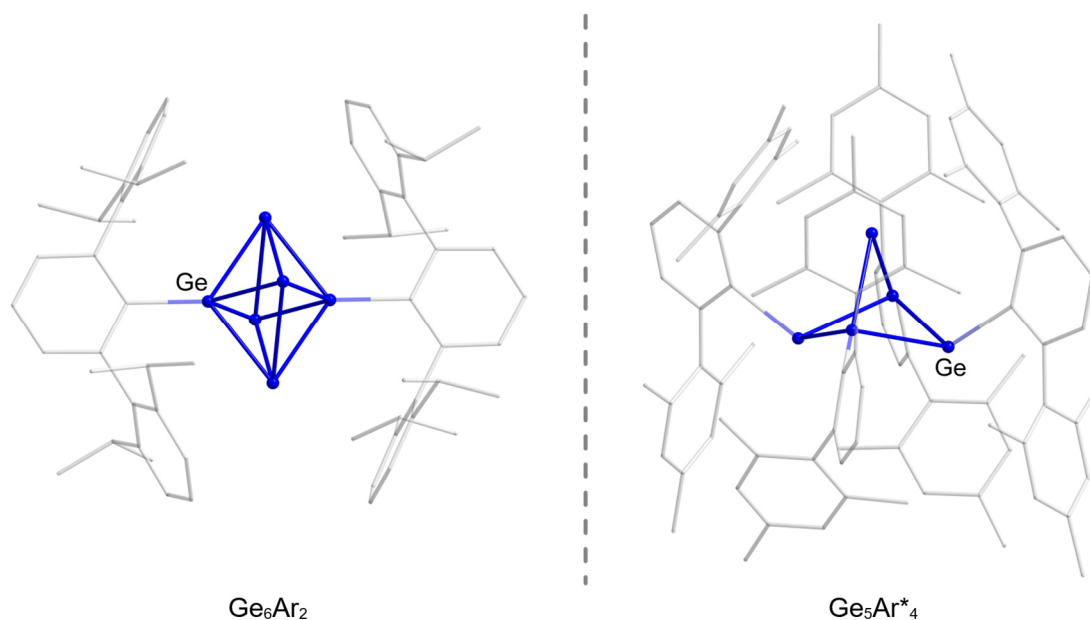
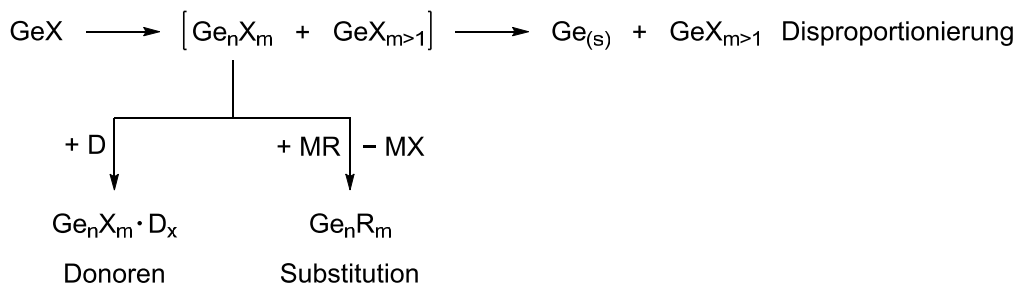


Abbildung 4. Kugel-Stab-Modell der metalloiden Cluster Ge_6Ar_2 (Ar = 2,6-Dipp₂C₆H₃, Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) und $Ge_5Ar^*_4$ -Cluster (Ar^* = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^[74, 75]

Einleitung

Im Jahr 2003 isolierten so *Power* und Mitarbeiter ausgehend von GeCl_2 -Dioxan und ArGeCl unter Einsatz von KC_8 den metalloiden Cluster Ge_6Ar_2 ($\text{Ar} = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Die Struktur zeigt einen oktaedrischen Ge_6 -Clusterkern und die Koordination zweier Liganden an zwei der sechs gegenüberliegenden Ge-Atomen (**Abbildung 4**, links).^[74] Durch Variation des Liganden kann unter gleichen Reaktionsbedingungen ein metalloider Ge_5Ar^*_4 -Cluster ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) synthetisiert werden. Der Clusterkern besteht aus fünf Ge-Atomen, von denen vier einen gefalteten Vierring bilden, während das fünfte „nackte“ Ge-Atom zwei der Ge-Atome verbrückt (**Abbildung 4**, rechts), ähnlich wie beim alkylsubstituierten Cluster Ge_5R_4 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).^[75]

Seit 2002 sind Germanium-Verbindungen in der Oxidationsstufe +I über die präparative Kokondensationstechnik in Form einer metastabilen Lösung monovalenter Germanium-halogenide (GeX in Toluol/ PR_3 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{alkyl-substituiert}$) zugänglich.^[27, 34] Die Reaktivität dieser Lösungen eröffnete einen neuen Zugang zur Synthese metalloider Cluster^[70, 76] mit bis zu 14 Germanium-Atomen ($[\text{Li}(\text{THF})_2]_3\text{Ge}_{14}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]_5$; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Si}$).^[77, 78] Die Bildung erfolgt über die Disproportionierung der GeX -Spezies in Lösung, wobei sterisch anspruchsvolle Substituenten über eine Salzmetathese eingeführt werden und so eine Folgereaktion zu elementarem Germanium und Verbindungen mit einer Oxidationsstufe größer +1 unterbunden wird.^[72, 79]



Schema 15. Disproportionierung einer GeX -Lösung ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Cluster-Stabilisierung durch Donoren oder Substitution der Halogenide mit organischen Liganden.^[34, 72, 79]

Beispielhaft wird der metalloide Cluster $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PET}_3)_4$ durch Et_3P als Donor und $\text{Ge}_8(\text{Ar}^{\text{OtBu}})_6$ ($\text{Ar}^{\text{OtBu}} = 2,6\text{-}t\text{BuO}_2\text{C}_6\text{H}_3$) durch einen sterisch anspruchsvollen organischen Liganden stabilisiert (**Abbildung 5**).^[80, 81]

Cluster-Stabilisierung im Rahmen der Disproportionierung von GeX (X = Cl, Br)

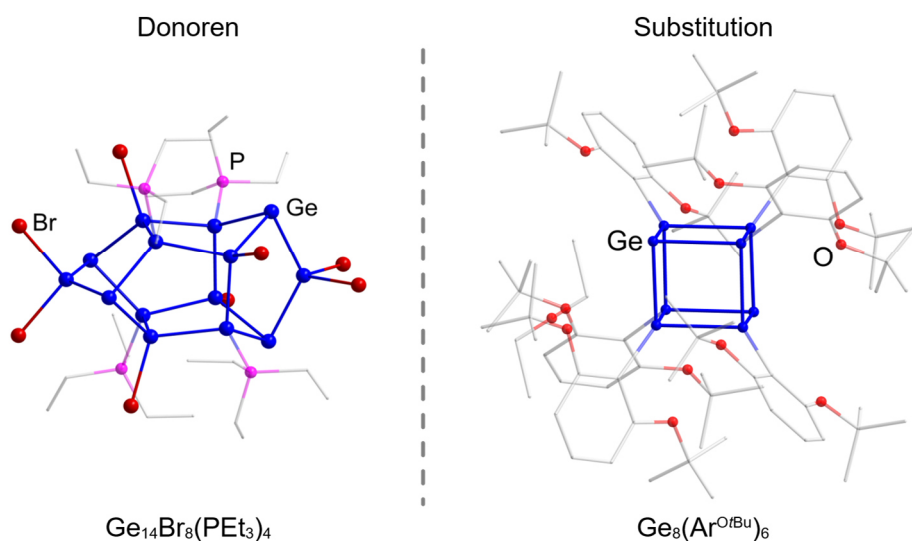


Abbildung 5. Metalloide Cluster $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ und $\text{Ge}_8(\text{Ar}^{\text{O}^t\text{Bu}})_6$ ($\text{Ar}^{\text{O}^t\text{Bu}} = 2,6\text{-}(\text{tBuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$) als Beispiele für die Stabilisierung von Clustern während der Disproportionierung einer GeX-Lösung (X = Cl, Br).^[80, 81]

Strukturell zeigen diese metalloiden Cluster einen interessanten Aufbau. So wird im $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ ein Polyeder aufgebaut, indem die Ge-Atome im Clusterkern acht kanten- und teilflächenverknüpfte Fünfringe bilden (**Abbildung 5**, links). Dies ist strukturell ähnlich zu dem vollständig gesättigten organischen Analogon $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ und beinhaltet Norbornadien-ähnliche Untereinheiten.^[80, 82] Letzteres ist ein bekanntes Clusterstrukturmotiv für Hauptgruppenelemente und kann beispielsweise auch in $[\text{Ge}_4\text{Bi}_{14}]^{4-}$, $[(\text{ZnSb}_6)_2]^{4-}$ und $\text{Sn}_{10}(\text{Trip})_8$ (Trip = 2,4,6- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) vorgefunden werden.^[83-85] Außerdem können die kantenverknüpften Fünfringe ebenfalls in der Clathrat(II)-Festkörperstruktur vorgefunden werden, sowie bei den metalloiden Clustern $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$ (Hyp = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) und $[\text{Ge}_{14}(\text{Hyp})_5]^{3-}$.^[77, 86] Der kubanförmige Cluster $\text{Ge}_8(\text{Ar}^{\text{O}^t\text{Bu}})_6$ besitzt hingegen einem Clusterkern von acht Ge-Atomen, von denen zwei als „nackte“ mit der Oxidationszahl null und sechs als ligandengebundene Ge-Atome vorliegen (**Abbildung 5**, rechts).^[81]

1.4 Bisherige Einblicke in den Aufbau metalloider Cluster der Gruppe 13 & 14

Metalloide Cluster lassen sich als metastabile Intermediate auf dem Weg vom Molekül zum metallischen Festkörper einordnen und veranschaulichen so den Übergangsbereich zwischen Molekül und metallischer Phase. Von besonderem Interesse sind mögliche Einblicke in den bereits seit Jahrhunderten beobachteten Prozess des Auflösens und

Abscheidens von Metallen, welcher zu den ältesten chemisch-technischen Verfahren zählt. Trotzdem ist bis heute nur sehr wenig über dessen Mechanismus auf molekularer Ebene bekannt.^[76] Das 1998 von *Schnöckel* beschriebene Kontaktionenpaar $\text{Cp}^*_3\text{Al}_5\text{I}_6$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_{10}\text{H}_{15}$) stellt ein Beispiel für ein metastabiles Intermediat dar, bei dem bei Raumtemperatur eine Disproportionierung in elementares Aluminium und eine Al(III)-Spezies beobachtet werden kann. Dadurch waren erste wichtige Einblicke in die Disproportionierungsreaktion der Subhalogenide der Gruppe 13 möglich.^[87]

1.4.1 Erste mechanistische Einblicke bei Al- und Ga-Cluster und -Subhalogeniden

Neben dem Kontaktionenpaar $\text{Cp}^*_3\text{Al}_5\text{I}_6$ konnten durch den Zugang zu AlX- und GaX-Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) die Synthese von zahlreichen metalloiden Clustern wie $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ und $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{x-}$ ($x = 3, 4$) ermöglicht werden. Entscheidend sind dazu die Fähigkeit der metastabilen Lösung zur Disproportionierung bei Raumtemperatur und die Stabilisierung der Cluster mithilfe geeigneter organischer Liganden.^[69, 87, 88] Weitere Untersuchungen, wie beispielsweise die Isolierung von $[\text{Al}_{14}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^-$ (**Abbildung 6**), zeigen, dass während des Cluster-Aufbaus die Substitution von Halogenid-Liganden und das Wachstum des Cluster-Kerns parallel ablaufen. Von zentraler Bedeutung sind dabei die Insertionsreaktionen von EX-Bausteinen ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) sowie die nachfolgende Eliminierung von EX_3 oder E_2X_4 -Einheiten, welche den strukturellen Aufbau des Clusters wesentlich steuern.^[69, 89]

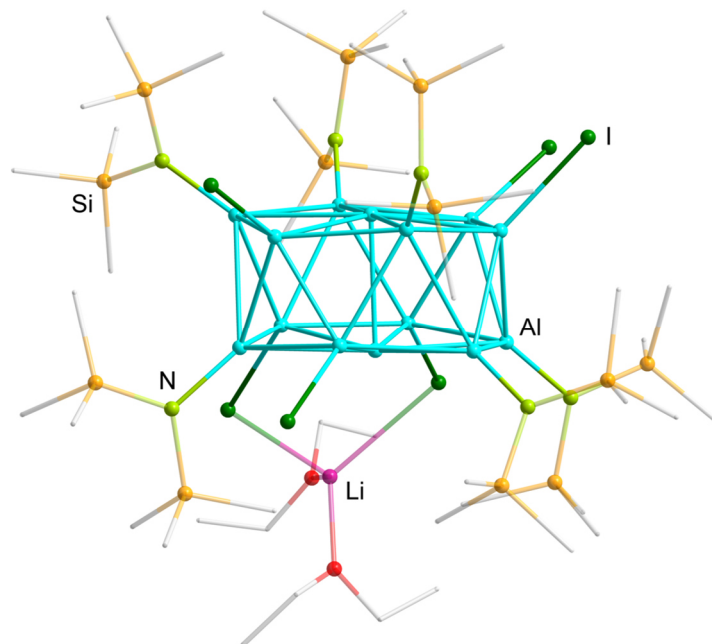
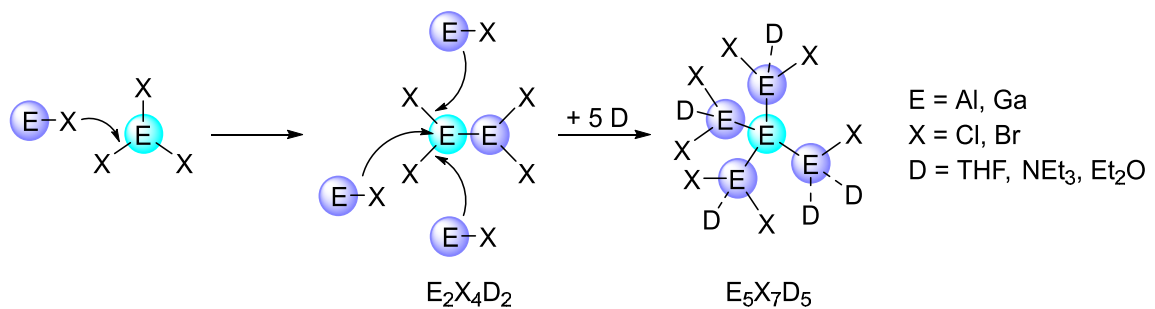


Abbildung 6. Kugel-Stab-Model des metalloiden Clusters $[\text{Al}_{14}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^-$.^[89]

Einleitung

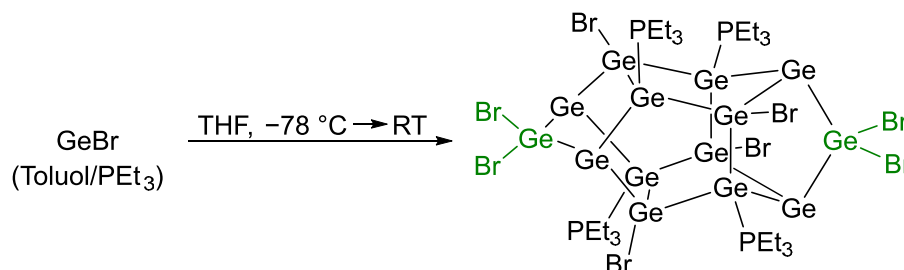
Darüber hinaus gelang es, eine Reihe neuer Subhalogenid-Verbindungen zu isolieren. Zu den größten Vertretern zählen hierbei $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}\text{D}_{12}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{D} = \text{THF}$ oder THP ; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{D} = \text{THF}$) sowie $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}(\text{THF})_{10}$.^[90-92] Diese metalloiden Cluster können als Intermediate der Disproportionierung von EX zu elementarem Metall und dem entsprechenden dreiwertigen Halogenid der Gruppe 13 betrachtet werden und ermöglichen somit ein tieferes Verständnis des komplexen Mechanismus der Cluster-Bildung. Eine mögliche Reaktionskaskade für die Bildung dieser Verbindungen beginnt mit Insertionsreaktionen zwischen EX- und EX_3 -Spezies ($\text{E} = \text{Al}$, Ga ; $\text{X} = \text{Halogenid}$), die zunächst zur Entstehung von $\text{E}_2\text{X}_4\text{D}_2$ ($\text{D} = \text{Donor}$) führen. Anschließend folgt die Bildung von $\text{E}_5\text{X}_7\text{D}_5$ und bei Gallium sogar von $\text{Ga}_8\text{X}_{10}\text{D}_6$ ($\text{X} = \text{Br}$, I ; $\text{D} = \text{PEt}_3$, NEt_3) (**Schema 16**).^[93, 94]



Schema 16. Vermuteter Insertionsmechanismus für die Oligomerisierung von Al- und Ga-Subhalogeniden.^[93, 94]

1.4.2 Bildung des ersten Ge-Subhalogenid-Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$

Einblicke in mögliche Ge_nX_m Intermediate, die während der Disproportionierung von GeX zu elementarem Germanium und Verbindungen mit einer Oxidationsstufe größer +1 entstehen, konnten bislang nur durch die Isolierung des ersten Subhalogenid-Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ gewonnen werden. Dieser wurde durch Erwärmen einer metastabilen Lösung von GeBr in Toluol/ PEt_3 auf Raumtemperatur als dunkelrote, oktaederförmige Kristalle erhalten (**Schema 17**).^[80]



Schema 17. Synthese des metalloiden Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$. Die zwei GeBr_2 -Einheiten im Cluster sind farblich in grün dargestellt.^[80]

Einleitung

Besonders hervorzuheben sind die zwei GeBr_2 -Einheiten als Teil des Clusters, die Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus zulassen. Es wird angenommen, dass der letzte Schritt im Aufbau von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PET}_3)_4$ aus der Insertion zweier GeBr_2 -Moleküle in das hypothetische Zwischenprodukt der Zusammensetzung $\text{Ge}_{12}\text{Br}_4(\text{PET}_3)_4$ besteht. Dies kann durch die quantenchemisch berechnete Minimumstruktur für $\text{Ge}_{12}\text{Br}_4(\text{PET}_3)_4$ gestützt werden, welche strukturelle Ähnlichkeit zu $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PET}_3)_4$ aufweist (**Abbildung 7**). Des Weiteren ist dieser letzte Reaktionsschritt laut Rechnungen thermodynamisch sehr begünstigt ($-619 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[80]

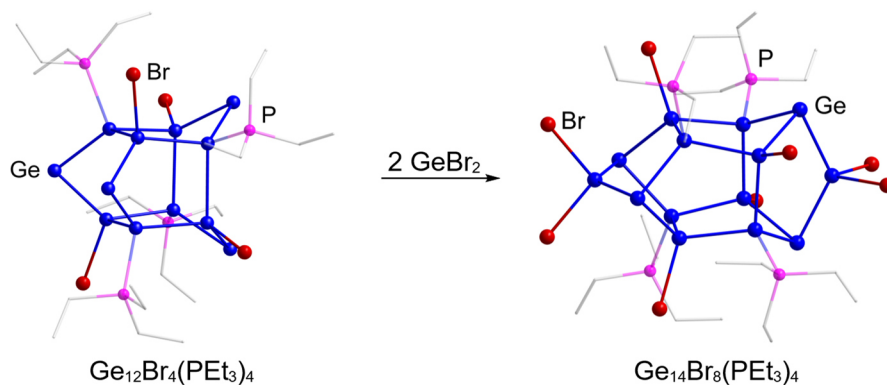
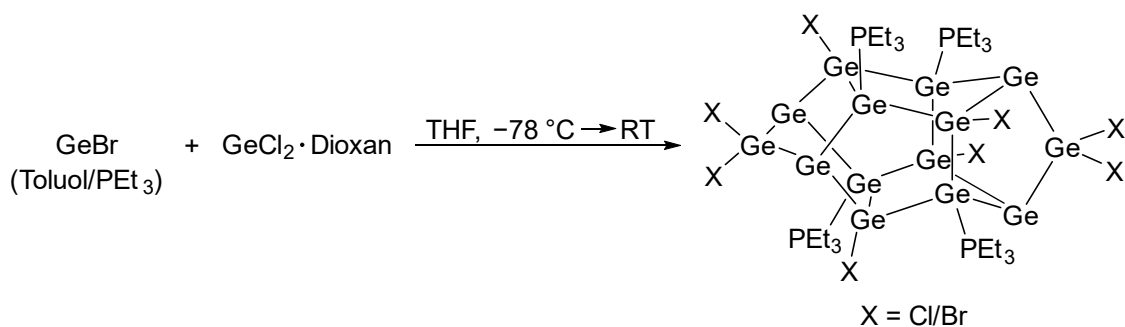


Abbildung 7. Vermuteter und quantenchemisch unterstützter letzter Schritt zur Bildung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PET}_3)_4$.^[80]

Weitere Untersuchungen führten zur Isolierung des isostrukturellen Ge-Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_{8-x}\text{Cl}_x(\text{PET}_3)_4$ aus der Umsetzung von GeBr (Toluol/ PET_3) mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ und deuten darauf hin, dass die Insertion von Germylenen (GeR_2 , R = Substituent) einen entscheidenden Schritt bei der Bildung metalloider Cluster darstellt (**Schema 18**).^[95]



Schema 18. Synthese des metalloiden Clusters $\text{Ge}_{14}\text{Br}_{8-x}\text{Cl}_x(\text{PET}_3)_4$.^[95]

2 Motivation und Zielsetzung

Die Chemie niedervalenter Germanium-Halogenide und ihre Verwendung zur Synthese metalloider Cluster hat mit der Darstellung von GeX-Lösungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) zunehmend an Bedeutung gewonnen. Während für metalloide Aluminium- und Gallium-Cluster bereits mechanistische Einblicke in deren Bildung aus der Disproportionierung von metastabilen EX-Lösungen ($E = \text{Al}, \text{Ga}$) gewonnen werden konnten, fehlen vergleichbare Untersuchungen für das Germanium weitgehend. Mit der Isolierung erster metallreicher Ge_nX_m -Intermediate, wie $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ und $\text{Ge}_{14}\text{Br}_{8-x}\text{Cl}_x(\text{PEt}_3)_4$ konnten direkte Einblicke in den Aufbau von metalloiden Germanium-Clustern aus der Disproportionierung einer GeBr-Lösung erhalten werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass unter anderem Ge(II)-Spezies als reaktive Zwischenstufe bei der Disproportionierung gebildet werden und beim Aufbau metalloider Cluster beteiligt sein könnten.^[3, 80, 95]

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neben einem besseren Verständnis der Reaktivität von Germylenen, auch deren Rolle im Aufbau metalloider Germanium-Cluster zu untersuchen. Hierzu sollten neue Germylene mit unterschiedlichen Ligandensystemen, insbesondere mit aryl- und fluorenylbasierten Substituenten sowie deren Derivaten, synthetisiert und charakterisiert werden. Ein wesentlicher Schwerpunkt lag auf der Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber metastabilen GeX-Lösungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) sowie auf der Analyse ihres Insertionsverhaltens in verschiedene E-X- σ -Bindungen ($E = \text{Au}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Dadurch sollte ein tieferes Verständnis grundlegender Reaktionsschritte zum Aufbau von Germanium-Clustern gewonnen werden und die bislang nur angenommene Beteiligung von Germylenen experimentell untermauert werden.

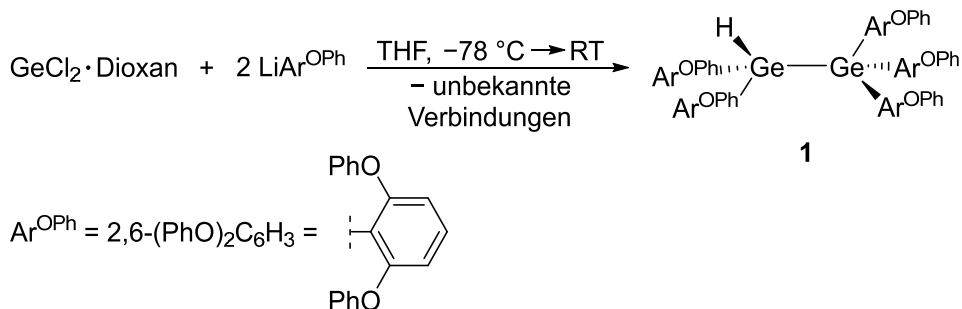
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Arylbasiertes Ligandensystem

In der Masterarbeit der Autorin wurden bereits erste Umsetzungen des LiAr^{OMe} ($\text{Ar}^{\text{OMe}} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit einer metastabilen GeBr -Lösung beschrieben, darunter die Isolierung eines Ko-Kristallisats aus $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeH}$ und $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeCH}_3$.^[5] Im Rahmen der Forschungsarbeit für die vorliegende Dissertation wurden weitere Reaktionen von GeBr -Lösungen ($\text{Ge}:\text{Br} = 1:1.3$, $\text{THF}/n\text{Bu}_3\text{P}$; $\text{Ge}:\text{Br} = 1:1.1$, $\text{Toluol}/n\text{Pr}_3\text{P}$) mit arylbasierten Liganden (LiAr^{OMe} und $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$; $\text{Ar}^{\text{OPh}} = 2,6\text{-(PhO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol , THF) und bei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur, $80\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Aufgrund komplexer Produktgemische und der ausbleibenden Isolierung einzelner Verbindungen ergaben diese Studien jedoch keine verwertbaren Ergebnisse, weshalb auf eine ausführlichere Diskussion verzichtet wird. Parallel dazu wurde eine alternative Strategie verfolgt, entsprechende homoleptische Germylene zu synthetisieren und deren Reaktivität gegenüber GeX -Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) zu untersuchen. Im Folgenden werden daher die Reaktionen der Lithiumsalze LiAr^{OMe} und $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ beschrieben und diskutiert.

3.1.1 Reaktivität von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$

Die Synthese von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ ist literaturbekannt.^[96] Zwei Äquivalente der lithiierten Aryl-Verbindung wurden mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Anstelle der erwarteten Bildung von $\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ über eine Salzmetathese wurde das Digerman ($\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1** erhalten (**Schema 19**).



Schema 19. Synthese des Digermans $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1**.

Das Digerman **1** wurde aus Pentan bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ als farblose Kristalle isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert (**Abbildung 8**). Die Ge -Atome sind jeweils tetraedrisch umgeben, wobei eines drei Ar^{OPh} - und das andere zwei Ar^{OPh} - sowie einem Hydrid-Substituenten bindet. Der $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Abstand von 244.74 pm liegt im Bereich einer klas-

sischen Einfachbindung. Vergleichbare Werte finden sich in der Literatur etwa für das gemischt hydrid- und phenylsubstituierte Tetragerman $(\text{Ph})_3\text{Ge}[\text{GePh}_2]_2\text{GeH}(\text{Ph})_2$ (Ge–Ge: ≈ 245.31 pm) sowie für zahlreiche weitere Polygermane mit Ge–Ge-Einfachbindungen im Bereich von 244–246 pm.^[97-99]

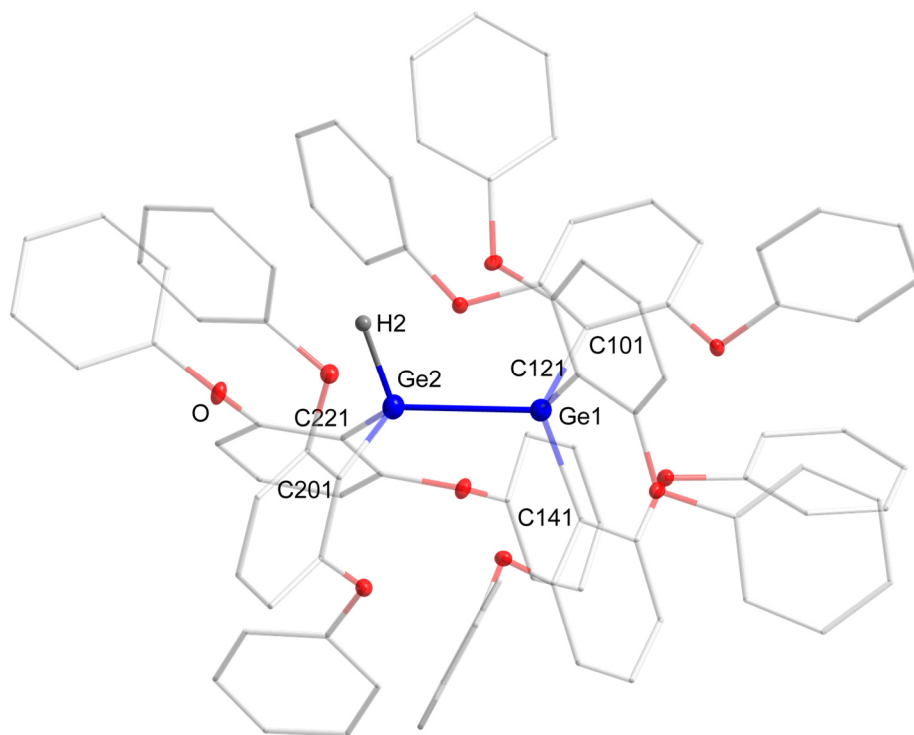


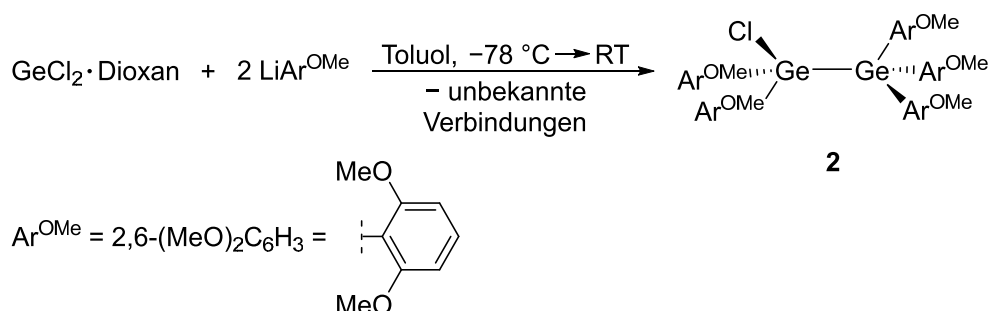
Abbildung 8. Molekülstruktur von $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1**. Zur besseren Übersicht sind die Aryl-Substituenten transparent und die kohlenstoffgebundenen H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell, das H2-Atom am Ge2-Atom als Kugelmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 244.74(3), Ge1–C101 197.83(18), Ge1–C121 198.16(18), Ge1–C141 196.50(18), Ge2–H2 151(2), Ge2–C201 196.38(19), Ge2–C221 196.73(19); C101–Ge1–C121 101.88(7), C121–Ge1–C141 109.48(8), C141–Ge1–C101 113.67(8), H2–Ge2–C201 106.0(9), C201–Ge2–C221 102.64(8), C221–Ge2–H2 105.0(9).

Die Bildung des Digermans **1** könnte zunächst über ein Diarylgermylen verlaufen, das anschließend durch Dimerisierung zum Digermen $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2\text{GeGe}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ reagiert. Eine vergleichbare Dimerisierung wird bei der unerwarteten Bildung von $(\text{Ar}^{\text{OiPr}})_2\text{Sn}_3(\text{Ar}^{\text{OiPr}})_2$ aus der Reaktion von SnCl_2 mit zwei Äquivalenten $\text{LiAr}^{\text{OiPr}}$ ($\text{Ar}^{\text{OiPr}} = 2,6\text{-}i\text{PrO}_2\text{C}_6\text{H}_3$) postuliert.^[100] Im Anschluss daran wäre eine Addition des LiAr^{OPh} an das zu erwartende Digermen unter Bildung eines Germylgermanids mit anschließender Protonierung denkbar.^[101] Der Mechanismus zur Bildung des Digermans **1** wurde jedoch nicht näher untersucht. Bei -30 °C zeigte sich lediglich eine intensiv rot-orange Färbung. Ein Reaktionsabbruch und anschließende Aufarbeitung unter diesen Bedingungen führte

erneut zur Isolierung des Digermans **1**. NMR-spektroskopische Analysen des Reaktionsverlaufs lieferten keine weiteren Hinweise auf die Bildung eines Diarylgermylens.

3.1.2 Reaktivität von LiAr^{OMe} mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$

Die Synthese des sterisch weniger anspruchsvollen Lithiumsalzes LiAr^{OMe} ist ebenfalls literaturbekannt.^[102] Zwei Äquivalente LiAr^{OMe} wurden mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach Extraktion und Kristallisation aus Pentan bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Digerman $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2** isoliert werden (**Schema 20**). Auch hier ergaben sich keine analytischen Hinweise auf die Bildung des entsprechenden homoleptischen Germylens.



Schema 20. Synthese des Digermans $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2**.

Die farblosen Kristalle wurden mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Die Molekülstruktur zeigt ein Digerman mit fünf Ar^{OMe} - und einem Chlorido-Substituent (**Abbildung 9**). Die Struktur des Digermans **2** entspricht im Aufbau dem bereits beschriebenen Digerman **1**. Die Liganden sind tetraedrisch um die Ge-Atome angeordnet und die Ge–Ge-Bindungslänge von 246.33 pm deutet auf eine Einfachbindung hin. Der signifikanteste Unterschied besteht im Chlorido- statt Hydrid-Substituenten. Vergleichbare Digermane vom Typ $(\text{Ph})_3\text{GeGeR}(\text{Ph})_2$ sind in der Literatur beschrieben, wobei der Ligand R beispielsweise eine Triflat-^[103] oder eine modifizierte Triazin-Gruppe^[104] sein kann.

Die NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) der gelösten Kristalle zeigen neben den erwarteten Signalen für das Digerman **2** einen weiteren Signalsatz mit einem Anteil von ca. 25 %. Dieser könnte auf die entsprechende Hydrid-Verbindung $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ hindeuten, ähnlich zu $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1**. Im ^1H -NMR-Spektrum kommen zwei Signale im typischen Bereich bei 3.14 und 3.18 ppm als Hydrid-Signal in Frage, deren Integration passend wäre. Aufgrund von Signalüberlagerungen ist jedoch eine eindeutige Zuordnung und eine abschließende Klärung, auch mittels zweidimensionaler NMR-Methoden, nicht möglich.

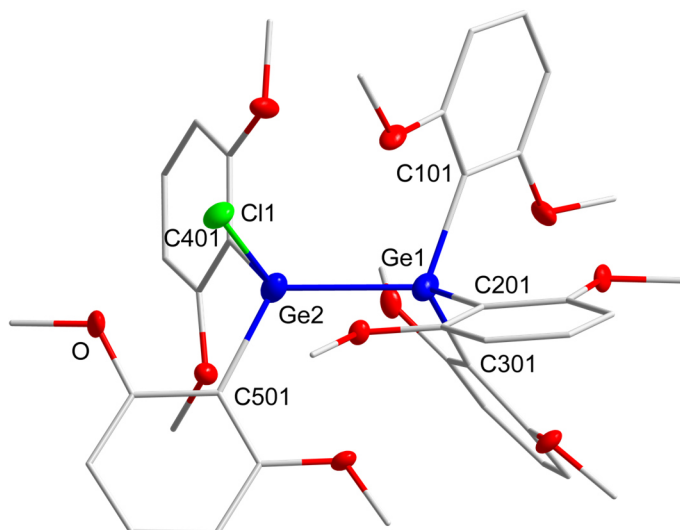


Abbildung 9. Molekülstruktur von $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 246.33(4), Ge1–C101 197.89(21), Ge1–C201 189.59(101), Ge1–C301 197.76(20), Ge2–Cl1 215.39(7), Ge2–C401 197.38(24), Ge2–C501 196.63(20); C101–Ge1–C201 99.545(261), C201–Ge1–C301 107.554(289), C301–Ge1–C101 109.968(94), Cl1–Ge2–C401 104.404(71), C401–Ge2–C501 109.902(90), C501–Ge2–Cl1 97.903(73).

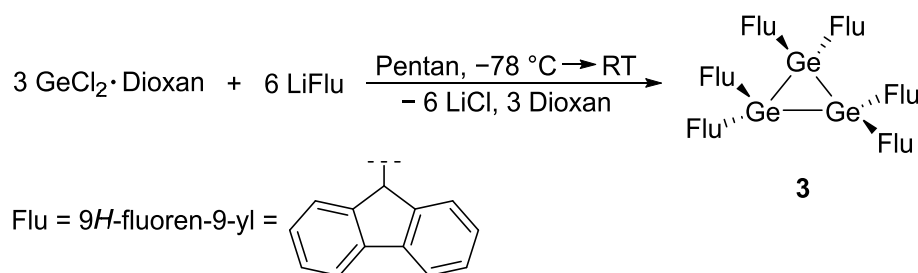
Bei der Bildung von $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ können die zuvor beschriebene Dimerisierung und nucleophile Addition mit anschließender Protonierung ebenfalls eine Rolle spielen.^[100, 101] Für den Mechanismus der Bildung von $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2** sind in der Literatur verschiedene vergleichbare Beispiele beschrieben. So konnte die Bildung von $(\text{Ar}^{\text{OtBu}})_3\text{GeBr}$ ($\text{Ar}^{\text{OtBu}} = 2,6\text{-}(\text{tBuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$) über Redoxreaktionen aus der Umsetzung von $\text{LiAr}^{\text{OtBu}}$ mit einer GeBr-Lösung (Toluol/ Pr_3N) beobachtet werden.^[81] Darüber hinaus ist auch ein radikalischer Mechanismus denkbar, gestützt durch die in der Literatur berichtete Isolierung der radikalischen Spezies $(\text{Ar}^{*\text{,OEt}})\text{Ge}^\bullet$ ($\text{Ar}^{*\text{,OEt}} = 3,5\text{-}(\text{tBu})_2\text{-}2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}$), die aus der Reaktion des entsprechenden Lithiumsalzes mit GeCl_2 -Dioxan hervorgeht.^[105] Auch die Synthese arylbasierter Digermane, wie beispielsweise Ge_2Ph_6 , durch die Umsetzung von GeCl_4 mit ArMgX ($\text{X} = \text{Halogen}$) in Anwesenheit eines Überschusses an Magnesium ist bekannt.^[98, 99, 106] Sowohl die Bildung radikalischer Spezies als auch ein temporärer Überschuss an Lithiumsalz sind denkbare Zwischenschritte, die zur Bildung des Digermans **2** führen können. Der genaue Mechanismus bleibt jedoch unklar, da keine weiteren analytischen Hinweise erhalten werden konnten.

3.2 Fluorenylbasiertes Ligandensystem

Die Ergebnisse aus **Kapitel 3.1** zeigen, dass die Synthese homoleptischer arylsubstituierter Germylene mit Ar^{OMe} - und Ar^{OPh} -Liganden zu komplexen Produktgemischen führt, aus denen verschiedene Digermene (**1** und **2**) isoliert werden können. Zwar deutet die Umsetzung der entsprechenden Lithiumsalze mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ auf eine zwischenzeitliche Bildung der Germylene hin, jedoch verhindert deren hohe Reaktivität eine Isolierung unter den getesteten Reaktionsbedingungen. Die Motivation der folgenden Untersuchungen besteht weiterhin darin, die Reaktivität homoleptischer Germylene mit GeX -Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu erforschen. Im Fokus stehen daher die Synthese von Germylenen mit fluorenylbasiertem Ligandensystem, sowie die Synthese geeigneter Vorstufen und erste allgemeine Reaktivitätsuntersuchungen. Reaktionen von $\text{LiFlu}^{[107]}$ ($\text{Flu} = 9H\text{-fluoren-9-yl}$) und $\text{Mg}(\text{Flu})_2^{[108]}$ mit GeX -Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden zwar unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, sind jedoch in diesem Kapitel nicht beschrieben, da aufgrund komplexer Reaktionsgemische keine isolierbaren Produkte erhalten wurden und NMR-spektroskopische Untersuchungen keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferten.

3.2.1 Reaktivität von LiFlu mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$

Die Synthese von LiFlu ist literaturbekannt.^[107] Bei der Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit zwei Äquivalenten LiFlu in Pentan bildete sich eine orange-gelbe Suspension, die über Nacht langsam von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Reaktion verlief unselektiv, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt (**Abbildung A1**, siehe **Abschnitt 6.3.1**). Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt wurden bei 6°C in geringer Ausbeute feine, farblose Nadeln des Produkts $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** als Einkristalle isoliert (**Schema 21**). Das Trigerman **3** entspricht einem Trimer des erwarteten homoleptischen Germylens $\text{Ge}(\text{Flu})_2$. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Trigermans **3** in Lösung war bisher nicht möglich, da die kristalline Substanz in allen getesteten NMR-Lösungsmitteln ($\text{THF-}d_8$, C_6D_6 , CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$) unlöslich ist.



Schema 21. Synthese des Cyclotrigermans $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3**.

Ergebnisse und Diskussion

Im Festkörper bilden die Ge-Atome der drei $\text{Ge}(\text{Flu})_2$ -Einheiten einen Ring, sodass $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** als Cyclotrigerman vorliegt (**Abbildung 10**). Die mittlere Ge–Ge-Bindungslänge in $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** beträgt 247.83 pm und liegt damit im Bereich vergleichbarer cyclischer $[\text{GeR}_2]_3$ -Verbindungen (R = SiMe_3 : 246.01 pm;^[58] R = 2,4,6-(Me) $_3\text{C}_6\text{H}_3$: 253.79 pm,^[64] R = 2,6-(Me) $_2\text{C}_6\text{H}_4$: 254.11 pm,^[63] R = $t\text{Bu}$: 256.30 pm^[61]). Während die aryl- und alkylsubstituierten Cyclotrigermane längere Ge–Ge-Bindungen aufweisen, ist die in $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** mit 247.83 pm signifikant kürzer und liegt nahe bei der von $[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (246.01 pm). Diese Verkürzung lässt sich auf die geringere sterische Hinderung im Ge_3 -Ring zurückführen. Insbesondere bei $[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ wird dies durch die längeren Ge–Si-Bindungen (238.84 pm) im Vergleich zu den kürzeren Ge–C-Bindungen (197.7–205.6 pm) in aryl- und alkylsubstituierten $[\text{GeR}_2]_3$ -Systemen plausibel.^[58, 109] Die Ge–C-Bindungen in $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** liegen mit 198.64–201.94 pm ebenfalls in diesem Bereich.

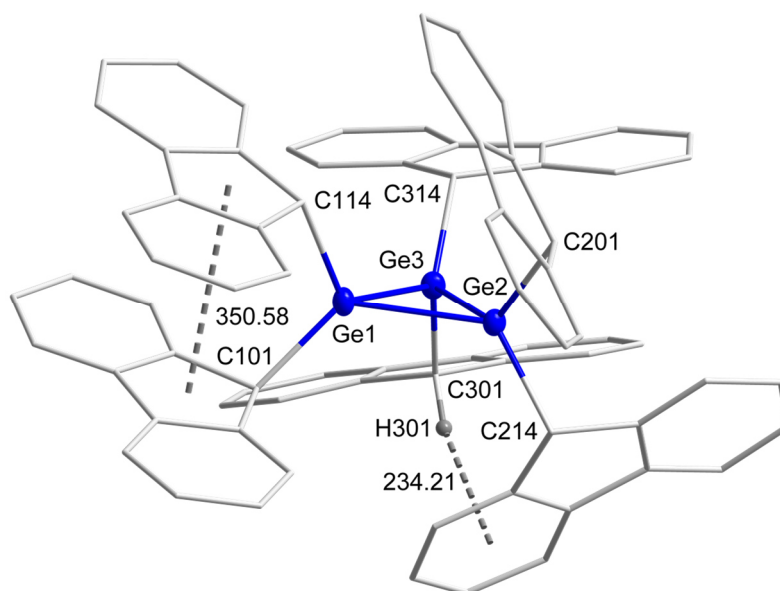
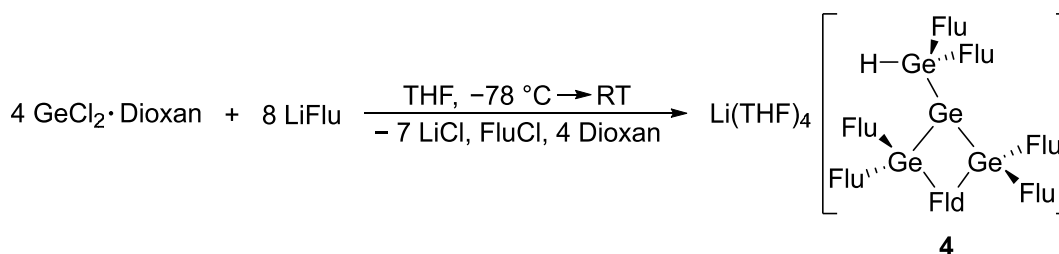


Abbildung 10. Molekülstruktur von $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome außer H301 nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell, das H-Atom als Kugelstabmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählt Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 247.67(6), Ge2–Ge3 248.08(7), Ge1–Ge3 247.73(6), Ge1–C101 199.6(4), Ge1–C114 200.7(4), Ge2–C201 201.9(4), Ge2–C214 200.4(4), Ge3–C301 200.5(4), Ge3–C314 198.6(4); Ge1–Ge2–Ge3 59.962(17), Ge2–Ge3–Ge1 59.937(18), Ge3–Ge1–Ge2 60.101(19), C101–Ge1–C114 109.98(19), C201–Ge2–C214 108.26(18), C301–Ge3–C314 110.02(18). Beispielpfeile zeigen eine C–H- π - [234.21(3) pm] und eine π - π -Wechselwirkung [350.58(4) pm] gezeigt. Weitere Abstände werden mit 233.50(2) pm (C–H- π) und 355.40(4) pm (π - π) angegeben.

Der relativ geringe sterische Anspruch der Fluorenyl-Substituenten beruht auf ihrer kompakten Anordnung, die durch intramolekulare C–H- π - und π - π -Wechselwirkungen

stabilisiert wird.^[110-112] Zwei C-H- π -Interaktionen lassen sich ebenfalls in $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** beobachten. Beispielsweise zeigt der Phenylring des Fluorenyl-Substituenten am Ge3-Atom eine Wechselwirkung mit dem H-Atom (H301) in 9-Position eines benachbarten Fluorenyl-Liganden (**Abbildung 10**). Diese gemessenen Abstände von 234.21 pm und 233.50 pm sind dabei deutlich kürzer als in $(\text{Flu}^{\text{TMS}})(\text{Flu})\text{GeMe}_2$ (288.70 pm), $(\text{Flu})_3\text{GeMe}$ (251.11 und 250.17 pm) und $(\text{Flu})_2\text{CH}_2$ (253.50 pm).^[111-113] An den übrigen Ge-Atomen ist vermutlich aufgrund eines erhöhten sterischen Ligandenbedarfs eine parallele Anordnung der Fluorenyl-Gruppen zu beobachten, die durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringsystemen stabilisiert wird.^[111, 112, 114] Der mittlere Abstand zwischen den Fluorenyl-Ebenen beträgt 352.99 pm und entspricht nahezu dem für $(\text{Flu}^{\text{TMS}})(\text{Flu})\text{GeMe}_2$ bestimmten Wert von 354.0 pm.^[111]

Die Reaktion zur Synthese von $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** verläuft mit geringer Selektivität und führt zur Bildung verschiedener Nebenprodukte. In einem Reaktionsansatz unter ausschließlicher Verwendung von THF als Lösungsmittel konnte eines dieser Nebenprodukte isoliert werden. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt kristallisierten bei Raumtemperatur farblose Kristalle, die durch Kristallstrukturanalyse als $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3(\text{Flu})_6(\text{Fld})\text{H})]$ **4** (Fld = Fluoren-9,9-diyl) identifiziert wurden (**Schema 22, Abbildung 11**).



Schema 22. Synthese des Lithiumgermanids $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3(\text{Flu})_6(\text{Fld})\text{H})]$ **4**.

In der Molekülstruktur des Lithiumgermanids **4** ist das zentrale Ge-Atom (Ge1), auf dem die negative Ladung hauptsächlich lokalisiert ist, mit drei weiteren Ge-Atomen verbunden (**Abbildung 11**). An jedes dieser drei Atome sind wiederum zwei Fluorenyl-Substituenten gebunden. Zusätzlich trägt Ge2 einen Hydrid-Substituenten, während Ge3 und Ge4 über die 9-Position eines Fluorenyl-Rests miteinander verknüpft sind. Die mittlere Ge-Ge-Bindungslänge beträgt 250.45 pm und entspricht typischen kovalenten Ge-Ge-Einfachbindungen. Der durchschnittliche Abstand zwischen den parallel angeordneten Fluorenyl-Gruppen liegt bei 351.56 pm und weist auf stabilisierende π - π -Wechselwirkungen hin, vergleichbar mit denen in $(\text{Flu}^{\text{TMS}})(\text{Flu}^{\text{Me}})\text{GeMe}_2$ (354.0 pm).^[111]

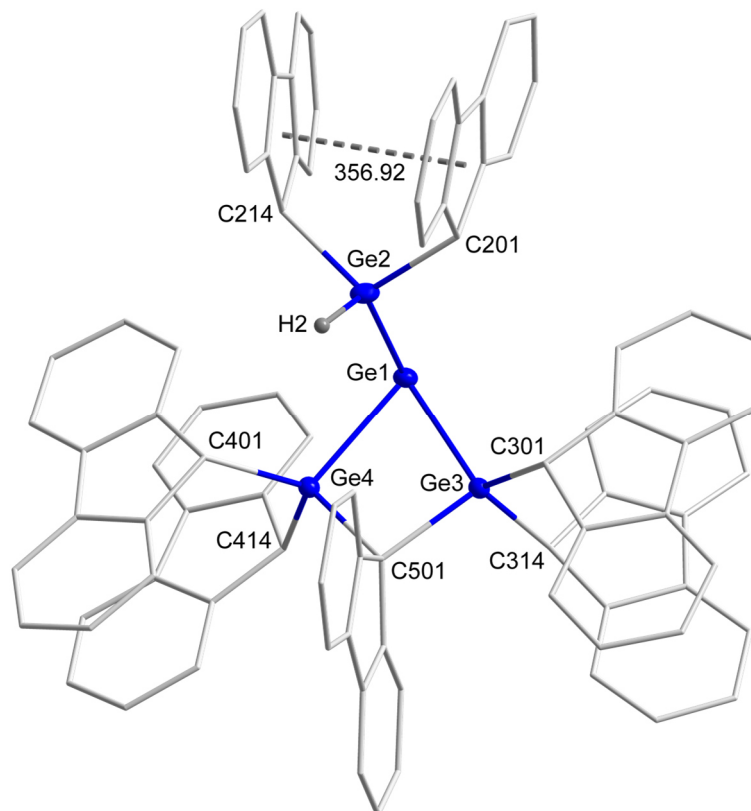
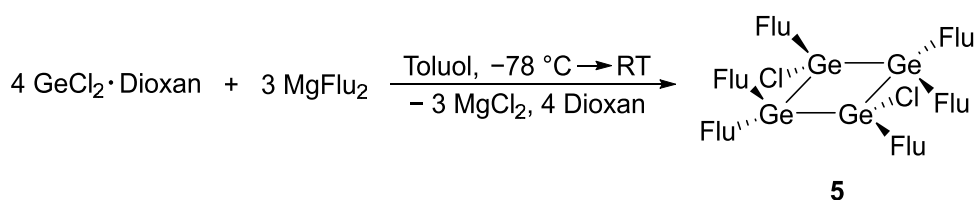


Abbildung 11. Molekülstruktur von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3(\text{Flu})_6(\text{Flid})\text{H})]$ **4**. Zur besseren Übersicht sind die kohlenstoffgebundenen H-Atome und das $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ -Kation nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell, das H2-Atom am Ge2-Atom als Kugelstabmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 249.14(3), Ge1–Ge3 252.11(3), Ge1–Ge4 250.09(3), Ge2–C201 200.6(2), Ge2–C214 201.4(2), Ge2–H2 149(3), Ge3–C301 201.31(19), Ge3–C314 203.22(18), Ge3–C501 206.60(17), Ge4–C401 202.76(18), Ge4–C414 203.11(18), Ge4–C501 206.42(19); Ge3–Ge1–Ge4 72.081(8), Ge1–Ge3–H2 122.7(10), Ge1–Ge2–C501 98.04(5), Ge1–Ge3–C501 97.36(5), Ge3–C501–Ge4 91.35(7), C204–Ge2–C214 107.74(8), C301–Ge3–C314 107.09(8), C401–Ge4–C414 107.67(8). Beispielhaft ist eine π - π -Wechselwirkung [356.92(1) pm] gezeigt. Weitere Abstände werden mit 343.46(0) und 354.29(0) pm angegeben.

Strukturell auffällig an dem Nebenprodukt **4** ist ein Fluorenyl-Rest, der gleichzeitig an zwei Germanium-Atome koordiniert. Diese verbrückende Bindungsweise wird durch die fortbestehende Reaktivität des zweiten H-Atoms in 9-Position des Fluorenyls ermöglicht. Der Fluorenyl-Ligand fungiert damit nicht nur als monovalenter, sondern unter bestimmten Reaktionsbedingungen, wie hier beobachtet, auch als bivalenter Ligand.

3.2.2 Reaktivität von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$

Zur Untersuchung einer alternativen Syntheseroute für $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** wurde anstelle des Lithiumsalzes LiFlu das Magnesiumsalz $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ eingesetzt. Dazu wurde $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit einem Äquivalent $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und die Reaktion anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Analog zur Umsetzung mit LiFlu ließ sich auch in diesem Fall kein selektiver Umsatz beobachten (**Abbildung A2**, siehe **Abschnitt 6.3.2**). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt konnten bei Raumtemperatur farblose Kristalle in geringer Ausbeute isoliert werden, die durch Kristallstrukturanalyse als $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$ **5** identifiziert wurden (**Schema 23**).



Schema 23. Synthese des gemischt-substituierten Tetragermans $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$ **5**.

Das Tetragerman **5** stellt das Tetramer eines nur teilweise fluorenylsubstituierten Germylens dar und entsteht vermutlich durch unvollständige Substitution der Chlorid-Liganden. Es kann als Zwischenprodukt auf dem Weg zum homoleptischen Germylen betrachtet werden, da die Reaktivität des Magnesiumsalzes offenbar nicht für eine vollständige Salzmetathese ausreicht. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Gemisch aus $\text{Ge}(\text{Flu})_2$ und FluGeCl , aus dem das Tetramer **5** anschließend auskristallisiert.

Die Molekülstruktur des Tetragermans **5** im Festkörper entspricht einer tetrameren Germaniumverbindung der Form $[\text{GeR}_2]_4$, bei der zwei der Substituentenpositionen weiterhin mit Chlorid-Liganden besetzt sind (**Abbildung 12**). Sterische Effekte führen dazu, dass sich die beiden Cl-Atome in *trans*-Position an gegenüberliegenden Ge-Atomen befinden. Alternativ lässt sich die Struktur auch als Dimer zweier unterschiedlich substituierter Digermene vom Typ $[\text{Flu}_2\text{Ge}=\text{GeClFlu}]_2$ beschreiben.

Tetramerisierungen von Germylenen sind in der Literatur bekannt, betreffen jedoch überwiegend Verbindungen des Typs $[\text{RGeCl}]_4$ ^[53, 55-58] oder $[\text{GeR}_2]_4$.^[60, 115-117] Die mittlere Ge–Ge-Bindungslänge des Tetragermans **5** beträgt 247.95 pm und liegt damit im Bereich vergleichbarer Cyclotetragermene ($[\text{GePh}_2]_4$: 246.55 pm;^[60] $[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2]_4$: 248.75 pm;^[115] $[\text{tBuGeCl}]_4$: 246.29 pm^[53]).

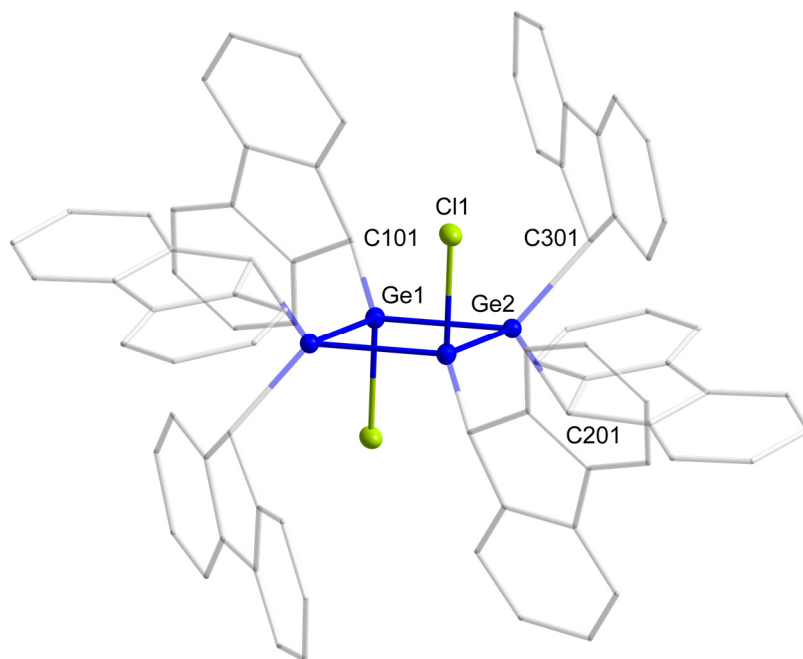


Abbildung 12. Molekülstruktur von $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$ **5**. Die Verbindung besitzt ein Inversionszentrum, welches mittig in der Ebene des Ge_4 -Rings liegt. Zur besseren Übersicht sind die Fluorenyl-Liganden transparent und die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 248.18(3), Ge2–Ge1' 247.71(3), Ge1–C101 198.9(2), Ge2–C201 200.4(2), Ge1–Cl1 220.51(6); Ge1–Ge2–Ge1' 84.236(11), Ge2–Ge1–Ge2' 95.765(11), C101–Ge1–Cl1 109.05(7), C201–Ge2–C301 102.41(9).

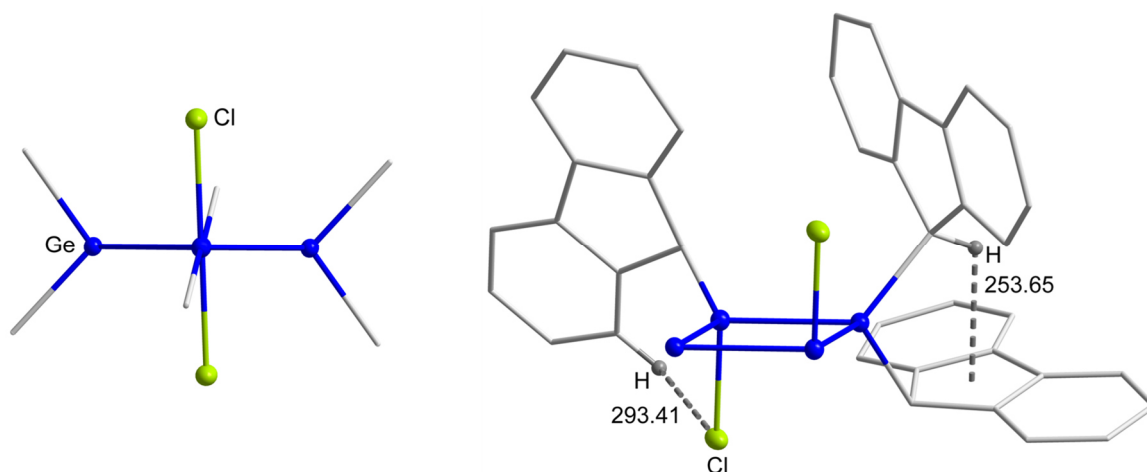


Abbildung 13. Seitliche Ansicht des viergliedrigen Germaniumrings mit auf die C-Atome reduzierten Fluorenyl-Substituenten (links) und die beispielhafte Darstellung einer C-H-Cl-[293.41 pm] und einer C-H- π -Wechselwirkung [253.65 pm] (rechts).

In der Literatur sind für cyclische Tetragermane Torsionswinkel zwischen 0° und 20° beschrieben, deren Variation auf elektronische und sterische Einflüsse zurückgeführt wird.^[57] Die Molekülstruktur des Tetragermans **5** zeigt mit einem Torsionswinkel von 0°

einen planaren Ge₄-Ring (**Abbildung 13**, links) und liegt damit am unteren Ende dieses Bereichs, vergleichbar mit [Ge(SiMe₃)₂]₄ (0°),^[115] [GePh₂]₄ (3°)^[60] und [RGeCl]₄ (4°, R = MoCp(CO)₃).^[57] Hinweise auf eine elektronische Stabilisierung dieser planaren Struktur liefern unter anderem mögliche C-H-Cl- (293.41 pm) und C-H-π-Wechselwirkungen (253.65 pm, **Abbildung 13**, rechts).

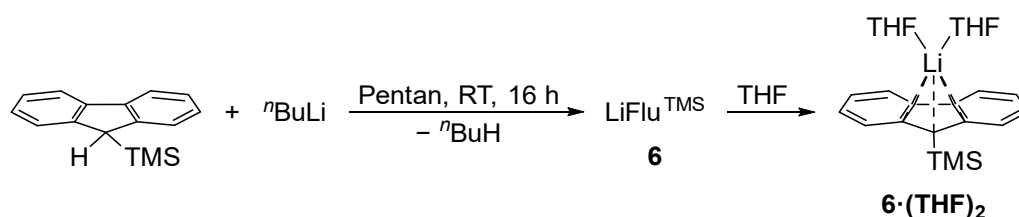
Diese Ergebnisse verdeutlichen die Herausforderung, unter den gegebenen Bedingungen gezielt [GeFlu₂]₃ **3** zu synthetisieren, da die Umsetzung von GeCl₂·Dioxan sowohl mit LiFlu als auch mit Mg(Flu)₂ unselektiv verläuft. Bei der Reaktion mit dem Lithiumsalz ist dies auf die Vielzahl konkurrierender Reaktionspfade und die hohe Nucleophilie des Fluorenyl-Anions zurückzuführen, während beim Magnesiumsalz dessen Reaktivität nicht ausreicht. Die isolierten Nebenprodukte (**4** und **5**) verdeutlichen jedoch zugleich das strukturelle Potential dieses Ligandensystems und liefern wertvolle Einblicke in die Koordinationschemie fluorenylsubstituierter Germanium-Verbindungen.

3.3 Trimethylsilyl-Modifikation des Fluorenyl-Liganden

In **Kapitel 3.2** führte die Isolierung von Li(THF)₄[Ge(Ge₃(Flu)₆(Flid)H)] **4** als Nebenprodukt bei der Synthese von [GeFlu₂]₃ **3** zur Überlegung, die 9-Position des Fluorenyl-Liganden gezielt zu modifizieren, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Hierfür kann eine Trimethylsilyl-Gruppe (TMS) eingeführt werden, die sowohl das zweite acide H-Atom ersetzt als auch eine sterische Abschirmung bietet.

3.3.1 Metallierung von HFlu^{TMS}

Für die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe in das Fluorenyl-System wurde nach einer literaturbekannten Synthese^[118] Fluoren bei 0 °C in THF mit ⁿBuLi lithiiert und das LiFlu *in situ* zu einer Lösung von TMSCl in THF bei 0 °C zugetropft. Nach nasschemischer Aufarbeitung wurde das modifizierte Fluoren HFlu^{TMS} mit ⁿBuLi in Pentan bei Raumtemperatur quantitativ lithiiert (**Schema 24**). Danach wurde die überstehende Lösung abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und LiFlu^{TMS} **6** als orangefarbener Feststoff isoliert (Ausbeute: 91 %). Einkristalle konnten in Form des THF-Addukts aus Pentan erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Deprotonierung an der 9-Position des Fluorenyl-Rests führt zu einer ausgedehnten Delokalisierung des π-Systems über das gesamte Ligandengerüst, wodurch LiFlu^{TMS} **6** seine intensiv orange Farbe erhält.



Schema 24. Synthese von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** und Addukt-Bildung zu $\text{Li(THF)}_2\text{Flu}^{\text{TMS}}$ **6} \cdot (\text{THF})_2.**

Die Molekülstruktur von $\text{Li(THF)}_2\text{Flu}^{\text{TMS}}$ **6} \cdot (\text{THF})_2** zeigt eine η^5 -Koordination des Li-Atoms an den cyclopentadienylartigen Teil des Fluorenyl-Systems (**Abbildung 14**). Der durchschnittliche Li–C-Abstand beträgt 247.97 pm und liegt damit signifikant über der im η^2 -koodinierten Komplex $\text{Li(Et}_2\text{O)}_2\text{Flu}$ (228.17 pm).^[119] Dieser Wert ist jedoch vergleichbar mit anderen η^5 - oder η^3 -koodinierten Lithium-Fluorenyl-Verbindungen, beispielsweise in $\text{Li(THF)}_2\text{Flu}^{\text{Hyp}}$ (242.02 pm)^[120] oder im Bischinuclidin-Fluorenyl-Addukt (253.19 pm).^[121] Das Li-Atom ist nicht exakt zentriert über dem Ring positioniert, sondern leicht in Richtung des C201-Atoms verschoben, dem Kohlenstoff mit der höchsten negativen Ladungsdichte.

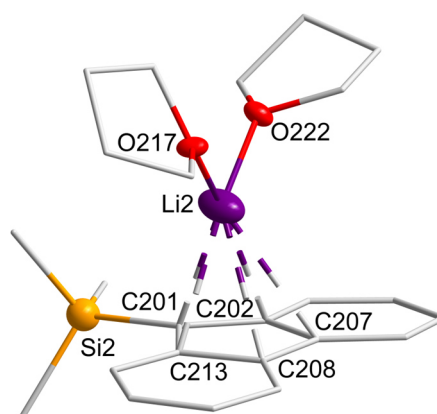
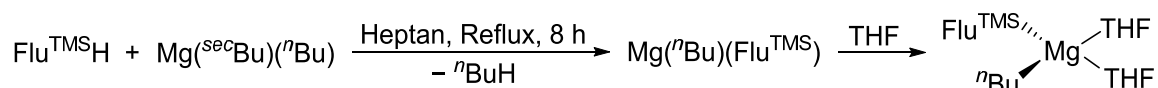


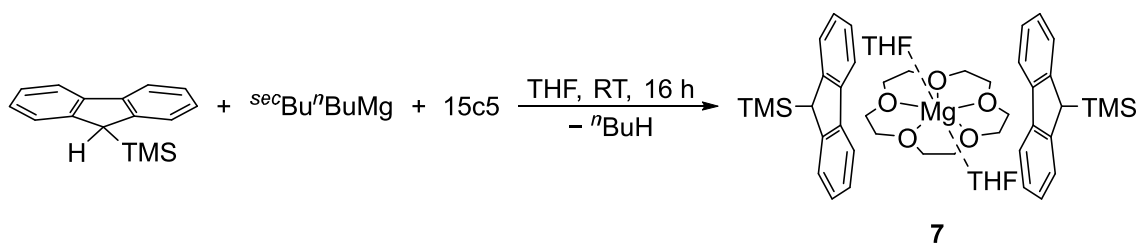
Abbildung 14. Molekülstruktur von $\text{Li(THF)}_2\text{Flu}^{\text{TMS}}$ **6} \cdot (\text{THF})_2**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Li2–C201 222.9(3), Li2–C202 234.3(3), Li2–C207 262.5(4), Li2–C208 272.3(4), Li2–C213 247.7(3); Si2–C201 184.02(16), Si2–C201–Li2 113.43(12), O217–Li2–O222 98.76(14).

Für weiterführende Reaktivitätsuntersuchungen war neben dem Lithiumsalz **6** auch das entsprechende Magnesiumsalz ($\text{Mg(Flu}^{\text{TMS}})_2$) von Interesse. In einem ersten synthetischen Ansatz wurde HFlu^{TMS} in Heptan mit $\text{Mg}^{\text{(secBu)}}(n\text{Bu})$, analog zur bekannten Synthese von Mg(Flu)_2 ,^[122] umgesetzt. Nach dem Erhitzen unter Reflux für 8 h wurde die Reaktionslösung abgekühlt, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die NMR-Analyse deutet auf die Bildung von $\text{Mg}(n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$ hin, was durch eine Kristallstrukturanalyse des THF-Addukts $\text{Mg(THF)}_2(n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$ in Form gelber Stäbchen bestätigt werden konnte (**Schema 25, Abbildung A3**, siehe **Abschnitt 6.3.3**).



Schema 25. Synthese von $\text{Mg}(\text{nBu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$ und Addukt-Bildung zu $\text{Mg}(\text{THF})_2(\text{nBu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$.

In einem zweiten, parallelen Ansatz wurde die Synthese unter Wechsel des Lösungsmittels und Zugabe von 15-Krone-5 (15c5) durchgeführt.^[123] Dazu wurde $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{H}$ in THF bei Raumtemperatur vorgelegt, mit 15-Krone-5 versetzt und anschließend unter langsamer Zugabe von $\text{Mg}(\text{secBu})(\text{nBu})$ umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb zu tiefrot und über Nacht fiel ein gelber Feststoff aus, der durch Filtration isoliert wurde. Durch Lagerung der roten THF-Lösung bei 6 °C ließen sich gelbe Kristalle gewinnen, die als $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7** identifiziert wurden. Weiteres Aufkonzentrieren der Reaktionslösung führte zu einer sehr guten Ausbeute von 88 % (**Schema 26**).



Schema 26. Synthese des 15-Krone-5-komplexierten Mg-Salzes $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7**.

Die Zugabe von 15-Krone-5 führte zur Komplexierung des Mg^{2+} -Kations, wodurch die Reaktivität von $\text{Mg}(\text{secBu})(\text{nBu})$ erhöht wurde. In der Literatur ist der vergleichbare THF-Komplex $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ bereits beschrieben.^[124] Dieser wird ausgehend von KFlu^{TMS} und MgBr_2 in THF unter Reflux erhalten. Nach der Aufarbeitung kristallisiert das Produkt in einer Ausbeute von 49 %. Die Verbindung wurde ebenfalls von *Harder* strukturell charakterisiert und zeigt, ähnlich wie $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7**, einen „Sandwichkomplex“, bei dem das koordinierte Mg^{2+} -Kation mittig zwischen zwei parallel angeordneten Fluorenyl-Anionen liegt (**Abbildung 15**). Durch die Abschirmung des Kations mittels eines 15-Krone-5- und zweier THF-Moleküle besteht kein direkter Kation-Anion-Kontakt, was zu einem vergleichbaren mittleren Abstand des Mg-Atoms zur Fluorenyl-Mitte von 585.77 pm führt ($[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$: 653.48 pm).^[124] Bei genauerer Betrachtung der Struktur des Magnesiumsalzes **7** zeigt sich, dass dies wie $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ als zweidimensionales Koordinationspolymer vorliegt. Der „Sandwichkomplex“ interagiert aufgrund von C-H- π -Wechselwirkungen mit jeweils zwei benachbarten Komplexen (**Abbildung 16**).^[124]

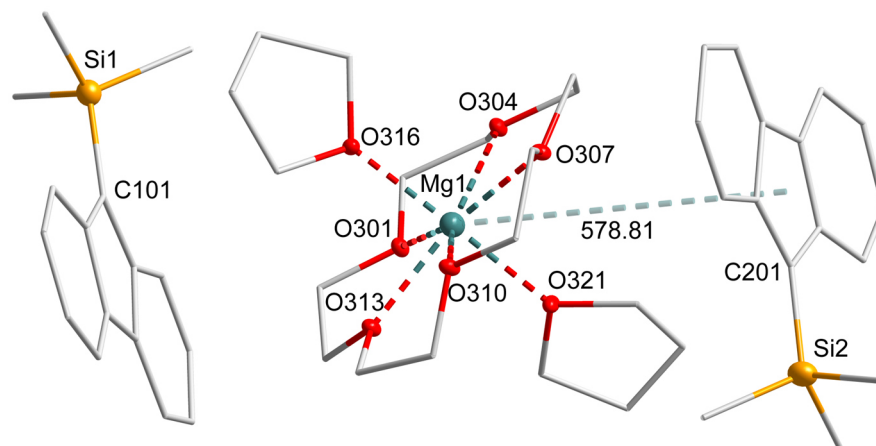


Abbildung 15. Molekülstruktur von $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Mg1–O301 218.1(2), Mg1–O304 217.3(2), Mg1–O307 214.2(2), Mg1–O310 221.3(2), Mg1–O313 210.8(2), Mg1–O316 210.6(3), Mg1–O321 210.5(3), C101–Si1 183.3(3), C201–Si2 183.9(3). Der mittlere Abstand des Mg-Atoms zur Fluorenyl-Mitte beträgt 578.81 pm.

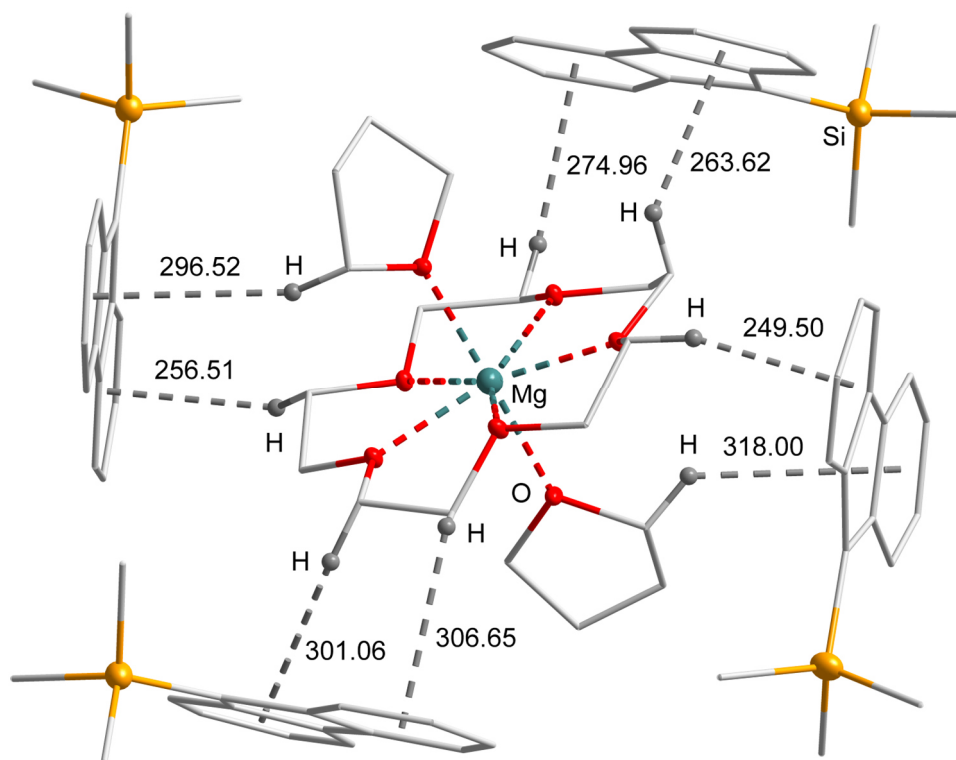


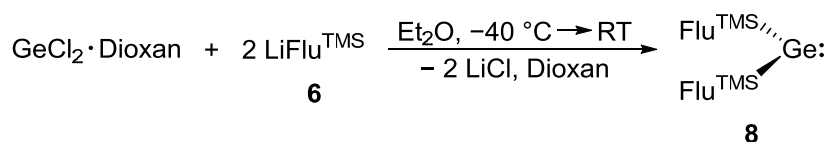
Abbildung 16. Darstellung möglicher C-H- π -Wechselwirkungen. Die Abstände sind 296.51(1), 256.51(1), 301.06(1), 306.65(1), 318.00(1), 249.50(1), 263.62(1) und 274.96(1) pm.

Hervorzuheben an der Synthese des Magnesiumsalzes **7** sind die milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur, die unkomplizierte Isolierung sowie die sehr gute Ausbeute (88 %). Zudem lässt sich die Synthese analog auf das Fluoren übertragen, woraus

[(THF)₂Mg(15c5)][Flu]₂ als elementaranalytisch reines Produkt in einer Ausbeute von 61 % kristallisiert werden konnte. Die hierbei erhaltenen Kristalle waren bislang jedoch aufgrund eines intrinsischen kristallographischen Problems nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

3.3.2 Reaktivität von LiFlu^{TMS} mit GeCl₂·Dioxan

In einer Salzmetathese von GeCl₂·Dioxan mit zwei Äquivalenten LiFlu^{TMS} **6** in Et₂O bei -40 °C konnte erstmals das homoleptische Germylen Ge(Flu^{TMS})₂ **8** synthetisiert werden. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan co-evaporiert und anschließend mit Pentan extrahiert. Ge(Flu^{TMS})₂ **8** konnte so als rot-orangefarbener Feststoff in guter Ausbeute von 82 % isoliert werden (**Schema 27**).



Schema 27. Synthese des alkylsubstituierten Germylens Ge(Flu^{TMS})₂ **8**.

Einkristalle des Germylens **8**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus Pentan bei -15 °C erhalten (**Abbildung 17**). Das Germylen **8** ist ein Beispiel für ein alkylsubstituiertes Germylen mit sterisch anspruchsvollen Liganden, dass hierdurch nicht di- oder oligomerisiert, sondern als Monomer vorliegt. In der Literatur sind bislang nur wenige monomere Germylene mit Alkylsubstituenten beschrieben. Bekannte Vertreter sind GeDsiTsi (Dsi = CH(SiMe₃)₂, Tsi = C(SiMe₃)₃),^[47] Ge(Trp*)₂ (Trp* = Triptycen-Grundgerüst)^[49] und das zyklische Germylen 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-germacyclopentan-1,1-diyl.^[48]

In seiner kristallinen Form liegt das Germylen **8** als monomere Verbindung vor. Die sterische Abschirmung des unbesetzten p-Orbitals am Ge-Atom durch die modifizierten Fluorenyl-Liganden verhindert effektiv eine Dimerisierung.^[36] Die durchschnittliche Ge–C-Bindungslänge von 204.88 pm ist etwas länger als in den alkylsubstituierten Germylenen GeDsiTsi (201.10 pm) oder Ge(Trp*)₂ (200.25 pm), stimmt jedoch gut mit Werten ähnlicher Germylene mit sperrigen aromatischen Substituenten, etwa Ge(Eind)₂ (203.17 pm, Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydrindacen-4-yl) oder Ge(Ar*)₂ (203.34 pm, Ar* = 2,6-Mes₂C₆H₃, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂), überein.^[125-127] Der gemessene R–Ge–R-Winkel in Ge(Flu^{TMS})₂ **8** von 108.1° ist ähnlich zu denen in GeDsiTsi (111.3°)^[44, 45] oder Ge(Ar*)₂ (114.4°).^[126, 127] Dies entspricht den Erwartungen, dass eine abnehmende Hybridisierung

innerhalb der homologen Reihe der Tetrylene sich in den relativ kleinen Bindungswinkeln widerspiegelt.^[36] Die Fluorenyl-Liganden nehmen eine ekliptische Konformation zum Ge-Zentrum ein und weichen dabei um etwa 4.1° voneinander ab (Diederwinkel von 67.5° und 68.3°). Mit einem Abstand der Fluorenyl-Ebenen von 356.53 pm sind sie nahezu parallel angeordnet, was auf eine ausgeprägte π - π -Wechselwirkung hinweist.^[111, 112, 114]

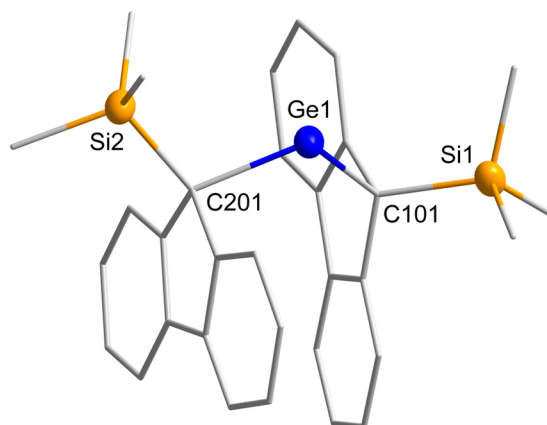
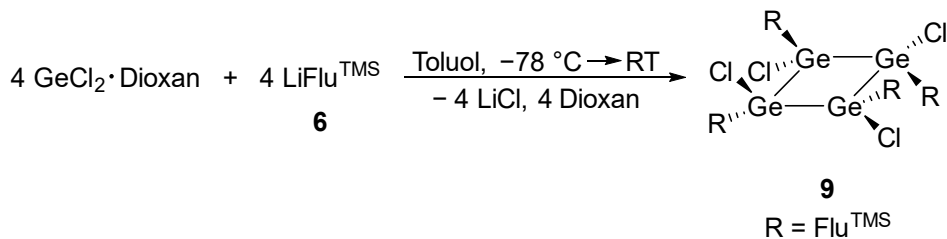


Abbildung 17. Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Ge1–C101 204.1(3), Ge1–C201 205.6(3), C101–Si1 190.1(3), C201–Si2 188.9(3); C101–Ge1–C201 108.12(20), Ge1–C101–Si1 107.86(12), Ge1–C201–Si2 106.79(12).

Das UV/Vis-Spektrum einer Lösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in Pentan zeigt ein Absorptionsmaximum bei 426 nm (**Abbildung A4**, siehe **Abschnitt 6.3.4**). Dieser Wert liegt bei einer leicht kürzeren Wellenlänge im Vergleich zu $\text{Ge}(\text{Trp}^*)_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 458$ nm), dessen Absorption einem $n(\text{Ge})$ - $4p\pi(\text{Ge})$ -Übergang zugeordnet wird.^[49]

Bei Umsetzungen von $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7** und GeCl_2 ·Dioxan konnte NMR-spektroskopisch keine Bildung des Germylens **8** beobachtet werden. Zudem lässt sich keine Koordination von Phosphanen (z.B. PEt_3 , ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$) oder 15c5 an das Germylen **8** oder andere Reaktionen mit diesen Reagenzien beobachten.

Bei der Reaktion von nur einem Äquivalent $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** mit GeCl_2 ·Dioxan bildete sich in einer Salzmetathese ein halogenidosubstituiertes Cyclogerman (**Schema 28**). Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen für das Produkt $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** auch Signalsätze verschiedener Nebenprodukte (**Abbildung A5**, siehe **Abschnitt 6.3.5**).



Schema 28. Synthese des tetrameren Cyclogermans $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4 \mathbf{9}$.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus Pentan bei Raumtemperatur konnten Einkristalle von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4 \mathbf{9}$ isoliert werden (**Abbildung 18**). Die Verbindung $\mathbf{9}$ entspricht dem Tetramer des erwarteten Germylens $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}$ und bildet wie das zuvor beschriebene $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2 \mathbf{5}$ eine cyclische Struktur aus.

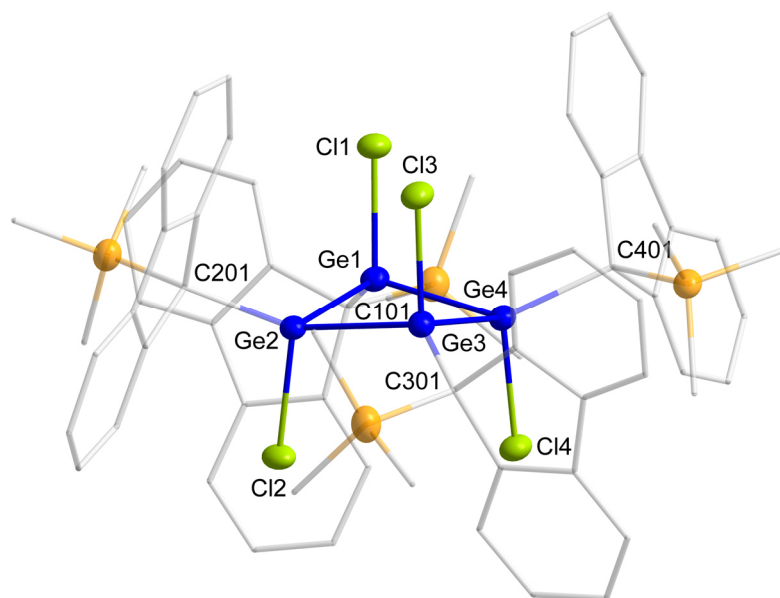


Abbildung 18. Molekülstruktur von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4 \mathbf{9}$. Zur besseren Übersicht sind die Fluorenyl-Liganden transparent und die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–Ge2 251.55(6), Ge2–Ge3 251.84(6), Ge3–Ge4 250.29(6), Ge4–Ge1 251.39(6), Ge1–C101 200.6(4), Ge1–Cl1 218.59(9), Ge2–C201 202.4(3), Ge2–Cl2 219.46(8), Ge3–C301 200.8(4), Ge3–Cl3 220.8(8), Ge4–C401 201.2(3), Ge4–Cl4 219.28(8); Ge1–Ge2–Ge3 88.632(18), Ge2–Ge3–Ge4 88.91(2), Ge4–Ge1 89.013(18), Ge4–Ge1–Ge2 88.73(2), C101–Ge1–Cl1 107.71(11), C201–Ge2–Cl2 108.45(10), C301–Ge3–Cl3 108.62(10), C401–Ge4–Cl4 107.12(10).

Die Strukturanalyse zeigt eine cyclische Tetragerman-Struktur mit einem gefalteten, viergliedrigen Germaniumring, in dem die heteroleptischen Substituenten in einer all-*trans*-Anordnung vorliegen. Eine derartige Tetramerisierung von Germynen ist bereits für andere $[\text{RGeCl}]_4$ -Verbindungen beschrieben (siehe **Abschnitt 3.2.2**).^[53, 55-58] Die durchschnittliche Ge–Ge-Bindungslänge beträgt 251.27 pm und liegt damit im Bereich bekannter gefalteter $[\text{RGeCl}]_4$ -Strukturen (R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$: 252.01 pm^[56], R = $\text{MoCp}(\text{CO})_3$: 251.30 pm^[57], R = $t\text{Bu}$: 246.29 pm^[53]). Die Ringfaltung der Ge-Atome führt zu einem Diederwinkel von 16° (**Abbildung 19**, links). Der Torsionswinkel liegt innerhalb des in der Literatur beschriebenen Bereichs von 0° bis 20° für viergliedrige Cyclogermane und lässt sich auf sterische und elektronische Einflüsse zurückführen.^[57] In $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** erzeugt die Trimethylsilyl-Gruppe am Fluorenyl-Liganden einen erheblichen sterischen Anspruch. Elektronische Faktoren, die das System zusätzlich beeinflussen können, sind die C-H-Cl (≈ 280.28 pm) und C-H- π -Wechselwirkungen, die im Festkörper anhand der geringen Abstände beobachtet werden können (**Abbildung 19**, rechts).^[53, 110, 111] Letztere sind aufgrund des kurzen Abstands eines Protons der Trimethylsilyl-Gruppe zum gegenüberliegenden Fluorenyl-Ring (277.81–299.25 pm) indiziert.

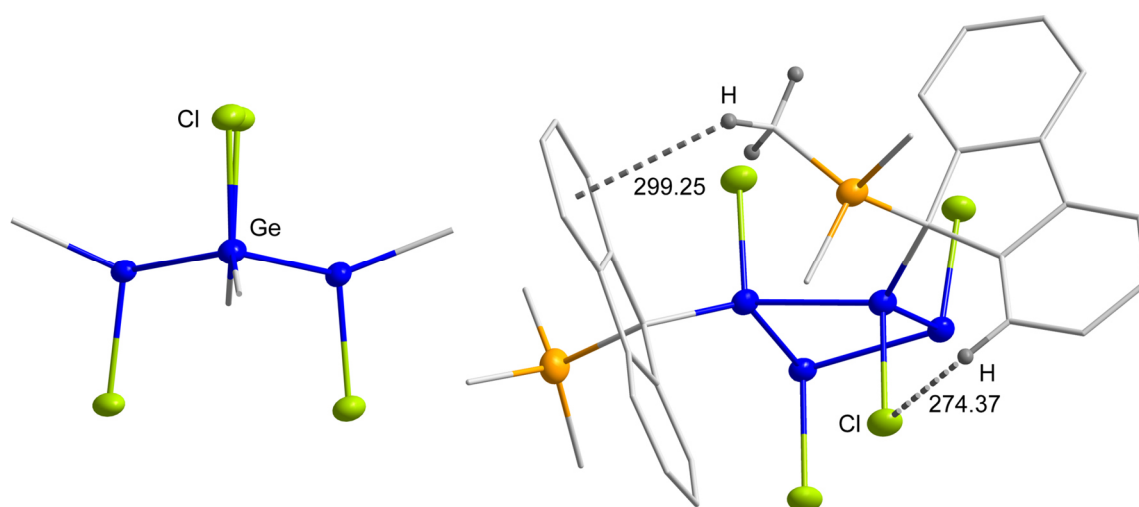
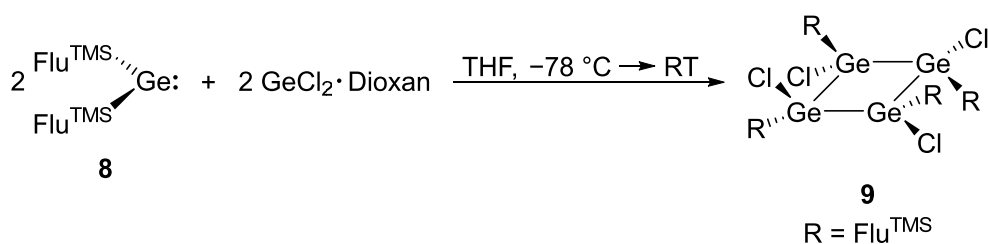


Abbildung 19. Seitliche Ansicht des viergliedrigen Ge-Rings mit auf die C-Atome reduzierten Fluorenyl-Substituenten zur Veranschaulichung der gefalteten Struktur in $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** (links) und die beispielhafte Darstellung einer C-H-Cl- [274.36(9) pm] sowie einer C-H- π -Wechselwirkung [299.25(0) pm] (rechts). Weitere potenzielle C-H-Cl-Interaktionen weisen H-Cl-Abstände von 277.81(8), 283.34(10) und 285.61(11) pm auf, während die anderen C-H- π -Wechselwirkungen Abstände von 275.63(0), 285.56(0) und 307.94(0) pm zeigen.

Die Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** aus GeCl_2 -Dioxan und $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** wurde NMR-spektroskopisch in THF und Toluol untersucht. In THF verläuft die Reaktion selektiv zu einem unbekanntem Produkt, wobei die Bildung des Tetramers **9** nicht beobachtet wird

(**Abbildung A6**, siehe **Abschnitt 6.3.6**). Bei einer Reaktionsführung in Toluol zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig das charakteristische Signal der Trimethylsilyl-Gruppe für das Tetramer **9** (**Abbildung A7**, siehe **Abschnitt 6.3.7**). Dieser Lösungsmittelunterschied könnte auf die unterschiedliche Löslichkeit gebildeter Salze wie LiCl zurückzuführen sein, die die Triebkraft der Salzmetathese oder mögliche Nebenreaktionen beeinflussen. Nach beendeter Reaktion wird eine Zersetzung des Tetramers **9** in verschiedenen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol und THF beobachtet, insbesondere während der Kristallisationsversuche. Trotz zahlreicher Versuche konnte bei dieser Reaktionsführung eine erfolgreiche Kristallisation bisher nur in Pentan bei Raumtemperatur erfolgen. Dabei bildet sich zunächst ein feiner hellgelber amorpher Feststoff, während sich die Farbe der Lösung deutlich von hellorange zu einem intensiveren orangefarben verändert. Anschließend wachsen sehr kleine Kristalle, die als Tetramer **9** identifiziert werden konnten. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der überstehenden Lösung zeigt verschiedene Zersetzungsprodukte, darunter $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$, HFlu^{TMS} und weitere, nicht eindeutig bestimmbare Nebenprodukte. Selbst nach dem Auflösen der wenigen isolierten Kristalle in C_6D_6 und anschließender $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung treten bereits nach wenigen Stunden Anzeichen von Zersetzung auf (**Abbildung A8**, siehe **Abschnitt 6.3.8**).

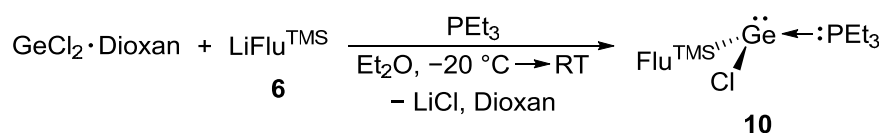
Die Synthese von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** kann alternativ auch durch äquimolare Umsetzung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan in THF erfolgen (**Schema 29**). Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und in einen *J. Young*-Doppelschlenk überführt. Unter geringem statischem Vakuum konnte das Lösungsmittel entfernt werden, wodurch Kristalle des Tetramers **9** isoliert wurden. Die Ausbeute war hierbei mit 35 % deutlich höher und das Produkt konnte elementaranalytisch bestätigt werden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung war weiterhin nicht möglich, da das Tetramer **9** aufgrund seiner geringen Löslichkeit in verschiedenen NMR-Lösungsmitteln ($\text{THF-}d_8$, C_6D_6 , $\text{Toluol-}d_8$ und CDCl_3) keine auswertbaren Spektren lieferte. Mechanistische Untersuchungen zur Bildung des Tetramers **9** werden in **Abschnitt 3.5.6** ausführlich beschrieben.



Schema 29. Alternativer Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9**.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Erhöhung der Selektivität und zur gezielten Stabilisierung des monoalkylsubstituierten Halogenido-Germylens wurde eine Lewis-Base, in dem Fall ein Phosphan als ^{31}P -NMR-Sonde, zugegeben. Daher wurde $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit einem Äquivalent $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** unter Zugabe von Et_3P bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die NMR-Spektren (^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) der Reaktionslösung zeigen diesmal die selektive Bildung eines einzelnen Produkts, das nach der Aufarbeitung aus unterschiedlichen Lösungsmitteln bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert werden konnte. Allerdings waren die erhaltenen Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich bei der Verbindung um das Phosphan-Addukt des Alkylhalogenidogermylens $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** handelt, was durch Elementaranalyse bestätigt wurde. (**Schema 30**).



Schema 30. Synthese des monomeren Phosphan-Addukts $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10**.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Fluorenyl- und Trimethylsilyl-Substituenten auch Signale für Et_3P sichtbar, deren Integralverhältnis mit der Zusammensetzung des Phosphan-Addukts **10** übereinstimmt. Freies Et_3P liegt nicht vor, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, in dem ausschließlich ein Singulett bei -2.9 ppm beobachtet wird. Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt die Koordination des Phosphans. Es findet sich sowohl eine $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung zum *ipso*-C-Atom am Germanium als auch eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung zu einem quartären C-Atom des Fluorenyl-Liganden.

Die Stabilisierung eines monomeren Alkylhalogenidogermylens durch Koordination eines Phosphans ist bislang nur für $\text{Fc}^*\text{GeCl}\cdot\text{P}^n\text{Bu}_3$ ($\text{Fc}^* = 2,5\text{-bis}(3,5\text{-di-}i\text{-tert-butylphenyl})\text{-1-ferrocenyl}$) beschrieben.^[128] In der Literatur finden sich allerdings zahlreiche Beispiele für eine intramolekulare Stabilisierung mittels Pincer-Ligand-Systemen.^[129-140]

3.3.3 Reaktivität von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ und $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ mit einer GeBr -Lösung

Nach der Synthese von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** und $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7** können diese unter anderem zur Stabilisierung intermediärer Cluster-Spezies durch Substitution während der Disproportionierungsreaktion einer GeBr -Lösung eingesetzt werden.

Hierzu wurde $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** in THF gelöst und $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7** in Toluol suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer GeBr -Lösung ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.08:1$; $\text{THF}/^n\text{Bu}_3\text{P} = 15:1$)

umgesetzt. Dabei bildeten sich dunkelorange bis dunkelrote Lösungen. Diese wurden über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend in einer Extraktionsreihe (Pentan, Toluol, Et₂O, THF) aufgearbeitet. Es konnten im Rahmen der Arbeit keine metallreichen Verbindungen isoliert werden. Stattdessen konnten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen verschiedene Nebenprodukte identifiziert werden, die im Folgenden beispielhaft anhand der Umsetzung von LiFlu^{TMS} **6** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.08:1; THF/ⁿBu₃P = 15:1) näher beschrieben werden (**Abbildung 20**).

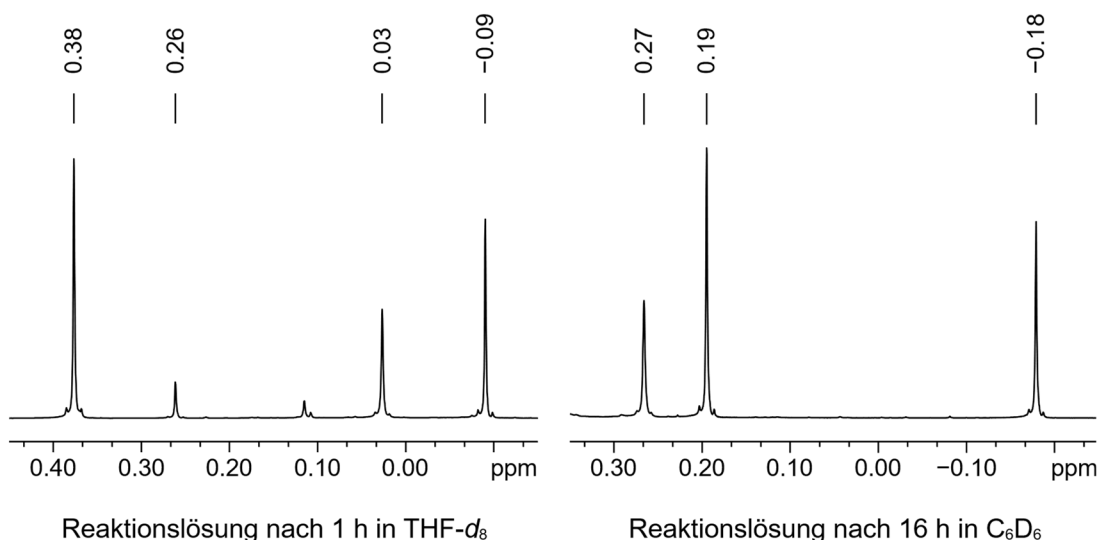


Abbildung 20. ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ (links) und C₆D₆ (rechts) der Reaktionslösung von LiFlu^{TMS} **6** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.08:1; THF/ⁿBu₃P = 15:1) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ¹H-NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, um zum einen den Reaktionsfortschritt aufgrund der Löslichkeit von LiFlu^{TMS} **6** zu überprüfen und zum anderen um bereits charakterisierte Verbindungen besser identifizieren zu können. Bekannte Signale entsprechen LiFlu^{TMS} **6** (0.38 ppm), Flu^{TMS}GeCl·PⁿBu₃ (0.26/0.27 ppm), [Flu^{TMS}GeCl]₂ (0.03/0.19 ppm) und HFlu^{TMS} (-0.09/-0.18 ppm).

Nach circa einer Stunde Reaktionszeit zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ noch Signale des Lithiumsalzes **6**. Die Reaktionslösung, welche über Nacht gerührt und anschließend in C₆D₆ vermessen wurde, weist im ¹H-NMR-Spektrum, analog zur Messung in THF-*d*₈, Signale der Trimethylsilyl-Gruppen für Flu^{TMS}GeCl·PⁿBu₃ (¹H: 0.27 ppm, ³¹P{¹H}: -12.1 ppm), [Flu^{TMS}GeCl]₂ (¹H: 0.19 ppm, ²⁹Si: 25.4 ppm) und HFlu^{TMS} (¹H: -0.18 ppm, ²⁹Si: 5.2 ppm) auf. Diese Signale sind auch nach der Aufarbeitung im ¹H-NMR-Spektrum des Toluol-Extrakts noch zu finden (**Abbildung A9**, siehe **Abschnitt 6.3.9**).

3.3.4 Reaktivität von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$

Das phosphanstabilisierte Chloridogermolen **10** eignet sich sowohl als Reagenz zur Reaktionsuntersuchung für die Disproportionierung einer GeBr-Lösung als auch für eine reduktive Kupplung, aus der die Literatur die mögliche Isolierung von Cluster-Spezies beschreibt.^[72]

Bei Umsetzungen von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.08:1; THF/ $n\text{Bu}_3\text{P}$ = 15:1) wurde das phosphanstabilisierte Chloridogermolen-Addukt in unterschiedlichen Anteilen (GeBr:**10** = 2:1; 4:1; 8:1) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösungen sowie die nach der Aufarbeitung (Pentan, Toluol, THF) erhaltenen Extrakte (Toluol, THF) wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten insbesondere ein Phosphan-Austausch ($\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{P}^n\text{Bu}_3$) sowie die Bildung von HFlu^{TMS} beobachtet werden (**Abbildung 21**). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten bei einer Stöchiometrie von 2:1 (GeBr:**10**) zudem vier weitere, bislang unbekannte Signale mit unterschiedlicher Intensität (-6.8 bis -9.2 ppm) auf, die bei abnehmendem Anteil von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** in ihrer Intensität abnehmen (**Abbildung 21**, rechts). Die Isolierung einer der unbekanntenen Verbindungen war bisher nicht möglich.

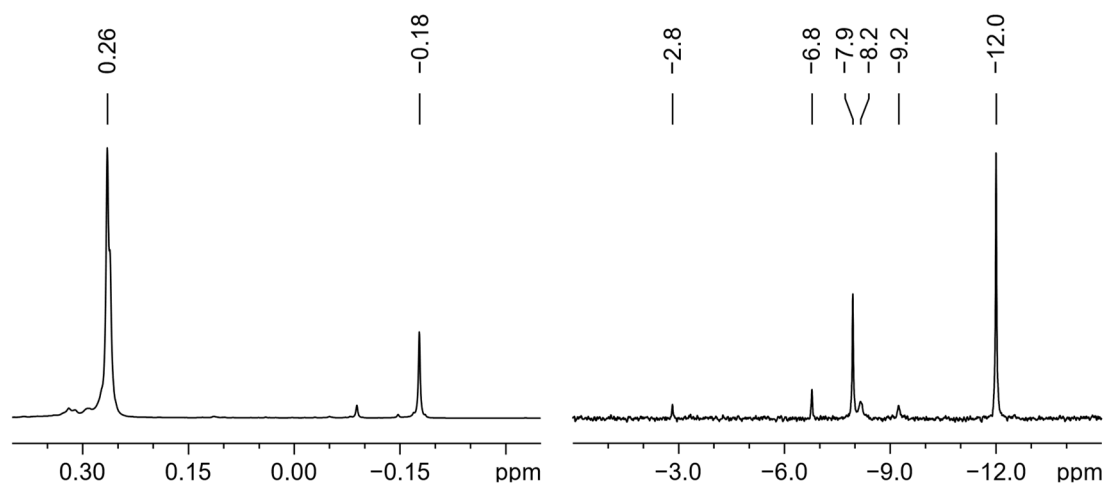
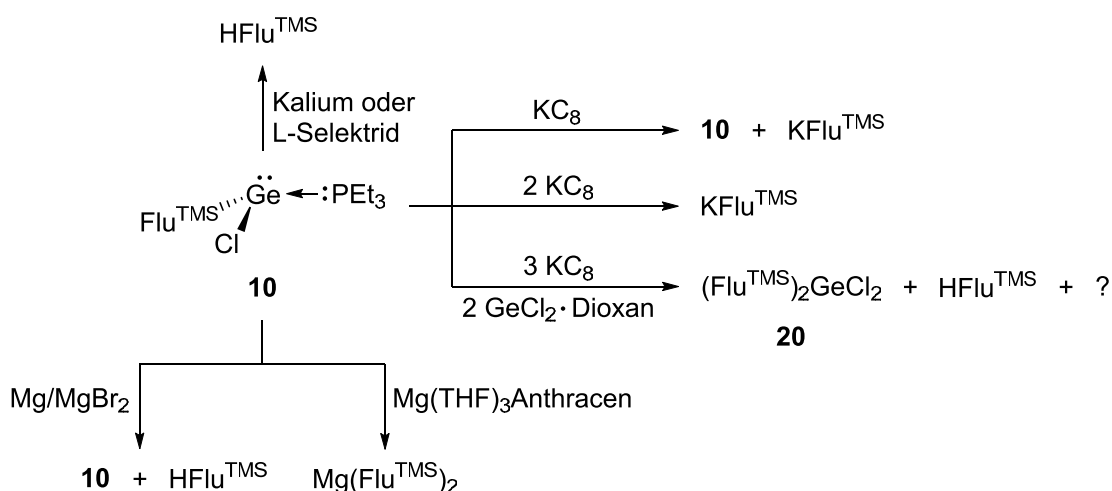


Abbildung 21. ^1H - (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) in C_6D_6 der Reaktionslösung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.08:1; THF/ $n\text{Bu}_3\text{P}$ = 15:1) mit einer Stöchiometrie von 1:2 nach 16 h. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen und der mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.26 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -2.8 ppm), $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{P}^n\text{Bu}_3$ (^1H : 0.26 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -12.0 ppm) und HFlu^{TMS} (^1H : -0.18 ppm).

Die Reduktion von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Kalium, L-Selektrid, Mg/MgBr_2 , $\text{Mg}(\text{THF})_3\text{Anthracen}$ und KC_8 führte in THF überwiegend zur Bildung von HFlu^{TMS} oder KFlu^{TMS} bzw. $\text{Mg}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$. Die Reduktion mit zwei Äqui-

valenten KC_8 führte vollständig zur Bildung von KFlu^{TMS} , während die Reaktion mit einem Äquivalent lediglich zu einer unvollständigen Umsetzung des Phosphan-Addukts **10** sowie zur Bildung von KFlu^{TMS} führte (**Schema 31**). Da der Flu^{TMS} -Ligand offenbar bevorzugt vom Ge-Atom reaktiv abgespalten wird, wurden die Versuche mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** als Ausgangsverbindung wiederholt. Auch hier ergab die Reduktion mit einem Äquivalent KC_8 die Bildung von KFlu^{TMS} und die unvollständige Umsetzung des Germylens **8**. Weitere Reaktivitätsuntersuchungen von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**, besonders die Umsetzungen mit GeBr-Lösungen, sind hier nicht näher beschrieben, da diese Bestandteil des **Kapitels 3.5** sind.



Schema 31. Reduktionsversuche von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** mit Kalium, L-Selektрид, Mg/MgBr_2 , $\text{Mg}(\text{THF})_3\text{Anthracen}$ und KC_8 in THF bei Raumtemperatur und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

In Anlehnung an die von *Power et al.* beschriebene reduktive Kupplung zur Bildung des metalloiden Clusters Ge_6Ar_2 ($\text{Ar} = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[74] wurde $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** in Anwesenheit von zwei Äquivalenten $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit drei Äquivalenten KC_8 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend einen weiteren Tag gerührt und danach durch eine Extraktionsreihe (Pentan, Toluol) aufgearbeitet.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen der Trimethylsilyl-Gruppen von HFlu^{TMS} und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** vier zusätzliche Signale, von denen zwei jeweils die gleiche Intensität aufweisen (0.11/0.03 ppm, 0.09/0.01 ppm, **Abbildung 22**). Die Kristallisation unbekannter Verbindungen blieb bisher aus, wodurch sich nicht klären lässt, ob und in welchem Zusammenhang diese Signale stehen.

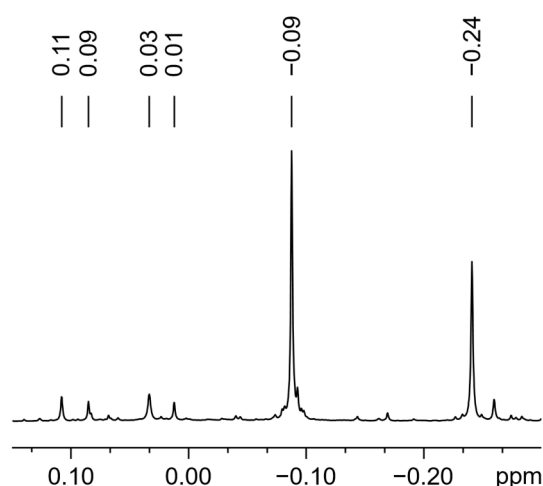


Abbildung 22. ^1H -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** und $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit KC_8 reduziert. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der Trimethylsilyl-Signale abgebildet. Bekannte Signale entsprechen HFlu^{TMS} (-0.09 ppm) und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** (-0.24 ppm).

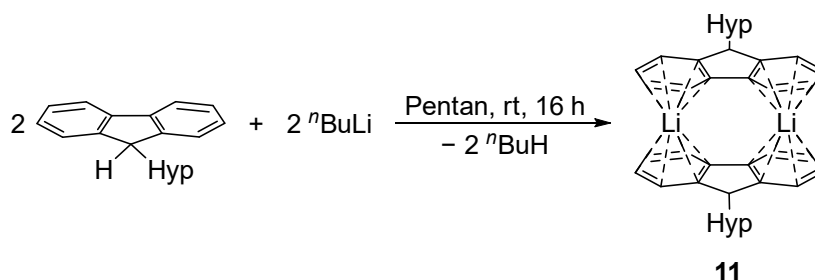
3.4 Weitere Modifikationen des Fluorenyl-Liganden

In **Kapitel 3.3** wurde gezeigt, dass die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe am *ipso*-C-Atom einen signifikanten Einfluss auf die Synthese fluorenylsubstituierter Germylene hat. Während bei der Synthese von $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** verschiedene Nebenprodukte wie beispielsweise $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3(\text{Flu})_6(\text{Flid})\text{H})]$ **4** entstehen, lässt sich $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** selektiv in einer guten kristallinen Ausbeute isolieren. Mögliche Modifikationen des Fluorenyl-Gerüsts beschränken sich dabei nicht auf die Trimethylsilyl-Gruppe, sondern es sind auch weitere Substituenten denkbar. Beispiele hierfür sind eine Hypersilyl- (Hyp) oder Diisopropylphosphanyl-Gruppe (P^iPr_2) am *ipso*-C-Atom sowie alternativ die Einführung sterisch anspruchsvoller *tert*-Butyl-Gruppen (^tBu) im Ringsystem. Die Substitution des Fluorenyl-Systems durch einen Phosphanyl-Rest wurde neben dem sterischen Einfluss auch durch die besondere Eigenschaft des Phosphans als Lewis-Base sowie die Erweiterung der NMR-spektroskopischen Analyse auf ^{31}P -NMR motiviert.

3.4.1 Hypersilyl-Substitution am *ipso*-C-Atom

Nach der bereits vorgestellten Modifikation des Fluorenyl-Gerüsts mit einer Trimethylsilyl-Gruppe am *ipso*-C-Atom soll die analoge Einführung des sterisch anspruchsvolleren Hypersilyl-Substituent diskutiert werden. Die Synthese von HFlu^{Hyp} ist bereits literaturbekannt.^[141] In dieser Arbeit wurde anstelle von HypBr das Edukt HypCl eingesetzt und die Aufarbeitung der Reaktion modifiziert, wodurch das Produkt HFlu^{Hyp} in einer höheren

Ausbeute (91 %) erhalten wurde. Analog zur Synthese von $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** konnte HFlu^{Hyp} anschließend mit $n\text{BuLi}$ in Pentan bei Raumtemperatur quantitativ lithiiert werden. Das Lithiumsalz $[\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}]_2$ **11** wurde als orangeroter Feststoff isoliert (**Schema 32**).



Schema 32. Synthese des dimeren Lithiumsalzes $[\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}]_2$ **11**.

Entsprechende Einkristalle wurden aus Pentan isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert (**Abbildung 23**).

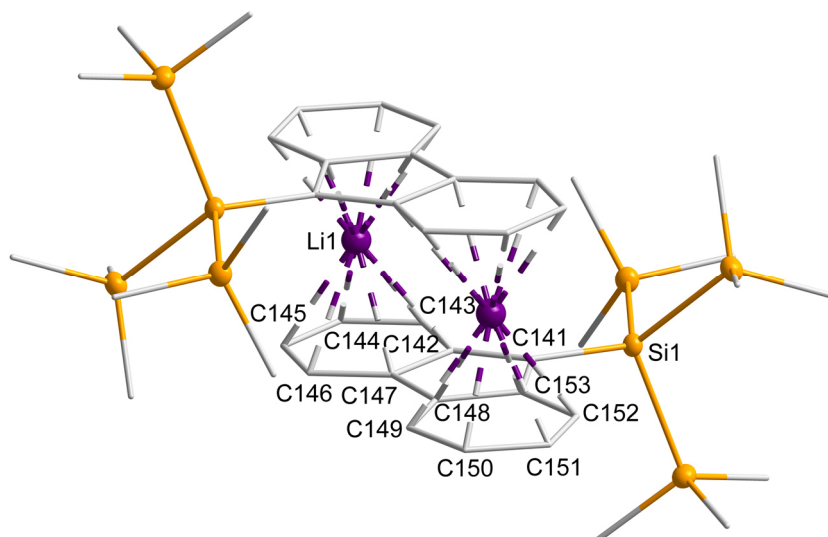
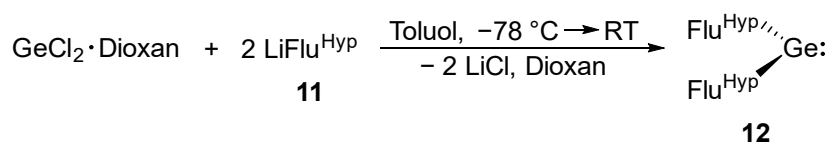


Abbildung 23. Molekülstruktur von $[\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}]_2$ **11**. Das Dimer besitzt ein Inversionszentrum zwischen den beiden Li-Atomen. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Li1–C142 245.8(3), Li1–C143 242.0(3), Li1–C144 236.2(3), Li1–C145 233.9(3), Li1–C146 235.3(3), Li1–C147 238.3(3), Li1–C148 243.0(3), Li1–C149 236.6(3), Li1–C150 232.8(3), Li1–C151 236.4(3), Li1–C152 243.9(3), Li1–C153 247.3(3), Si1–C141 187.83(12).

Im Festkörper liegt das Lithiumsalz **11** als Dimer vor, in dem die Li-Atome je η^6 -koordiniert zwischen den Phenyl-Systemen der Fluorenyl-Gerüste positioniert sind. Diese Koordination führt zu einer antiparallelen Anordnung der Substituenten mit zwei koordinierten Li-Atomen zwischen den Ebenen. Die Orientierung der Fluorenyl-Liganden ist auf den sterischen Anspruch der Hypersilyl-Reste zurückzuführen. Aus der Literatur

ist das THF-Addukt $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{Hyp}}$ bekannt, ein Monomer mit einer η^5 -Koordination des Li-Atoms über dem Fünfring und zwei am Li-Atom gebundenen THF-Molekülen.^[121] Der mittlere Li–C-Abstand des THF-Addukts beträgt 242.02 pm und ist mit dem des Dimers **11** (239.29 pm) vergleichbar.

Ausgehend von $[\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}]_2$ **11** wurden zwei Äquivalente in einer Salzmetathese mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zum homoleptischen Germylen $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** umgesetzt (**Schema 33**). Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich hellgelbe Kristalle des Germylens **12** (Ausbeute: 78 %).



Schema 33. Synthese des alkylsubstituierten Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12**.

$\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** ist analog zu $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** ein alkylsubstituiertes Germylen und liegt im Festkörper ebenfalls als monomere Verbindung mit vergleichbaren Bindungslängen vor (**Abbildung 24**).

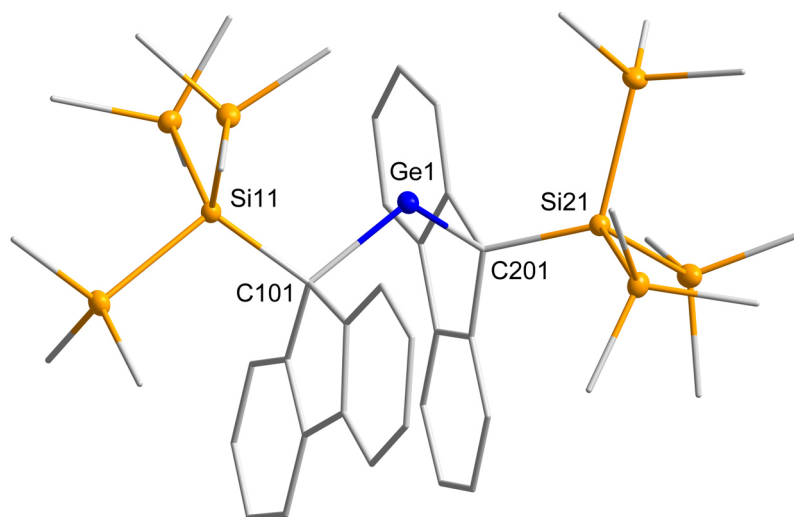
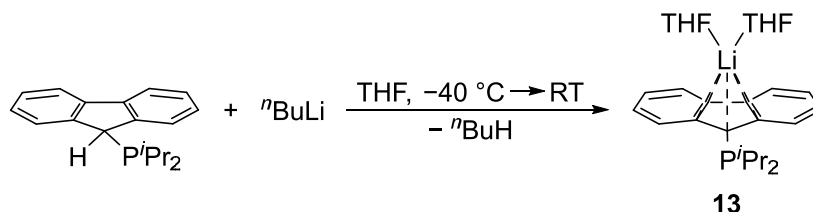


Abbildung 24. Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–C101 205.12(16), Ge1–C201 205.31(16), C101–Si11 194.43(16), C201–Si21 194.42(17); C101–Ge1–C201 111.54(6), Ge1–C101–Si11 106.94(7), Ge1–C201–Si21 106.00(7).

Aufgrund der parallelen Anordnung der Fluorenyl-Substituenten in einem Abstand von 351.37 pm zeigt sich auch hier eine π - π -Wechselwirkung, die etwas ausgeprägter zu sein scheint als in $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (356.53 pm). Der wesentlichste strukturelle Unterschied liegt in der Konformation der Fluorenyl-Liganden relativ zum Germanium-Atom. Während in $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** eine nahezu ekliptische Anordnung vorliegt, ist in $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** lediglich eine annähernd gestaffelte Konformation realisierbar, wobei die Abweichung mit etwa 10.2° deutlich größer ist (Diederwinkel von 97.1° und 98.6°). Diese Anordnung ist auf den erhöhten sterischen Anspruch der Hypersilyl-Substituenten zurückzuführen.

3.4.2 Phosphanyl-Substitution am *ipso*-C-Atom

Nach der erfolgreichen Synthese des homoleptischen Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** wurde am *ipso*-C-Atom des Fluorenyls ein Diisopropylphosphanyl-Substituent ($\text{HFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$) eingeführt. Die Synthese von $\text{HFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ ist dabei aus der Literatur bekannt.^[142] Das Produkt wurde in weiteren Reaktionen als Maßlösung in THF verwendet. Die Lithiierung des phosphanylsubstituierten Fluorens mit $n\text{BuLi}$ wurde in THF bei -78°C in quantitativer Ausbeute durchgeführt (**Schema 34**). $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ **13** wurde anschließend durch das Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 73 % isoliert.



Schema 34. Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ **13**.

Die Kristallstrukturanalyse des Lithiumsalzes **13** wurde an gelb-orangen Kristallen durchgeführt, die bei 6°C aus Pentan isoliert wurden (**Abbildung 25**). Die Molekülstruktur zeigt eine η^5 -Koordination des Lithium-Atoms zum Fluorenyl-Liganden mit einem mittleren Li–C-Abstand von 242.52 pm, vergleichbar mit $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS}}$ **6**·(**THF**)₂ (247.97 pm) und $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{Hyp}}$ (242.02 pm)^[121]. Das Li-Atom in **13** ist mit einer Li–C_{*ipso*}-Bindungslänge von 230.9 pm weniger stark zur *ipso*-Position verschoben als in **6**·(**THF**)₂ (222.9 pm). Die übrigen vier Li–C-Bindungen betragen im Mittel 245.44 pm und sind deutlich kürzer als beim Lithiumsalz **6**·(**THF**)₂ (254.20 pm). Diese Unterschiede können durch den erhöhten sterischen Anspruch des Phosphanyl-Rests oder auf dessen +M-Effekt zurückzuführen sein, wodurch das *ipso*-C-Atom eine geringere negative Partialladung aufweist.

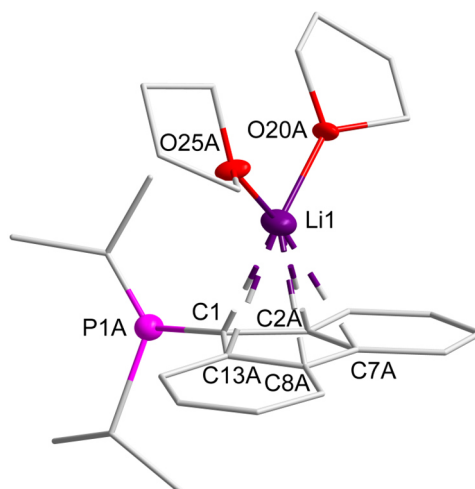
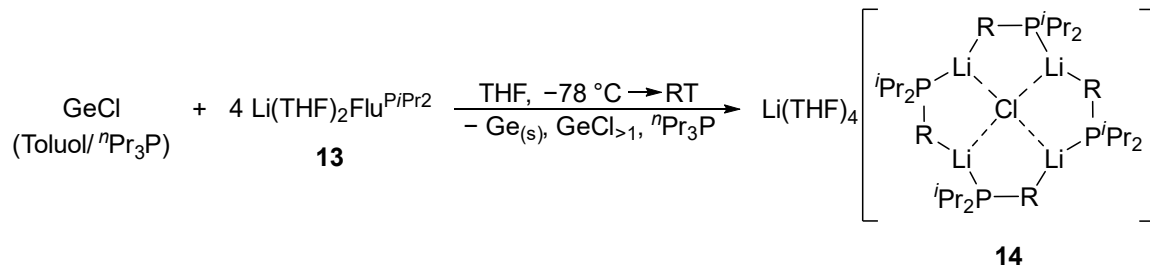


Abbildung 25. Molekülstruktur von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ **13**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Li1–C1 230.85(30), Li1–C2A 241.83(193), Li1–C7A 251.02(121), Li1–C8A 250.78(124), Li1–C13A 238.12(180), C1–P1A 182.51(15), Li1–O20A 191.67(35), Li1–O25A 191.38(36); P1A–C1–Li1 125.165(103), O20A–Li1–O25A 99.623(149).

Bei Umsetzungen des Lithiumsalzes **13** mit verschiedenen Germaniumhalogeniden, wie $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ oder einer GeCl -Lösung ($\text{Ge}:\text{Cl} = 1:1$, Toluol/ $^n\text{Pr}_3\text{P} = 20:1$), konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die NMR-Spektren (^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) der Reaktionslösungen zu den Syntheseversuchen eines Germylens aus $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ zeigen nur Signale des protonierten Liganden $\text{HFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ als Hauptprodukt (**Abbildung A10**, siehe **Abschnitt 6.3.10**). Ein ähnliches Verhalten ist bereits für die Reaktion des Kaliumsalzes eines α -phosphanylsubstituierten Amins $\text{KN}(\text{Ar}^\dagger)(\text{PPh}_2)$ ($\text{Ar}^\dagger = 2,6\text{-}\{\text{Ph}_2(\text{H})\text{C}\}_2\text{-4-}^i\text{PrC}_6\text{H}_2$) mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ beschrieben.^[143] Dabei konnten nur geringe Mengen ($< 4\%$) von $\text{GeCl}_2(\kappa^1\text{-P-L}^\dagger\text{GeCl})$ und $\text{GeCl}_2(\kappa^1\text{-P-L}^\dagger\text{H})$ ($\text{L}^\dagger = [\text{Ar}^\dagger(\text{PPh}_2)\text{N}]^-$) isoliert werden, während das entsprechende sekundäre Amin $\text{HN}(\text{Ar}^\dagger)(\text{PPh}_2)$ stets das Hauptprodukt bildet. Die Ursache für die Protonierung ist bislang ungeklärt, jedoch reproduzierbar und unabhängig von der Eduktstöchiometrie. Ein Einfluss durch Wasserspuren konnte ausgeschlossen werden.^[143]

Auch die Reaktion mit einer GeCl -Lösung ($\text{Ge}:\text{Cl} = 1:1$, Toluol/ $^n\text{Pr}_3\text{P} = 20:1$) lieferte keine neuen Erkenntnisse, wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen (**Abbildung A11**, siehe **Abschnitt 6.3.11**). Neben den Signalen von $^n\text{Pr}_3\text{P}$ und $\text{HFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ wird ein deutlich verbreitertes Signal bei -6.8 ppm (FWHH: 152 Hz) beobachtet, dessen chemische Verschiebung dem des Lithiumsalzes **13** (-6.8 ppm, FWHH: 4 Hz) entspricht. Nach der Aufarbeitung wurde aus dem Toluol-Extrakt bei -30 °C ein tetramerer at-Komplex des

Lithiumsalzes **13** als $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^{\text{Pr}_2})}_4]$ **14** isoliert und kristallographisch charakterisiert (**Schema 35**).



Schema 35. Reaktivität von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^{\text{Pr}_2}}$ **13** mit einer GeCl -Lösung ($\text{Ge}:\text{Cl} = 1:1$, Toluol/ $^n\text{Pr}_3\text{P} = 20:1$) und Isolierung von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^{\text{Pr}_2})}_4]$ **14**.

$\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^{\text{Pr}_2})}_4]$ **14** lässt sich als inverser Kronenether mit einem zentralen Chlorid-Ion beschreiben (**Abbildung 26**).

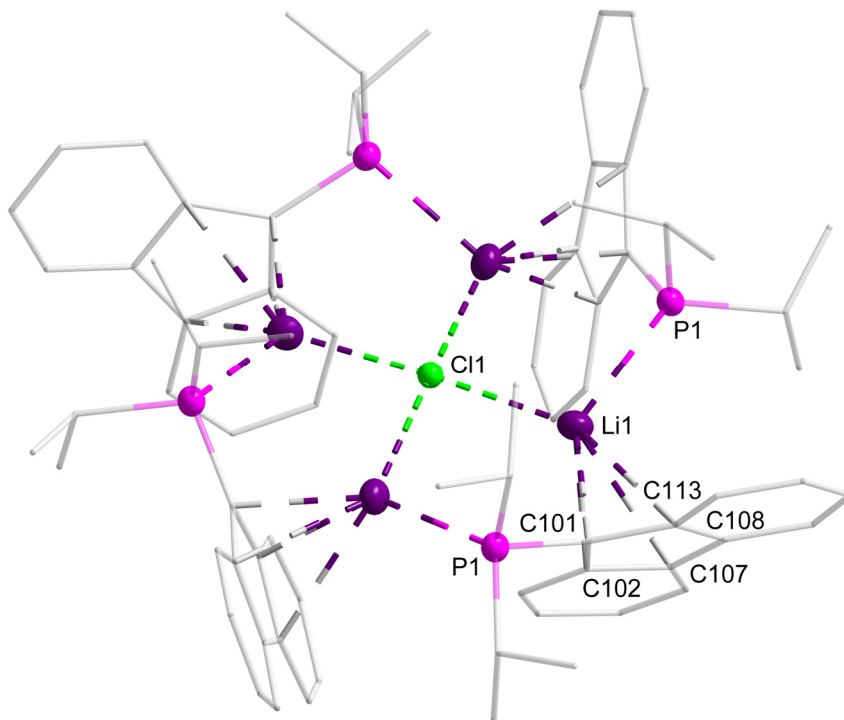


Abbildung 26. Molekülstruktur von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^{\text{Pr}_2})}_4]$ **14**. Der tetramere at-Komplex des Lithiumsalzes besitzt ein Inversionszentrum, welches auf dem Cl1-Atom liegt. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome und das $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ -Kation nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Cl1–Li1 247.27(35), Li1–P1 254.43(36), Li1–C101 226.19(40), Li1–C102 227.49(40), Li1–C107 276.93(41), Li1–C113 276.41(40); Li1–Cl1–Li1 89.893(116), Cl1–Li1–P1 105.552(129), Li1–P1–C101 106.197(102).

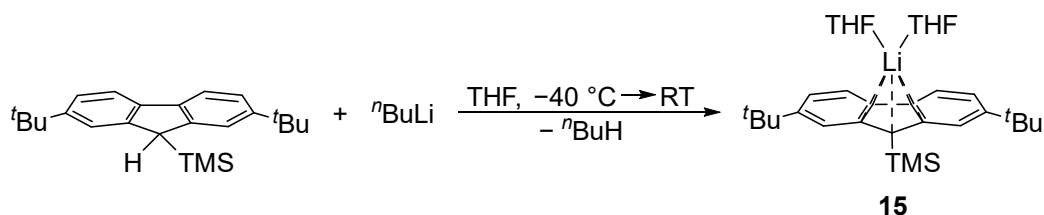
Vier LiFlu^{PiPr2}-Liganden sind dabei ringförmig um das Chlorid angeordnet, welches quadratisch planar von vier Li-Atomen koordiniert wird. Jedes Li-Atom ist sechsfach koordiniert mit η^1 zum Cl-Atom, η^4 zum Fluorenyl-Fünfring und η^1 zum P-Atom eines benachbarten LiFlu^{PiPr2}-Liganden. In der Literatur sind zahlreiche inverse μ -Cl–Li-Koordinationskomplexe bekannt, bei denen die geometrische Anordnung der Li-Atome um das Chlorid-Ion stark variiert und nicht vorherzusagen ist.^[144] Beispiele mit vergleichbaren mittleren Li–Cl-Abständen von 247.27 pm (**14**) sind $[(\mu_4\text{-Cl})\text{Li}_4(\mu_2\text{-N}^i\text{Pr}_2)_3(\text{THF})_4]$ (246.31 pm),^[145] $[(\mu_3\text{-Cl})\text{Li}_3\{\mu_2\text{-[Si}^i\text{BuMe}_2\text{Si)}_2\}_2(\text{THF})_5]$ (242.77 pm)^[146] und $[(\mu_5\text{-Cl})\text{Li}_5\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_5]^-$ (244.85 pm).^[147]

Besondere Relevanz für die Einordnung des tetrameren at-Komplexes besitzt die Verbindung $[(\mu_3\text{-Cl})\text{Li}_3\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}_2]$, die trotz eines kürzeren mittleren Li–Cl-Abstand von 235.71 pm ebenfalls Phosphanyl-Reste in der Koordination zum Li-Atom aufweist.^[148] Neben dem Lithiumsalz $\text{LiN}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ konnte in Anwesenheit von THF-Spuren der at-Komplex $\text{LiCl}\{\text{LiN}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}_2$ beobachtet werden, der unter Beteiligung des bei der Reaktion gebildeten LiCl entsteht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale des Lithiumsalzes (–4.7 ppm) und des at-Komplexes (–3.8 ppm, FWHH: 490 Hz) nahe beieinander. Letzteres zeigt jedoch eine deutliche Signalverbreiterung infolge von Li-P-Interaktionen.^[148]

Die Isolierung des at-Komplexes **14** unterstreicht die geringe Selektivität des Lithiumsalzes **13** in der Reaktion mit Germanium(II)- und Germanium(I)-halogeniden. Die Reaktionen zeigen, dass der Diisopropylphosphanyl-Substituent durch seinen +M-Effekt die Reaktivität des Lithiumsalzes **13** mindert und als Lewis-Base für unerwünschte Nebenreaktionen wie die Bildung des protonierten Liganden HFlu^{PiPr2} oder des at-Komplexes **14** verantwortlich ist.

3.4.3 Trimethylsilyl- und alkylsubstituiertes Fluorenylsystem

Nach der Variation des Substituenten am *ipso*-C-Atom des Fluorenyl-Gerüsts wurde der Einfluss sterisch anspruchsvoller ^tBu-Gruppen am Ringsystem selbst auf die Synthese eines homoleptischen Germylens untersucht. Die Synthese von HFlu^{TMS,^tBu2} wurde, analog zur Synthese von HFlu^{TMS}, ausgehend von HFlu^{H,^tBu2} durch Lithiierung und Reaktion mit TMSCl durchgeführt (Ausbeute: 59 %). Anschließend wurde das entsprechende Lithiumsalz durch Reaktion mit ⁿBuLi in THF bei –40 °C erhalten. Für eine quantitative Umsetzung waren zwei Äquivalente ⁿBuLi notwendig, wodurch $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},\text{tBu}2}$ **15** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86 % isoliert werden konnte (**Schema 36**).



Schema 36. Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$ **15**.

Das Lithiumsalz **15** wurde nach der Isolierung aus Pentan bei 6 °C kristallographisch charakterisiert (**Abbildung 27**). Die Molekülstruktur von **15** im Festkörper zeigt ebenfalls eine η^5 -Hapitizität des Li-Atoms mit einem mittleren Li–C-Abstand von 245.59 pm, vergleichbar zu der in $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS}} \mathbf{6} \cdot (\text{THF})_2$ (247.97 pm), $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^{\text{Pr}2}} \mathbf{13}$ (242.52 pm) und $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{Hyp}}$ (242.02 pm).^[121]

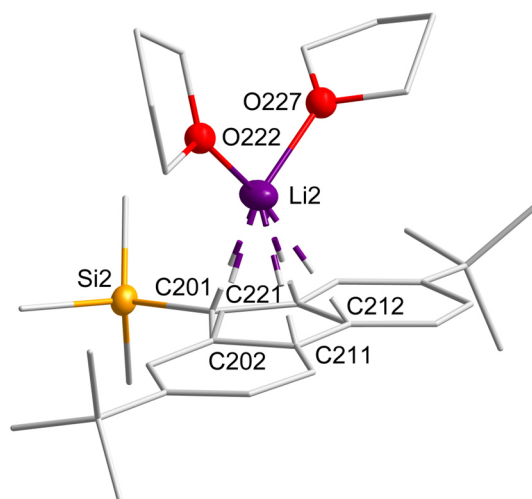
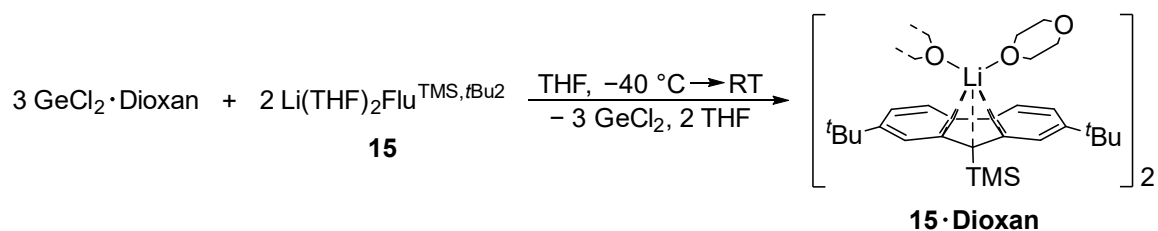


Abbildung 27. Molekülstruktur von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$ **15**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Li2–C201 225.99(36), Li2–C202 249.15(35), Li2–C211 264.78(35), Li2–C212 256.23(37), Li2–C221 231.80(37) C201–Si2 184.15(17) Li2–O222 190.90(37), Li2–O227 193.40(35); Si2–C201–Li2 117.271(117), O222–Li2–O227 98.069(165).

Zur Darstellung eines möglichen homoleptischen Germylens wurde GeCl_2 -Dioxan mit zwei Äquivalenten $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$ **15** in Et_2O bei –40 °C umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan co-evaporiert und anschließend mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wurden bei –15 °C gelbe Plättchen isoliert und kristallographisch als $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}]_2$ **15-Dioxan** identifiziert (**Schema 37**).



Schema 37. Synthese von $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}]_2$ **15·Dioxan**.

Die Molekülstruktur von **15·Dioxan** zeigt ein 1,4-Dioxan-verbrücktes zentrosymmetrisches Dimer des Lithiumsalzes **15** (**Abbildung 28**).

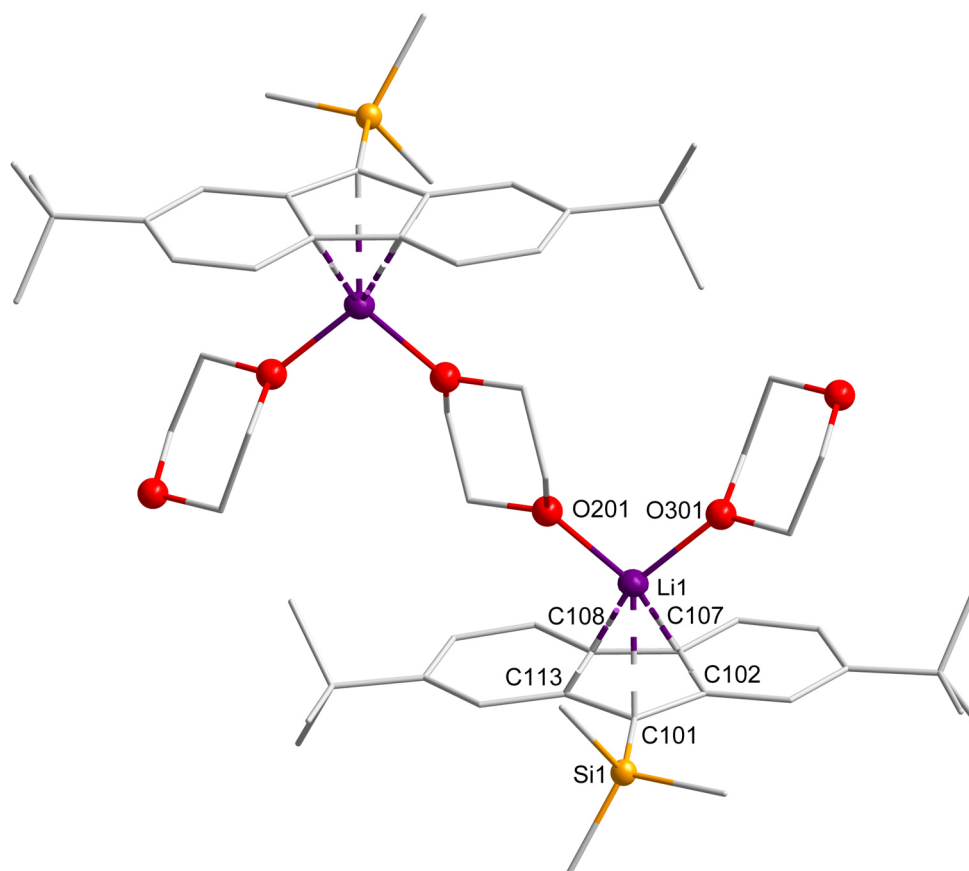


Abbildung 28. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}]_2$ **15·Dioxan**. Das 1,4-Dioxan-verbrückte Dimer des Lithiumsalzes **15** besitzt ein Inversionszentrum, welches im Schwerpunkt des mittleren Dioxans liegt. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Li1–C101 222.7(3), Li1–C102 235.1(3), Li1–C107 251.6(3), Li1–C108 251.8(3), Li1–C113 234.2(3), C101–Si1 184.17(14) Li1–O201 195.51(27), Li1–O301 193.27(30); Si1–C101–Li1 114.19(10), O201–Li1–O301 94.37(12).

Das Li-Atom ist weiterhin vom Fünfring des Fluorenyls η^5 -koordiniert. Die mittlere Li–C-Bindungslänge beträgt 239.08 pm und ist damit etwas kürzer als im THF-Addukt des Lithiumsalzes **15** (245.59 pm). Die beiden Li-Atome sind jeweils zusätzlich durch einen endständigen Dioxan-Liganden koordiniert und über die O-Atome eines 1,4-Dioxans verbrückt (Li–O: \approx 194.39 pm, O–Li–O: 94.4°). Ein vergleichbares Strukturmotiv findet sich in $[\text{Li}(\text{Dioxan})\text{LiO}_2\text{NN}^{\text{tBu}}]_\infty$ (199.77 pm, 94.8°), $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{LiO}_2\text{NN}^{\text{tBu}}]_2$ (201.68 pm, 93.0°; O₂NN = Diamin-Bis(phenolat)-Ligand),^[149] $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]_2$ (195.78 pm, 99.5°)^[150] und $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Ar}^{\text{N}}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (200.9 pm, 99.0°; Ar^N = *N*-(2-((dimethylamino)methyl)phenyl))^[151] mit vergleichbaren Li–O-Bindungslängen und -winkeln (O–Li–O). Eine Polymerisation von **15·Dioxan** kann nicht beobachtet werden. Grund dafür können die sterisch anspruchsvollen ^tBu-Gruppen am Fluorenyl-Ringsystem, analog zu $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{LiO}_2\text{NN}^{\text{tBu}}]_2$ sein, bei dem die ^tBu-Reste eine weitere Aggregation verhindern.^[149]

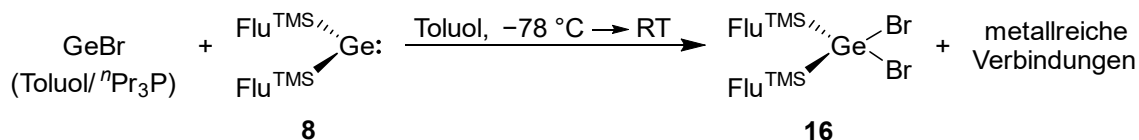
$[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Ar}^{\text{N}}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ entsteht ebenfalls aus der Reaktion von GeCl₂·Dioxan mit dem entsprechenden Lithiumsalz, jedoch nur als Nebenprodukt, während hauptsächlich das Germylen Ge[Ar^NN(SiMe₃)₂] gebildet wird.^[151] Im Gegensatz dazu lässt sich bei der Reaktion von GeCl₂·Dioxan mit Li(THF)₂Flu^{TMS,tBu2} **15** keine Bildung eines homoleptischen Germylens spektroskopisch durch *in situ*-Beobachtungen nachweisen (**Abbildung A12**, siehe **Abschnitt 6.3.12**). Auch hier dürfte der hohe sterische Anspruch der ^tBu-Gruppen die Reaktivität mindern.

3.5 Insertionsverhalten von Ge(Flu^{TMS})₂

In **Kapitel 3.4** wurde gezeigt, dass Modifikationen des Fluorenyl-Gerüsts gut zugänglich sind. Neben dem monomeren alkylsubstituierten Germylen Ge(Flu^{TMS})₂ **8** konnte auch das analoge Ge(Flu^{Hyp})₂ **12** erfolgreich synthetisiert werden. Im Folgenden werden Untersuchungen zur Reaktivität des Germylens **8** vorgestellt. Insbesondere das Insertionsverhalten in verschiedene E–X- σ -Bindungen (E = Au, Si, Ge, Sn) soll im Fokus stehen, um Einblicke in seine Rolle bei Umsetzungen mit metastabilen GeX-Lösungen (X = Cl, Br) sowie der damit verbundenen Clusterbildung zu gewinnen. Ausgangspunkt waren erste Reaktionen von Ge(Flu^{TMS})₂ **8** mit einer metastabilen GeBr-Lösung, welche zur Isolierung eines Germans als ein relevantes Oxidationsprodukt führten. Diese Umsetzungen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels detailliert beschrieben.

3.5.1 Erste Reaktivitätsuntersuchungen von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit einer GeBr -Lösung

Aus der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer metastabilen GeBr -Lösung konnte das Oxidationsprodukt $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** isoliert werden (**Schema 38**).



Schema 38. Bildung des Germans $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** als Oxidationsprodukt während der Disproportionierungsreaktion einer GeBr -Lösung mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**.

Dazu wurde $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in Toluol gelöst und bei -78°C mit einer GeBr -Lösung ($\text{Ge}:\text{Br} = 1:1.3$; $\text{Toluol}/^n\text{Pr}_3\text{P} = 19:1$) versetzt. Die dunkelrot-orangefarbene Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Extraktion mit Pentan konnte $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** als farblose Kristalle isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (**Abbildung 29**). Für eine vollständige Charakterisierung wurde $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** anschließend gezielt durch die Oxidation von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit elementarem Brom dargestellt (siehe **Abschnitt 5.2.29**).

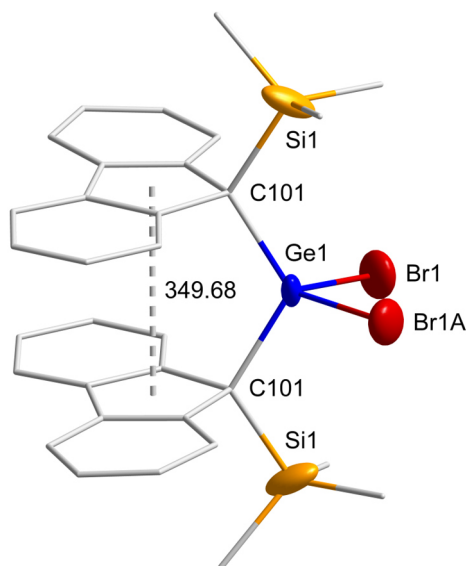


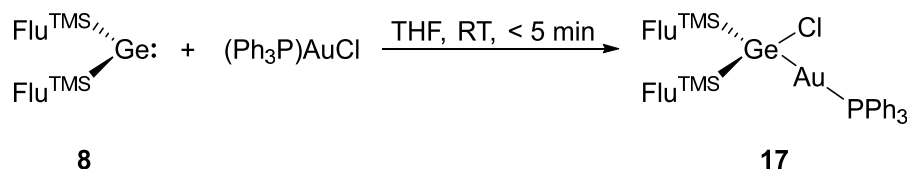
Abbildung 29. Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): $\text{Ge1}-\text{C101}$ 197.0(6), $\text{Ge1}-\text{Br1}$ 239.3(13), $\text{Ge1}-\text{Br1A}$ 223.6(6) $\text{C101}-\text{Si1}$ 192.7(6); $\text{C101}-\text{Ge1}-\text{C101}$ 117.1(4), $\text{Si1}-\text{C101}-\text{Ge1}$ 116.2(3). Die mögliche π - π -Wechselwirkung ist mit einem Abstand von 349.68 pm eingezeichnet.

(Flu^{TMS})₂GeBr₂ **16** ist ein tetravalentes German mit zwei nahezu parallel angeordneten Fluorenyl-Substituenten. Der Abstand der aromatischen Ringe beträgt 349.68 pm und liegt damit im Bereich typischer π-π-Wechselwirkungen in fluorenylsubstituierten Germanen wie (Flu^{TMS})(Flu^{Me})GeMe₂ (354.0 pm)^[111] oder den zuvor beschriebenen Strukturen ([GeFlu₂]₃ **3**: 350.58–355.40 pm; Li(THF)₄[Ge(Ge₃(Flu)₆(Fld)H)] **4**: 343.46–356.92 pm).

Die Isolierung von (Flu^{TMS})₂GeBr₂ **16** belegt, dass Germylene an der Disproportionierungsreaktion metastabiler GeBr-Lösungen beteiligt sind und dabei oxidierte Ge(IV)-Verbindungen entstehen. Im Zusammenhang mit der Bildung von Ge₁₄Br₈(PEt₃)₄ wird ebenfalls eine Insertion eines Germylens unter gleichzeitiger Eliminierung einer Ge(IV)-Verbindung postuliert.^[80] Die Isolierung von (Flu^{TMS})₂GeBr₂ **16** liefert damit einen ersten experimentellen Nachweis für bisher nur theoretisch vorhergesagte und durch Rechnungen gestützte Reaktionsschritte.^[95] Die zurückbleibende, intensiv dunkelrote Reaktionslösung weist auf die Bildung metallreicher Spezies hin, deren Untersuchung in **Abschnitt 3.5.10** beschrieben wird.

3.5.2 Insertion von Ge(Flu^{TMS})₂ in eine Au(I)–Cl-σ-Bindung

Die Reaktion von Ge(Flu^{TMS})₂ **8** mit einem Äquivalent (Ph₃P)AuCl in THF führt bei Raumtemperatur zur Insertion des Germylens in die Au–Cl-σ-Bindung und damit zur Bildung des Germyl-Gold-Komplexes (Flu^{TMS})₂Ge(Cl)Au(PPh₃) **17** (**Schema 39**).



Schema 39. Synthese des Germyl-Gold-Komplexes (Flu^{TMS})₂Ge(Cl)Au(PPh₃) **17**.

¹H-NMR-Analysen zeigen einen quantitativen Reaktionsverlauf, der innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem anschließenden Waschen mit Pentan wurde ein farbloser Feststoff (Ausbeute: 90%) isoliert. Einkristalle des Germyl-Gold-Komplexes **17** konnten durch Kristallisation aus Pentan bei 6 °C erhalten werden (**Abbildung 30**).

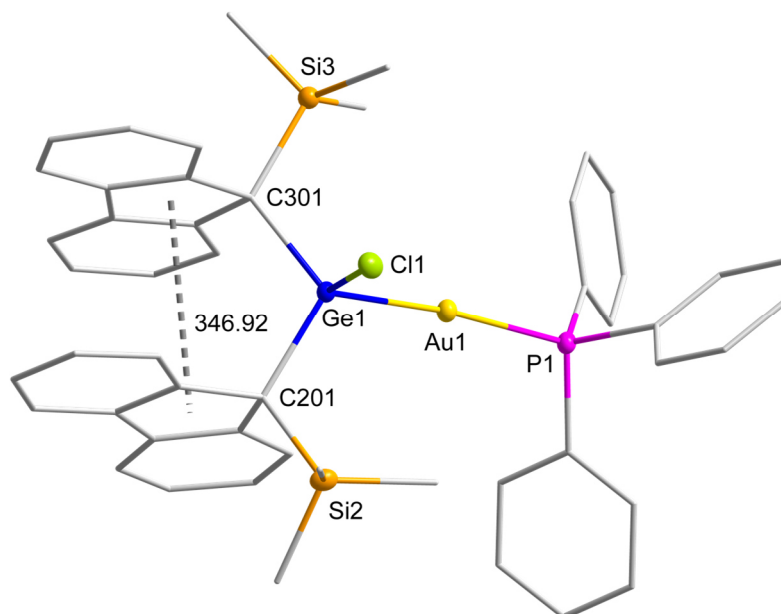
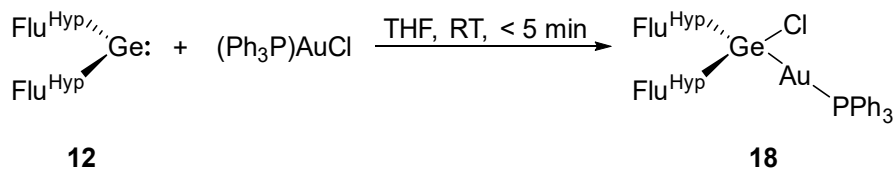


Abbildung 30. Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **17**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Au1–P1: 232.12(6), Au1–Ge1: 241.11(3), Ge1–Cl1: 223.47(6), Ge1–C201: 201.9(2), Ge1–C301: 199.9(2), C201–Si2: 191.7(2), C301–Si3: 191.9(2); P1–Au1–Ge1: 172.896(16), C201–Ge1–C301: 111.51(9), C201–Ge1–Cl1: 101.62(7), C301–Ge1–Cl1: 103.69(7), C201–Ge1–Au1: 112.42(7), C301–Ge1–Au1: 118.59(7), Cl1–Ge1–Au1: 107.031(19), Ge1–C201–Si2: 113.43(11), Ge1–C301–Si3: 113.43(11). Die mögliche π - π -Wechselwirkung ist mit einem Abstand von 346.92(1) pm eingezeichnet.

In der Molekülstruktur im Festkörper liegt Verbindung **17** als Monomer vor, vergleichbar mit anderen Gernyl-Gold-Verbindungen wie $(\text{R}'_2\text{Ge})(\text{Cl})\text{Au}(\text{PEt}_3)$ ($\text{R}'_2\text{Ge}$ = cyclisches Gernylen), $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Et}$), und $(\text{CAAGe})(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (CAAGe = cyclisches (Alkyl)(amino)gernylen).^[152-154] Weniger sterisch anspruchsvolle Vertreter wie $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuGeCl}_3$ und $[(o\text{-tol})_3\text{P}]\text{AuGeCl}_3$ bilden dagegen im Festkörper, bedingt durch aurophile Wechselwirkungen, dimere Strukturen aus.^[155, 156] Die Ge–Au-Bindungslänge des Gernyl-Gold-Komplexes **17** beträgt 241.11 pm und liegt damit im Bereich bekannter monomerer (240.37–241.69 pm)^[152-154] bzw. dimerer Verbindungen (237.61–256.31 pm).^[155, 156] Die Ge–Au–P-Achse ist mit einem Bindungswinkel von 172.9° nahezu linear, ähnlich wie bei $(\text{CAAGe})(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (173.1°).^[154] Bei $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PR}_3)$ ist die Abweichung von der Linearität mit 169.5° hingegen ausgeprägter.^[152, 155] Die Projektion entlang der Ge–Au–P-Achse des Gernyl-Gold-Komplexes **17** zeigt zudem eine ekliptische Konformation der Liganden.^[155]

In einer analogen Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ wurde in gleicher Weise der entsprechende Germyl-Gold-Komplex $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18** erhalten (**Schema 40**).



Schema 40. Synthese des Germyl-Gold-Komplexes $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18**.

Nach analoger Aufarbeitung wurden aus Pentan bei 6 °C Einkristalle des Germyl-Gold-Komplexes **18** isoliert (**Abbildung 31**).

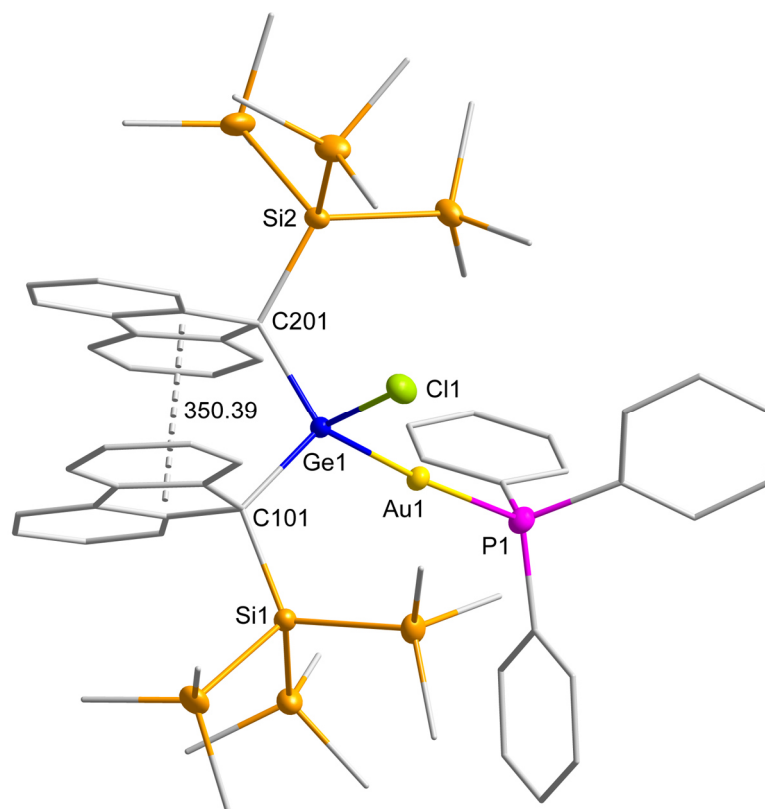


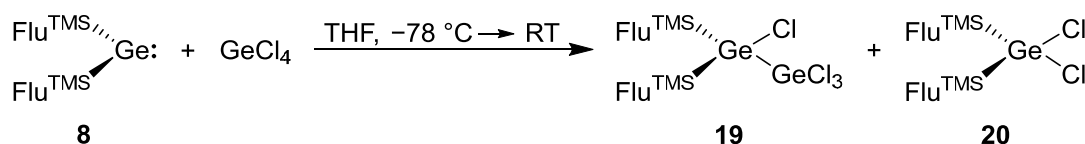
Abbildung 31. Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18**. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Au1–P1: 235.77(8), Au1–Ge1: 243.63(4), Ge1–Cl1: 223.27(8), Ge1–C101: 203.56(24), Ge1–C201: 203.81(26), C101–Si1: 196.73(27), C201–Si2: 196.73(27); P1–Au1–Ge1: 174.715(25), C101–Ge1–C201: 104.380(96), C101–Ge1–Cl1: 104.380(96), C201–Ge1–Cl1: 102.564(83), C101–Ge1–Au1: 118.194(67), C201–Ge1–Au1: 117.821(74), Cl1–Ge1–Au1: 102.399(27), Ge1–C101–Si1: 114.692(112), Ge1–C201–Si2: 119.572(127). Die mögliche π - π -Wechselwirkung ist mit einem Abstand von 350.39(0) pm eingezeichnet.

Die Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18** im Festkörper ist isostrukturell zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **17** und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf. Die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Fluorenyl-Ebenen zeigen mit 350.39 pm einen ähnlichen Abstand wie bei anderen fluorenylsubstituierten Germanen, beispielsweise $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** (349.68 pm).

3.5.3 Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Ge}(\text{IV})\text{-Cl-}\sigma$ -Bindung

Die erfolgreiche Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Au-Cl-}\sigma$ -Bindung mit quantitativer Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **17** gab den Anstoß zu weiterführenden Untersuchungen zur Insertion des Germylens **8** in verschiedene $\text{E-Cl-}\sigma$ -Bindungen ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), mit besonderem Fokus auf $\text{Ge-Cl-}\sigma$ -Bindungen. Im ersten Schritt wurde das Insertionsverhalten in die $\text{Ge}(\text{IV})\text{-Cl-}\sigma$ -Bindung von GeCl_4 analysiert.

Dazu wurde $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit äquimolarer Menge GeCl_4 in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und anschließend unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum erfolgte die Extraktion des Rückstands mit Pentan. Die erhaltene Lösung wurde in einen *J. Young*-Doppelschlenk überführt, in dem das Pentan unter leichtem statischem Vakuum abgedampft werden konnte. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur kristallisierten farblose Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Diese ergab ein Co-Kristallisat der Verbindungen $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** im Verhältnis 1:2 (**Schema 41**). Im Folgenden wird zunächst das Digerman **19** beschrieben.



Schema 41. Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 führt zur Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**.

Das Digerman **19** entsteht durch Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Ge-Cl-}\sigma$ -Bindung von GeCl_4 . Nach Kenntnis der Autorin ist bislang nur ein weiteres Beispiel für die Insertion eines Dialkylgermylens in eine $\text{Ge-X-}\sigma$ -Bindung bekannt: die von *Iwamoto* beschriebene Verbindung $\text{RGe}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ ($\text{RGe} = 2,2,5,5\text{-Tetrakis-(trimethylsilyl)-1-germacyclopentan-1,1-diy}$).^[50] Diese wurde jedoch ausschließlich mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und anschließend reduktiv in ein 1,3-Digermasilan sowie ein Trigermaallen überführt. Ein direkter struktureller Vergleich mit der Molekülstruktur des Digermans **19** im Festkörper ist daher nicht möglich (**Abbildung 32**).

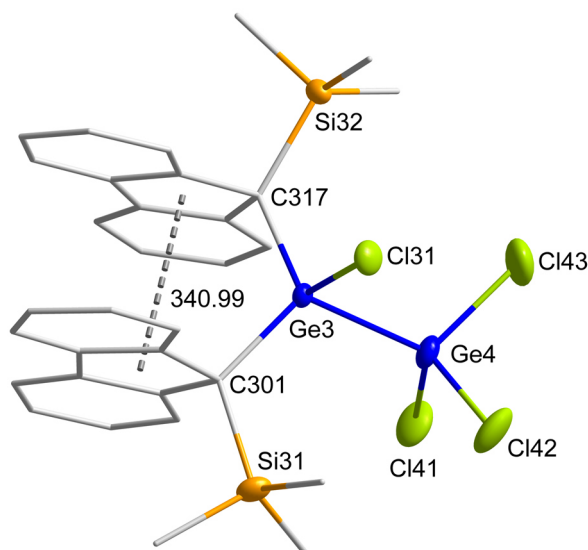


Abbildung 32. Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19**, co-kristallisiert mit $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** (nicht abgebildet) in einem Verhältnis von 1:2. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge3–Ge4: 247.76(8), Ge3–Cl31: 218.47(16), Ge3–C301: 198.3(6), Ge3–C317: 198.5(5), C301–Si31: 195.4(6), C317–Si32: 194.2(5), Ge4–Cl41: 214.8(2), Ge4–Cl42: 213.72(19), Ge4–Cl43: 213.6(2); Cl41–Ge4–Cl42: 105.26(9), Cl42–Ge4–Cl43: 102.06(9), Cl43–Ge4–Cl41: 103.89(10), C301–Ge3–C317: 115.5(2), C301–Ge3–Cl31: 108.24(18), C317–Ge3–Cl31: 108.86(17), C301–Ge3–Ge4: 114.37(17), C317–Ge3–Ge4: 113.10(15), Ge3–C301–Si31: 120.3(3), Ge3–C317–Si32: 124.4(3). Die mögliche π - π -Wechselwirkung ist mit einem Abstand von 340.99(1) pm eingezeichnet.

Die Ge–Ge-Bindung des Digermans **19** entspricht einer klassischen Einfachbindung mit einer Länge von 247.76 pm. Beide Ge-Atome sind vierfach substituiert und weisen eine nahezu tetraedrische Struktur auf. Der C301–Ge3–C317-Winkel von 115.5° übersteigt den idealen Tetraederwinkel (109.5°), was auf den erhöhten sterischen Anspruch der Flu^{TMS} -Gruppen im Vergleich zu den Chlorid-Substituenten zurückzuführen ist. Die Flu^{TMS} -Liganden sind parallel zueinander angeordnet und begünstigen π - π -Wechselwirkungen mit einem Abstand von 340.99 pm – kürzer als in $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (356.53 pm) oder $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** (349.68 pm).

Neben dem Insertionsprodukt **19** wurde aus der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 auch das German $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** erhalten, das vermutlich durch Eliminierung von GeCl_2 aus dem Digerman **19** entsteht. Damit sollte eine verlängerte Reaktionszeit zu einer höheren Ausbeute des Germans **20** führen. Nach vier Tagen wurde durch ^1H -NMR-Messungen ein nahezu vollständigen Umsatz zu einer Spezies festgestellt. Nach Extraktion mit Pentan wurden farblose Kristalle von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** bei -15°C in einer

guten Ausbeute von 76 % isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (**Abbildung 33**).

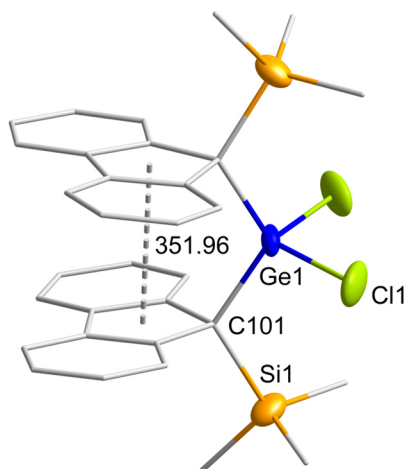


Abbildung 33. Molekülstruktur von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**. Die Verbindung besitzt eine zweizählige Drehachse durch das Ge-Atom. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ge1–C101: 196.40(16), Ge1–Cl1: 217.09(6), C101–Si1: 193.52(16); C101–Ge1–C101: 118.29(10), Si1–C101–Ge1: 116.53(9). Die mögliche π - π -Wechselwirkung ist mit einem Abstand von 351.96(0) pm ein-gezeichnet.

$(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** ist ein tetraedrisch koordiniertes German mit zwei Flu^{TMS} - und zwei Cl-Substituenten. Es ist isostrukturell zum vorherig diskutierten $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** und weist vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf. Die nahezu parallel ausgerichteten Fluorenyl-Liganden zeigen mit einem Abstand von 351.96 pm ähnliche π - π -Wechselwirkungen wie bei **16** (349.68 pm).

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 wurden NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur durchgeführt. $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** wurde in einer auf -78 $^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von GeCl_4 in $\text{THF-}d_8$ gelöst und bis zur Messung bei -196 $^\circ\text{C}$ eingefroren. Anschließend wurde die Probe auf -60 $^\circ\text{C}$ erwärmt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Bereits zu Beginn sind Signale des Insertionsprodukts **19** sowie von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** im ungefähren Verhältnis 3:1 zu erkennen, das über vier Tage bei -60 $^\circ\text{C}$ nahezu unverändert bleibt (**Abbildung A13**, siehe **Abschnitt 6.3.13**). Eine zweite, analog vorbereitete Probe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und erneut mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert. Das anfängliche Integralverhältnis der Trimethylsilyl-Signale entspricht dem bei -60 $^\circ\text{C}$, zeigt jedoch im zeitlichen Verlauf eine Reaktion von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**, die nach 3.5 Tagen in $\text{THF-}d_8$ vollständig abgeschlossen ist (**Abbildung 34**).

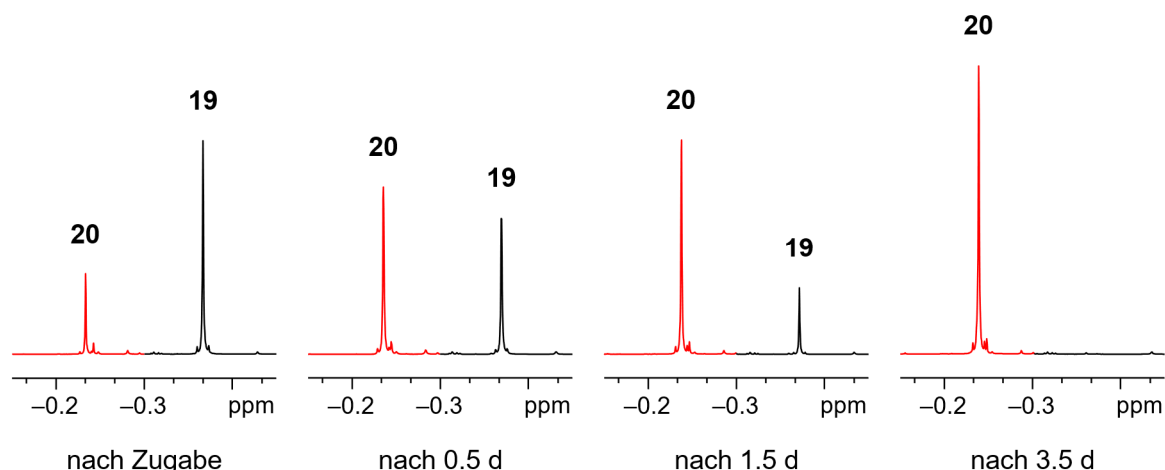
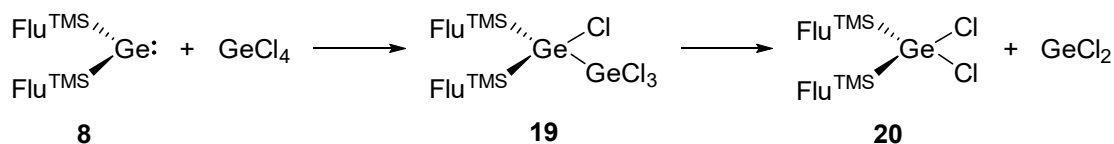


Abbildung 34. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $\text{THF-}d_8$ der zeitabhängigen Umsetzung des Insertionsprodukts **19** zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** (rot). Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung, wie sie für eine intramolekulare Dissoziationsreaktion typisch ist. Die daraus ermittelte Geschwindigkeitskonstante k beträgt 0.029 h^{-1} (**Abbildung A15**, siehe **Abschnitt 6.3.14**). Zudem zeigt das Lösungsmittel einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In C_6D_6 verläuft die Reaktion deutlich langsamer als in $\text{THF-}d_8$, so ist nach etwa einem Monat noch ungefähr 39 % des Insertionsprodukts **19** im $^1\text{H-NMR}$ nachweisbar. Im Gegensatz dazu wird die Reaktion in Pentan deutlich beschleunigt, wobei nach 18 Stunden nur noch etwa 15 % $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** vorhanden sind (**Abbildung A16**, siehe **Abschnitt 6.3.15**). Die schnellere Umsetzung ist wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit des Nebenprodukts GeCl_2 in Pentan zurückzuführen, welches durch Ausfällen effektiv aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

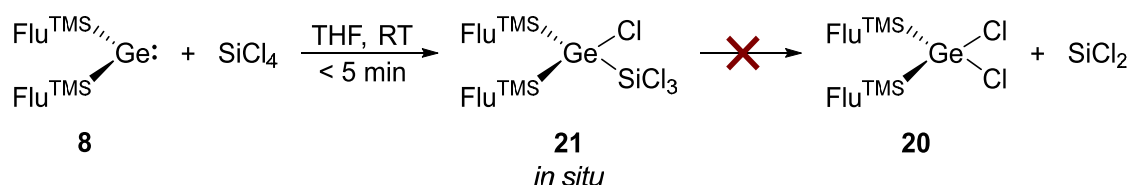
Zusammenfassend verläuft die Reaktion über die Bildung des Insertionsprodukts **19** aus $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 , gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von GeCl_2 zum Oxidationsprodukt **20** (**Schema 42**).



Schema 42. Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Ge(IV)-Cl-}\sigma$ -Bindung von GeCl_4 unter Bildung des entsprechenden Insertionsprodukts **19** gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von GeCl_2 zum Oxidationsprodukt **20**.

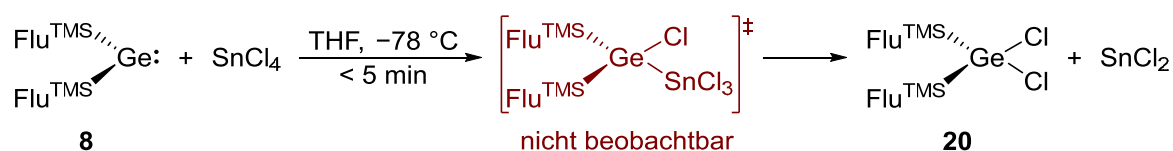
3.5.4 Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{E}(\text{IV})\text{-Cl-}\sigma$ -Bindung ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$)

Zur weiterführenden Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde auch die Reaktivität des Germylens **8** gegenüber dem leichteren Homologen SiCl_4 und dem schwereren Homologen SnCl_4 untersucht. $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** wurde dazu in THF bei Raumtemperatur gelöst und äquimolar mit SiCl_4 umgesetzt. Es erfolgte eine Insertion des Germylens in die $\text{Si}(\text{IV})\text{-Cl-}\sigma$ -Bindung unter Bildung des entsprechenden Insertionsprodukts $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ **21**. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen einen quantitativen Reaktionsverlauf innerhalb weniger Minuten. Die Verbindung konnte als Rohprodukt in Form eines hochviskosen Öls isoliert werden. Die Verbindung ist in Lösung (Pentan, Toluol, THF, Et_2O) über Monate hinweg stabil, jedoch konnten bisher keine Einkristalle für eine strukturelle Charakterisierung erhalten werden. Eine nachfolgende Eliminierung zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** unter Abspaltung des hochreaktiven SiCl_2 , analog zur beobachteten Abspaltung von GeCl_2 aus der Reaktion mit GeCl_4 , fand nicht statt (**Schema 43**).



Schema 43. Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ **21**.

In einer analogen Reaktionsführung wurde $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in $\text{THF-}d_8$ gelöst und auf -78°C gekühlt, bevor SnCl_4 äquimolar zugegeben wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind keine Signale eines entsprechenden Insertionsprodukts $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$ nachweisbar. Stattdessen konnten ausschließlich Signale des Oxidationsprodukts **20** beobachtet werden. Zusätzlich ließ sich mittels $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektroskopie die Bildung von $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{THF})_x$ durch ein Signal bei -210 ppm nachweisen (**Schema 44, Abbildung A17–A19**, siehe **Abschnitt 6.3.16**).



Schema 44. Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_4 und die vermutete Insertion des Germylens **8** in eine $\text{Sn}(\text{IV})\text{-Cl-}\sigma$ -Bindung von SnCl_4 unter Bildung des entsprechenden Insertionsprodukts $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$, gefolgt von einer schnellen reduktiven Eliminierung von SnCl_2 zum Oxidationsprodukt **20**.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein zunächst gebildetes Insertionsprodukt äußerst instabil ist und unmittelbar in einer Folgereaktion zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** und SnCl_2 zerfällt. Selbst bei tiefen Temperaturen von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$ NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) eine Insertion in die $\text{E}(\text{IV})\text{--Cl}$ - σ -Bindung unter Bildung der entsprechenden Tetrylgermane **19** und **21** stattfindet. Bei der Reaktion mit SnCl_4 wird die Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$ angenommen. Die anschließende Eliminierung tritt jedoch nur bei der Germanium- und vermuteten Zinnverbindung auf. Das unterschiedliche Verhalten lässt sich auf die Stabilität der abgespaltenen ECl_2 -Gruppen zurückführen, die infolge des inert-pair-Effekts vom Silicium zum Zinn zunimmt. Im Folgenden sollen quantenchemische Berechnungen vorgestellt werden, die den Einfluss des Gruppe 14-Elements auf den Reaktionsverlauf nach der Insertion des Germylens **8** in die jeweilige $\text{E}(\text{IV})\text{--Cl}$ - σ -Bindung ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) aufzeigen.

3.5.5 Quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

Zur energetischen Bewertung der einzelnen Reaktionsschritte wurden quantenchemische Berechnungen¹ herangezogen. Ausgangspunkt ist die Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), die zur Bildung der entsprechenden Insertionsprodukte $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{ECl}_3$ führt, gefolgt von der Eliminierung der jeweiligen ECl_2 -Spezies (**Abbildung 35**).

Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass die Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{E}(\text{IV})\text{--Cl}$ -Bindung ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) mit allen untersuchten ECl_4 -Verbindungen energetisch favorisiert verläuft und innerhalb der Gruppe vom Silicium zum Zinn zunehmend exotherm begünstigt ist. Deutlich größere Unterschiede treten jedoch bei der anschließenden Eliminierungsreaktion auf. Die Bildung des energetisch ungünstigen SiCl_2 und des Oxidationsprodukts aus dem Silylgerman ist mit einer Reaktionsenthalpie von $109\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm, was mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt, dass ausschließlich das Produkt $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ **21** isoliert werden konnte. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von GeCl_2 mit nur $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich weniger endotherm und liegt damit im energetischen Bereich, in dem die Umsetzung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** und GeCl_2 beobachtbar ist. Hier spielen aller Wahrscheinlichkeit nach entropische Effekte die entscheidende Rolle. Auch Lösungsmittelleffekte sind nicht auszu-

¹ Details zu den quantenchemischen Berechnungen in **Abschnitt 5.1**

schließen. Das Fehlen eines nachweisbaren Insertionsprodukts von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$ ist durch die exotherme Bildung von SnCl_2 mit $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erklärbar, da die Folgereaktion energetisch und entropisch favorisiert ist, sodass das intermediäre Stannylgerman mindestens so schnell weiterreagiert wie gebildet wird.

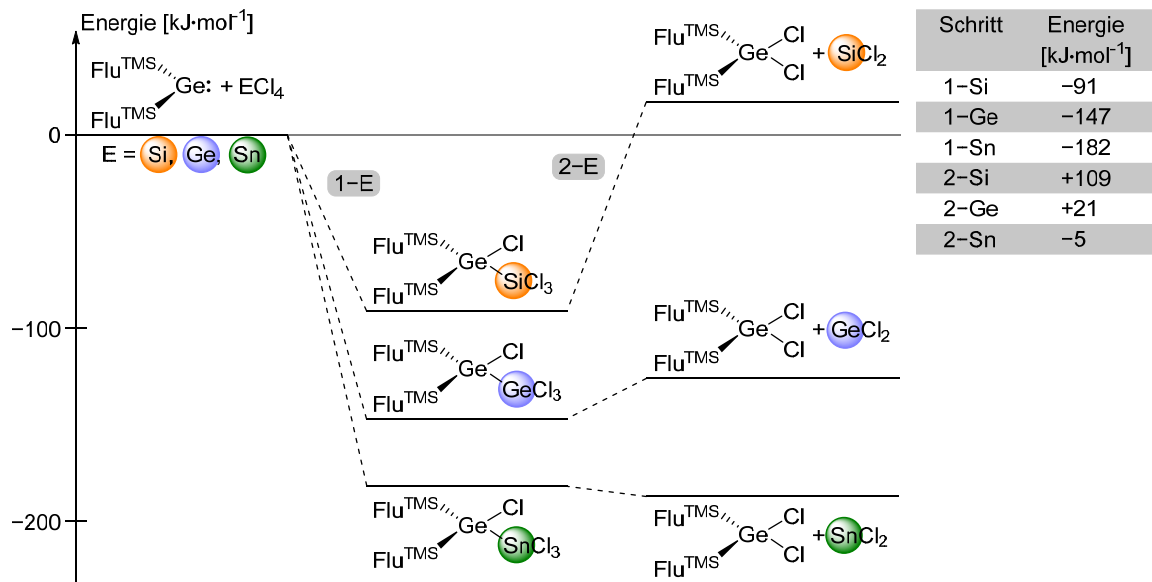


Abbildung 35. Energetische Übersicht über die Bildung der entsprechenden Insertionsprodukte $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{ECl}_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ausgehend von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und $\text{E}(\text{IV})\text{Cl}_4$ sowie der anschließenden reduktiven Eliminierung von $\text{E}(\text{II})\text{Cl}_2$.

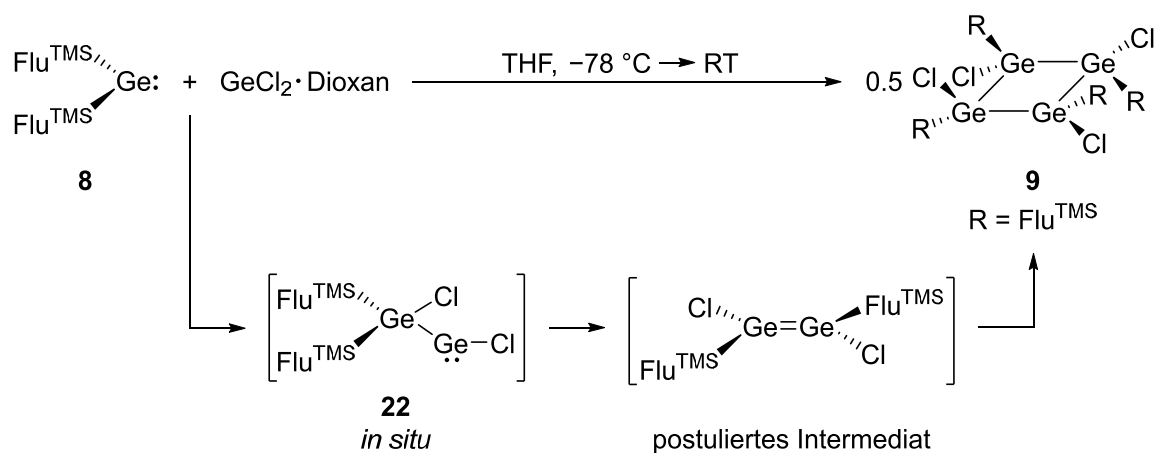
Die Rechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Von besonderer Bedeutung ist, dass die Experimente eindeutig zeigen, dass der Aufbau einer Ge–Ge-Bindung durch Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine Ge–Cl- σ -Bindung möglich ist. Dies stellt einen potenziell wichtigen Schritt in Richtung Clusterbildung dar, beispielsweise im Rahmen der Disproportionierungsreaktion metastabiler GeX -Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). In diesem Zusammenhang könnte das während der Disproportionierung gebildete GeX_4 als Ausgangspunkt für die Clusterbildung dienen, wie es bereits aus der Reaktivität metastabiler AlX- bzw. GaX-Lösungen bekannt ist. So beginnt die Clusterbildung subvalenter Aluminium- und Gallium-Intermediate, wie $\text{Al}_5\text{Br}_7(\text{THF})_5$ und $\text{Ga}_5\text{Cl}_7(\text{NHET}_2)_5$, mit Insertionsreaktionen von EX in EX_3 -Spezies ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$, siehe auch **Abschnitt 1.4.1**).^[93, 94]

3.5.6 Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine Ge(II)–Cl- σ -Bindung

Im nächsten Schritt wurde das Insertionsverhalten von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine Ge(II)–Cl- σ -Bindung untersucht, um weitere mechanistische Hinweise für die Umsetzung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer GeBr-Lösung zu gewinnen. Unter anderem soll auch der Einfluss eines Phosphans betrachtet werden, da diese zur Stabilisierung einer GeBr-Lösung erforderlich sind und somit potenziell bei allen Reaktionen beteiligt sind.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** wurde mit einem Äquivalent $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in THF bei -78°C gelöst und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach sieben Stunden kann mittels NMR-Spektroskopie die Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** nachgewiesen werden und nach einigen Tagen auch Kristalle des Tetramers **9** aus der Reaktionslösung isoliert werden. Für den Mechanismus der Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** wird angenommen, dass die Reaktion mit einer Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in die $\text{Ge}(\text{II})\text{--Cl}$ - σ -Bindung beginnt, wodurch das Intermediat $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22**, ein Germylgermylen, entsteht. Anschließend erfolgt eine Liganden-Umlagerung, gefolgt von einer Dimerisierung, die schließlich zum tetrameren Produkt **9** führt (**Schema 45**).



Schema 45. Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ zum $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9**. Unten dargestellt der postulierte Mechanismus über das intermediäre $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22**, das über eine Liganden-Umlagerung zum Digermene und anschließender Dimerisierung dessen zum Tetramer **9** reagieren kann.

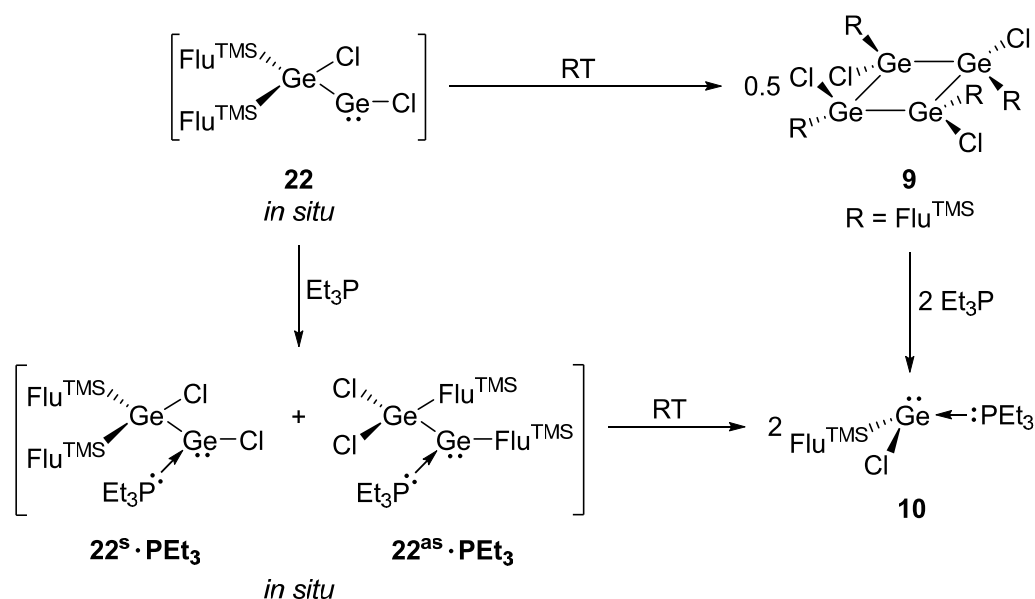
Wird $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einem Äquivalent $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in $\text{THF-}d_8$ bei -78°C gelöst und anschließend direkt NMR-spektroskopisch untersucht, lässt sich die selektive Bildung eines einzelnen Produkts beobachten, das vermutlich das Germylgermylen $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22** ist. Die NMR-Signale der Verbindung **22** sind vergleichbar mit denen von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ **21**. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigt sich ein vollständiger Signalsatz für beide Fluorenyl-Liganden, wobei jedes H- und C-Atom im Fluorenyl-System ein eigenes Signal aufweist, was mit der postulierten Struktur des Germylgermylens **22** übereinstimmt. Ein alternatives Konstitutionsisomer $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})$, das durch Insertion von GeCl_2 in eine $\text{Ge}\text{--C}$ - σ -Bindung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** entstehen könnte, würde dagegen unabhängige Signale für die beiden Fluorenyl-Substituenten zeigen. Da jedoch nur ein Signal für die Trimethylsilyl-Gruppen und ein einziges ^{13}C -NMR-Signal für beide quartäre C-Ge-Zentren beobachtet wird, kann die Bildung dieses Isomers durch die Ergebnisse der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si -NMR-

Spektroskopie ausgeschlossen werden. Im Vergleich zur Bildung des Germylgermylens **22** zeigt die Reaktion eines cyclischen disilylierten Germylenphosphan-Addukts mit GeCl_2 -Dioxan von *Marschner* ebenfalls die Insertion in eine Ge–Cl- σ -Bindung unter Bildung eines phosphanstabilisierten Germylgermylens.^[157]

Das Insertionsprodukt **22** ist im Reaktionssystem instabil, wie eine zeitabhängige NMR-Untersuchung zeigt. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur sind die charakteristischen ^1H -NMR-Signale des Germylgermylens **22** nicht mehr nachweisbar (**Abbildung A20**, siehe **Abschnitt 6.3.17**). In der Folgereaktion entstehen zunächst ein oder mehrere Intermediate, erkennbar an einem neuen, breiten ^1H -NMR-Signal der Trimethylsilyl-Gruppe. Der weitere Zerfall dieser Zwischenstufen führt zur Bildung von zwei bis drei unterschiedlichen Produkten, wie durch zusätzliche Trimethylsilyl-Signale deutlich wird. Eines dieser Signale kann eindeutig dem Tetramer **9** zugeordnet werden. Die übrigen Trimethylsilyl-Signale deuten vermutlich auf ein oder zwei unterschiedlich substituierte Germaniumtetramere bzw. -oligomere der Art $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_x\text{GeCl}_{(2-x)}]_n$ ($x \leq 2$) hin, deren prinzipielle Existenz durch das in **Abschnitt 3.2.2** vorgestellte $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$ **5** gestützt wird. Vergleichbare Signale für Intermediate wurden auch bei der Synthese von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** aus GeCl_2 -Dioxan mit einem Äquivalent $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** beobachtet (**Abbildung A6**, siehe **Abschnitt 6.3.6**).

Die Experimente zeigen, dass die Bildung von Ge–Ge-Bindungen durch die Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine Ge(II)–Cl- σ -Bindung zunächst analog zur Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** verläuft. Eine anschließende Eliminierung ist hier jedoch nicht möglich. Stattdessen erfolgt eine Liganden-Umlagerung und weitere Aggregation, was durch die Isolierung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** gestützt wird. Die Umlagerung über ein Digermen erscheint plausibel, da bei 1,2-Dihydrodigermenen zwei isomere Formen – ein Germylgermylen und ein *trans-bent* Digermen – möglich sind.^[158-161]

Die Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan wurde unter gleichzeitiger Zugabe von Et_3P erneut durchgeführt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 8.2 ppm, was auf die Bildung des phosphanstabilisierten Insertionsprodukts **22·PEt₃** hinweist. Bei Raumtemperatur erfolgt daraufhin eine Liganden-Umlagerung, die schließlich zur Bildung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** führt (**Schema 46**, **Abbildung A21**). Die Stabilisierung des Germylgermylens **22·PEt₃** verlangsamte die Folgereaktion deutlich, sodass diese bis zu sieben Tage dauert, während der Abbau von **22** ohne Phosphan-Zugabe bereits nach 20 Stunden abgeschlossen ist.



Schema 46. Vorgeschlagener Mechanismus basierend auf spektroskopischen Daten zur Stabilisierung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl} \mathbf{22} \cdot \text{PEt}_3$ durch Phosphan-Koordination und Liganden-Umlagerung zu $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl} \cdot \text{PEt}_3 \mathbf{10}$.

Tieftemperatur-NMR-Messungen zeigen eine Dynamik des primären Phosphan-Addukts. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei Raumtemperatur lediglich ein scharfes Signal sichtbar, während beim Abkühlen auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ zwei weitere Signale auftreten (**Abbildung A22**, siehe **Abschnitt 6.3.19**). Ein vergleichbares Verhalten wird im ^1H -NMR-Spektrum in Bezug auf die chemische Verschiebung der Trimethylsilyl-Signale deutlich. Während bei Raumtemperatur zwei Signale vorliegen, spaltet sich eines davon bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in vier Signale mit identischem Integrationsverhältnis auf. Ein anschließendes Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ führt rasch zur quantitativen Reaktion zu $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl} \cdot \text{PEt}_3 \mathbf{10}$ (**Abbildung A23-A24**, siehe **Abschnitt 6.3.20**), sodass die Koaleszenz der Trimethylsilyl-Signale bei hohen Temperaturen nicht weiter untersucht werden konnte. Die beobachteten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich eventuell auf die Bildung der Konstitutionsisomere $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl} \cdot \text{PEt}_3 \mathbf{22}^{\text{s}} \cdot \text{PEt}_3$ und $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{GeFlu}^{\text{TMS}} \cdot \text{PEt}_3 \mathbf{22}^{\text{as}} \cdot \text{PEt}_3$ im Verhältnis 3:1 erklären (**Schema 47**, **Abbildung A22**, siehe **Abschnitt 6.3.19**). Das intensivere Signal bei 12.2 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum könnte dem Isomer $\mathbf{22}^{\text{s}} \cdot \text{PEt}_3$ zugeordnet werden, da es auch im Spektrum bei Raumtemperatur nachweisbar ist. In dieser Verbindung sind beide Flu^{TMS} -Substituenten an dasselbe Ge-Atom gebunden und damit chemisch äquivalent, was im ^1H -NMR-Spektrum unabhängig von der Temperatur durch ein einziges Signal für die Trimethylsilyl-Gruppen bei -0.24 [-0.33] ppm (-90 [26] $^\circ\text{C}$) bestätigt wird (**Abbildung A22**, siehe **Abschnitt 6.3.19**). Die beiden zusätzlichen Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie die vier Signale mit identischer Intensität im ^1H -NMR-Spektrum bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ könnten dem Isomer $\mathbf{22}^{\text{as}} \cdot \text{PEt}_3$ zugeordnet werden,

$\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit und ohne den Zusatz des Phosphans Et_3P (**Abbildung 36**).

Die Umsetzung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ führt zunächst zum meta-stabilen Insertionsprodukt $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22** (**Schritt 1-1**), das über eine leicht endotherme Liganden-Umlagerung (**Schritt 1-2**) unter Ausbildung eines Digermens zum thermodynamisch stabilen Tetramer $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** reagiert (**Schritt 1-3**). Die Zugabe von Et_3P stabilisiert das Produkt **22**· PEt_3 , wobei die beiden Konstitutionsisomere $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl} \cdot \text{PEt}_3$ **22^s·PEt₃** und $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{GeFlu}^{\text{TMS}} \cdot \text{PEt}_3$ **22^{as}·PEt₃** (**Schritt 2-1**) vergleichbare Bildungsenergien aufweisen. Durch weitere Liganden-Umlagerungen und Ge–Ge-Bindungsspaltung entsteht schließlich das thermodynamisch stabile monomere Phosphan-Addukt $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl} \cdot \text{PEt}_3$ **10** (**Schritt 2-2**). Die Bildung des Addukts **10** ausgehend von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** ist thermodynamisch begünstigt ($-43.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und kann experimentell durch Umsetzung mit Et_3P bestätigt werden.

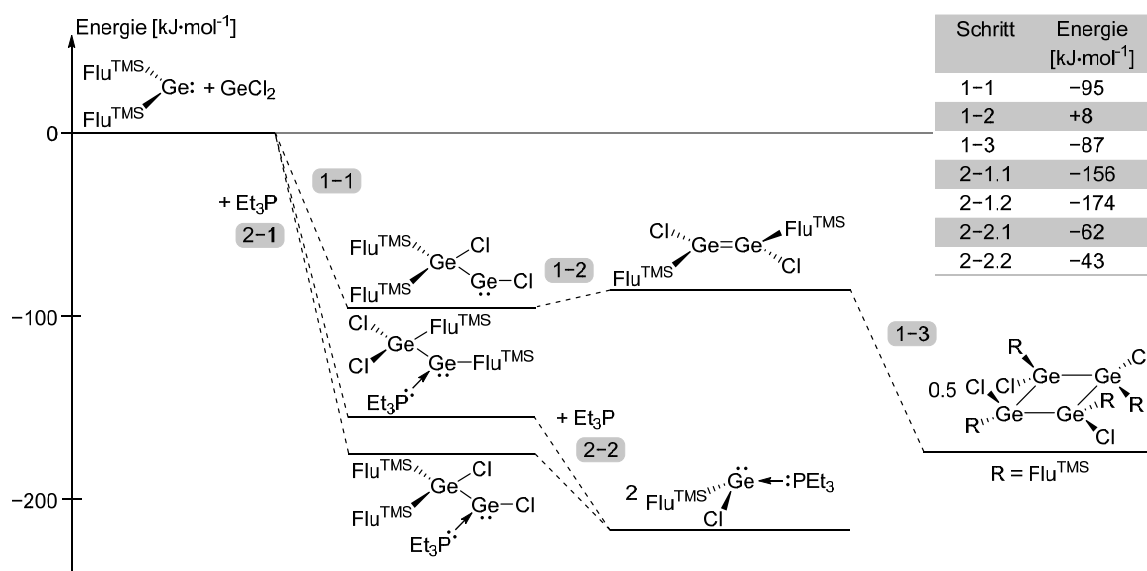


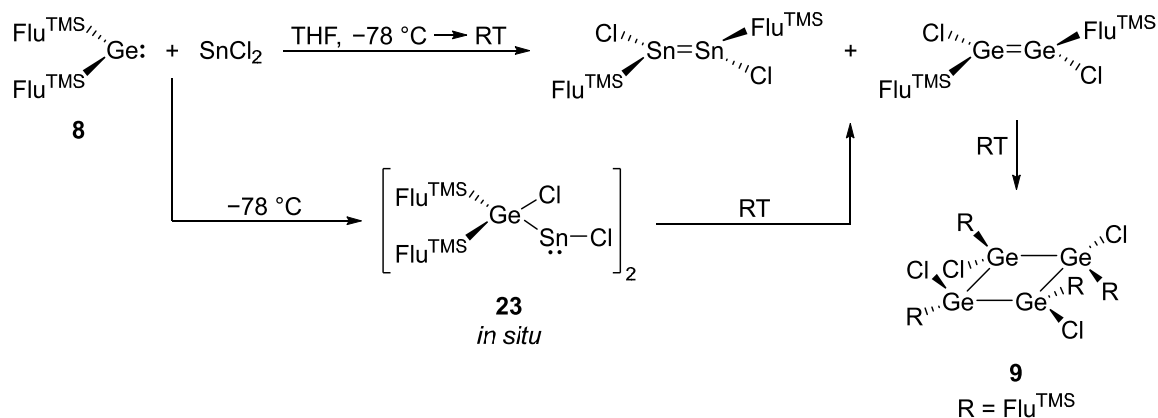
Abbildung 36. Energetische Übersicht der Bildungsenergien ausgehend von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit und ohne Zugabe des Phosphans Et_3P .

3.5.8 Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine $\text{Sn}(\text{II})\text{--Cl}\text{--}\sigma$ -Bindung

Neben der Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Ge}(\text{II})\text{--Cl}\text{--}\sigma$ -Bindung wurde auch die entsprechende Reaktion mit SnCl_2 untersucht. Die zu erwartenden ähnlichen Reaktivitäten, die höhere Stabilität von $\text{Sn}(\text{II})$ -Verbindungen und der NMR-aktive ^{119}Sn -Kern sollten dabei einen zusätzlichen strukturellen Informationsgewinn ermöglichen.

Für die Umsetzung wurde $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** äquimolar mit SnCl_2 in $\text{THF-}d_8$ bei -78°C gelöst und unmittelbar NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei zeigte sich die selektive Bildung

eines einzelnen Produkts, das *in situ* als Germylstannylene $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** identifiziert wurde. Die NMR-Daten sind vergleichbar zu denen des Germylgermylens $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22**. Die Bildung des Konstitutionsisomers $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{GeFlu}^{\text{TMS}}$ ist aufgrund der weniger bevorzugten Oxidationszahl +IV des Zinns nicht anzunehmen.^[130] Die gefundene ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von 309 ppm deutet auf eine Dimerisierung des Stannylens **23** in Lösung hin, was in der Literatur für Chloridostannylene beschrieben ist.^[162, 163] Im weiteren Verlauf der Reaktion bei Raumtemperatur konnte ebenfalls die Bildung des $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** beobachtet werden. Der vorgeschlagenen Mechanismus umfasst zunächst die Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine Sn–Cl- σ -Bindung unter Bildung des Intermediats **23**. Anschließend erfolgt eine Liganden-Umlagerung zu den Dimeren $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_2$, gefolgt von einer Dimerisierung des $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_2$ zum Tetramer **9** (Schema 48). Eine Dimerisierung des Distannens zum entsprechenden Tetramer ist anzunehmen, jedoch war ein eindeutiger Nachweis dessen nicht möglich.



Schema 48. Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** aus der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und SnCl_2 beginnend mit der Bildung von $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** und einer anschließenden Liganden-Umlagerung.

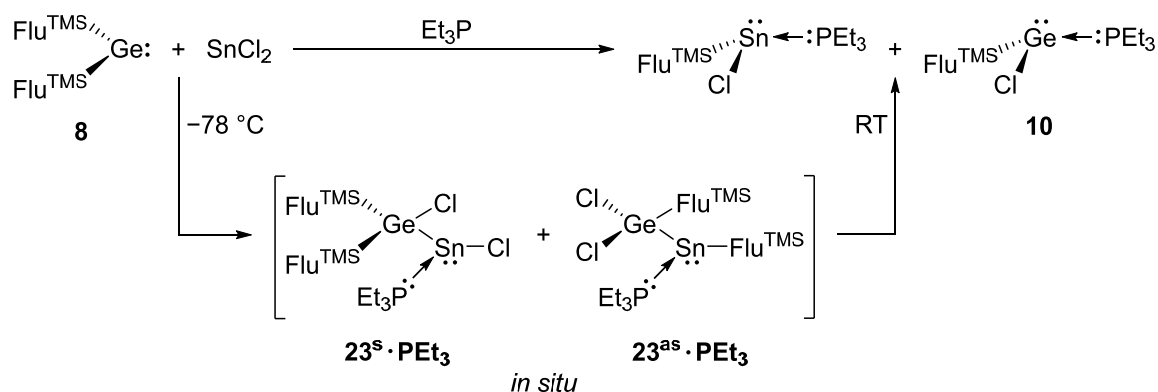
Das Germylstannylene **23** ist bei Raumtemperatur instabil, jedoch mit einer langsamen Zersetzungsreaktion, da selbst nach sechs Tagen noch die charakteristischen Signale im ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtet werden (**Abbildung A25**, siehe **Abschnitt 6.3.21**). Im präparativen Maßstab zersetzt es sich kontinuierlich zu SnCl_2 , elementarem Zinn, $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ und weiteren, bislang nicht identifizierten Verbindungen. Bereits bei Raumtemperatur setzt eine Folgereaktion des Germylstannylens **23** ein, erkennbar an der Bildung von zwei neuen ^1H -NMR-Signalen der Trimethylsilyl-Gruppen (0.11 ppm; 0.07 ppm) und einem neuen ^{119}Sn -NMR-Signal (232 ppm). Anfangs liegen die ^1H -NMR-Signale in einem ungefähren Integralverhältnis von 1:1 vor. Mit fortschreitender Reaktion verbreitert sich das Signal bei 0.07 ppm im ^1H -NMR-Spektrum deutlich und tritt in geringerem Verhältnis zu dem Signal bei 0.11 ppm auf. Bei diesem verbreiterten Signal handelt es sich vermutlich um das $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_2$, da ein analoges Signal bei der Insertion

von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in GeCl_2 -Dioxan und die anschließende Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** beobachtet wurde (siehe **Abschnitt 3.5.6**).

Die Ergebnisse zeigen, dass analog zur Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22** auch $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** durch die Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Sn}(\text{II})\text{-Cl}$ - σ -Bindung entsteht. Anschließend erfolgt eine Dimerisierung, die die Stabilität der Verbindung **23** deutlich erhöht und nur verlangsamte Liganden-Umlagerungen zulässt. Dabei wird die Bildung der Ditetrelene $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_2$ angenommen, was durch die Beobachtung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** gestützt wird.

Die NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass ausgehend von der dimeren Form von $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** in Folgereaktionen die Bindung zweier gleicher Tetrel-Atome energetisch günstiger als eine gemischte Bindung ist. Dies erklärt die Bildung der homonuklearen Spezies und untermauert die Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9**.

Die Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_2 wurde unter Zugabe von Et_3P erneut durchgeführt und NMR-spektroskopisch analysiert. Analog zu dem phosphan-stabilisierten Germylgermylen **22^s·PEt₃** zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zunächst nur ein Signal bei 1.5 ppm. Im weiteren Verlauf kommt es infolge von Liganden-Umlagerungen zur Bildung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ (^1H : 0.07 ppm, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -3.5 ppm) und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -2.4 ppm), welche nach 1.5 Tagen abgeschlossen sind (**Schema 49, Abbildung A26**, siehe **Abschnitt 6.3.22**).



Schema 49. Vorgeschlagener Mechanismus basierend auf spektroskopischen Daten zur Stabilisierung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ **23·PEt₃** durch Phosphan-Koordination und Liganden-Umlagerung zu $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10**.

Tiefemperatur-NMR-Messungen des phosphan-stabilisierten Germylstannylen **23·PEt₃** in Lösung zeigen für $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ **23^s·PEt₃** sowohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (5.0 ppm) als auch ^{119}Sn -NMR-Spektrum (94 ppm) eine $^1J_{\text{P-Sn}}$ -Kopplung von 1882 Hz. Entgegen der Erwartung lässt sich zudem ein weiteres Addukt $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{SnFlu}^{\text{TMS}}\cdot\text{PEt}_3$ **23^{as}·PEt₃** bei

0.9 ppm (ca. 8 % im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und bei -150 ppm ($^1J_{\text{P}_{\text{Sn}}} = 1748$ Hz im ^{119}Sn -NMR) nachweisen (**Abbildung A27**, siehe **Abschnitt 6.3.21**). Beim schrittweisen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet dieses Signal aufgrund von Signalverbreiterung im Rauschen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann bei deutlich verlängerter Messzeit ein schwaches Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ **23^s·PEt₃** bei 146 ppm detektiert werden, dessen Verschiebung auf Temperatureffekte zurückzuführen ist. Dieses im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtete zusätzliche Signal könnte möglicherweise auf das $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{SnFlu}^{\text{TMS}}\cdot\text{PEt}_3$ **23^{as}·PEt₃** hinweisen, dass sich infolge bereits erfolgte Liganden-Umlagerungen gebildet hat. Weiteres Erhitzen auf 80 °C führt rasch zur vollständigen Umsetzung zu $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (**Abbildung A28**, siehe **Abschnitt 6.3.24**). Vergleichbare chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind für donorstabilisierte Stannylene in der Literatur beschrieben, beispielsweise für $\text{Ar}^\circ\text{Ge}(\text{H}_2)\text{SnCl}\cdot\text{NHC}$ ($\text{Ar}^\circ = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$),^[164] $\text{Hyp}_2\text{Sn}\cdot\text{PMe}_3$ ^[165] und $(\text{HpyrmP}^t\text{Bu}_2)\text{SnCl}$ ($\text{HpyrmP}^t\text{Bu}_2 = 2\text{-di-}tert\text{-butylphosphanylmethylpyrrol}$).^[166]

Die Ergebnisse zeigen, dass das Phosphan analog zu den Untersuchungen des Germylgermylens **22** einen direkten Einfluss auf die Stabilität und Struktur des Germylstannylens **23** sowie auf dessen Folgereaktion ausübt. Sowohl die Bildung einer Ge–Sn-Bindung als auch Liganden-Umlagerungen zu $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** bleiben möglich. Allerdings wird der Abbau des Insertionsprodukts **23** durch die Zugabe des Phosphans beschleunigt, was vermutlich auf die unterbundene Dimerisierung von $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** und auf die deutlich thermodynamische Favorisierung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{ECl}\cdot\text{PEt}_3$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) zurückzuführen ist.

3.5.9 Quantenchemische Rechnungen zur Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit SnCl_2

Zur Unterstützung der vorliegenden Ausführungen wurden quantenchemische Berechnungen³ der Bildungsenergien durchgeführt, ausgehend von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und SnCl_2 , jeweils in An- und Abwesenheit des Phosphans Et_3P (**Abbildung 37**).

Die Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_2 führt zunächst zum metastabilen Insertionsprodukt $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23**, wobei die dimere Form energetisch um 56 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger ist als das Monomer (**Schritt 1–1**). Relativ zu der Umsetzung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ ist die Liganden-Umlagerung signifikant endothermer, was das längere Beobachten des Insertionsprodukts **23** im NMR-Spektrum erklärt (**Schritt 1–2**). Die

³ Details zu den quantenchemischen Berechnungen in **Abschnitt 5.1**

Bildung der entsprechenden Tetramere $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}]_4$ und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** ist thermodynamisch begünstigt (**Schritt 1–3**), wobei nur letzteres im NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Zugabe von Et_3P stabilisiert das Germylstannylen **23** (**Schritt 2–1**), wobei die Bildungsenergien der Konstitutionsisomere $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ **23^s·PEt₃** und $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})\text{SnFlu}^{\text{TMS}}\cdot\text{PEt}_3$ **23^s·PEt₃** einen deutlichen Unterschied zeigen. Durch Liganden-Umlagerungen und Spaltung der Ge–Sn-Bindung entstehen schließlich die thermodynamisch favorisierten monomeren Phosphan-Addukte $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (**Schritt 2–2**).

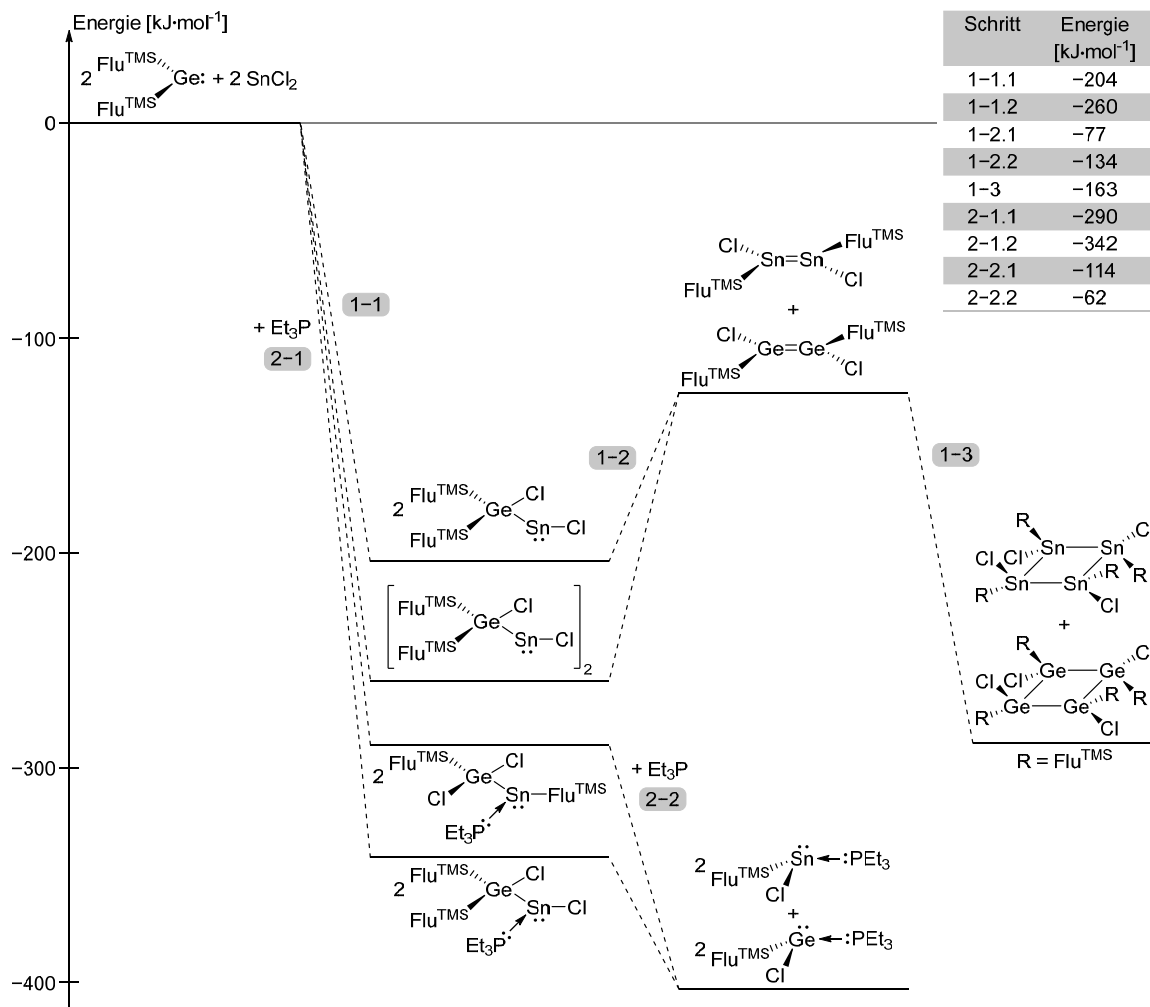


Abbildung 37. Energetische Übersicht der Bildungsenergien ausgehend von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_2 in An- und Abwesenheit des Phosphans Et_3P .

3.5.10 Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in eine Ge(I)–Br- σ -Bindung

Am Anfang des **Kapitels 3.5** wurde die Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer metastabilen GeBr-Lösung unter der Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** vorgestellt. Diese Reaktion kann in Teilschritten durch die Insertion des Germylens **8** in eine Ge(I)–Br- σ -Bindung und die anschließende Eliminierung der oxidierten Germanium-Verbindung erklärt werden. Als

Ergebnisse und Diskussion

vergleichbare Reaktion dient die zuvor beschriebene Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in GeCl_4 unter Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und anschließender Abspaltung von GeCl_2 zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**. Ebenfalls wurde gezeigt, dass $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in $\text{Ge}-\text{Cl}-\sigma$ -Bindungen der verschiedenwertigen Germaniumchloride der Art $\text{Ge}(\text{OS})\text{Cl}_x$ ($\text{OS} = \text{II}, \text{IV}$; $x = 2, 4$) inseriert, dabei $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Bindungen bildet und somit als Cluster-Baustein für die Bildung oder Erweiterungen von Ge -Cluster-Spezies in Frage kommen kann.

In einem nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in Reaktionen mit einer GeBr -Lösung hauptsächlich Redox-Eigenschaften, wie bisher durch Insertion und Eliminierung, zeigt oder ob dies nur bei einem Überschuss des Germylens **8** auftritt. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Verhältnisse einer GeBr -Lösung mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** umgesetzt, indem **8** in THF gelöst und GeBr ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.07:1$; $\text{THF}/\text{Et}_3\text{P} = 10:1$) bei -78°C zugegeben wurde. Die dabei entstehenden dunkelorange-roten Reaktionslösungen wurden anschließend NMR-spektroskopisch analysiert (**Abbildung 38**).

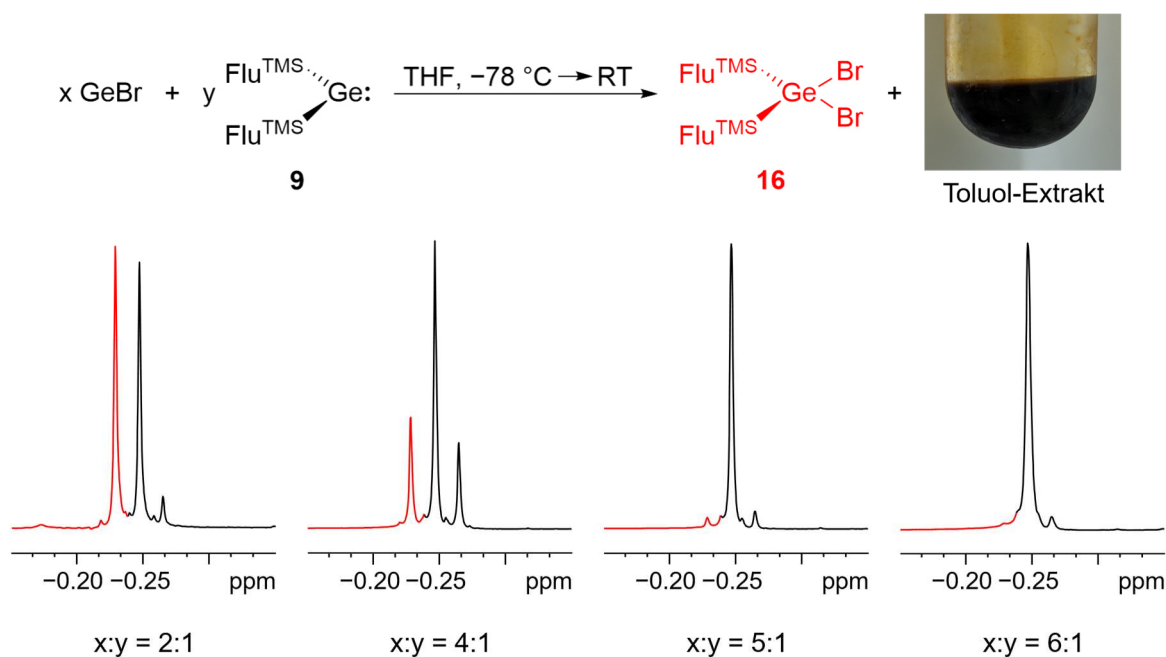


Abbildung 38. ^1H -NMR-Spektren in THF- d_8 aus der Reaktion GeBr ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.07:1$; $\text{THF}/\text{Et}_3\text{P} = 10:1$) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit verschiedenen Stöchiometrien, wobei $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** (rot markiert) gebildet wird. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der Trimethylsilyl-Signale abgebildet und das Trimethylsilyl-Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** in rot hervorgehoben. Auf der rechten oberen Seite ist der weiterhin dunkelorange-rote Toluol-Extrakt zur Veranschaulichung dargestellt.

Die NMR-Spektren zeigen deutlich, dass die Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** mit abnehmender Menge an $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** zurückgeht und bei einer Stöchiometrie von 6:1 ($\text{GeBr}:\text{8}$) vollständig ausbleibt. Die verbleibende Reaktionslösung ist weiterhin intensiv

dunkelrot gefärbt, was auf die Bildung metallreicher Verbindungen hinweist (**Abbildung 38**). Diese scheinbar optimale Stöchiometrie von 6:1 (Ge:Br:**8**) entspricht der Zusammensetzung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$, bezogen auf die zwei GeBr_2 - und die 12 weiteren Ge-Einheiten.^[80] Dieser Zusammenhang und die Insertion eines Germylens in Ge–X-Bindungen bei der Bildung von Ge-Clustern können erste Hinweise sein, dass sich während der Reaktion germaniumreiche Clusterverbindungen mit Flu^{TMS} -Substituenten bilden. Bisher konnte bei Umsetzungen einer GeBr-Lösung mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** und Et_3P als Donor, nur $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ ^[80] aus THF isoliert werden, was bei fortschreitender Lagerung der GeBr-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vermehrt auftrat. Es ist anzunehmen, dass die Bildung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4$ und mögliche Flu^{TMS} -substituierte Ge-Cluster in Konkurrenzreaktionen zueinanderstehen. Im Allgemeinen werden mögliche Cluster mit organischen Substituenten besser löslich sein und daher erst nach den Subhalogenid-Germanium-Clustern aus organischen Lösungsmitteln kristallisieren, was eine Isolierung erschwert.

Eine weitere Umsetzung des Germylens **8** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.3:1; THF/ ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1) mit deutlich höherem Ge-Gehalt (bestimmt gegenüber des HBr-Verbrauchs) und einem anderen Phosphan (${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ statt Et_3P) zeigt, dass bei einer Stöchiometrie von 5:1 (Ge:Br:**8**) deutlich mehr $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** gebildet wurde als vorherige Untersuchungen erwarten ließen (**Abbildung 39**).

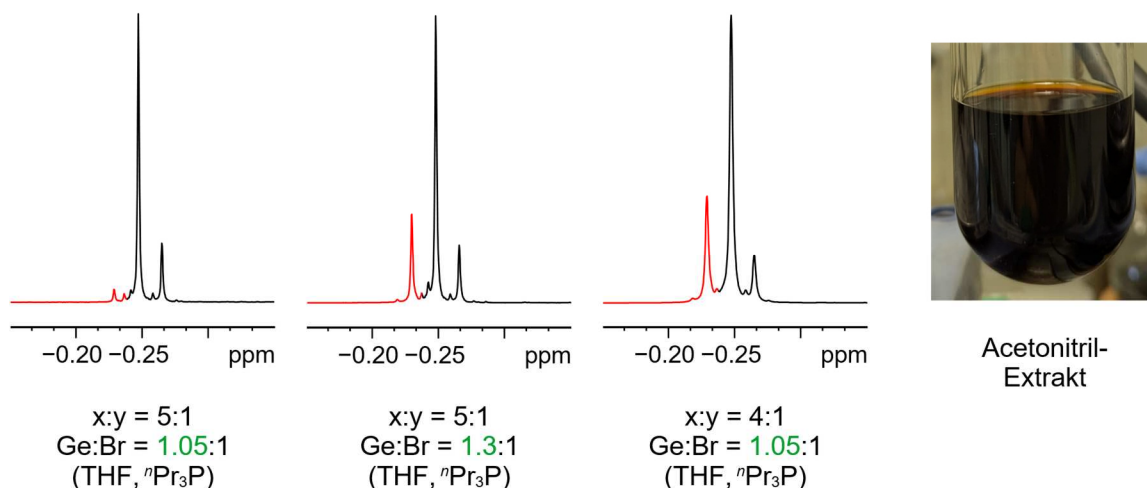


Abbildung 39. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren in $\text{THF}-d_8$ aus der Reaktion GeBr (Ge:Br = 1.05:1; THF/ ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1 und Ge:Br = 1.3:1; THF/ ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit verschiedenen Stöchiometrien. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der Trimethylsilyl-Signale abgebildet und das Trimethylsilyl-Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** in rot hervorgehoben.

Erst bei einer Stöchiometrie von 8:1 (Ge:Br:**8**) mit der germaniumreicheren GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.3:1; THF/ ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1) blieb die Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** aus. Dies könnte bedeuten, dass ein höherer Anteil an Germanium in der Lösung vorliegt, das

Ergebnisse und Diskussion

formal bereits die Oxidationsstufe Null besitzt, wodurch ein geringerer Anteil des Germylens benötigt wird, welches als Reduktionsmittel fungiert. Die verschiedenen Spektren zeigen sowohl bekannte als auch unbekannte Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine unbekannte Verbindung mit einem sehr intensiven Trimethylsilyl-Signal bei -0.25 ppm (^{29}Si : 5.7 ppm) detektiert werden (**Abbildung 40**, links).

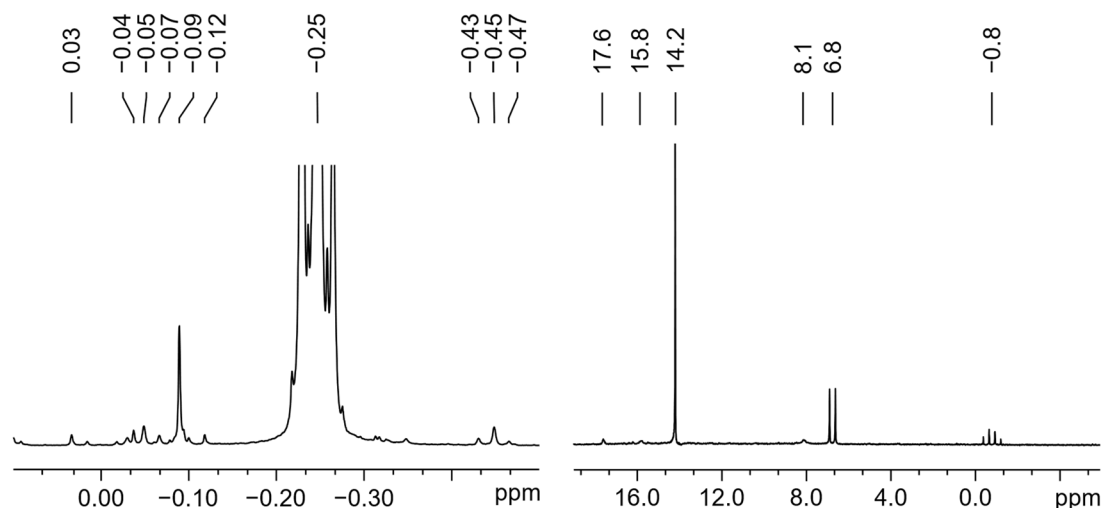


Abbildung 40. ^1H -NMR- (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) in $\text{THF-}d_8$ aus der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer GeBr -Lösung ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.3:1$; $\text{THF}/^n\text{Pr}_3\text{P} = 10:1$) mit einer Stöchiometrie von 8:1 nach 16 h. Zur besseren Übersicht sind im ^1H -NMR-Spektrum (links) nur die Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) entsprechen $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ (14.2 ppm) und einen Ge_{11} -Subhalogenid-Cluster (-0.8 und 6.8 ppm).⁴

Weitere ^1H -NMR-Signale sind deutlich schwächer in ihrer Intensität, wobei die Signale von -0.45 bis -0.43 ppm im Bereich der oben diskutierten Insertionsprodukte (**19** und **22**) liegen und die Signale von -0.04 bis -0.12 ppm auf kleinere molekulare Verbindungen hindeuten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich vor allem die Signale für $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ (14.2 ppm) und einen Ge_{11} -Subhalogenid-Cluster (-0.8 und 6.8 ppm),⁴ wie auch weitere deutlich schwächere, unbekannte Signale (**Abbildung 40**, rechts). Aus dem im NMR-Spektrum dargestellten Ansatz konnte bei 6°C aus Acetonitril Kristalle von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ isoliert werden, was mittels einer Kristallstrukturmessung bestätigt wurde.⁵ Die Kristallisation weiterer Verbindungen blieb bisher aus.

⁴ Die Signal-Zuordnung erfolgte mit Hilfe unpublizierter experimenteller Daten aus der aktuellen Forschung von Enes Ünver im Rahmen seiner Doktorarbeit (Arbeitsgruppe Schnepf, Eberhard Karls Universität Tübingen).

⁵ Die direkte Synthese und erste vollständige Kristallstrukturmessung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ ist Teil der Forschungsarbeit von Enes Ünver im Rahmen seiner Doktorarbeit (Arbeitsgruppe Schnepf, Eberhard Karls Universität Tübingen).

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Betrachtung des ^1H -NMR-Bereichs der Phosphan-Gruppen können auch hier Signale für $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ identifiziert werden (**Abbildung 41**, oben), was der Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle zeigt (**Abbildung 41**, mittig). Nach der Kristallisation wurde die zurückbleibende Lösung erneut NMR-spektroskopisch untersucht. In diesem sind neben den Signalen von restlichem $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ noch Signale einer weiteren Verbindung mit Phosphanfunktionalität ersichtlich (**Abbildung 41**, unten), welcher das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei -15.7 ppm zugeordnet werden kann.

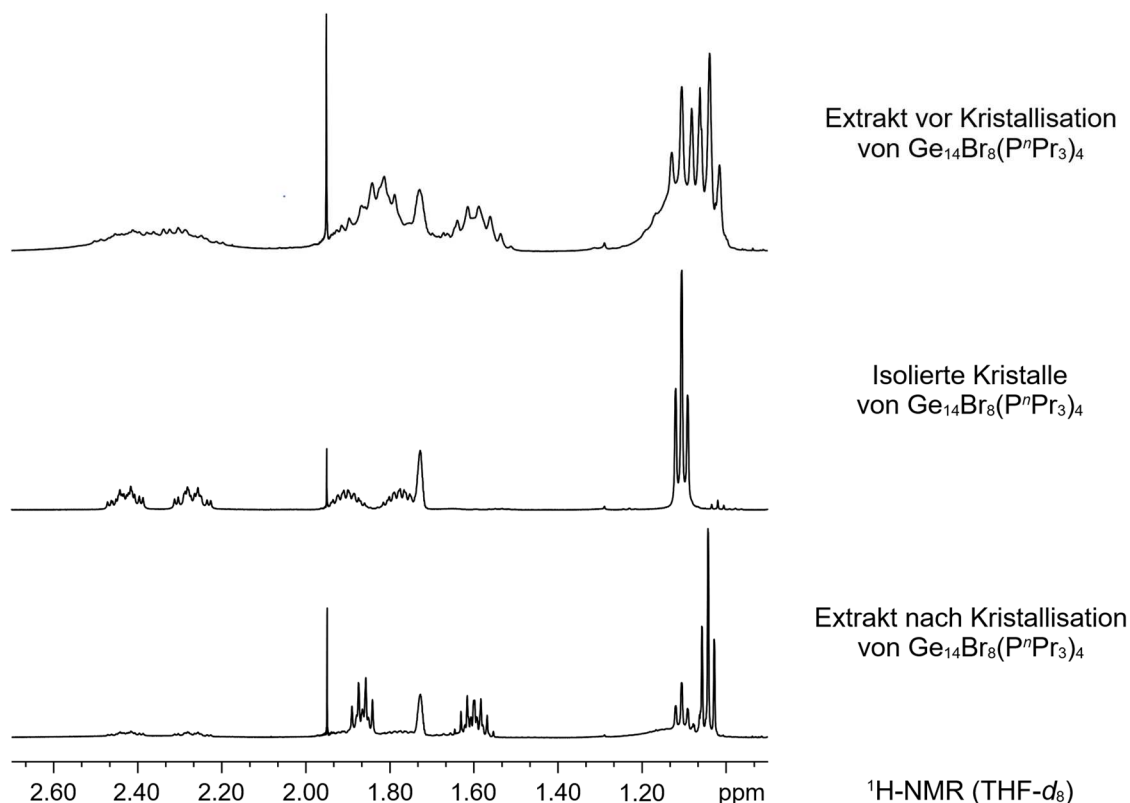


Abbildung 41. ^1H -NMR-Spektren in THF-d_8 der isolierten Kristalle von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ (mittig) aus der Reaktion GeBr ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.3:1$; $\text{THF}/^n\text{Pr}_3\text{P}$) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer Stöchiometrie von 8:1 (unten/oben). Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der charakteristische Phosphan-Bereich abgebildet.

Bei einem weiteren Ansatz mit geänderter Reaktionsführung sollte untersucht werden zu welchem Zeitpunkt das Gernylen **8** bei einer möglichen Cluster-Bildung beteiligt sein kann. Dazu wurde die GeBr -Lösung ($\text{Ge}:\text{Br} = 1.3:1$; $\text{THF}/^n\text{Pr}_3\text{P} = 10:1$) zuerst über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, bevor diese mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** umgesetzt wurde. Das Gernylen **8** stand so nicht direkt zu Beginn der Disproportionierungsreaktion zur Verfügung, sondern erst bei einer möglichen fortgeschrittenen Cluster-Bildung. Nach Zugabe des Gernylens **8** mit einer zuvor ermittelten optimalen Stöchiometrie $\text{GeBr}:\mathbf{8}$ von 8:1 bei -78 °C und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht wurde die entstehende Reaktionslösung wieder NMR-spektroskopisch analysiert (**Abbildung 42**).

Ergebnisse und Diskussion

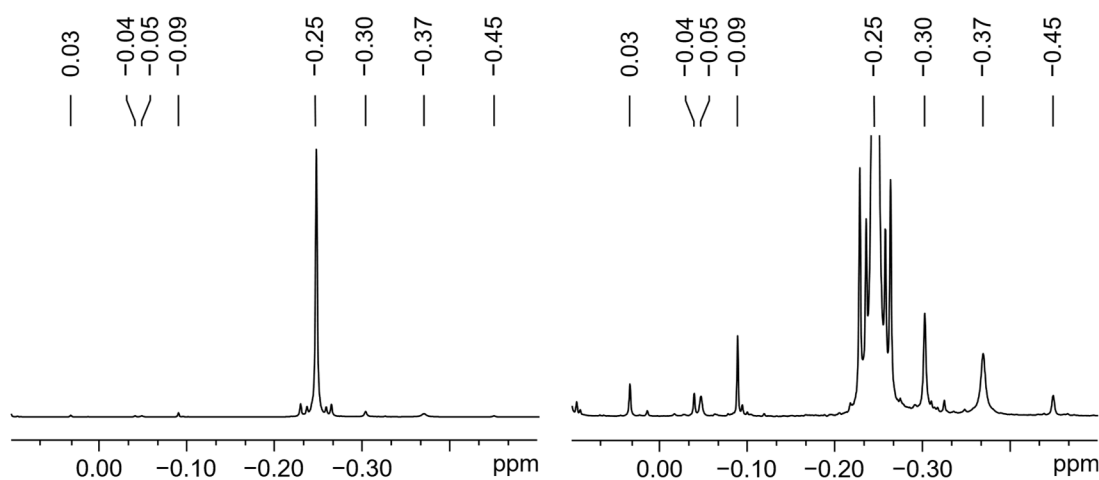


Abbildung 42. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $\text{THF-}d_8$ aus der Reaktion einer bereits erwärmten GeBr -Lösung ($\text{Ge:Br} = 1.3:1$; $\text{THF}/^n\text{Pr}_3\text{P} = 10:1$) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** bei -78°C mit einer Stöchiometrie von 8:1. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der Trimethylsilyl-Signale abgebildet. Das linke Spektrum zeigt die Signale vollständig und das rechte Spektrum die Signale deutlich vergrößert, um die Signale mit schwacher Intensität besser sichtbar zu machen.

Bei der Betrachtung der NMR-Spektren im Besonderen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann vor allem das Trimethylsilyl-Signal einer unbekannt, bereits mehrfach detektierten Verbindung (^1H : -0.25 ppm) gefunden werden. Es wurden noch weitere $^1\text{H-NMR}$ -Signale mit deutlich geringerer Intensität detektiert, wobei eine ähnliche Einordnung der Bereiche wie bei dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der direkten Reaktion von GeBr ($\text{Ge:Br} = 1.3:1$; $\text{THF}/^n\text{Pr}_3\text{P} = 10:1$) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** bei -78°C vorgenommen werden kann. Die Signale für $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ und Ge_{11} -Cluster haben sich bezüglich ihrer Intensität im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, verglichen zum Spektrum der lediglich aufgewärmten Ge(I)Br -Lösung, nicht signifikant verändert.

Die bereits mehrfach detektierte Verbindung mit einem intensiven Trimethylsilyl-Signal bei -0.25 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund einer ausbleibenden Kristallisation trotz verschiedener Aufarbeitungsweisen bisher nicht identifiziert werden, weshalb DOSY-NMR-Messungen durchgeführt wurden. Dadurch sollte überprüft werden, ob über die Diffusionskoeffizienten ein Informationsgewinn über Größenverhältnisse der Verbindungen in der Reaktionslösung im Vergleich zu bereits bekannten Verbindungen möglich ist. Im Allgemeinen besteht eine einfache inverse Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius und dem Diffusionskoeffizienten. Damit kann vor allem die qualitative Aussage getroffen werden, dass mit zunehmender Größe einer Spezies, diese sich auch langsamer in Lösung bewegt.^[167] Als Referenz wurden die gelösten Reinsubstanzen $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**, $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**, $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ und $^n\text{Pr}_3\text{P}$ neben der Reaktionslösung

des Umsatzes einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.3:1; THF/ $^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1) mit $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vermessen (**Tabelle 2**).

Tabelle 2. Diffusionskoeffizienten der Reinsubstanzen $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**, $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**, $^n\text{Pr}_3\text{P}$ und $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ anhand verschiedener ^1H -NMR-Signale aus der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.3:1; THF/ $^n\text{Pr}_3\text{P}$ = 10:1).

Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ 8 mit einer GeBr-Lösung		Reinsubstanzen	
^1H -NMR-Signal [ppm]	Diffusionskoeffizient [$10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	Verbindung	Diffusionskoeffizient [$10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
-0.25	1.526	$\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ 8	1.271
1.09	1.878	$(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ 20	1.065
		$^n\text{Pr}_3\text{P}$	1.424
		$\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$	1.146

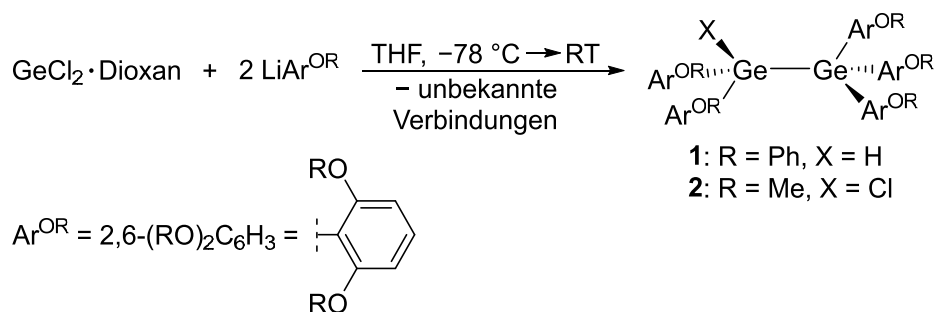
Die Messungen der Reinsubstanzen zeigen, dass das größere German **20** ($1.065\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) gegenüber dem Germylen **8** ($1.271\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) und der größere Cluster $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ ($1.146\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) gegenüber dem freien Phosphan ($^n\text{Pr}_3\text{P}$, $1.424\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) jeweils einen kleineren Diffusionskoeffizienten aufweist. Demnach sind die Verbindungen mit dem ^1H -NMR-Signal bei -0.25 ppm (Trimethylsilyl-Signal, $1.526\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) und bei 1.09 ppm (Phosphanalkyl-Signal, $1.878\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) kleiner als die gewählten Reinsubstanzen (^1H -NMR-Spektrum in **Abbildung 40** und **Abbildung 41**). So ist davon auszugehen, dass es sich hierbei nicht um germaniumreichere Verbindungen als die gewählten Reinsubstanzen handelt. Jedoch sind Vermutungen allgemein schwierig, da das German **20** auch einen kleineren Diffusionskoeffizienten als der Cluster $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ zeigt. Zwar weisen die Ergebnisse nicht eindeutig auf größere Clusterverbindungen hin, jedoch verdeutlichen die Referenzmessungen, dass aufgrund verschiedener Einflussfaktoren eine abschließende Beurteilung der Molekülgröße anhand der gemessenen Diffusionskoeffizienten nur eingeschränkt möglich ist.

Die Ergebnisse erlauben einen differenzierten Einblick in die Reaktivität von Germylenen mit GeBr-Lösungen und heben dabei mehrere interessante Aspekte hervor. Aufgrund der Komplexität des untersuchten Systems war jedoch keine abschließende Strukturaufklärung einer germaniumreichen substituierten Clusterverbindung aus diesen Ansätzen möglich. Dennoch weisen die Daten auf eine relevante Beteiligung der Germylene am Cluster-Aufbau hin und eröffnen Perspektiven für weitere Studien.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich unter anderem mit der Synthese und Charakterisierung aryl- und fluorenylsubstituierter Germylene. Zum besseren Verständnis ihrer Reaktivität und möglichen Rolle beim Aufbau metalloider Germanium-Cluster wurden Reaktionsstudien eines Germylens mit metastabilen GeBr-Lösungen durchgeführt. Ergänzend dazu wurde das Insertionsverhalten dieses Germylens in verschiedene E–X- σ -Bindungen (E = Au, Si, Ge, Sn) detailliert untersucht.

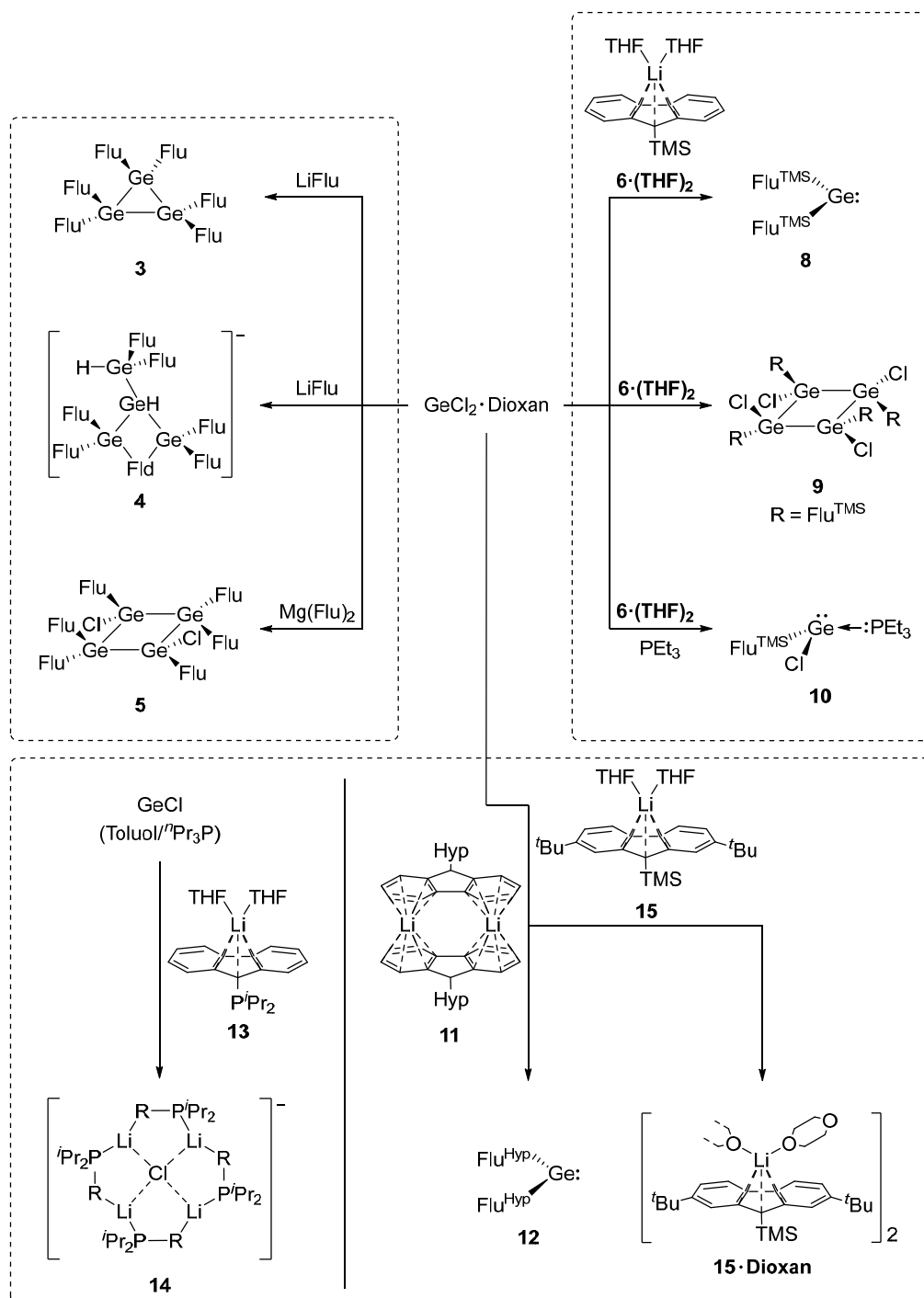
Die Reaktion der arylbasierten ($\text{Ar}^{\text{OR}} = 2,6\text{-(RO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ mit R = Ph, Me) Lithiumsalze $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ und LiAr^{OMe} mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ führte nicht zur Isolierung der erwarteten homoleptischen Germylene $\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ und $\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$. Stattdessen wurden die entsprechenden arylsubstituierten Digermane mit einem Hydrid- beziehungsweise Chlorid-Substituenten ($(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1** und $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2**) erhalten (**Schema 50**).



Schema 50. Isolierung arylsubstituierter Digermane **1** und **2**.

Die Reaktionen von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit LiFlu (Flu = 9H-fluoren-9-yl) sowie $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ verlaufen unselektiv. Bei der Verwendung des Lithiumsalzes gelingt jedoch die Isolierung des homoleptischen Germylens als cyclisches Trimer $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** (**Schema 51**, Kasten links). Aufgrund der hohen Nucleophilie des Lithiumsalzes werden konkurrierende Reaktionspfade, wie die Bildung des Nebenprodukts $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}(\text{Ge}_3(\text{Flu})_6(\text{Fld})\text{H})]$ **4**, eröffnet. Im Gegensatz dazu reicht die Reaktivität des Magnesiumsalzes nicht für eine vollständige Substitution der Chloride am Germaniumzentrum aus, sodass das gemischt-substituierte Tetragerman $\text{Flu}_6\text{Ge}_4\text{Cl}_2$ **5** isoliert werden konnte.

Die Isolierung der Nebenprodukte **4** und **5** motivierte zur Modifizierung der 9-Position des Fluorenyl-Liganden mit einer Trimethylsilyl-Gruppe (TMS), um Reaktionen am *ipso*-Kohlenstoffatom durch den zweiten aciden Wasserstoff-Substituenten zu verhindern und zugleich eine sterische Abschirmung zu schaffen.



Schema 51. Übersicht über die isolierten Produkte aus Reaktionen der fluorenylsubstituierten Lithium- und Magnesiumsalze mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und einer GeCl -Lösung (Toluol/ Pr_3P).

Im nächsten Schritt wurde die 15-Krone-5-komplexierte Magnesiumverbindung $[(\text{THF})_2\text{Mg}(15\text{c}5)][\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ **7** dargestellt. Die Synthese des entsprechenden Lithiumsalzes $\text{LiFlu}^{\text{TMS}}$ **6** ermöglichte anschließend die selektive Darstellung des homoleptischen Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in guter kristalliner Ausbeute (80 %, **Schema 51**, Kasten rechts). In kristalliner Form liegt es als Monomer vor und ist damit eines der wenigen Beispiele für ein monomeres Dialkylgermylen. In weiteren Reaktionen konnte das entsprechende

Zusammenfassung

monoalkylsubstituierte Halogenidogermolen sowohl als cyclische tetramere Verbindung $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** und auch als monomeres Phosphan-Addukt $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PET}_3$ **10** isoliert werden.

Neben der Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe an die *ipso*-C-Position des Fluorenyls wurden weitere Modifikationen vorgenommen, darunter die Substitution einer Hypersilyl- (Hyp) und Diisopropylphosphanyl-Gruppe (P^iPr_2) am *ipso*-C-Atom sowie die Einführung sterisch anspruchsvoller *tert*-Butyl-Gruppen (^tBu) am Ringsystem. Alle modifizierten Fluorene konnten lithiiert werden, was die Isolierung der Lithiumsalze $[\text{LiFlu}^{\text{Hyp}}]_2$ **11**, $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2}$ **13** und $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},^t\text{Bu}_2}$ **15** ermöglichte. Ausgehend von dem Lithiumsalz **11** führte die Salzmetathese mit GeCl_2 -Dioxan zur Bildung des homoleptischen Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** (**Schema 51**, Kasten unten). Analog zum $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** handelt es sich um eine alkylsubstituierte Germanium(II)-Verbindung, die ebenfalls als Monomer im Festkörper vorliegt. Die Umsetzung der weiteren modifizierten Lithiumsalze **13** und **15** mit Germaniumhalogeniden führte hingegen zur Bildung germaniumfreier Nebenprodukte **14** (ein at-Komplex $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cl}(\text{LiFlu}^{\text{P}^i\text{Pr}_2})_4]$) und **15-Dioxan** (ein 1,4-Dioxan-verbrücktes Dimer). Die Isolierung eines Produkts mit einer Substitution am Germanium-Atom war nicht möglich.

Die ersten Reaktionen von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer metastabilen GeBr -Lösung führten zur Isolierung des Oxidationsprodukts $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** und motivierten weiterführende Untersuchungen zum Insertionsverhalten des Germylens **8** in verschiedene E–X– σ -Bindungen (E = Au, Si, Ge, Sn, **Schema 52**). Dabei konnte erstmals der Germyl-Gold-Komplex $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **17** isoliert werden, womit die prinzipielle Reaktivität von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in solchen Systemen belegt werden konnte. In einer analogen Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Germylens $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ entstand ebenfalls der entsprechende Germyl-Gold-Komplex $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18**.

Die Umsetzung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 verläuft über eine oxidative Addition an eine $\text{Ge}(\text{IV})$ –Cl– σ -Bindung zur Bildung des Digermans $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19**, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von GeCl_2 zum Oxidationsprodukt $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**. Bei der Insertionsreaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in die E–Cl– σ -Bindungen der Homologen ECl_4 (E = Si, Sn) zeigen sich deutliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Einzelschritte. Mit SiCl_4 entsteht das thermodynamisch stabile Produkt $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ **21**, was auf die theoretisch anschließende ungünstige und somit vermiedene Eliminierung des hochreaktiven SiCl_2 zurückzuführen ist. Die Reaktion mit SnCl_4 führte unmittelbar zu den Folgeprodukten SnCl_2 und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**, was durch die höhere Stabilität von SnCl_2 im Vergleich zu seinen leichteren Homologen bedingt ist. Diese Insertionen sind ein auf-

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan wurde die Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** beobachtet. Der Reaktionsverlauf beginnt mit der Insertion des Germylens **8** in eine $\text{Ge}(\text{II})\text{--Cl}$ - σ -Bindung von GeCl_2 -Dioxan unter Bildung des Germylgermylens $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22**, gefolgt von Liganden-Umlagerungen. Der Zusatz eines Phosphans als Lewis-Base beeinflusst die Stabilität und Struktur des Germylgermylens **22** und führt nach weiteren Liganden-Umlagerungen zur Bildung von $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** als stabiles Endprodukt.

Analog zum $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ **22** konnte auch die Bildung des Germylstannylens $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23** als Dimer durch die Insertion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** in eine $\text{Sn}(\text{II})\text{--Cl}$ - σ -Bindung von SnCl_2 beobachtet werden. Im weiteren Verlauf treten teilweise Liganden-Umlagerungen zu den Ditetrelenen $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_2$ auf, gefolgt von der Bildung von $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9**. Auch hier beeinflusst die Zugabe eines Phosphans das Reaktionsverhalten von $[(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}]_2$ **23**. Unter diesen Bedingungen entstehen über Liganden-Umlagerungen die stabilen Produkte $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ und $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10**. Im Gegensatz zum Germylgermylen **22** wird der Abbau des Insertionsprodukts **23** durch die Phosphan-Zugabe deutlich beschleunigt.

Weitere Untersuchungen der Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer metastabilen GeBr -Lösung zeigen, dass das alkylsubstituierte Germylen **8** bei einer Umsetzung von 6:1 ($\text{GeBr}:\mathbf{8}$) nicht mehr als Reduktionsmittel wirkt, sondern potenziell als Cluster-Baustein fungiert. Das Verhältnis hängt dabei vom Germaniumgehalt der GeBr -Lösung ab, während ein Einfluss des Phosphans ausgeschlossen werden konnte. Erste DOSY-Messungen wurden an der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit einer GeBr -Lösung durchgeführt und Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Referenzsubstanzen bestimmt. Die Stöchiometrieabhängigkeit von GeBr zu $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** deutet zusammen mit den vorherigen Erkenntnissen zu der Beteiligung des Germylens an Insertionsreaktionen darauf hin, dass der Aufbau oder die Erweiterung von Germanium-Cluster-Spezies über solche Reaktionsschritte erfolgen könnte. Aufgrund der hohen Komplexität der Reaktionslösungen war eine vollständige Strukturaufklärung bislang nicht möglich. Dennoch liefern die erhaltenen Ergebnisse aufschlussreiche Hinweise und eröffnen Perspektiven für weiterführende Untersuchungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden

Die Experimente wurden unter Inertgas-Atmosphäre und der Verwendung gängiger Schlenk-Techniken durchgeführt. Die sauerstoff- und wasserempfindlichen Feststoffe wurden in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre gelagert. Die organischen Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid oder Natrium getrocknet und anschließend mittels Destillation aufgereinigt. $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[168]

Die NMR-spektroskopischen Messungen in Lösung wurden an einem AvanceIIIHD-300-NanoBay-, AVII+400- bzw. AVII+500-Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu externen Standards SiMe_4 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), H_3PO_4 (85 %, ^{31}P), LiCl (^7Li) und SnMe_4 (^{119}Sn) angegeben. C_6D_6 wurde über 3Å-Molekularsieb getrocknet und THF- d_8 über einer NaK-Legierung. Für ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR-Experimente wurde das udef- bzw. das inept-Pulsprogramm verwendet.

Die Elementaranalysen wurden an einem vario MICRO Cube der Firma *elementar* durchgeführt.

Die kristallographischen Daten wurden entweder an einem APEX II DUO-Diffraktometer der Firma *Bruker* aufgenommen, das mit einer μS -Mikrofokus-Röntgenröhre, einer QUAZAR-Optik für monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung und einem Kryostaten von *Oxford Cryosystems* ausgestattet ist, oder an einem XtaLAB Synergy-S-Einkristall-Röntgen-diffraktometer der Firma *Rigaku* mit einer PhotonJet-S-Mikrofokus-Röntgenquelle für Mo- K_α - bzw. Cu- K_α -Strahlung (Mo: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Cu: $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Eine semiempirische Absorptionskorrektur erfolgte mithilfe der Programme SADABS bzw. CrysAlis. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden und wurde gegen F^2 aller beobachteten Reflexe verfeinert. Zur Auswertung wurden die Programme SHELXT und SHELXL^[169, 170] innerhalb des Programmpakets Olex2^[171] verwendet. Die Positionen der H-Atome wurden in allen Verbindungen mittels Reiter-Modell verfeinert. Die ergänzenden kristallographischen Daten (siehe CCDC-Nummern in **Tabelle A3–A9**) sind kostenlos online unter www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich oder können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, per Fax: (+44)1223-336-033 oder per E-Mail an deposit@ccdc.cam.ac.uk angefordert werden.

Die quantenchemische Berechnungen wurden mit der RI-DFT-Version^[172] des Programmpakets Turbomole^[173] unter Verwendung des BP86-Funktionals^[174] durchgeführt.

Als Basissätze kamen solche von SV(P)-Qualität zum Einsatz.^[175] Die graphische Benutzeroberfläche TmoleX Client wurde für die Steuerung der Berechnungen verwendet.^[176]

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese einer metastabilen GeX-Lösung (X = Cl, Br)

In einer selbstgebauten Apparatur wird flüssiges Germanium mit HBr bei etwa 1600 °C unter Hochvakuum ($\sim 3.5 \cdot 10^{-5}$ bar) in einem durch eine Induktionsspule abgeschirmten Graphitreaktor umgesetzt. Gasförmiges GeBr (ca. 20 mmol) wird mit einem Gemisch aus Toluol/ⁿPr₃P (19:1, 200 mL) an einer Oberfläche von -196 °C co-kondensiert. Nach dem Erwärmen auf -78 °C kann eine metastabile Lösung für weitere Reaktionen erhalten werden. Der Germaniumverbrauch beträgt ca. 15.0 mmol, was einem Ge:Br-Verhältnis von 1:1.3 entspricht.

Weitere hergestellte GeX-Lösungen (X = Cl, Br):

- GeBr (Ge:Br = 1:1.3, THF/ⁿBu₃P = 15:1)
- GeBr (Ge:Br = 1:1.1, Toluol/ⁿPr₃P = 10:1)
- GeCl (Ge:Cl = 1:1, Toluol/ⁿPr₃P = 20:1)
- GeBr (Ge:Br = 1.08:1; THF/ⁿBu₃P = 15:1)
- GeBr (Ge:Br = 1.07:1; THF/Et₃P = 10:1)
- GeBr (Ge:Br = 1.3:1; THF/ⁿPr₃P = 10:1)

Anmerkung: In **Abschnitt 1.2.1** wird das der präparativen Kokondensationstechnik zugrunde liegende Prinzip beschrieben und auf den Aufbau und die Funktionsweise der Apparatur eingegangen.

5.2.2 Synthese von GeCl₂·Dioxan

GeCl₄ (20.5 mL, 179.7 mmol) und 1,4-Dioxan (30.4 mL, 355.4 mmol, 2.0 Äq.) werden vorgelegt und bei Raumtemperatur in Et₂O (100 mL) und Pentan (100 mL) gelöst. Zu der Reaktionslösung wird ⁿBu₃SnH (46.3 mL, 171.8 mmol, 0.96 Äq.) über mehrere Stunden zugetropft, sodass die Lösung nur leicht siedet. Währenddessen findet eine Trübung der Lösung statt und ein farbloser Feststoff fällt aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. GeCl₂·Dioxan wird als farbloser Feststoff isoliert.

Anmerkung: Die Synthese von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ ist literaturbekannt^[177] und wurde mit Anpassungen durchgeführt. Das Produkt wurde ohne Bestimmung der Ausbeute oder analytische Überprüfung verwendet.

5.2.3 Synthese von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$

Zu einer Lösung von 1,3-(PhO)₂C₆H₄ (7.3 g, 28.0 mmol) in Hexan (100 mL) wird ⁿBuLi (17.5 mL, 1.6 M in Hexan, 28.0 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für 16 h unter Reflux erhitzt. Über Nacht färbt sich die Lösung orange und ein farbloser Feststoff fällt aus. Die überstehende Lösung wird mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Et₂O bei 6 °C umkristallisiert und $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ als farblose Kristalle isoliert (4.91 g, 18.3 mmol, 65 %).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 1.12 (t, 6H, C₄H₁₀O), 3.39 (q, 4H, C₄H₁₀O), 6.42 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ArH), 6.76 (tt, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, OPhH), 6.82 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ArH), 6.87 (dddd, 4H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, OPhH) 7.12 (dddd, 4H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, OPhH).

¹³C{¹H}-udeft-NMR (75 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 168.2 (2C, Ar-C_q-OPh), 164.7 (1C, Li·Ar-C_q), 162.1 (2C, OPh-C_q), 129.4 (4C, OPh-CH), 125.7 (1C, Ar-CH), 120.0 (2C, OPh-CH), 118.1 (4C, OPh-CH), 113.5 (2C, Ar-CH).

⁷Li-NMR (155 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 1.1 (s, 1Li).

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₁₃LiO₂: C, 80.60; H, 4.89; gefunden: C, 80.10; H, 4.92 %.

Anmerkung: Die Synthese von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\text{Ar}^{\text{OPh}}$ ist literaturbekannt^[96] und wurde mit Anpassungen durchgeführt.

5.2.4 Synthese von $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$

Eine Lösung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (463 mg, 2.0 mmol) in THF (20 mL) wird auf -78 °C gekühlt und unter Rühren langsam mit einer auf -78 °C gekühlten Lösung von LiAr^{OPh} (1.07 g, 4.0 mmol, 2.0 Äq.) in THF (20 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 2 h auf -30 °C erwärmt und färbt sich von gelb zu intensiv rot. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei Raumtemperatur $(\text{Ar}^{\text{OPh}})_3\text{GeGeH}(\text{Ar}^{\text{OPh}})_2$ **1** als farblose Kristalle isoliert.

Anmerkung: Die Verbindung wurde aufgrund der geringen Ausbeute nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

5.2.5 Synthese von LiAr^{OMe}

Zu einer Lösung von 1,3-(MeO)₂C₆H₄ (2.1 mL, 16.0 mmol) in THF (50 mL) wird ⁿBuLi (10.2 mL, 1.6 M in Hexan, 16.3 mmol, 1.02 Äq.) bei -30 °C unter Rühren langsam zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. LiAr^{OMe} wird als farbloser Feststoff isoliert (2.08 g, 14.4 mmol, 90 %).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 3.73 (s, 6H, OCH₃), 6.33 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ArH), 6.87 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ArH).

¹³C{¹H}-udeft-NMR (75 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 169.5 (2C, Ar-C_q), 148.5 (1C, Li·Ar-C_q), 126.6 (1C, Ar-CH), 102.6 (2C, Ar-CH), 54.5 (2C, OCH₃).

⁷Li-NMR (155 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 2.3 (s, 1Li).

Elementaranalyse berechnet für C₈H₉LiO₂: C, 66.68; H, 6.30; gefunden: C, 66.48; H, 5.97 %.

Anmerkung: Die Synthese von LiAr^{OMe} ist literaturbekannt^[102] und wurde mit Anpassungen durchgeführt.

5.2.6 Synthese von $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$

GeCl₂·Dioxan (463 mg, 2.0 mmol) und LiAr^{OPh} (576 mg, 4.0 mmol, 2 Äq.) werden als Feststoffe vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird auf -78 °C gekühltes Toluol (50 mL) zugegeben und die sich gebildete, gelbliche Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei 6 °C $(\text{Ar}^{\text{OMe}})_3\text{GeGeCl}(\text{Ar}^{\text{OMe}})_2$ **2** als einzelne farblose Kristalle isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 3.17 (s, 18H, (Ar-OCH₃)₃Ge), 3.20 (s, 12H, (Ar-OCH₃)₂GeCl), 6.29 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H, (ArH)₃Ge), 6.32 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4H, (ArH)₂GeCl), 6.96 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, (ArH)₂GeCl), 7.01 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3H, (ArH)₃Ge).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 164.9 (3C, (Ar-C_q-OCH₃)₃Ge), 164.5 (2C, (Ar-C_q-OCH₃)₂GeCl), 129.1 (6C, (Ar-CH)₃Ge), 128.4 (4C, (Ar-CH)₂GeCl), 124.3 (2C, (Ar-C_q)₂GeCl), 121.8 (3C, (Ar-C_q)₃Ge), 103.8 (2C, (Ar-CH)₂GeCl), 103.2 (3C, (Ar-CH)₃Ge), 55.1 (4C, (Ar-OCH₃)₂GeCl), 54.7 (6C, (Ar-OCH₃)₃Ge).

Anmerkung: Die NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) der gelösten Kristalle zeigen neben den erwarteten Signalen für (Ar^{OMe})₃GeGeCl(Ar^{OMe})₂ **2** einen weiteren Signalsatz mit einem Anteil von ca. 25 %. Dieser könnte auf die entsprechende Hydrid-Verbindung (Ar^{OMe})₃GeGeH(Ar^{OMe})₂ hindeuten, ähnlich zu (Ar^{OPh})₃GeGeH(Ar^{OPh})₂ **1**. Im ^1H -NMR-Spektrum kommen zwei Signale im typischen Bereich bei 3.14 und 3.18 ppm als Hydrid-Signal in Frage, deren Integration passend wäre. Aufgrund von Signalüberlagerungen ist jedoch eine eindeutige Zuordnung und eine abschließende Klärung, auch mittels zweidimensionaler NMR-Methoden, nicht möglich. Im Folgenden ist der 2. Signalsatz mit Ausnahme der möglichen Hydrid-Signale gelistet:

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 3.10 (s, 18H, (Ar-OCH₃)₃Ge), 3.12 (s, 12H, (Ar-OCH₃)₂GeCl), 6.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 4H, (ArH)₂GeX), 6.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 6H, (ArH)₃Ge), 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, (ArH)₂GeX), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3H, (ArH)₃Ge).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 164.8* (3C, (Ar-C_q-OCH₃)₃Ge), 164.8 (2C, (Ar-C_q-OCH₃)₂GeX), 129.7 (6C, (Ar-CH)₃Ge), 128.4* (4C, (Ar-CH)₂GeCl), 124.9 (2C, (Ar-C_q)₂GeX), 123.9 (3C, (Ar-C_q)₃Ge), 103.7 (2C, (Ar-CH)₂GeX), 103.2* (3C, (Ar-CH)₃Ge), 55.0 (4C, (Ar-OCH₃)₂GeX), 54.5 (6C, (Ar-OCH₃)₃Ge). *Überlagerung mit Signal von **2**

5.2.7 Synthese von LiFlu

$n\text{BuLi}$ (50.0 mL, 1.6 M in Hexan, 80.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von Fluoren (13.3 g, 80.0 mmol) in Pentan (200 mL) zugetropft. Die Lösung färbt sich tiefrot und über Nacht fällt ein rotfarbener Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. LiFlu wird als roter Feststoff (12.5 g, 72.8 mmol, 91 %) isoliert.

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 5.91 (s, 9H, Flu-CH), 6.39* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, ArH), 6.78* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, ArH), 7.27*• (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, ArH), 7.88* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, ArH). *Signale mit Dacheffekt •verbreitertes Signal

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 138.0 (1C, Ar- C_q), 123.3 (1C, Ar- C_q), 119.2 (1C, Ar-CH), 118.8 (1C, Ar-CH), 116.4 (1C, Ar-CH), 108.1 (1C, Ar-CH), 81.9 (1C, Flu-CH).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li}$: C, 90.70; H, 5.27; gefunden: C, 90.40; H, 5.24 %.

Anmerkung: Die Synthese von LiFlu ist literaturbekannt^[107] und wurde mit Anpassungen durchgeführt.

5.2.8 Synthese von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$

(^{sec}Bu)(ⁿBu)Mg (6.9 mL, 0.7 M in Hexan, 4.8 mmol, 0.6 Äq.) wird langsam zu einer Suspension von Fluoren (1.33 g, 8.0 mmol) in Heptan (10 mL) zugetropft. Die gelbe Suspension wird für 8 h unter Reflux erhitzt, wobei sich erst eine klare Lösung bildet und dann ein gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende orange Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Heptan gewaschen und am Vakuum getrocknet. $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ wird als gelber Feststoff (1.1 g, 3.1 mmol, 76%) isoliert.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Mg}$: C, 88.03; H, 5.11; gefunden: C, 87.65; H, 4.74 %.

Anmerkung: Die Synthese von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ ist literaturbekannt^[108] und wurde mit Anpassungen durchgeführt. $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ ist unlöslich in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (THF- d_8 , C_6D_6 und CDCl_3), weshalb keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte. Aus dem Heptan-Extrakt bei 6 °C konnten Kristalle isoliert werden, welche die Bildung von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ bestätigen.

5.2.9 Synthese von $[\text{GeFlu}_2]_3$

$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (927 mg, 4.0 mmol) und FluLi (1.38 g, 8.0 mmol, 2.0 Äq.) werden als Feststoffe vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird auf -78 °C gekühltes Pentan (40 mL) zugegeben und die gelbe Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt wird bei 6 °C $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3** als feine farblose Nadeln isoliert (40 mg, 0.1 mmol, 5 %).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{54}\text{Ge}_3$: C, 77.48; H, 4.50; gefunden: C, 78.03; H, 4.67 %.

Anmerkung: Die Verbindung ist unlöslich in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (THF- d_8 , C_6D_6 , $CDCl_3$ und $DMSO-d_6$), weshalb keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte.

5.2.10 Synthese von $Li(THF)_4[Ge(Ge_3Flu_7H)]$

Eine Lösung von $GeCl_2 \cdot$ Dioxan (927 mg, 4.0 mmol) in THF (20 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und unter Rühren langsam mit einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von $FluLi$ (1.38 g, 8.0 mmol, 2.0 Äq.) in THF (20 mL) versetzt. Die gelbe Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt wird bei Raumtemperatur $Li(THF)_4[Ge(Ge_3Flu_7H)]$ **4** als farblose Kristalle isoliert.

Anmerkung: Die Verbindung wurde aufgrund der geringen Ausbeute nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

5.2.11 Synthese von $Flu_6Ge_4Cl_2$

$GeCl_2 \cdot$ Dioxan (232 mg, 1.0 mmol) und $Mg(Flu)_2$ (355 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Toluol (40 mL) zugegeben und die entstandene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Nach Zugabe von Et_2O zum Toluol-Extrakt bei Raumtemperatur wird $Flu_6Ge_4Cl_2$ **5** in Form von kleinen farblosen Stäbchen erhalten.

Anmerkung: Die Verbindung wurde aufgrund der geringen Ausbeute nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

5.2.12 Synthese von $HFlu^{TMS}$

$nBuLi$ (93.6 mL, 1.6 M in Hexan, 150.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Fluoren (25.0 g, 150.0 mmol) in THF (90 mL) zutropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung von $FluLi$ wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von $TMSCl$ (28.6 mL, 226.0 mmol, 1.5 Äq.) in THF (30 mL) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zutropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine wässrige gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung (500 mL) gegeben, die beiden Phasen getrennt und die wässrige Phase mit THF/Pentan (1:3) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $NaSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. $HFlu^{TMS}$ wird als farbloser Feststoff (33.8 g, 141.8 mmol, 94 %) isoliert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, δ, ppm): -0.18 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.59 (s, 1H, TMS-CH), 7.22*^o (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ArH), 7.27* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ArH), 7.40* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH), 7.77*^o (ddd, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt ^overbreitertes Signal

¹³C{¹H}-udeft-NMR (75 MHz, C₆D₆, δ, ppm): 146.0 (1C, Ar-C_q), 140.9 (1C, Ar-C_q), 126.3 (1C, Ar-CH), 125.6 (1C, Ar-CH), 124.2 (1C, Ar-CH), 120.3 (1C, Ar-CH), 42.8 (1C, TMS-CH), -2.8 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (60 MHz, C₆D₆, δ, ppm): 5.2 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₁₈Si: C, 80.61; H, 7.61; gefunden: C, 80.92; H, 7.25 %.

Anmerkung: Die Synthese von HFlu^{TMS} ist literaturbekannt^[118] und wurde mit Anpassungen durchgeführt.

5.2.13 Synthese von LiFlu^{TMS}

ⁿBuLi (13.0 mL, 1.6 M in Hexan, 20.8 mmol, 1.02 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von HFlu^{TMS} (4.85 g, 20.3 mmol) in Pentan (80 mL) zugetropft. Die Lösung färbt sich orange und über Nacht fällt ein orangefarbener Feststoff aus. Die gelbe überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. LiFlu^{TMS} **6** wird als orangefarbener Feststoff (4.51 g, 18.5 mmol, 91 %) isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 6.41* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ArH), 6.76* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ArH), 7.53*^o (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH), 7.82* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt ^overbreitertes Signal

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 144.9 (1C, Ar-C_q), 127.1 (1C, Ar-C_q), 119.6 (1C, Ar-CH), 118.6 (1C, Ar-CH), 118.3 (1C, Ar-CH), 109.3 (1C, Ar-CH), 83.8 (1C, TMS-C_q), 3.1 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (60 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -14.5 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz).

⁷Li-NMR (117 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -1.1 (s, 1Li).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₁₇LiSi: C, 78.65; H, 7.01; gefunden: C, 79.00; H, 7.16 %.

5.2.14 Synthese von Mg(THF)₂(ⁿBu)(Flu^{TMS})

(^{sec}Bu)(ⁿBu)Mg (6.9 mL, 0.7 M in Hexan, 4.8 mmol, 0.6 Äq.) wird langsam zu einer Lösung von HFlu^{TMS} (1.1 g, 4.0 mmol) in Heptan (10 mL) zugetropft. Die Lösung wird für 8 h unter Reflux erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein gelber Feststoff aus. Die überstehende orange Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Heptan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Mg(ⁿBu)(Flu^{TMS}) wird als gelber Feststoff (262 mg, 0.8 mmol, 21 %) isoliert. Nach Zugabe von THF kann das THF-Addukt Mg(THF)₂(ⁿBu)(Flu^{TMS}) aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C als gelbe Stäbchen kristallisiert werden.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -0.60– -0.56 (m, 2H, ⁿBu-CH₂), 0.29 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.83 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁿBu-CH₃), 1.14–1.23 (m, 2H, ⁿBu-CH₂), 1.37–1.44 (m, 2H, ⁿBu-CH₂) 1.78 (m, 16H, C₄H₈O), 3.62 (m, 16H, C₄H₈O), 6.74* (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ArH), 7.00* (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ArH), 7.65* (d, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ArH), 7.92* (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ArH). *Verbreitertes Signal mit Dacheffekt

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 147.5 (1C, Ar-C_q), 131.2 (1C, Ar-C_q), 122.0 (1C, Ar-CH), 120.2 (1C, Ar-CH), 119.2 (1C, Ar-CH), 114.2 (1C, Ar-CH), 68.2 (8C, C₄H₈O), 34.0 (1C, ⁿBu-CH₂), 32.8 (1C, ⁿBu-CH₂), 14.3 (1C, ⁿBu-CH₃), 8.5 (1C, ⁿBu-CH₂) 2.5 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (79 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -10.2 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₃₄MgO₂Si: C, 71.68; H, 8.18; gefunden: C, 71.69; H, 8.10 %.

Anmerkung: Die Verbindung wurde mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt.

5.2.15 Synthese von [(THF)₂Mg(15c5)][Flu^{TMS}]₂

(^{sec}Bu)(ⁿBu)Mg (15.0 mL, 0.7 M in Hexan, 10.5 mmol, 1.05 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von HFlu^{TMS} (2.38 g, 10.0 mmol) in Pentan (50 mL) zugetropft. Zu Beginn der Zugabe des Magnesiumsalzes wird 15c5 (2.0 mL, 10.1 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende rote Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. [(THF)₂Mg(15c5)][Flu^{TMS}]₂ 7 wird als gelber Feststoff (7.62 g, 8.8 mmol, 88 %) isoliert. Für die Kristallstrukturanalyse

Experimenteller Teil

geeignete Einkristalle werden als gelb-grüne Kristalle aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C erhalten.

Elementaranalyse berechnet für $C_{50}H_{72}MgO_7Si_2$: C, 69.54; H, 8.17; gefunden: C, 69.23; H, 8.39 %.

Anmerkung: Die Verbindung ist unlöslich in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (THF- d_8 , C_6D_6 , $CDCl_3$ und Acetonitril- d_3), weshalb keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte.

5.2.16 Synthese von $[(THF)_2Mg(15c5)][Flu]_2$

(^{sec}Bu)(ⁿBu)Mg (15.0 mL, 0.7 M in Hexan, 10.5 mmol, 1.05 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer Lösung von Fluoren (1.66 g, 10.0 mmol) in Pentan (50 mL) zugetropft. Zu Beginn der Zugabe des Magnesiumsalzes wird 15c5 (2.0 mL, 10.1 mmol, 1.0 Äq.) in die Reaktionslösung injiziert. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende rote Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. $[(THF)_2Mg(15c5)][Flu]_2$ wird als gelber Feststoff (4.38 g, 6.1 mmol, 61 %) isoliert.

Elementaranalyse berechnet für $C_{44}H_{54}MgO_7$: C, 73.48; H, 7.57; gefunden: C, 73.41; H, 7.36 %.

Anmerkung: Die Verbindung ist unlöslich in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (THF- d_8 , C_6D_6 , $CDCl_3$ und Acetonitril- d_3), weshalb keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte. Aus dem THF-Extrakt konnten sowohl bei 6 °C als auch bei -15 °C Kristalle isoliert werden, diese waren jedoch aufgrund eines intrinsischen Problems nicht für die Kristallstrukturanalyse geeignet.

5.2.17 Synthese von $Ge(Flu^{TMS})_2$

$GeCl_2 \cdot Dioxan$ (2.32 g, 10.0 mmol) wird in Et_2O (50 mL) suspendiert und auf -40 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine auf 0 °C gekühlte Lösung von $LiFlu^{TMS}$ **6** (4.89 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) in Et_2O (100 mL) zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan co-evaporiert und anschließend mit Pentan (100 mL) extrahiert. $Ge(Flu^{TMS})_2$ **8** wird als rot-orangefarbener Feststoff (4.49 g, 8.2 mmol, 82%) isoliert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden als Stäbchen aus dem Pentan-Extrakt bei -15 °C erhalten.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, δ, ppm): -0.09 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 6.69* (ddd, 4H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, *ArH*), 7.05* (ddd, 4H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, *ArH*), 7.09* (ddd, 4H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, *ArH*), 7.42* (ddd, 4H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, *ArH*). *Signale mit Dacheffekt

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, C₆D₆, δ, ppm): 140.3 (1C, Ar-C_q), 139.6 (1C, Ar-C_q), 125.7 (1C, Ar-CH), 124.2 (1C, Ar-CH), 121.6 (1C, Ar-CH), 120.0 (1C, Ar-CH), 65.8 (1C, Ge-C_q), -1.7 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (79 MHz, C₆D₆, δ, ppm): 0.7 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz, Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₃₄GeSi₂: C, 70.21; H, 6.26; gefunden: C, 70.71; H, 6.26 %.

UV/Vis (Pentan, λ_{max}, nm): 426 (ε = 230 cm⁻¹M⁻¹).

5.2.18 Synthese von [Flu^{TMS}GeCl]₄

GeCl₂-Dioxan (463 mg, 2.0 mmol) und LiFlu^{TMS} **6** (488 g, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird auf -78 °C gekühltes Toluol (40 mL) zugegeben und die orangefarbene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nachdem sich ein feiner amorpher Feststoff abgesetzt hat, kristallisiert [Flu^{TMS}GeCl]₄ **9** bei Raumtemperatur als kleine hellgelbe Kristalle.

Alternative Syntheseroute: Ge(Flu^{TMS})₂ **8** (547 mg, 1.0 mmol) und GeCl₂-Dioxan (232 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird auf -78 °C gekühltes THF (20 mL) zugegeben und die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der Toluol-Extrakt wird in einen *J. Young* Doppelschlenk überführt, in welchem das Toluol unter leichtem Vakuum abdiffundiert wird und mit der Zeit ein kristalliner gelber Feststoff ausfällt. Nach dem Abfiltrieren der überstehenden Lösung wird der Feststoff am Vakuum getrocknet. [Flu^{TMS}GeCl]₄ **9** wird als gelber Feststoff (120 mg, 0.4 mmol, 35 %) isoliert.

Elementaranalyse berechnet für C₆₄H₇₂Cl₄Ge₄Si₄: C, 55.46; H, 5.24; gefunden: C, 56.04; H, 4.80 %.

Anmerkung: Die Verbindung ist unlöslich in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (THF- d_8 , C_6D_6 , Toluol- d_8 und $CDCl_3$), weshalb keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte.

5.2.19 Synthese von $Flu^{TMS}GeCl \cdot PEt_3$

$GeCl_2 \cdot$ Dioxan (4.63 g, 20.0 mmol) wird in Et_2O (50 mL) suspendiert, auf $-20\text{ }^\circ C$ gekühlt und unter Rühren langsam mit einer Lösung von $LiFlu^{TMS}$ **6** (4.89 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) in Et_2O (100 mL) versetzt. Zu Beginn der Zugabe des Lithiumsalzes wird Et_3P (3.0 mL, 20.4 mmol, 1.02 Äq.) in die Reaktionslösung injiziert und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan co-evaporiert und anschließend mit Pentan (100 mL) extrahiert. $Flu^{TMS}GeCl \cdot PEt_3$ **10** wird als farbloser Feststoff (7.68 g, 16.6 mmol, 83 %) isoliert.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): 0.26 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.25 – 0.38 (m, 12H, PCH_2CH_3 , PCH_2CH_3), 0.51 – 0.64 (m, 3H, PCH_2CH_3), 7.21 – 7.28 (m, 3H, ArH), 7.35* (ddd, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, ArH), 7.81 – 7.86 (m, 3H, ArH), 8.49* $^\circ$ (ddd, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt $^\circ$ verbreitertes Signal

$^{13}C\{^1H\}$ -udeft-NMR (101 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): 152.1 (d, 1C, $^3J_{PC} = 9.4$ Hz, $Ar-C_q$), 147.0 (1C, $Ar-C_q$), 139.0 (1C, $Ar-C_q$), 137.3 (1C, $Ar-C_q$), 126.0 (1C, $Ar-CH$), 125.8 (1C, $Ar-CH$), 125.7 (1C, $Ar-CH$), 123.9 (1C, $Ar-CH$), 123.5 (1C, $Ar-CH$), 122.8 (1C, $Ar-CH$), 120.1 (1C, $Ar-CH$), 119.5 (1C, $Ar-CH$), 55.6 (d, 1C, $^2J_{PC} = 7.4$ Hz, $Ge-C_q$), 12.5 (d, 1C, $^1J_{PC} = 16.7$ Hz, PCH_2CH_3), 6.9 (d, 1C, $^2J_{PC} = 4.6$ Hz, PCH_2CH_3), -1.7 (3C, $Si(CH_3)_3$).

^{29}Si -inept-NMR (79 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): 3.3 (m, 1Si).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): -2.9 (s, 1P).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{32}ClGePSi$: C, 56.99; H, 6.96; gefunden: C, 57.16; H, 6.85 %.

5.2.20 Synthese von $HFlu^{Hyp}$

Zu einer Lösung von $HypCl$ (8.5 g, 30.0 mmol) in THF (80 mL) wird eine Lösung von $FluLi$ (5.2 g, 30 mmol, 1.0 Äq.) in THF (80 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend für 30 min unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Pentan (160 mL) und Et_2O (100 mL) versetzt und über Nacht gerührt. Danach wird es auf eine wässrige HCl -

Experimenteller Teil

Lösung gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. HFlu^{Hyp} wird als farbloser Feststoff (11.3 g, 27.3 mmol, 91 %) isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 0.08 (s, 27H, Si[Si(CH₃)₃]₃), 4.38 (s, 1H, Hyp-CH), 7.22*° (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ArH), 7.29* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ArH), 7.61* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH), 7.83* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt °verbreitertes Signal

¹³C{¹H}-udeft-NMR (75 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 149.3 (2C, Ar-C_q), 141.0 (2C, Ar-C_q), 126.5 (2C, Ar-CH), 126.4 (2C, Ar-CH), 126.0 (2C, Ar-CH), 120.8 (2C, Ar-CH), 37.2 (1C, Hyp-CH), 2.6 (9C, Si[Si(CH₃)₃]₃).

²⁹Si-inept-NMR (60 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -12.5 (dezett, 3Si, ²J_{SiH} = 6.5 Hz, Si[Si(CH₃)₃]₃), -65.1 (s, 1Si, Si[Si(CH₃)₃]₃).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₃₆Si₄: C, 64.00; H, 8.79; gefunden: C, 63.64; H, 6.35 %

Anmerkung: Die Synthese von HFlu^{Hyp} ist literaturbekannt^[141] und wurde mit Anpassungen durchgeführt. Anstelle von HypBr wurde HypCl verwendet und die Synthese durch eine geänderte Aufarbeitung modifiziert.

5.2.21 Synthese von LiFlu^{Hyp}

Zu einer Lösung von HFlu^{Hyp} (2.1 g, 5.0 mmol) in Pentan (30 mL) wird ⁿBuLi (3.2 mL, 1.6 M in Hexan, 5.1 mmol, 1.02. Äq.) bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelorange und über Nacht fällt ein orange-roter Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. LiFlu^{Hyp} **11** wird als orangeroter Feststoff isoliert (2.2 g, 4.5 mmol, 90 %). Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 0.27 (s, 27H, Si[Si(CH₃)₃]₃), 6.44* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ArH), 6.81* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ArH), 7.59*° (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH), 7.82* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH). *Signale mit Dacheffekt °verbreitertes Signal

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (101 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 145.6 (2C, Ar- C_q), 127.9 (2C, Ar- C_q), 120.0 (2C, Ar-CH), 118.9 (2C, Ar-CH), 118.2 (2C, Ar-CH), 109.2 (2C, Ar-CH), 69.5 (1C, Hyp- C_q), 3.9 (9C, Si[Si(CH $_3$) $_3$] $_3$).

^{29}Si -inept-NMR (79 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -13.8 (dezett, 3Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.2$ Hz, Si[S(CH $_3$) $_3$] $_3$), -95.1 (s, 1Si, S[Si(CH $_3$) $_3$] $_3$).

^7Li -NMR (117 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -1.0 (s, 1Li).

Elementaranalyse berechnet für C $_{22}$ H $_{35}$ LiSi $_4$: C, 63.09; H, 8.42; gefunden: C, 63.36; H, 7.93 %.

Anmerkung: Die Synthese des THF-Addukts Li(THF) $_2$ Flu^{Hyp} ist literaturbekannt.^[121]

5.2.22 Synthese von Ge(Flu^{Hyp}) $_2$

GeCl $_2$ ·Dioxan (232 mg, 1.0 mmol) wird in Toluol (10 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine auf -78 °C gekühlte Lösung von LiFlu^{Hyp} **11** (838 mg, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) in Toluol (20 mL) zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (40 mL) extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei -15 °C Ge(Flu^{Hyp}) $_2$ **12** in Form von gelben Kristalle (700 mg, 0.8 mmol, 78 %) isoliert.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.02 (s, 54H, Si[Si(CH $_3$) $_3$] $_3$), 6.80* $^\circ$ (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, ArH), 7.04* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, ArH), 7.11* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, ArH), 7.41* $^\circ$ (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, ArH).
*Signal mit Dacheffekt $^\circ$ verbreitertes Signal

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (101 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 142.8 (1C, Ar- C_q), 140.1 (1C, Ar- C_q), 126.4 (1C, Ar-CH), 124.9 (1C, Ar-CH), 123.1 (1C, Ar-CH), 122.0 (1C, Ar-CH), 66.2 (1C, Ge- C_q), 3.9 (3C, Si(CH $_3$) $_3$).

^{29}Si -inept-NMR (79 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -12.5 (dezett, 3Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.3$ Hz, Si[S(CH $_3$) $_3$] $_3$), -66.7 (s, 1Si, S[Si(CH $_3$) $_3$] $_3$).

Elementaranalyse berechnet für C $_{44}$ H $_{70}$ GeSi $_8$: C, 58.96; H, 7.87; gefunden: C, 59.47; H, 7.73 %.

5.2.23 Synthese von $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$

Zu einer Lösung von FluLi (17.2 g, 100 mmol) in Et_2O (200 mL) wird eine Lösung von $^i\text{Pr}_2\text{PCl}$ (16.0 mL, 100 mmol, 1.0 Äq.) in Et_2O (84 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine orange Suspension bildet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und anschließend das Lösungsmittel des Pentan-Extrakts am Vakuum entfernt. $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ wird als gelblicher Feststoff (20.5 g, 72.6 mmol, 73 %) isoliert. Für weitere Umsätze wird eine Maßlösung (0.4 M) von $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ in THF verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, δ , ppm): 0.82* (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93* (dd, $^3J_{\text{PH}} = 13.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74*• (dsept, $^2J_{\text{PH}} = 3.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.41 (s, 1H, $^i\text{Pr}_2\text{P-CH}$), 7.26* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{ Hz}$, ArH), 7.31*• (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$, ArH), 7.62*• (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$, ArH), 7.80*• (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$, ArH). *Signal mit Dacheffekt •verbreitertes Signal •Überlagerung des Produktsignals mit dem deuterierten Lösungsmittel

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, δ , ppm): 146.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.0\text{ Hz}$, 2C, Ar- C_q), 141.6 (s, 2C, Ar- C_q), 127.0 (2C, Ar-CH), 126.7 (2C, Ar-CH), 125.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.0\text{ Hz}$, 2C, Ar-CH), 120.6 (2C, Ar-CH), 44.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 30.4\text{ Hz}$, 1C, $^i\text{Pr}_2\text{P-CH}$), 22.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.4\text{ Hz}$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.5\text{ Hz}$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.3\text{ Hz}$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{THF-}d_8$, δ , ppm): 24.3 (s, 1P).

Anmerkung: Die Synthese von $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ ist literaturbekannt^[142] und wurde mit Anpassungen durchgeführt.

5.2.24 Synthese von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$

Eine Maßlösung von $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ (20 mL, 0.4 M in THF, 8.0 mmol) wird mit THF (100 mL) verdünnt. Zu der Lösung von $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ wird $^n\text{BuLi}$ (5.1 mL, 1.6 M in Hexan, 8.2 mmol, 1 Äq.) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und färbt sich dabei intensiv rot. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}i\text{Pr}_2}$ **13** wird als gelber Feststoff (3.0 g, 6.9 mmol, 87 %) isoliert.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 0.88 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, PCH(CH $_3$) $_2$), 1.11 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, PCH(CH $_3$) $_2$), 1.78 (m, 8H, C $_4$ H $_8$ O), 2.60 (dsept, $^2J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, PCH(CH $_3$) $_2$), 3.62 (m, 8H, C $_4$ H $_8$ O), 6.44* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, ArH), 6.79* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, ArH), 7.71* $^\circ$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, ArH), 7.81* $^\circ$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt $^\circ$ verbreitertes Signal

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (101 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 144.6 $^\circ$ (2C, Ar-C $_q$), 126.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, 2C, Ar-C $_q$), 119.8 (2C, Ar-CH), 118.4 (2C, Ar-CH), 118.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, 2C, Ar-CH), 109.7 (2C, Ar-CH), 80.0 (d, 1C, $^1J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, $^i\text{Pr}_2\text{P-C}_q$), 68.2 (s, 4C, C $_4$ H $_8$ O), 26.3 (s, 4C, C $_4$ H $_8$ O), 25.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, 2C, PCH(CH $_3$) $_2$), 23.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.5$ Hz, 4C, PCH(CH $_3$) $_2$), 21.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, 4C, PCH(CH $_3$) $_2$). $^\circ$ verbreitertes Signal

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -6.8 (s, 1P).

^7Li -NMR (117 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.9 (s, 1Li).

5.2.25 Synthese von Li(THF) $_4$ [Cl(LiFlu $^{\text{P}i\text{Pr}2}$) $_4$]

Eine Maßlösung von HFlu $^{\text{P}i\text{Pr}2}$ (10.0 mL, 0.4 M in THF, 4.0 mmol) wird mit THF (20 mL) verdünnt und mit $^n\text{BuLi}$ (81.6 mL, 1.6 M in Hexan, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) bei -78 $^\circ\text{C}$ *in situ* umgesetzt. Nach einer Stunde wird ein vollständiger Umsatz NMR-spektroskopisch bestätigt. Anschließend wird eine GeCl-Lösung (40.0 mL, 0.1 M in Toluol: $^n\text{Pr}_3\text{P} = 20:1$ mit Ge:Cl = 1:1, 4.0 mmol, 1.0 äq.) bei -78 $^\circ\text{C}$ zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und färbt sich dabei dunkelrot. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt wird bei -30 $^\circ\text{C}$ Li(THF) $_4$ [Cl(LiFlu $^{\text{P}i\text{Pr}2}$) $_4$] **14** als gelbe kristalline Plättchen isoliert.

Anmerkung: Die Verbindung wird aufgrund der geringen Ausbeute nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

5.2.26 Synthese von HFlu $^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$

$^n\text{BuLi}$ (6.4 mL, 1.6 M in Hexan, 10.2 mmol, 1.02 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer auf 0 $^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von HFlu $^{\text{tBu}2}$ (2.8 g, 10.0 mmol) in Et $_2$ O (50 mL) zutropft. Nach 1 h wird das *in situ* dargestellte LiFlu $^{\text{tBu}2}$ bei 0 $^\circ\text{C}$ langsam zu einer Lösung von TMSCl (1.5 mL, 11.5 mmol, 1.15 Äq.) in Et $_2$ O (50 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch

Experimenteller Teil

wird auf eine wässrige HCl-Lösung gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. HFlu^{TMS,tBu2} wird als farbloser Feststoff (2.06 g, 5.9 mmol, 59 %) isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -0.09 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.83 (s, 1H, TMS-CH), 7.34* (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, ArH), 7.53* (dd, 2H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH), 7.71*^o (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt ^overbreitertes Signal

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 149.2 (1C, Ar-C_q), 146.5 (1C, Ar-C_q), 138.9 (1C, Ar-C_q-^tBu), 123.1 (1C, Ar-CH), 121.7 (1C, Ar-CH), 119.8 (1C, Ar-CH), 43.2 (1C, Ar-CH-TMS), 35.4 (C_q(CH₃)₃), 32.0 (C(CH₃)₃), -2.6 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (60 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 4.7 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₃₄Si: C, 82.22; H, 9.77; gefunden: C, 82.61; H, 9.36 %.

5.2.27 Synthese von Li(THF)₂Flu^{TMS,tBu2}

ⁿBuLi (3.8 mL, 1.6 M in Hexan, 6.1 mmol, 2.02 Äq.) wird unter Rühren langsam zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von HFlu^{TMS,tBu2} (1.1 g, 3.0 mmol) in THF (20 mL) zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Li(THF)₂Flu^{TMS,tBu2} **15** wird als gelber Feststoff (1.28 g, 2.6 mmol, 85 %) isoliert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden als gelbe Kristalle aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 0.39 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.78 (m, 8H, C₄H₈O), 3.62 (m, 8H, C₄H₈O), 6.51* (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ArH), 7.56* (dd, 2H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz, ArH), 7.67* (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, ArH). *Signal mit Dacheffekt

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 145.5 (1C, Ar-C_q), 140.2 (1C, Ar-C_q-^tBu), 125.0 (1C, Ar-C_q), 118.0 (1C, Ar-CH), 114.1 (1C, Ar-CH), 107.6 (1C, Ar-CH), 83.4 (1C, Ar-C_q-TMS), 68.2 (s, 4C, C₄H₈O), 35.3 (C_q(CH₃)₃), 33.0 (C(CH₃)₃), 26.3 (s, 4C, C₄H₈O), -3.2 (3C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (60 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -15.0 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.4 Hz).

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -1.7 (s, 1Li).

5.2.28 Synthese von $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},\text{tBu}_2}]_2$

$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (463 mg, 2.0 mmol) wird in Et_2O (30 mL) suspendiert und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},\text{tBu}_2}$ **15** (1.95 g, 4.0 mmol, 2.0 Äq.) in Et_2O (20 mL) zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan co-evaporiert und anschließend mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Li}(\text{Dioxan})_{1.5}\text{Flu}^{\text{TMS},\text{tBu}_2}]_2$ **15-Dioxan** als gelbe kristalline Plättchen isoliert.

Anmerkung: Die Verbindung wurde aufgrund der geringen Ausbeute nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

5.2.29 Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$

Eine Lösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (547 mg, 1.0 mmol) in Toluol (20 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, unter Rühren langsam mit einer GeBr -Lösung (20 mL, 0.1 M in Toluol/ $^n\text{Pr}_3\text{P} = 19:1$ mit $\text{Ge}:\text{Br} = 1:1.3$, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** als farblose Kristalle isoliert.

Alternative Syntheseroute: Eine Lösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (273 mg, 0.5 mmol) in Toluol (15 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, unter Rühren langsam mit Br_2 (0.51 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeBr}_2$ **16** als farblose Kristalle (241 mg, 0.34 mmol, 68 %) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): -0.11 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.77* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$, *ArH*), 6.95* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, *ArH*), 7.17* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.7\text{ Hz}$, *ArH*), 7.64* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, *ArH*).
*Signal mit Dacheffekt $^\circ$ Überlagerung des Produktsignals mit dem deuterierten Lösungsmittel

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-udeft-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , δ , ppm): 142.3 (1C, *Ar-C_q*), 140.1 (1C, *Ar-C_q*), 125.9 (1C, *Ar-CH*), 125.6 (1C, *Ar-CH*), 125.6 (1C, *Ar-CH*), 120.1 (1C, *Ar-CH*), 53.7 (1C, *Ge-C_q*), -1.5 (3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Experimenteller Teil

²⁹Si-inept-NMR (79 MHz, C₆D₆, δ, ppm): 7.3 (dezett, 1Si, ²J_{SiH} = 6.5 Hz).

Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₃₄Br₂GeSi₂: C, 54.35; H, 4.85; gefunden: C, 54.57; H, 4.98 %.

5.2.30 Synthese von (Flu^{TMS})₂Ge(Cl)Au(PPh₃)

Ge(Flu^{TMS})₂ **8** (93 mg, 170 μmol) und (Ph₃P)AuCl (84 mg, 170 μmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe bei Raumtemperatur vorgelegt, unter Rühren mit THF (10 mL) versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. (Flu^{TMS})₂Ge(Cl)Au(PPh₃) **17** wird als farbloser Feststoff (159 mg, 152 μmol, 90 %) isoliert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): -0.24 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 6.64* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ArH), 6.72* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ArH), 6.89*[°] (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ArH), 6.93*[°] (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ArH), 7.25* (ddd, 4H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, ArH), 7.39* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH), 7.45* (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, ArH), 7.60 – 7.63 (m, 9H, PPh-CH), 7.71 – 7.76 (m, 6H, PPh-CH). *Verbreitertes Signal mit Dacheffekt °Überlagerung mit einem anderen Produktsignal

¹³C{¹H}-udeft-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 147.3 (2C, Ar-C_q), 146.5 (2C, Ar-C_q), 140.6 (2C, Ar-C_q), 140.2 (2C, Ar-C_q), 135.2 (d, 6C, ³J_{PC} = 14.2 Hz, PPh-CH), 132.6 (d, 3C, ⁴J_{PC} = 1.8 Hz, PPh-CH), 131.3 (d, 3C, ¹J_{PC} = 47.9 Hz, PPh-C_q), 130.3 (d, 6C, ²J_{PC} = 10.9 Hz, PPh-CH), 126.3 (2C, Ar-CH), 126.2 (2C, Ar-CH), 124.9 (2C, Ar-CH), 124.7 (2C, Ar-CH), 124.1 (2C, Ar-CH), 124.1 (2C, Ar-CH), 120.3 (2C, Ar-CH), 119.9 (2C, Ar-CH), 54.7 (d, 2C, ³J_{PC} = 13.8 Hz, Ge-C_q), -0.7 (6C, Si(CH₃)₃).

²⁹Si-inept-NMR (79 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 2.8 (dezett, 2Si, ²J_{SiH} = 6.5 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈, δ, ppm): 48.0 (s, 1P).

Elementaranalyse berechnet für C₅₀H₄₉AuClGePSi₂: C, 57.63; H, 4.74; gefunden: C, 58.01; H, 4.85 %.

5.2.31 Synthese von $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$

$\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2$ **12** (152 mg, 170 μmol) und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (84 mg, 170 μmol , 1.0 Äq.) werden als Feststoffe bei Raumtemperatur vorgelegt, unter Rühren mit THF (10 mL) versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet. $(\text{Flu}^{\text{Hyp}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Au}(\text{PPh}_3)$ **18** wird als farbloser Feststoff (204 mg, 147 μmol , 86 %) isoliert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden aus dem Pentan-Extrakt bei 6 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.14 (s, 54H, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$), 6.70* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 6.78* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 6.92* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *ArH*), 6.98* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *ArH*), 7.14* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.15* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.45* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *ArH*), 7.46* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, *ArH*), 7.62 – 7.66 (m, 9H, *PPh-CH*), 7.78 – 7.85 (m, 6H, *PPh-CH*).
*Verbreitertes Signal mit Dacheffekt

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (101 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 150.4 (2C, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, *Ar-C_q*), 149.2 (2C, *Ar-C_q*), 140.4 (2C, *Ar-C_q*), 139.4 (2C, *Ar-C_q*), 135.6 (d, 6C, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, *PPh-CH*), 132.5 (d, 3C, $^4J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, *PPh-CH*), 131.4 (d, 3C, $^1J_{\text{PC}} = 46.4$ Hz, *PPh-C_q*), 130.2 (d, 6C, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, *PPh-CH*), 127.5 (2C, *Ar-CH*), 126.9 (2C, *Ar-CH*), 125.7 (2C, *Ar-CH*), 125.3 (2C, *Ar-CH*), 124.2 (2C, *Ar-CH*), 124.0 (2C, *Ar-CH*), 121.5 (2C, *Ar-CH*), 121.3 (2C, *Ar-CH*), 56.1 (d, 2C, $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, *Ge-C_q*), 5.3 (18C, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$).

$^{29}\text{Si-inept-NMR}$ (79 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -12.6 (dezett, 3Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.1$ Hz, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$), -54.3 (s, 1Si, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 45.5 (s, 1P).

5.2.32 Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$

Eine Lösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (273 mg, 0.5 mmol) in THF (15 mL) wird auf -78 °C gekühlt, unter Rühren langsam mit GeCl_4 (57 μL , 0.5 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (15 mL) extrahiert. Der Pentan-Extrakt wird in einen *J. Young* Doppelschlenk überführt, in diesem das Pentan unter leichtem Vakuum abdiffundiert wird. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle eines Co-Kristallisats aus $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** im Verhältnis von 1:2.

NMR-Signale von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19**:

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.37 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.97* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.11* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.20* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.21* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, *ArH*), 7.28* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, *ArH*), 7.52* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.60* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.63* (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*). *Signal mit Dacheffekt $^\circ$ Überlagerung mit anderem Produktsignal.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (126 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 142.7 (2C, Ar- C_q), 142.0 (2C, Ar- C_q), 141.6 (2C, Ar- C_q), 141.6 (2C, Ar- C_q), 127.5 (2C, Ar-CH), 127.4 (4C, Ar-CH), 127.3 (2C, Ar-CH), 127.1 (2C, Ar-CH), 126.8 (2C, Ar-CH), 121.5 (2C, Ar-CH), 121.4 (2C, Ar-CH), 56.9 (2C, Ge- C_q), -1.1 (6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{29}Si -inept-NMR (99 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 7.7 (dezett, 2Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.5$ Hz).

5.2.33 Synthese von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$

Eine Lösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** (273 mg, 0.5 mmol) in THF (20 mL) wird auf -78 °C gekühlt, unter Rühren langsam mit GeCl_4 (57 μL , 0.5 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und im Anschluss auf Raumtemperatur erwärmt. Nach vier Tagen wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (30 mL) extrahiert. Aus dem Pentan-Extrakt wird bei -15 °C $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** als farblose Kristalle (180 mg, 0.3 mmol, 58 %) isoliert.

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.24 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.81* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.05* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, *ArH*), 7.32* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.36* (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, *ArH*). *Signal mit Dacheffekt

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -udeft-NMR (126 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 142.1 (4C, Ar- C_q), 140.8 (4C, Ar- C_q), 126.4 (4C, Ar-CH), 126.2 (4C, Ar-CH), 125.8 (4C, Ar-CH), 120.8 (4C, Ar-CH), 53.8 (2C, Ge- C_q), -1.6 (6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{29}Si -inept-NMR (99 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 6.8 (dezett, 2Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.5$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{34}Cl_2GeSi_2$: C, 62.16; H, 5.54; gefunden: C, 62.32; H, 5.56 %.

5.2.34 Synthese von $(Flu^{TMS})_2Ge(Cl)SiCl_3$

Eine Lösung von $Ge(Flu^{TMS})_2$ **8** (55 mg, 100 μ mol) in THF (20 mL) wird unter Rühren langsam mit $SiCl_4$ (12 μ L, 100 μ mol, 1.0 Äq.) versetzt und für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (10 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. $(Flu^{TMS})_2Ge(Cl)SiCl_3$ **21** wird als hochviskoses Öl (62 mg, 86 μ mol, 86 %) isoliert.

1H -NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.42 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 6.96* (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.08* (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, *ArH*), 7.19* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, *ArH*), 7.22* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, $^5J_{HH} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.26* $^\circ$ (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, *ArH*), 7.50* (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, $^5J_{HH} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.61* (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, $^5J_{HH} = 0.8$ Hz, *ArH*), 7.65* (ddd, 2H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, $^5J_{HH} = 0.8$ Hz, *ArH*). *Signal mit Dacheffekt $^\circ$ Überlagerung mit anderem Produktsignal.

$^{13}C\{^1H\}$ -udeft-NMR (101 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 144.1 (2C, *Ar-C_q*), 143.1 (2C, *Ar-C_q*), 141.7 (2C, *Ar-C_q*), 141.6 (2C, *Ar-C_q*), 127.5 (2C, *Ar-CH*), 127.0 (2C, *Ar-CH*), 127.0 (2C, *Ar-CH*), 126.8 (2C, *Ar-CH*), 126.8 (2C, *Ar-CH*), 126.7 (2C, *Ar-CH*), 121.2 (2C, *Ar-CH*), 121.1 (2C, *Ar-CH*), 53.4 (2C, *Ge-C_q*), -0.9 (6C, $Si(CH_3)_3$).

^{29}Si -inept-NMR (60 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 6.6 (dezett, 2Si, $^2J_{SiH} = 6.5$ Hz).

5.2.35 Synthese von $(Flu^{TMS})_2Ge(Cl)GeCl$

$Ge(Flu^{TMS})_2$ **8** (273 mg, 0.5 mmol) und $GeCl_2$ -Dioxan (116 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe bei -78 °C vorgelegt und unter Rühren mit auf -78 °C gekühltem THF (10 mL) versetzt. $(Flu^{TMS})_2Ge(Cl)GeCl$ **22** wird *in situ* für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung synthetisiert. Die Folgereaktion zu $[Flu^{TMS}GeCl]_4$ **9** beginnt direkt bei Raumtemperatur.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): -0.44 (s, 18H, Si(CH $_3$) $_3$), 6.85* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, ArH), 6.96* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, ArH), 7.08* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, ArH), 7.15* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, ArH), 7.22* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, ArH), 7.46* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, ArH), 7.55* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, ArH), 7.60* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, ArH). *Verbreitertes Signal mit Dacheffekt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ udeft-NMR (126 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 146.7 (2C, Ar- C_q), 146.3 (2C, Ar- C_q), 140.9 (2C, Ar- C_q), 140.9 (2C, Ar- C_q), 127.1 (2C, Ar-CH), 126.9 (2C, Ar-CH), 126.1 (2C, Ar-CH), 125.8 (2C, Ar-CH), 125.4 (2C, Ar-CH), 125.2 (2C, Ar-CH), 120.5 (2C, Ar-CH), 120.3 (2C, Ar-CH), 56.6 (2C, Ge- C_q), -0.9 (6C, Si(CH $_3$) $_3$).

^{29}Si inept-NMR (99 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 4.0 (dezett, 2Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.5$ Hz).

5.2.36 Synthese von (Flu $^{\text{TMS}}$) $_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}$

Ge(Flu $^{\text{TMS}}$) $_2$ **8** (273 mg, 0.5 mmol) und SnCl $_2$ (95 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) werden als Feststoffe bei -78 °C vorgelegt und unter Rühren mit auf -78 °C gekühltem THF (10 mL) versetzt. (Flu $^{\text{TMS}}$) $_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}$ **23** wird *in situ* für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 253 K, δ , ppm): -0.48 (s, 18H, Si(CH $_3$) $_3$), 6.92* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 7.03 – 7.05* (m, 2H, ArH), 7.13* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 7.17* (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 7.35* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 7.86* (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, ArH), 7.94* (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, ArH). *Verbreitertes Signal mit Dacheffekt.

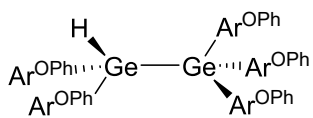
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ udeft-NMR (126 MHz, THF- d_8 , 253 K, δ , ppm): 148.5 (2C, Ar- C_q), 147.6 (2C, Ar- C_q), 141.1 (2C, Ar- C_q), 140.9 (2C, Ar- C_q), 127.5 (2C, Ar-CH), 127.5 (2C, Ar-CH), 126.6 (2C, Ar-CH), 126.1 (2C, Ar-CH), 126.0 (2C, Ar-CH), 125.4 (2C, Ar-CH), 120.6 (2C, Ar-CH), 120.4 (2C, Ar-CH), 59.3 (2C, Ge- C_q), -0.8 (6C, Si(CH $_3$) $_3$).

^{29}Si inept-NMR (99 MHz, THF- d_8 , 253 K, δ , ppm): 5.1 (dezett, 2Si, $^2J_{\text{SiH}} = 6.0$ Hz).

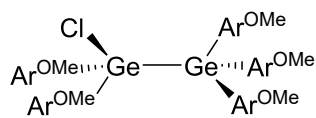
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (187 MHz, THF- d_8 , 253 K, δ , ppm): 205 (s, 1Sn).

6 Anhang

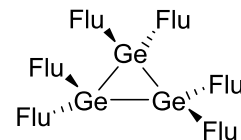
6.1 Verbindungsverzeichnis



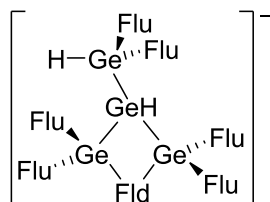
1

Ar^{OPh} = 2,6-(PhO)₂C₆H₃

2

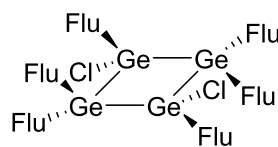
Ar^{OMe} = 2,6-(MeO)₂C₆H₃

3

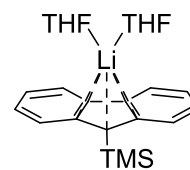
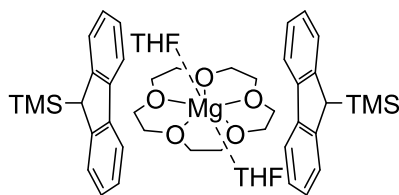
Flu = 9*H*-Fluoren-9-yl

4

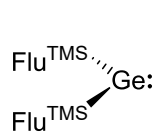
Fld = Fluoren-9,9-diyl



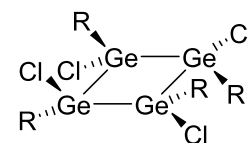
5

6·(THF)₂

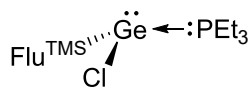
7



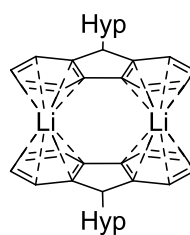
8



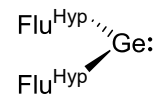
9

R = Flu^{TMS}

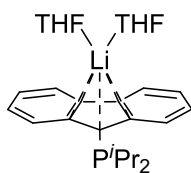
10



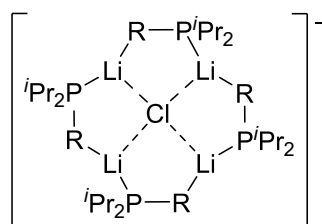
11



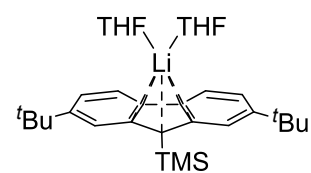
12



13

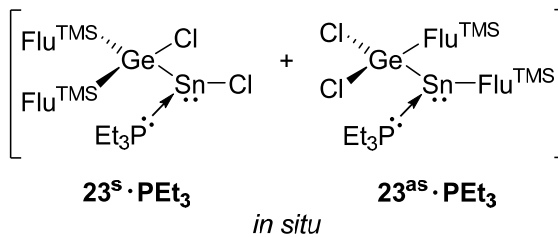
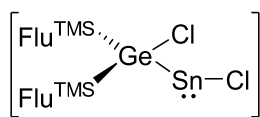
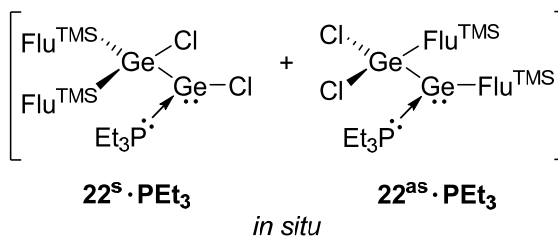
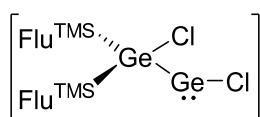
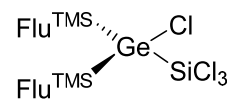
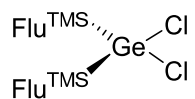
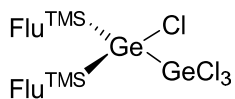
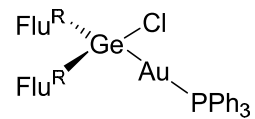
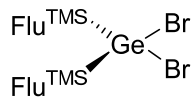
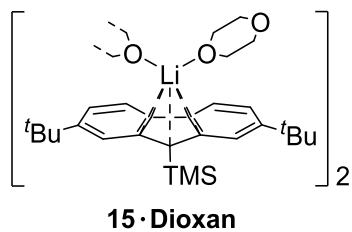


14



15

Anhang



6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle A1. Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
Äq	Äquivalent
Ar	2,6-Bis(2',6'-di- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-Trimethylphenyl)phenyl
Ar ^o	2,6-Bis(2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Ar ^{OtBu}	2,6-Bis(2',6'-di- <i>tert</i> -butoxy)phenyl
Ar ^{OMe}	2,6-Bis(2',6'-dimethoxy)phenyl
Ar ^{O^{Ph}}	2,6-Bis(2',6'-diphenoxy)phenyl
Ar ^{O^{iPr}}	2,6-Bis(2',6'-di- <i>iso</i> -propyl)phenyl
Ar ^{*,OEt}	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2,6-diethoxyphenyl
Ar ^N	<i>N</i> -(2-(dimethylamino)methyl)phenyl)
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^{sec} Bu	<i>sec</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR-Multiplizität)
dezett	Dezett (NMR-Multiplizität)
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DOSY	Diffusion-Ordered Spectroscopy
Dsi	Bis(trimethylsilyl)methyl
EA	Elementaranalyse
Et ₂ O	Diethylether
Fld	Fluoren-9,9-diyl
Flu	9 <i>H</i> -Fluoren-9-yl
Flu ^{Hyp}	9-(Hypersilyl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-yl
Flu ^{Me}	9-(Methyl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-yl
Flu ^{TMS}	9-(Trimethylsilyl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-yl
Flu ^{TMS,tBu2}	2,7-Di- <i>tert</i> -butyl-9-(trimethylsilyl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-yl
FWHH	full-width at half-height (NMR)
Hyp	Hypersilyl (Tris(trimethylsilyl))
m	Multipllett (NMR-Multiplizität)
<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

Anhang

Abkürzung	Bedeutung
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR-Zuordnung)
OS	Oxidationszahl
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR-Zuordnung)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
q	Quartett (NMR-Multiplizität)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Multiplizität)
t	Triplett (NMR-Multiplizität)
TMS	Trimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropuran
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
Tsi	Tris(trimethylsilyl)methyl
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
λ	Wellenlänge

6.3 Analytische Daten

6.3.1 Reaktion von LiFlu mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$

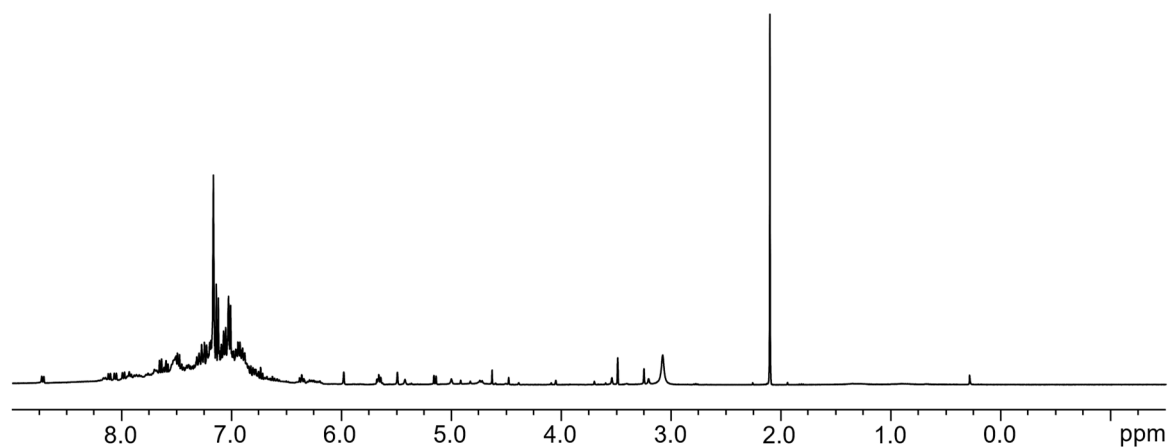


Abbildung A1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 der Reaktionslösung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit zwei Äquivalenten LiFlu zur Synthese von $[\text{GeFlu}_2]_3$ **3**.

6.3.2 Reaktion von $\text{Mg}(\text{Flu})_2$ mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$

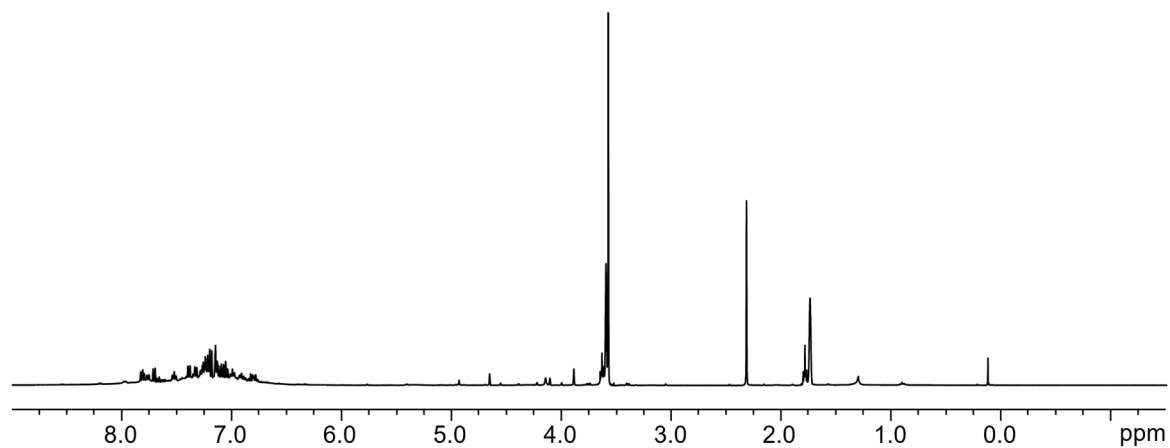


Abbildung A2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit zwei Äquivalenten $\text{Mg}(\text{Flu})_2$.

6.3.3 Struktur von $\text{Mg}(\text{THF})_2(^n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$

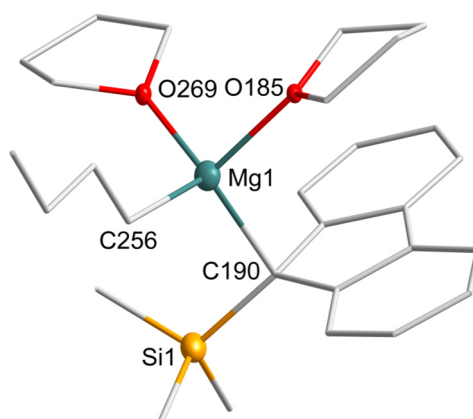


Abbildung A3. Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{THF})_2(^n\text{Bu})(\text{Flu}^{\text{TMS}})$. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht abgebildet. Die C-Atome sind als Drahtmodell und die übrigen Atome als Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Mg1–C190 227.7(6), Mg1–C256 213.2(7), Mg1–O185 203.4(4), Mg1–O269 205.6(5), C190–Si1 186.3(6); C190–Mg1–C256 114.8(3), C256–Mg1–O269 110.3(2), C269–Mg1–O185 96.10(19), O185–Mg1–C190 107.2(2).

6.3.4 UV/Vis-Spektrum von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$

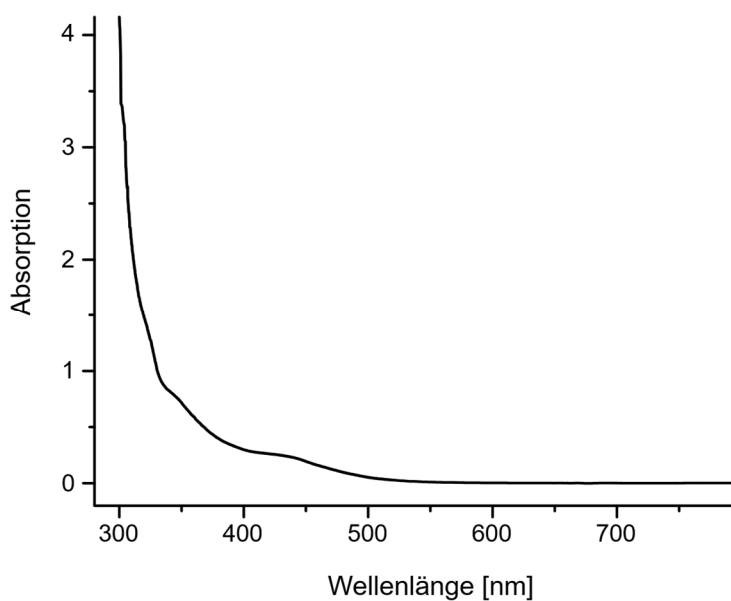


Abbildung A4. UV/Vis-Spektrum von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8**.

6.3.5 Reaktion von LiFlu^{TMS} mit GeCl₂·Dioxan in Toluol

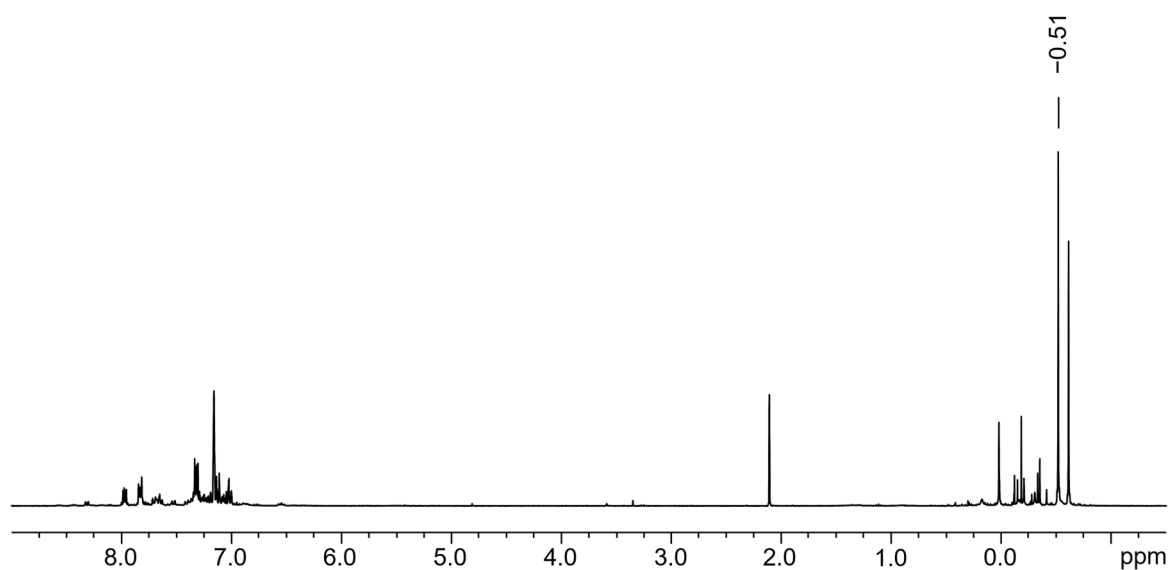


Abbildung A5. ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ der Reaktionslösung von GeCl₂·Dioxan mit zwei Äquivalenten LiFlu^{TMS} **6** durchgeführt in Toluol zur Synthese von [Flu^{TMS}GeCl]₄ **9**.

6.3.6 Reaktion von LiFlu^{TMS} mit GeCl₂·Dioxan in THF

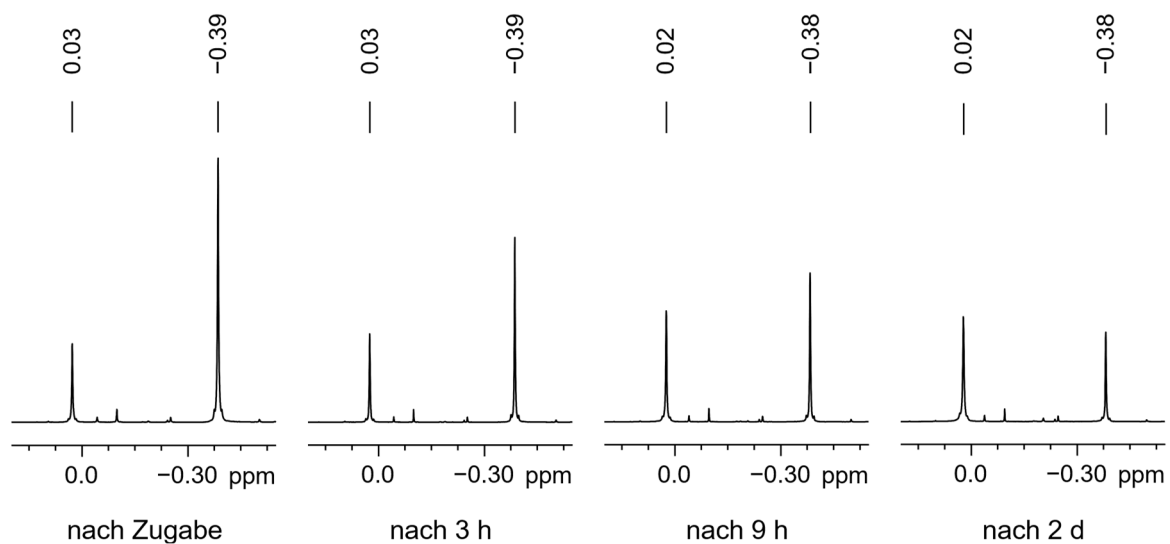


Abbildung A6. ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösung von GeCl₂·Dioxan mit zwei Äquivalenten LiFlu^{TMS} **6** durchgeführt in THF-*d*₈ nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ¹H-NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet.

6.3.7 Lösungsmittelunterschied bei der Reaktion von LiFlu^{TMS} mit GeCl₂·Dioxan

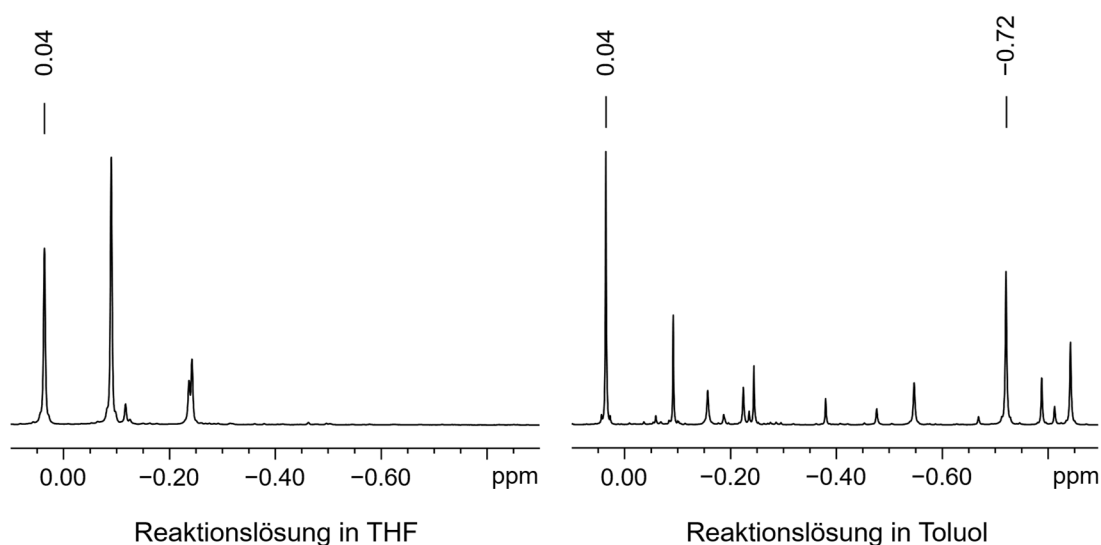


Abbildung A7. ¹H-NMR-Spektren in C₆D₆ der Reaktionslösung von GeCl₂·Dioxan mit zwei Äquivalenten LiFlu^{TMS} **6** durchgeführt in THF (links) und Toluol (rechts).

6.3.8 Stabilität von [Flu^{TMS}GeCl]₄ in Lösung

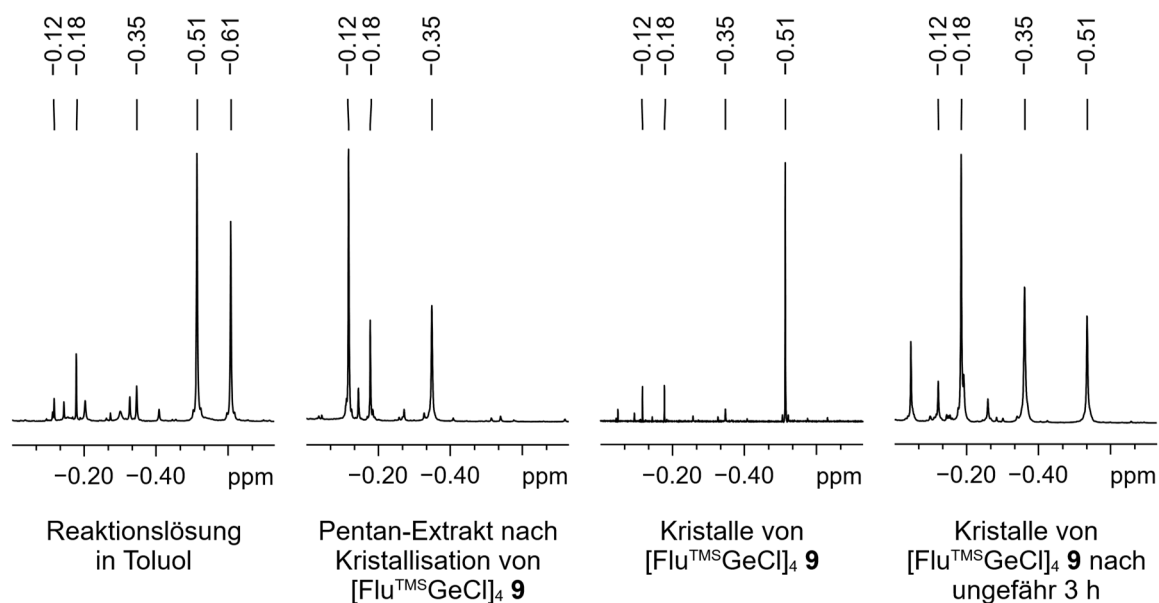


Abbildung A8. ¹H-NMR-Spektren in C₆D₆ der Reaktionslösung von GeCl₂·Dioxan mit LiFlu^{TMS} **6** zur Synthese von [Flu^{TMS}GeCl]₄ **9**, des Pentan-Extrakt nach Kristallisation des Tetramers **9** sowie die Kristalle des Tetramers **9** direkt und nach ungefähr 3 h.

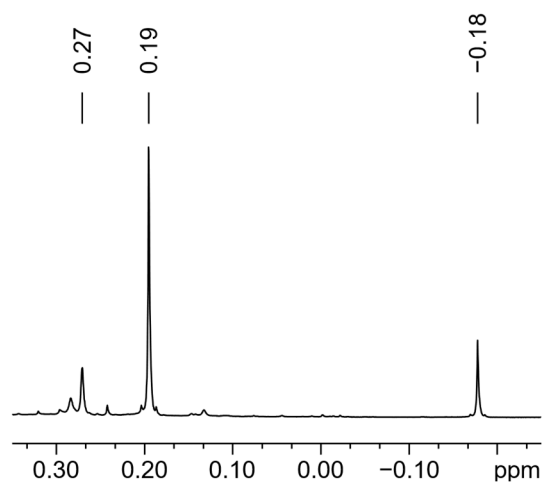
6.3.9 Reaktion einer GeBr-Lösung mit LiFlu^{TMS}

Abbildung A9. ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ des Toluol-Extrakts nach Aufarbeitung der Reaktionslösung von LiFlu^{TMS} **6** mit einer GeBr-Lösung (Ge:Br = 1.08:1; THF/ⁿBu₃P = 15:1). Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ¹H-NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet.

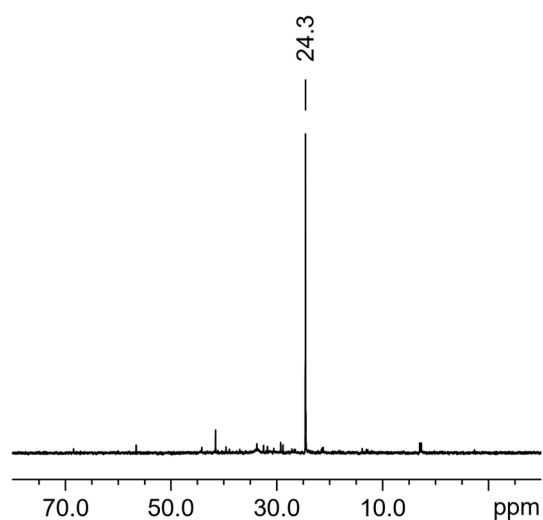
6.3.10 Reaktion von Li(THF)₂Flu^{P/Pr2} mit GeCl₂·Dioxan

Abbildung A10. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ der Reaktionslösung von GeCl₂·Dioxan mit Li(THF)₂Flu^{P/Pr2} **13**. Das Hauptsignal entspricht HFlu^{P/Pr2} (24.3 ppm).

6.3.11 Reaktion von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}i\text{Pr}2}$ mit einer GeCl_2 -Lösung

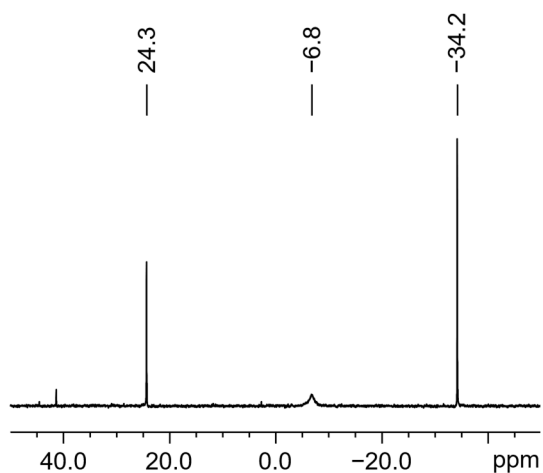


Abbildung A11. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{P}i\text{Pr}2}$ **13**. Bekannte Signale entsprechen $\text{HFlu}^{\text{P}i\text{Pr}2}$ (24.3 ppm) und $^n\text{Pr}_3\text{P}$ (-34.2 ppm).

6.3.12 Reaktion von $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$

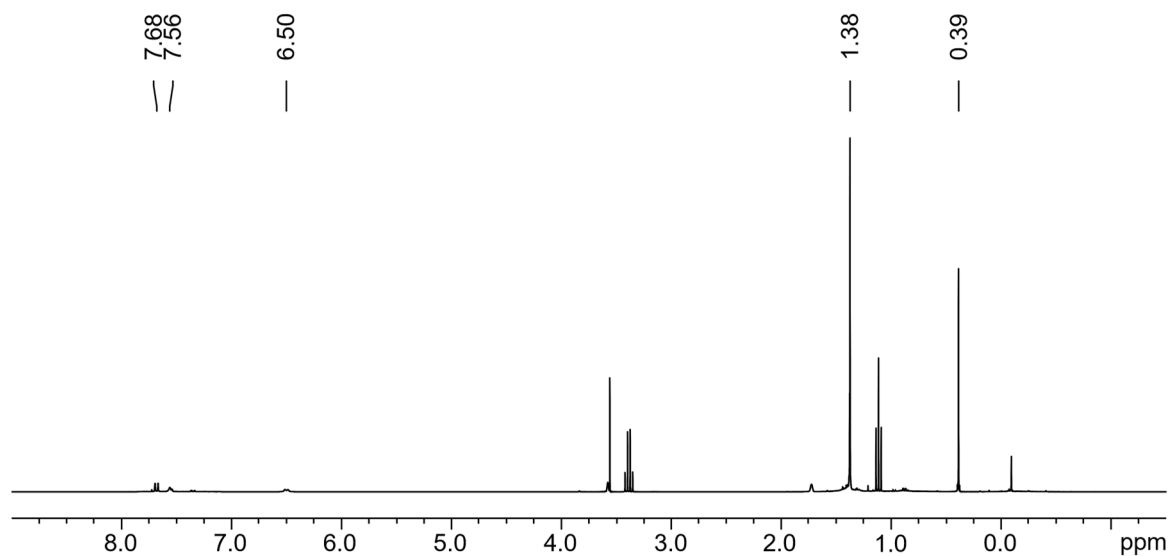


Abbildung A12. ^1H -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Flu}^{\text{TMS},t\text{Bu}2}$ **15**.

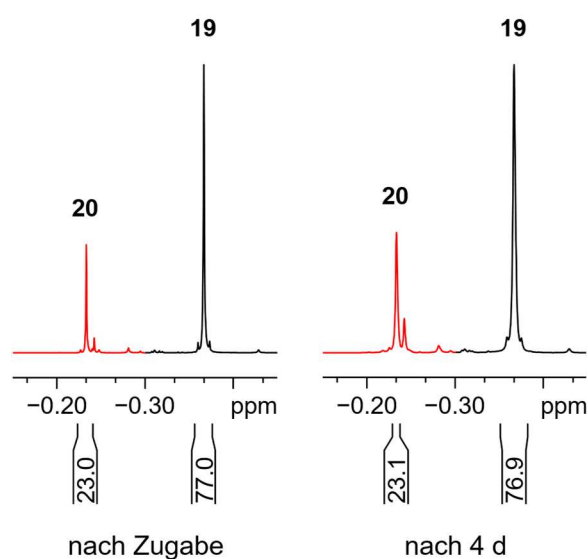
6.3.13 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit GeCl_4 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 

Abbildung A13. ^1H -NMR-Spektren in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ direkt nach der Zugabe unter Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** sowie nach viertägiger Lagerung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen und das Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** in rot abgebildet.

6.3.14 Kinetische Betrachtung zur Reaktion von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$

Tabelle A2. Integrale der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** aus den NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 nach unterschiedlicher Zeitintervallen.

Zeit [h]	Integral 19	Integral 20	Zeit [h]	Integral 19	Integral 20
0	82.0	18.0	19.58	42.2	57.8
1.33	77.5	22.5	21.58	39.8	60.2
2.33	74.7	25.3	34.08	28.8	71.2
3.83	70.7	29.3	40.08	23.5	76.5
4.83	68.0	32.0	46.08	20.2	79.8
7.58	61.7	38.3	52.08	16.2	83.8
9.58	57.8	42.2	58.08	14.3	85.7
11.58	54.1	45.9	66.08	11.8	88.2
13.58	50.7	49.3	74.08	9.1	90.9
15.58	47.8	52.2	82.08	7.4	92.6
17.58	45.0	55.0			

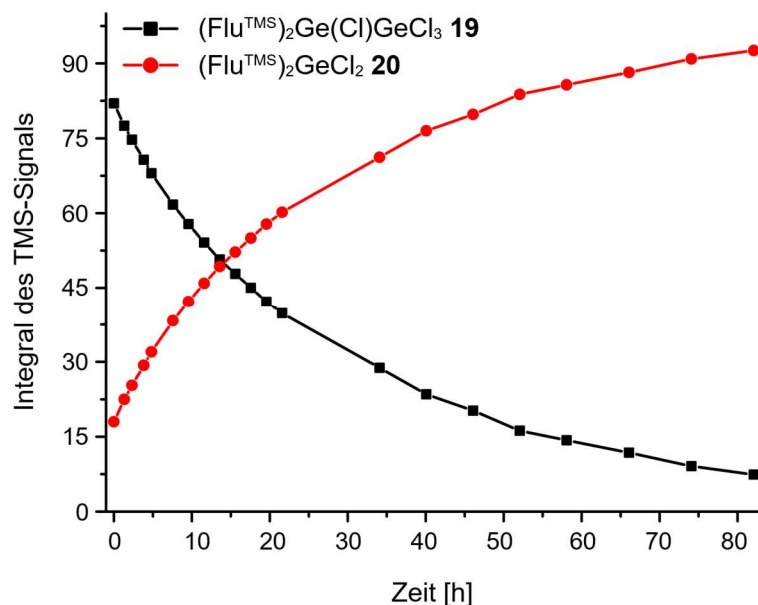


Abbildung A14. Zeitlicher Verlauf der Integrationsverhältnisse der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20**.

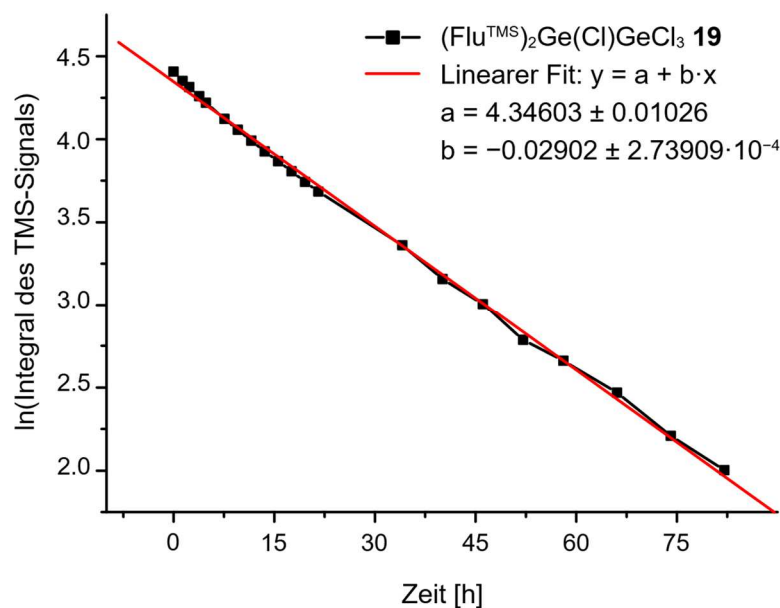


Abbildung A15. Plot des natürlichen Logarithmus des Integrationsverhältnisses des ^1H -NMR-Signals der Trimethylsilyl-Gruppe von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** gegen die Zeit mit linearer Anpassung. Die Folgereaktion zu $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** folgt einer Kinetik 1. Ordnung ($A(t) = A_0 \cdot e^{-kt}$) mit einer ermittelten Geschwindigkeitskonstante von $k = 0.02902 \text{ h}^{-1}$.

6.3.15 Stabilität von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln

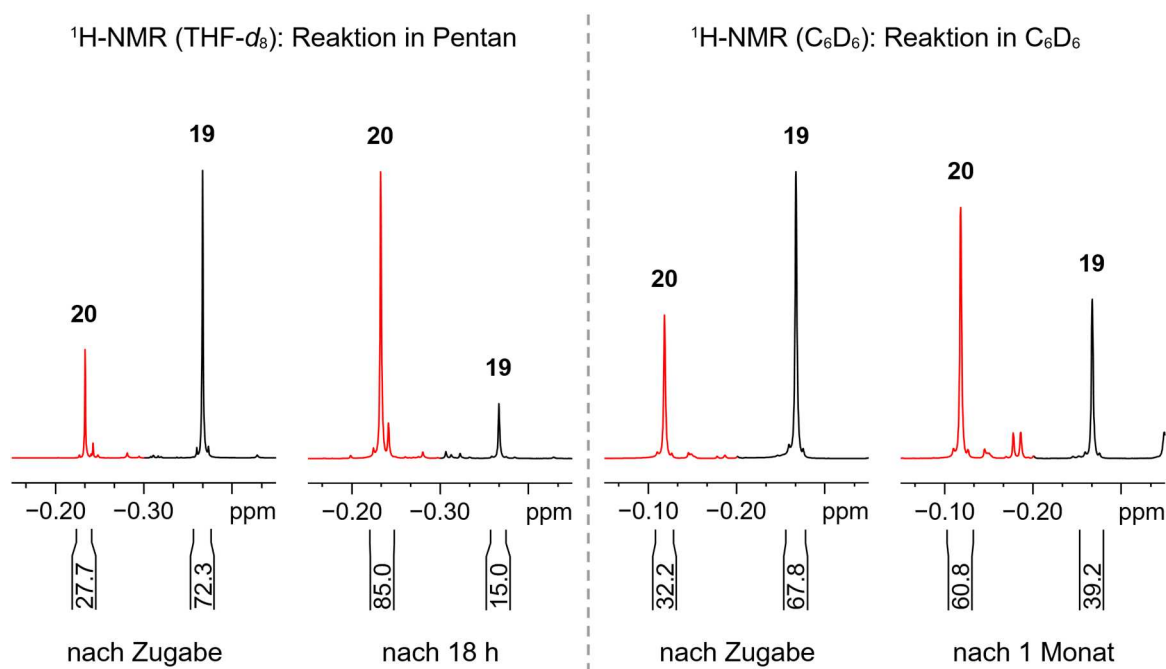


Abbildung A16. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_4 , durchgeführt in Pentan und C_6D_6 , unter Bildung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** und $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist lediglich der Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet und das Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** in rot abgebildet.

6.3.16 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit SnCl_4

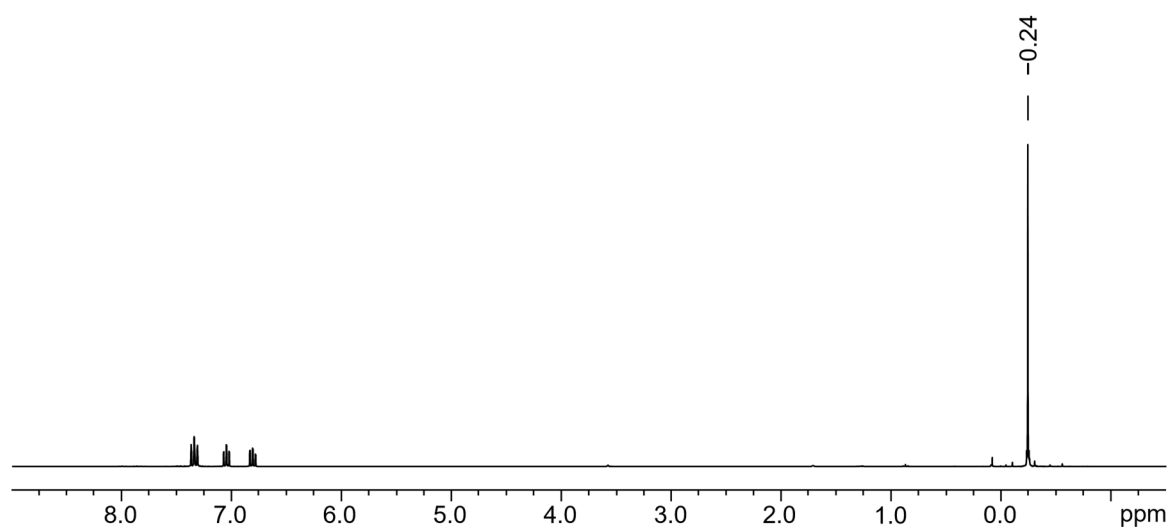


Abbildung A17. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in THF- d_8 der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_4 direkt nach Zugabe. Im Spektrum sind ausschließlich die Signale von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** zu sehen.

Anhang

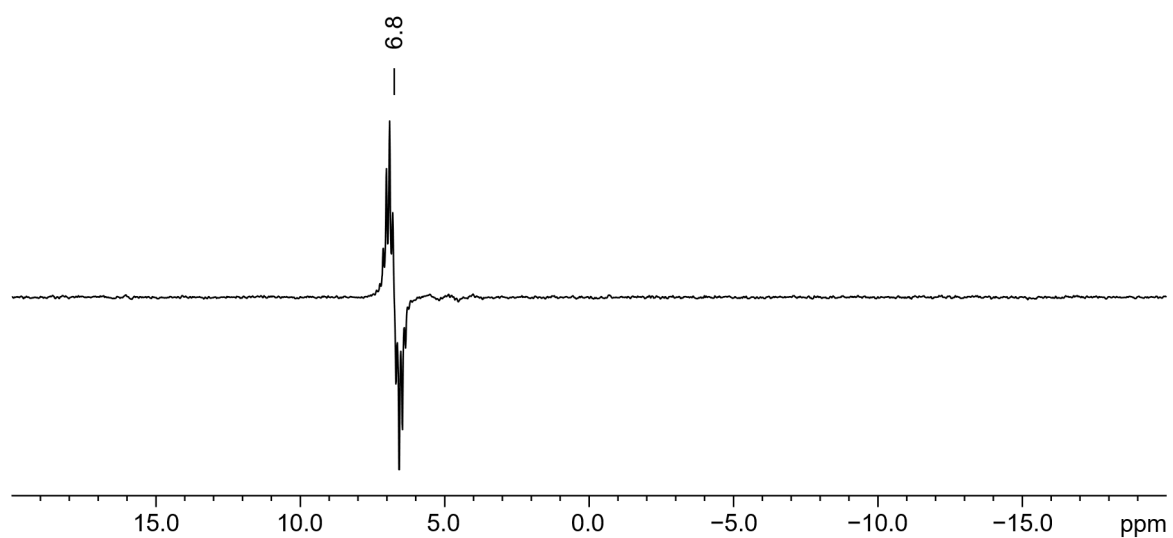


Abbildung A18. ^{29}Si -inept-NMR in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_4 direkt nach Zugabe. Im Spektrum ist ausschließlich das Signal von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ **20** zu sehen.

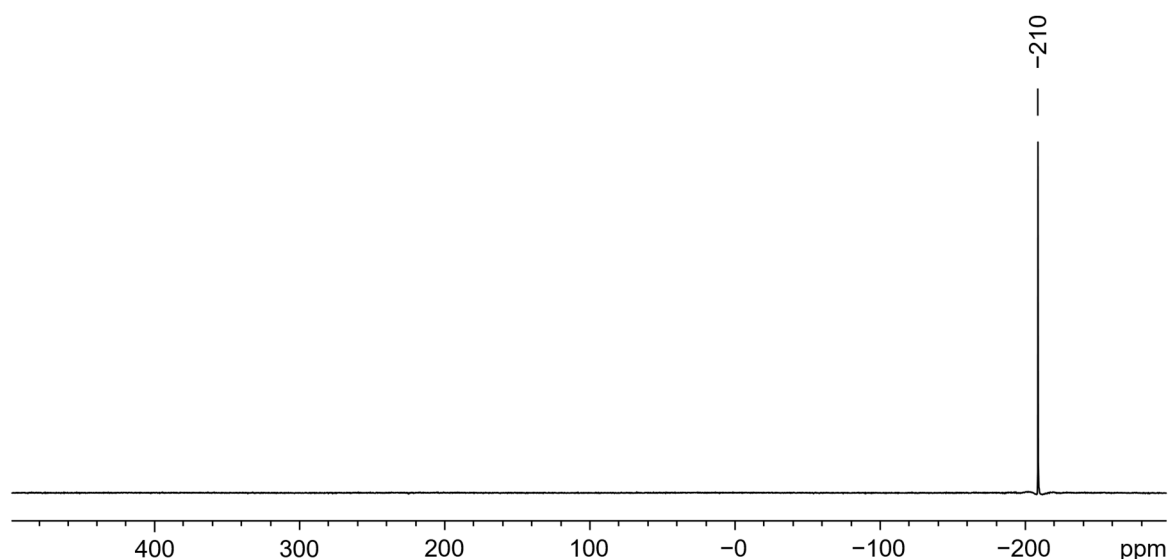


Abbildung A19. ^{119}Sn -NMR in $\text{THF-}d_8$ der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_4 direkt nach Zugabe. Im Spektrum ist ausschließlich das Signal von $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{THF})_x$ zu sehen.

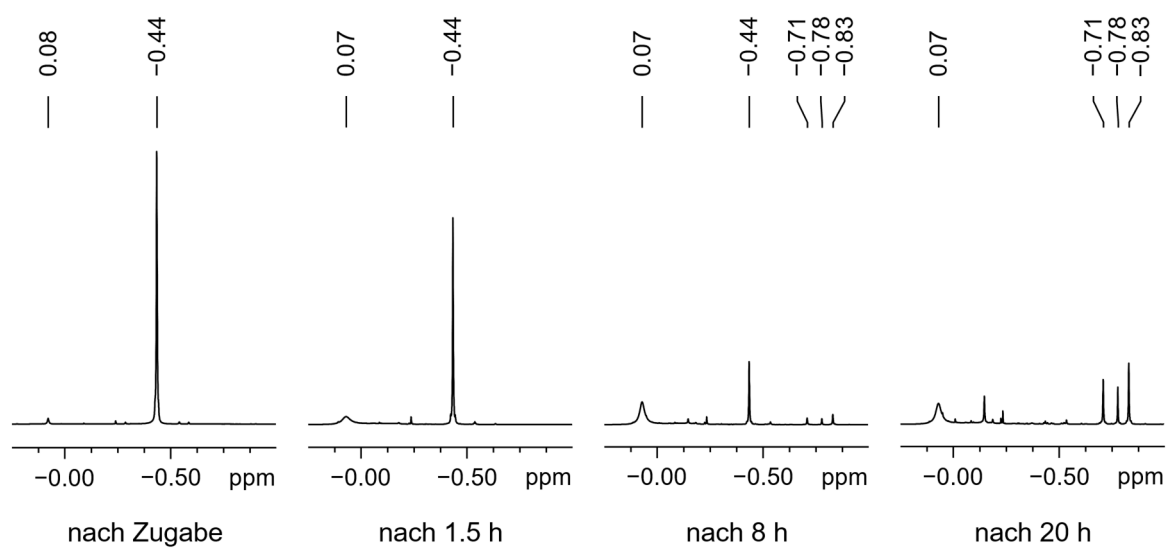
6.3.17 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit GeCl_2 -Dioxan

Abbildung A20. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in $\text{THF-}d_8$ nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Trimethylsilyl-Signale entsprechen $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}_3$ **19** (-0.44 ppm) und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** (-0.71 ppm).

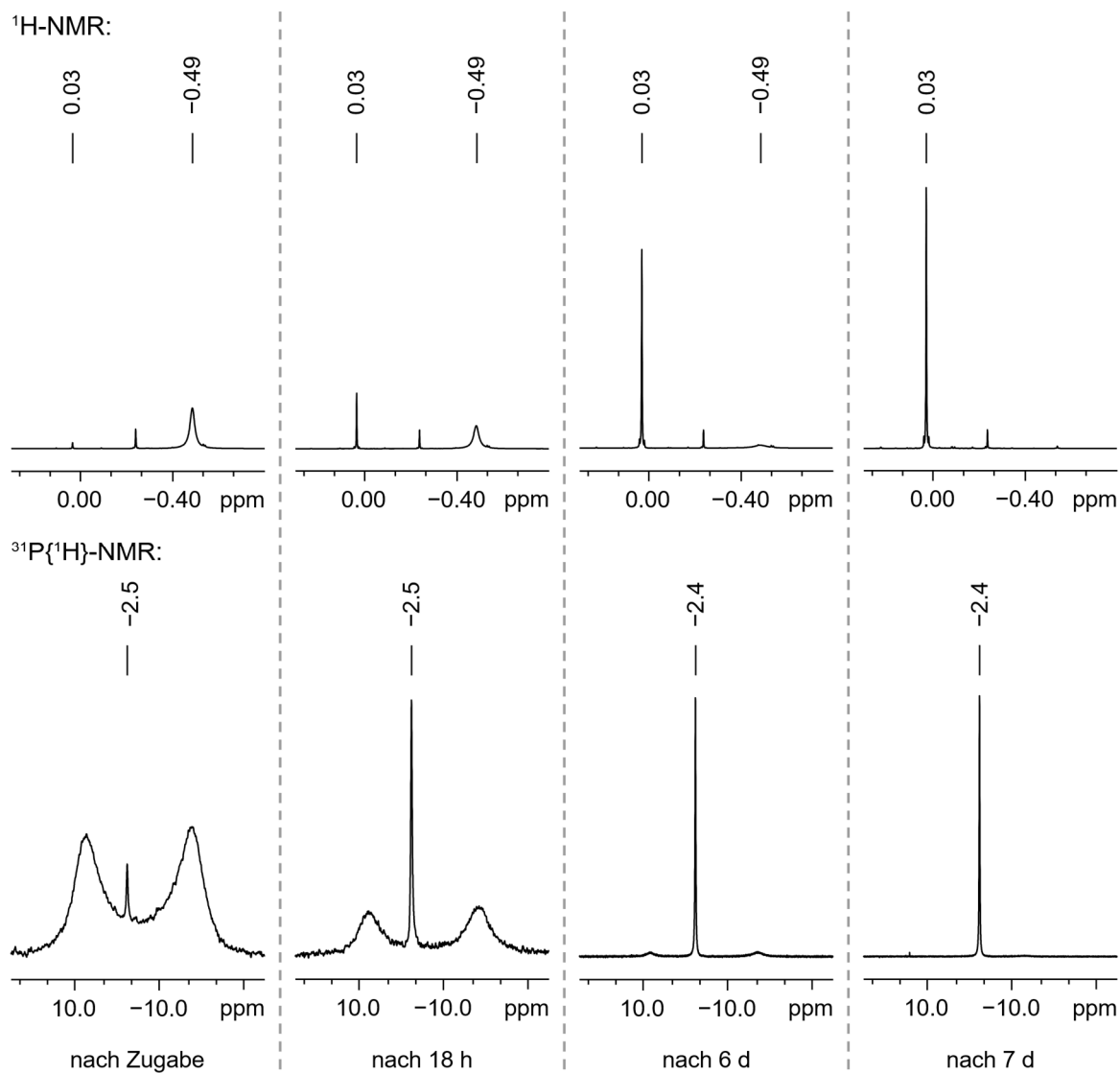
6.3.18 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit GeCl_2 -Dioxan und zwei Äquivalenten Et_3P 

Abbildung A21. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in $\text{THF}-d_8$ und der Addition von zwei Äquivalenten Et_3P nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist lediglich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -2.4/-2.5 ppm).

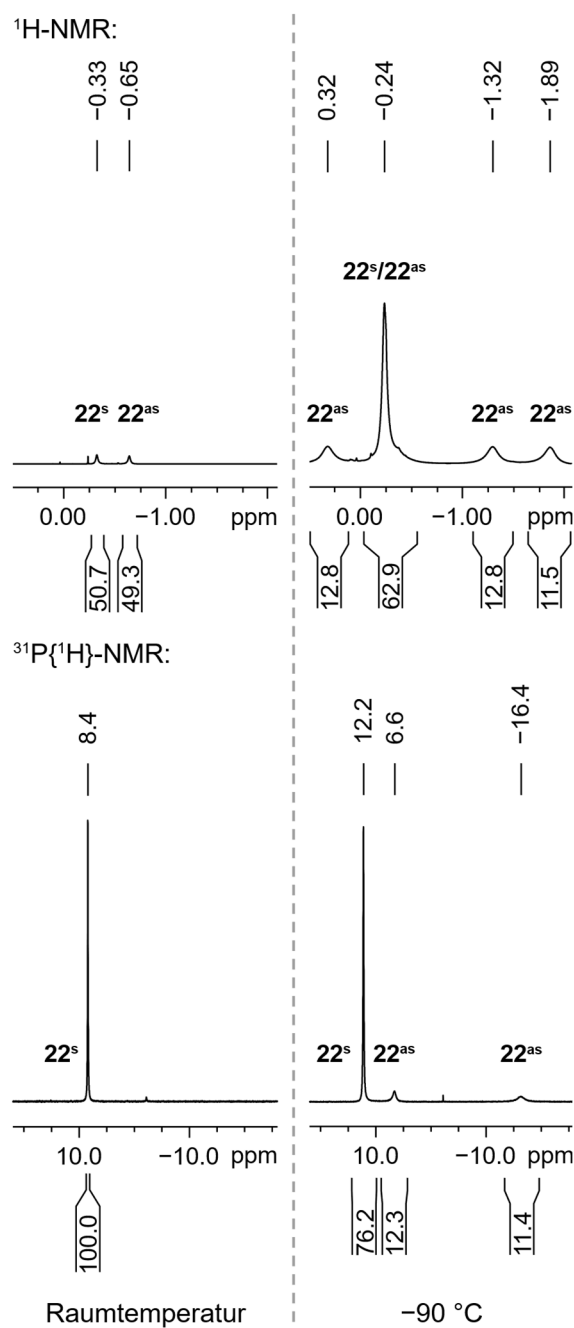
6.3.19 Strukturunterschiede des phosphanstabilisierten $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ 

Abbildung A22. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ durchgeführt in $\text{THF-}d_8$ und der Addition von einem Äquivalent Et_3P direkt nach Zugabe. Die Bildung von $22^s\cdot\text{PEt}_3/22^{as}\cdot\text{PEt}_3$ wird bereits bei Raumtemperatur beobachtet, wobei strukturelle Unterschiede insbesondere bei -90°C deutlich sichtbar werden. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet.

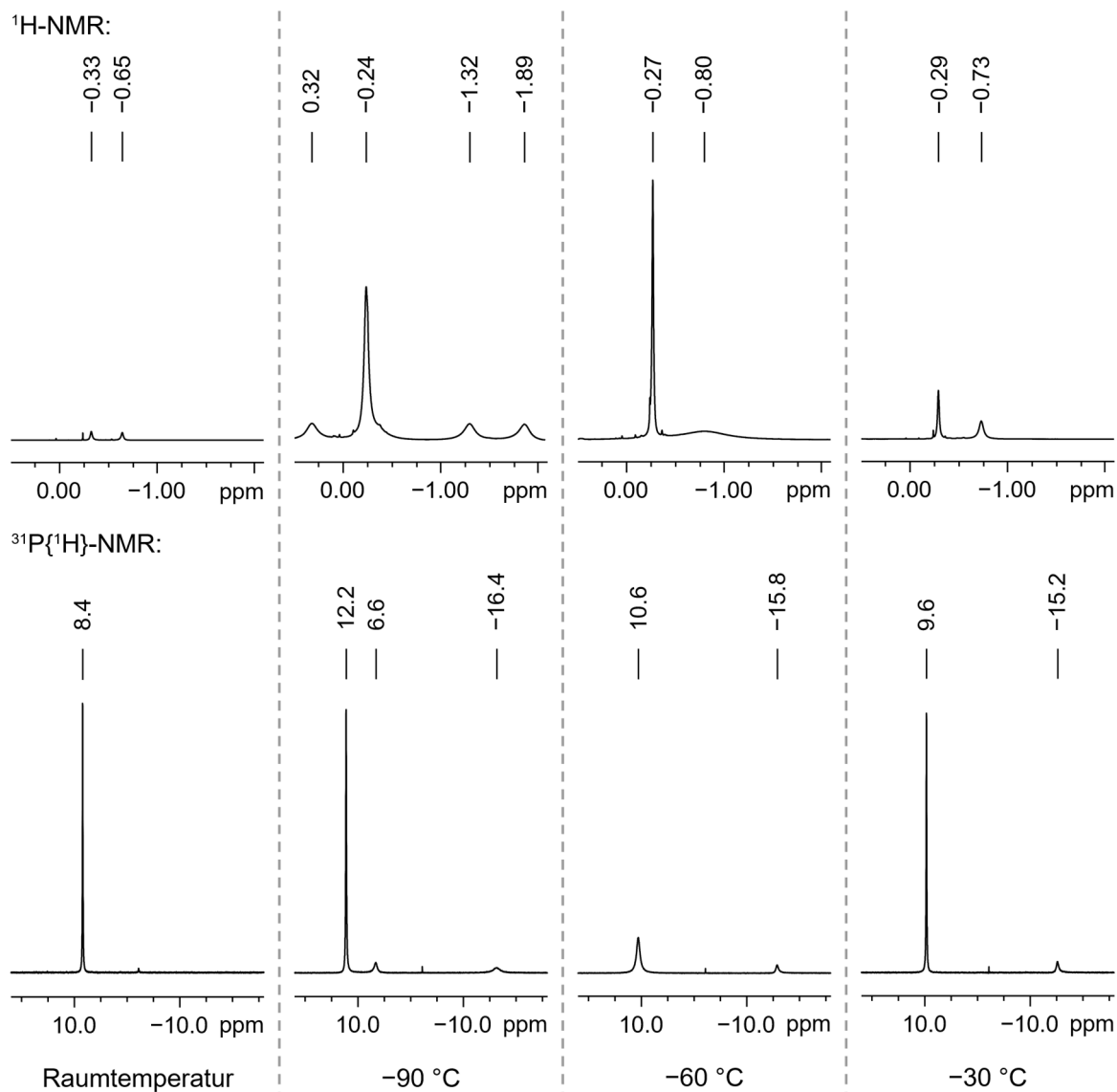
6.3.20 VT-Messung des phosphanstabilisierten $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{GeCl}$ 

Abbildung A23. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in THF-d_8 und der Addition von einem Äquivalent Et_3P . Die Bildung von **22^s·PEt₃/22^{as}·PEt₃** wird bei Raumtemperatur beobachtet und anschließend die Probe bei verschiedenen Temperaturen von -90 °C bis 80 °C gemessen. In der Abbildung sind die Messungen bei Raumtemperatur und von -90 °C bis -30 °C dargestellt. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $-2.4/-2.5$ ppm).

Anhang

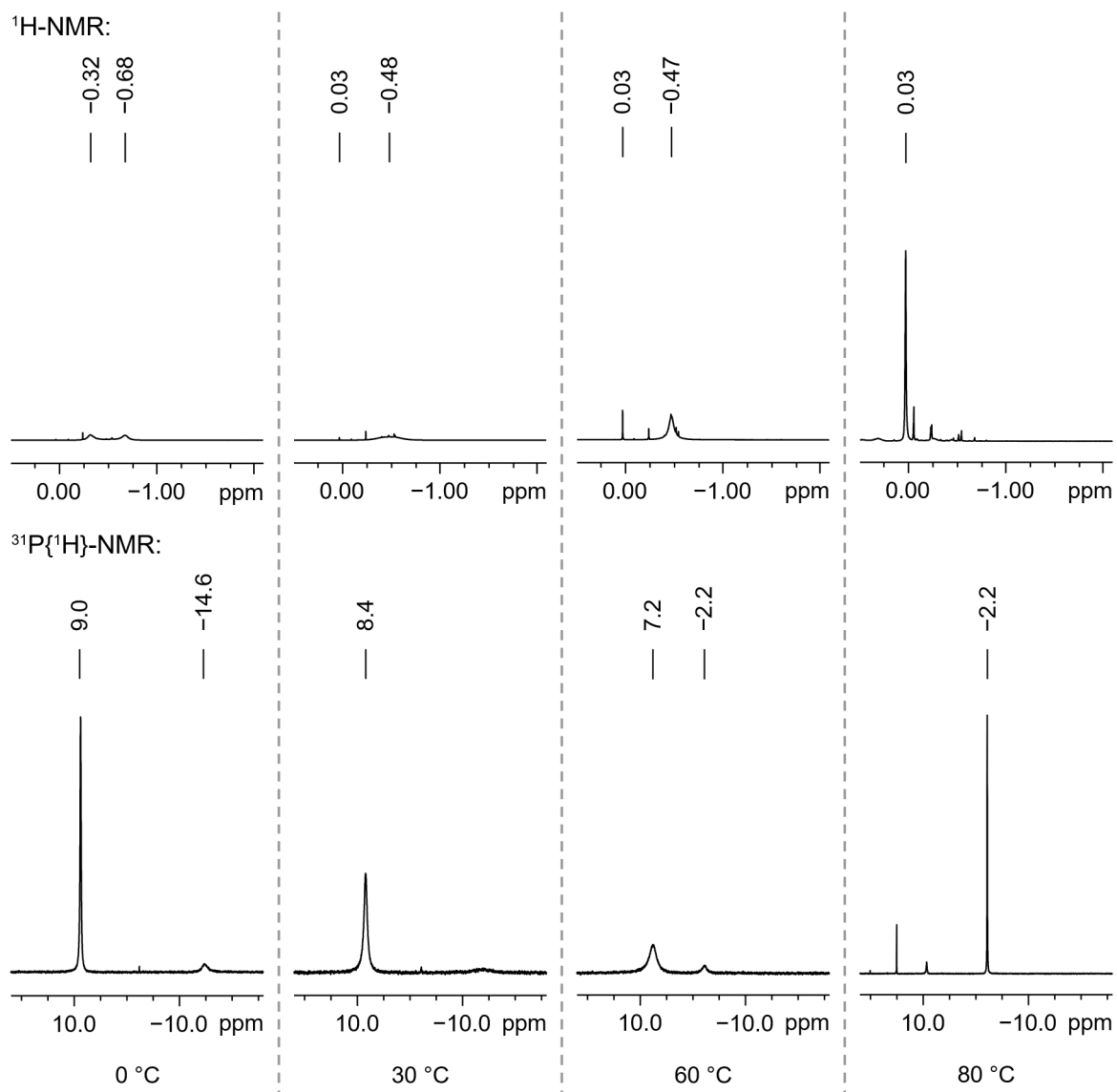


Abbildung A24. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in $\text{THF-}d_8$ und der Addition von einem Äquivalent Et_3P . Die Bildung von **$22^{\text{s}}\cdot\text{PEt}_3/22^{\text{as}}\cdot\text{PEt}_3$** wird bei Raumtemperatur beobachtet und anschließend die Probe bei verschiedenen Temperaturen von -90 °C bis 80 °C gemessen. In der Abbildung sind die Messungen von 0 °C bis 80 °C dargestellt. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $-2.4/-2.5$ ppm).

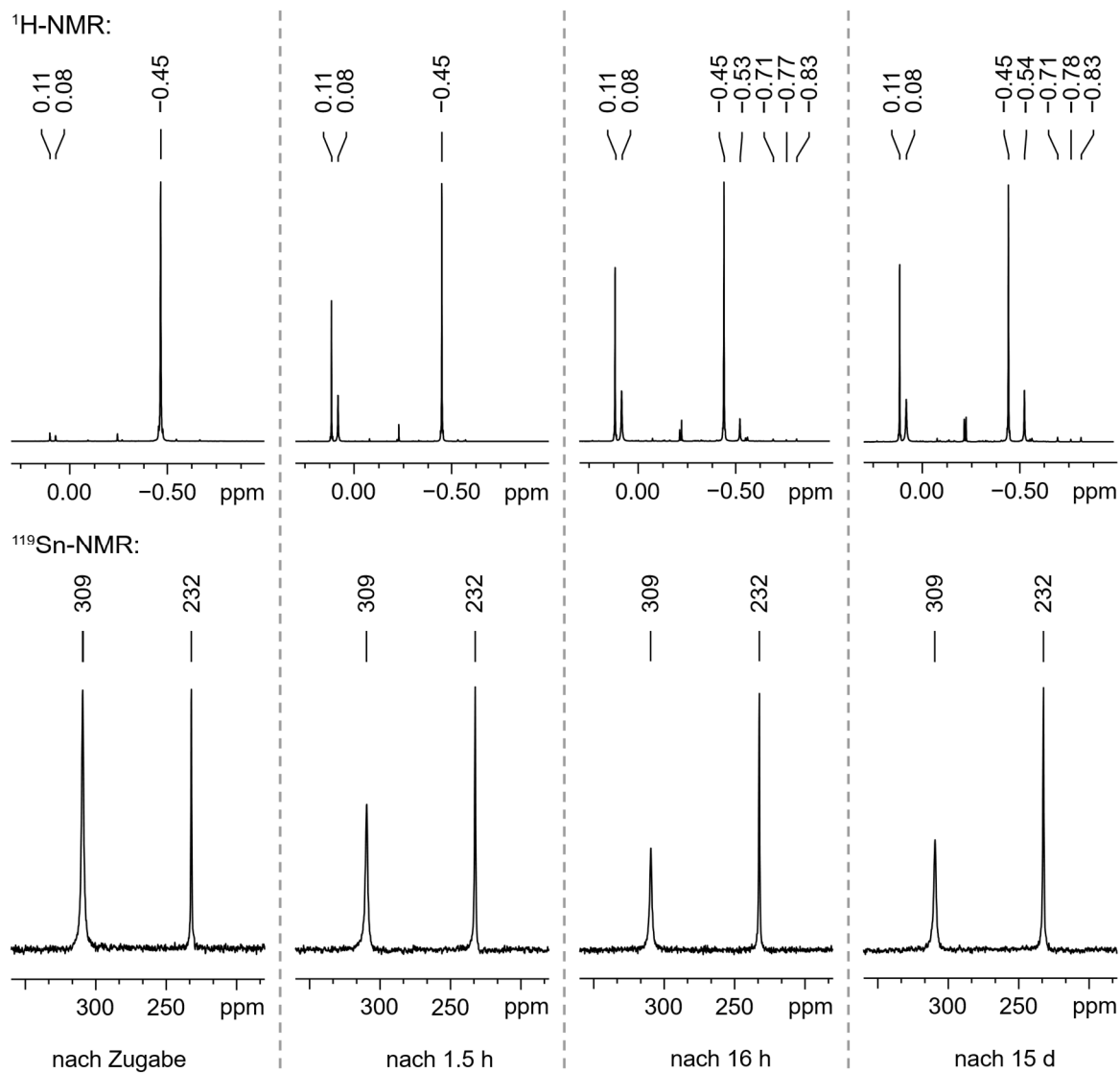
6.3.21 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit SnCl_2 

Abbildung A25. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_2 durchgeführt in $\text{THF-}d_8$ nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $[\text{Flu}^{\text{TMS}}]_2$ (^1H : $-0.53/-0.54$ ppm) und $[\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}]_4$ **9** (^1H : -0.71 ppm)

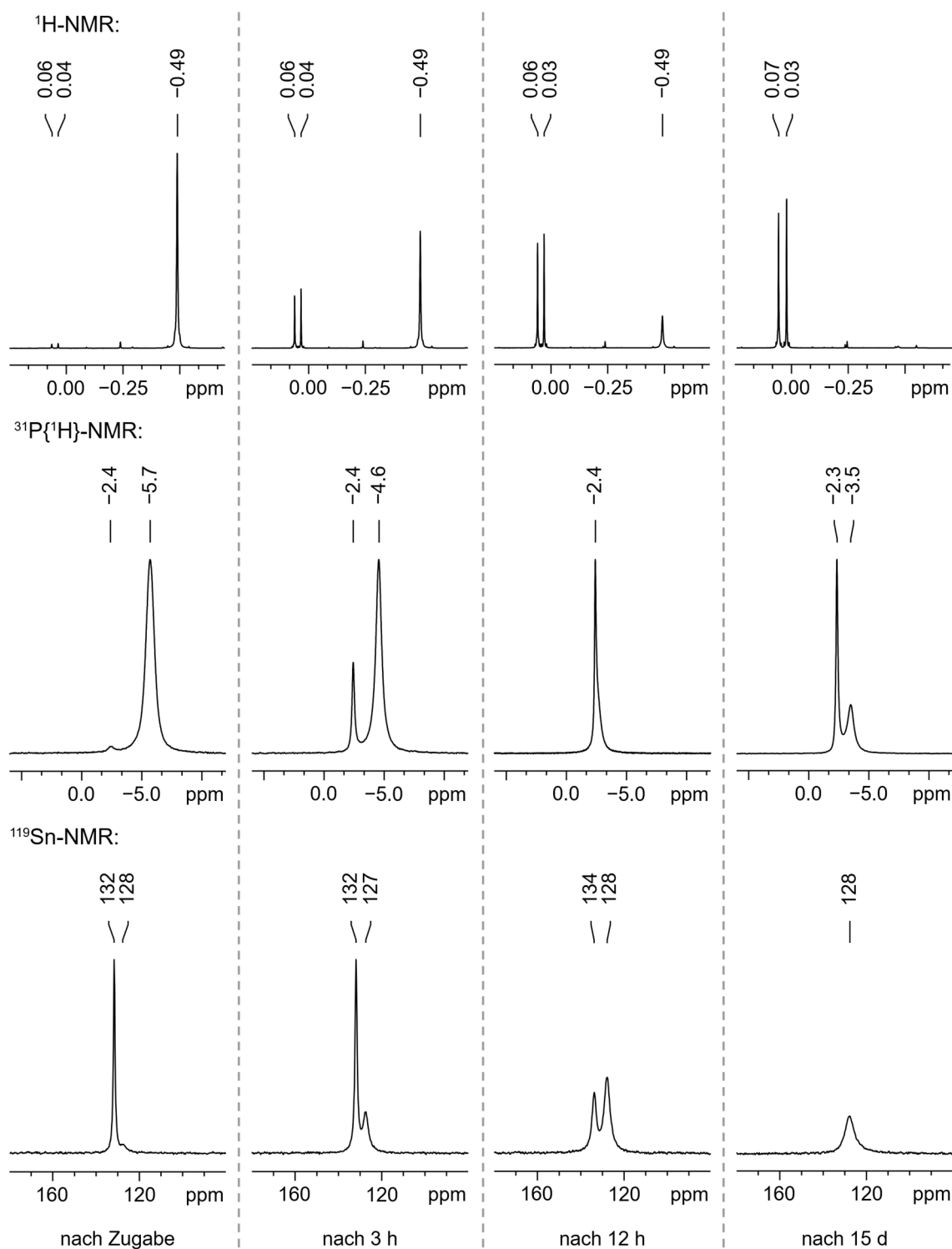
6.3.22 Reaktion von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ mit SnCl_2 und zwei Äquivalenten Et_3P 

Abbildung A26. ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in $\text{THF}-d_6$ und der Addition von zwei Äquivalenten Et_3P nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Zur besseren Übersicht ist lediglich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -2.4/-2.5 ppm).

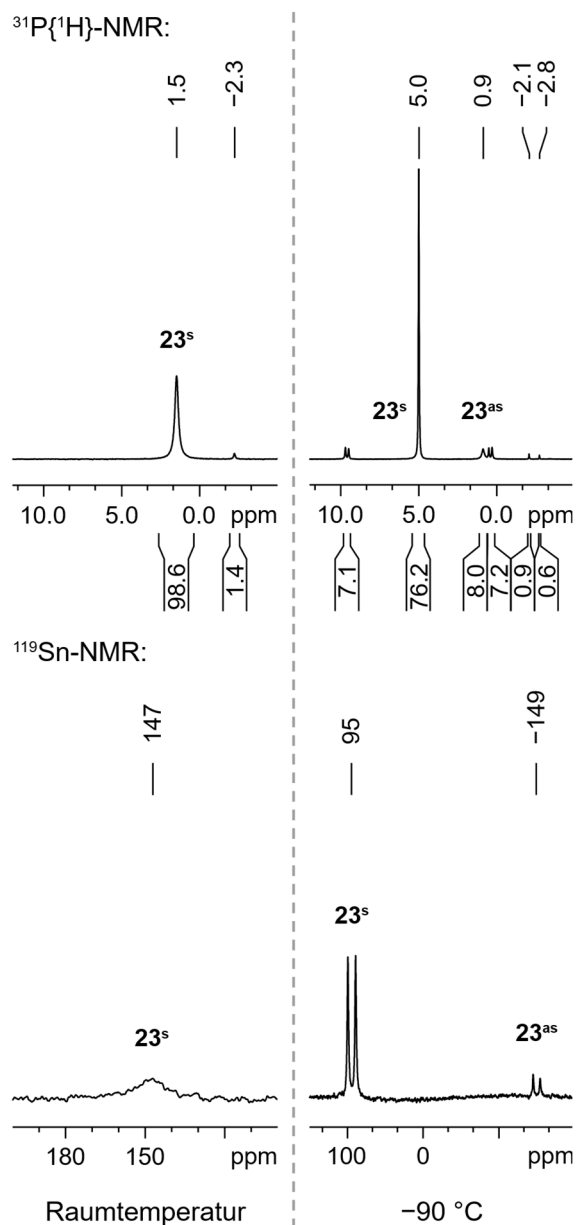
6.3.23 Strukturunterschiede des phosphanstabilierten $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}\cdot\text{PEt}_3$ 

Abbildung A27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit SnCl_2 durchgeführt in THF- d_8 und der Addition von einem Äquivalent Et_3P direkt nach Zugabe. Die Bildung von $23^s\cdot\text{PEt}_3$ wird bereits bei Raumtemperatur und die Bildung von $23^{as}\cdot\text{PEt}_3$ erst bei -90°C im NMR-Spektrum sichtbar. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet.

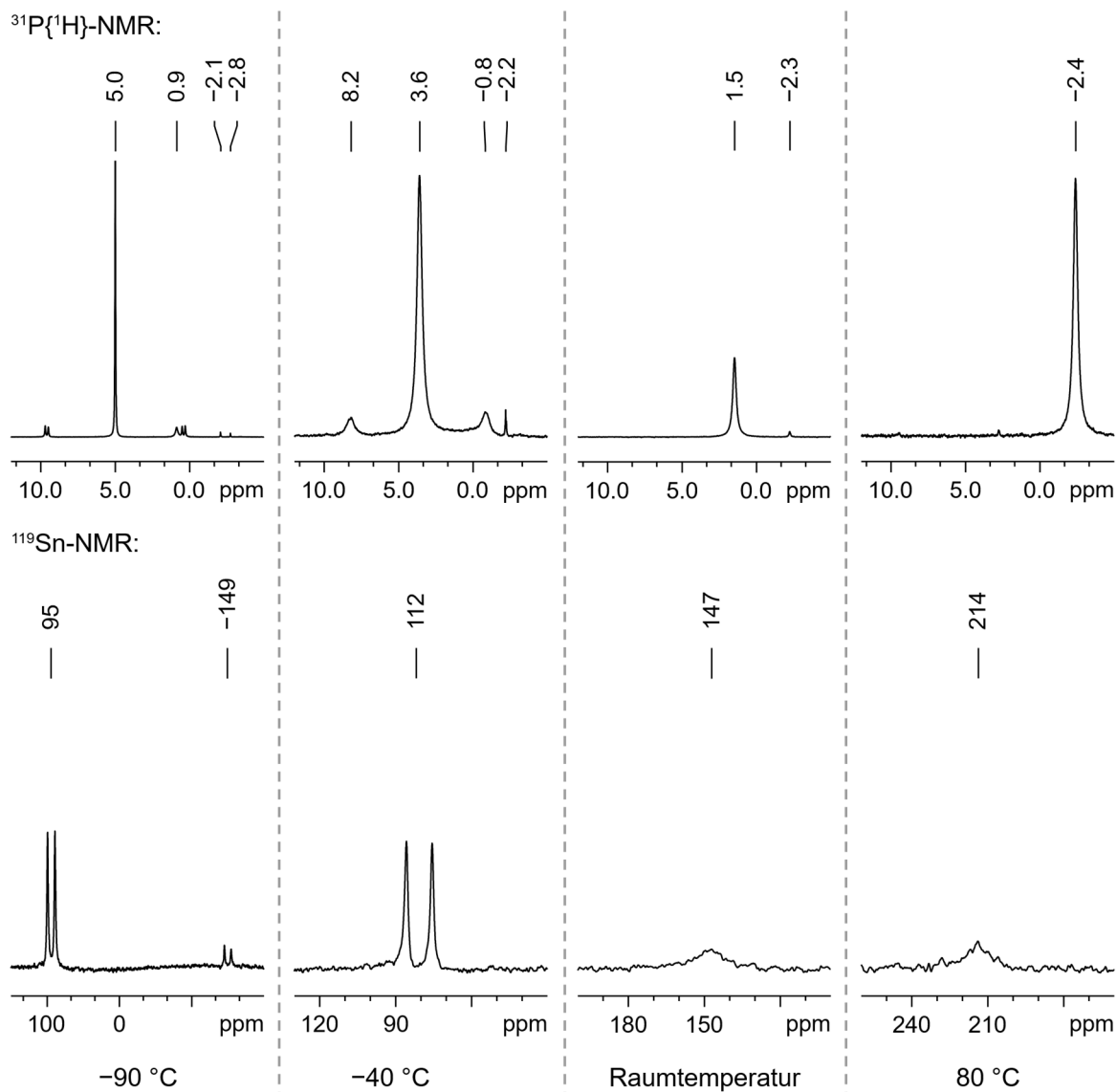
6.3.24 VT-Messung des phosphanstabilisierten $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{SnCl}$ 

Abbildung A28. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ **8** mit GeCl_2 -Dioxan durchgeführt in $\text{THF-}d_8$ nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die Probe wird bei verschiedenen Temperaturen von -90°C bis 80°C gemessen. Zur besseren Übersicht ist ausschließlich der Bereich der ^1H -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen abgebildet. Bekannte Signale entsprechen $\text{Flu}^{\text{TMS}}\text{GeCl}\cdot\text{PEt}_3$ **10** (^1H : 0.03 ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $-2.4/-2.5$ ppm).

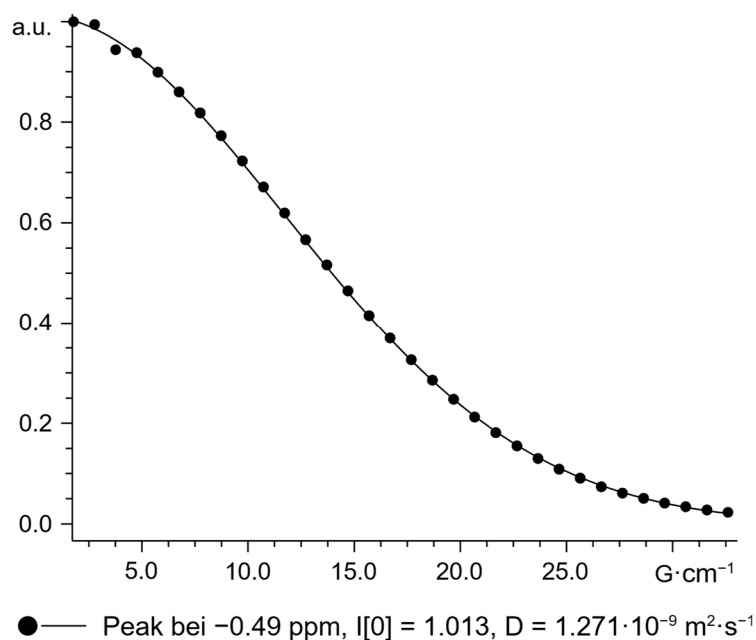
6.3.25 DOSY-NMR-Messung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ 

Abbildung A29. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G} \cdot \text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung von $\text{Ge}(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2$ in $\text{THF-}d_8$.

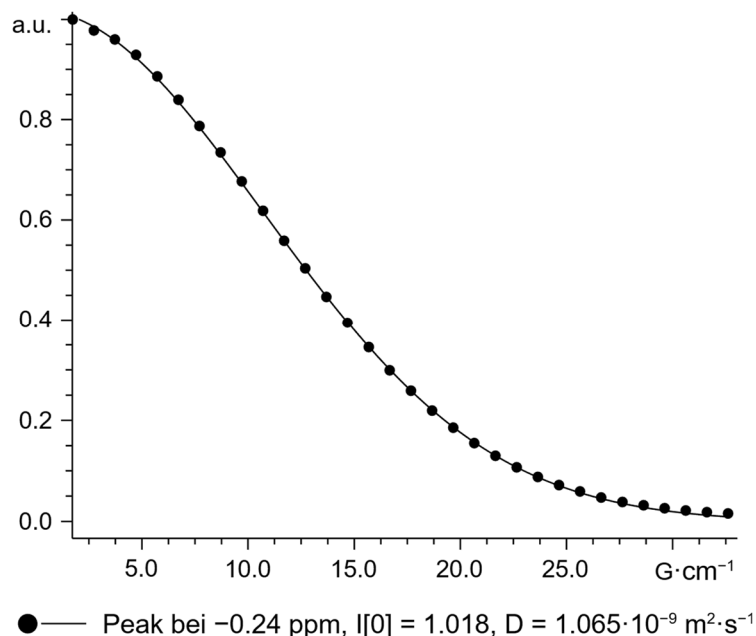
6.3.26 DOSY-NMR-Messung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ 

Abbildung A30. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G} \cdot \text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung von $(\text{Flu}^{\text{TMS}})_2\text{GeCl}_2$ in $\text{THF-}d_8$.

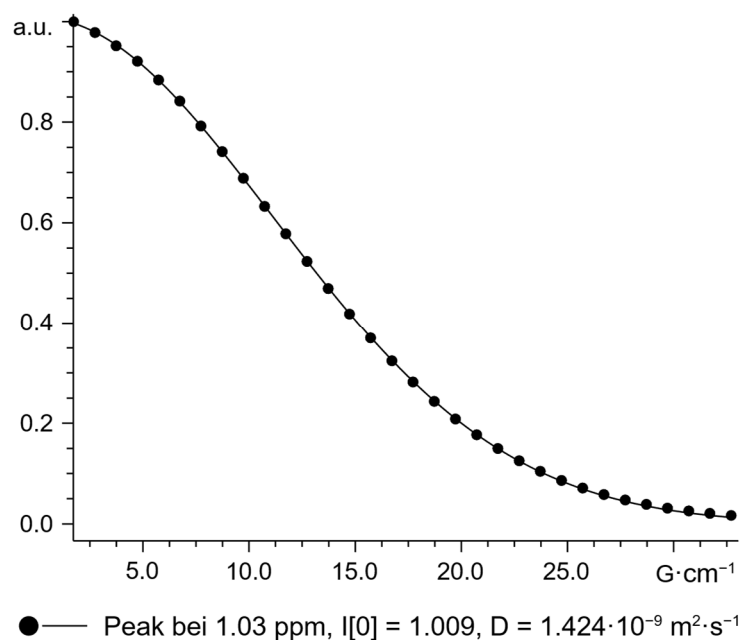
6.3.27 DOSY-NMR-Messung von ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ 

Abbildung A31. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung von ${}^n\text{Pr}_3\text{P}$ in $\text{THF-}d_8$.

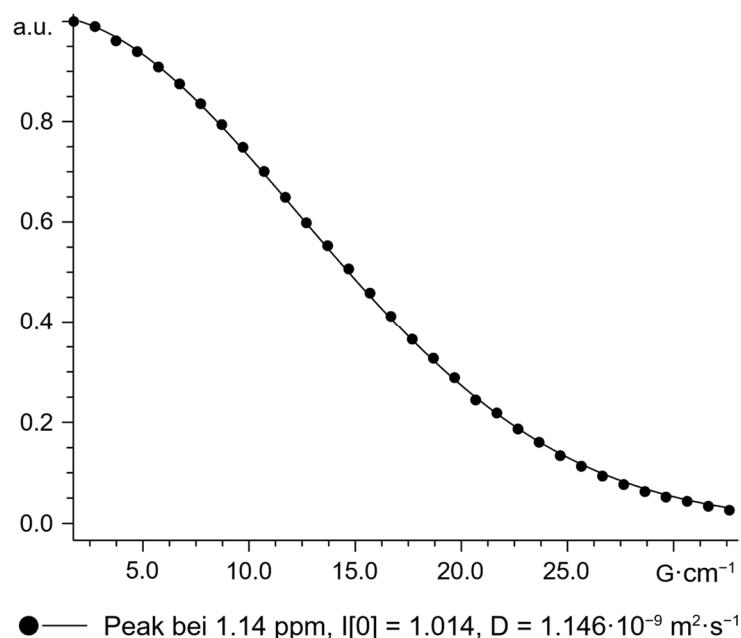
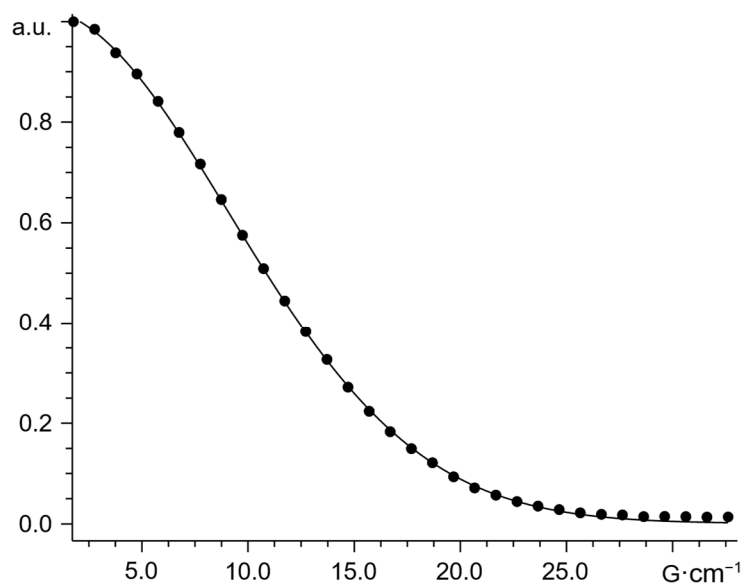
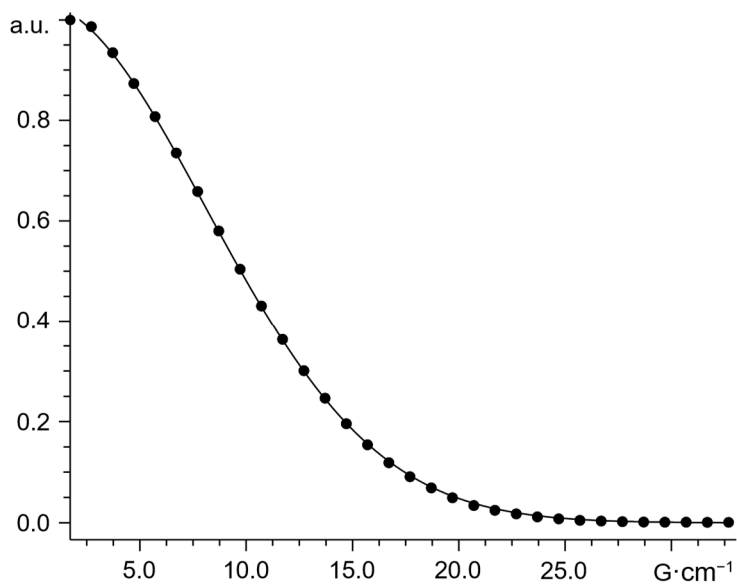
6.3.28 DOSY-NMR-Messung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ 

Abbildung A32. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung von $\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4$ in $\text{THF-}d_8$.

6.3.29 DOSY-NMR-Messungen der Reaktionslösung von GeBr mit Ge(Flu^{TMS})₂

● — Peak bei -0.25 ppm, $I[0] = 1.026$, $D = 1.496 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Abbildung A33. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G} \cdot \text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung der Reaktionslösung von GeBr mit Ge(Flu^{TMS})₂ in THF-*d*₈.



● — Peak bei 1.09 ppm, $I[0] = 1.037$, $D = 1.878 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Abbildung A34. Gauss-Plot der Intensität [a.u.] gegen den Magnetfeldgradienten [$\text{G} \cdot \text{cm}^{-1}$] aus der DOSY-NMR-Messung der Reaktionslösung von GeBr mit Ge(Flu^{TMS})₂ in THF-*d*₈.

6.4 Kristallstrukturdaten

Tabelle A3. Kristallographische Daten zu **1**, **2** und **3**·[Toluol]₂.

Verbindung	1	2	3·[Toluol] ₂
Empirische Formel	C ₁₀₀ H ₉₀ Ge ₂ O ₁₀	C ₄₀ H ₄₅ ClGe ₂ O ₁₀	C ₉₂ H ₇₀ Ge ₃
M [g·mol ⁻¹]	1596.89	866.39	1393.25
T [K]	100	150	100
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	13.5716(7)	11.21590(10)	13.3322(17)
b [Å]	17.2961(9)	13.6217(2)	25.577(3)
c [Å]	34.9271(18)	14.1994(2)	20.245(3)
α [°]	90	85.1020(10)	90
β [°]	95.825(2)	74.3350(10)	90.162(3)
γ [°]	90	71.7090(10)	90
V [Å ³]	8156.3(7)	1983.26(5)	6903.6(15)
Z	4	2	4
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.300	1.451	1.340
μ [mm ⁻¹]	0.799	1.639	1.347
F(000)	3336.0	892.0	2872.0
Kristallgröße [mm ³]	0.273×0.18×0.136	0.142×0.071×0.041	0.308×0.06×0.04
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	3.826 – 61.08	3.958 – 61.998	1.592 – 56.734
	-19 ≤ h ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17
Indexbereich	-24 ≤ k ≤ 24	-19 ≤ k ≤ 19	-33 ≤ k ≤ 33
	-49 ≤ l ≤ 49	-20 ≤ l ≤ 20	-26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	386923	123847	131377
Unabhängige Reflexe	24938	12647	17171
R _{int}	0.0991	0.0477	0.1152
R _{sigma}	0.0410	0.0279	0.0723
Restraints/Parameter	84/1017	360/659	198/894
GooF bezogen auf F ²	1.023	1.028	1.049
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0449, 0.1126	0.0402, 0.1054	0.0581, 0.1502
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0639, 0.1246	0.0518, 0.1106	0.0810, 0.1666
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.24/-0.62	0.84/-1.61	1.33/-1.73
CCDC	-	-	2309359

Tabelle A4. Kristallographische Daten zu **4**·[Toluol], **5**·[Toluol]₂ und **6**·(THF)₂.

Verbindung	4 ·[Toluol]	5 ·[Toluol] ₂	6 ·(THF) ₂
Empirische Formel	C ₁₁₄ H ₁₀₃ Ge ₄ LiO ₄	C ₉₂ H ₇₀ Cl ₂ Ge ₄	C ₂₄ H ₃₃ LiO ₂ Si
M [g·mol ⁻¹]	1834.26	1536.74	388.53
T [K]	150	100	150
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	15.3164(3)	10.0336(4)	14.5572(7)
b [Å]	25.6770(3)	17.9334(7)	10.2759(5)
c [Å]	22.9281(4)	19.8854(7)	30.1248(15)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.374(2)	103.6860(10)	93.774(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	8942.6(3)	3476.5(2)	4496.5(4)
Z	4	2	8
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.362	1.468	1.148
μ [mm ⁻¹]	1.388	1.840	0.120
F(000)	3800.0	1568.0	1680.0
Kristallgröße [mm ³]	0.275×0.107×0.051	0.177×0.065×0.056	0.245×0.192×0.087
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	1.959 – 31.500	4.216 – 56.564	2.71 – 56.74
	-22 ≤ h ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 13	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-37 ≤ k ≤ 37	-23 ≤ k ≤ 23	-13 ≤ k ≤ 13
	-33 ≤ l ≤ 33	-26 ≤ l ≤ 26	-40 ≤ l ≤ 40
Gesammelte Reflexe	277141	105448	117895
Unabhängige Reflexe	29754	8636	11240
R _{int}	0.0685	0.0982	0.0542
R _{sigma}	0.0374	0.0444	0.0286
Restraints/Parameter	0/1110	84/476	0/511
GooF bezogen auf F ²	1.050	1.038	1.025
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0463, 0.0906	0.0348, 0.0717	0.0470, 0.1181
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0655, 0.0968	0.0546, 0.0805	0.0670, 0.1332
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.58/-0.41	0.76/-0.45	0.59/-0.39
CCDC	2309360	2386189	2309358

Tabelle A5. Kristallographische Daten zu Mg(THF)₂(ⁿBu)(Flu^{TMS}), **7** und **8**.

Verbindung	Mg(THF) ₂ BuFlu ^{TMS}	7	8
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₂ MgO ₂ Si	C ₁₁₂ H ₁₆₄ Mg ₂ O ₁₇ Si ₄	C ₃₂ H ₃₂ GeSi ₂
M [g·mol ⁻¹]	463.01	1943.40	547.36
T [K]	273.15	100	150
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	15.534(4)	13.9327(4)	9.8255(14)
b [Å]	19.075(5)	18.2977(5)	16.084(2)
c [Å]	27.378(7)	21.7085(5)	18.024(2)
α [°]	85.459(4)	90	90
β [°]	89.938(4)	102.4450(10)	99.424(3)
γ [°]	89.798(4)	90	90
V [Å ³]	8087(3)	5404.2(2)	2810.0(7)
Z	12	2	4
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.141	1.194	1.294
μ [mm ⁻¹]	0.132	0.130	1.194
F(000)	3024.0	2104.0	1144.0
Kristallgröße [mm ³]	0.356×0.142×0.125	0.406×0.219×0.113	0.11×0.104×0.051
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	1.492 – 50 –18 ≤ h ≤ 18	3.842 – 61.032 –19 ≤ h ≤ 19	4.582 – 52.986 –12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	–22 ≤ k ≤ 22 –27 ≤ l ≤ 32	–26 ≤ k ≤ 26 –30 ≤ l ≤ 31	–20 ≤ k ≤ 20 –22 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	48751	196764	28931
Unabhängige Reflexe	27497	32906	5831
R _{int}	0.0857	0.0912	0.0659
R _{sigma}	0.1412	0.0598	0.0548
Restraints/Parameter	18/1747	128/1275	0/322
GooF bezogen auf F ²	1.045	1.018	1.042
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.1109, 0.2695	0.0520, 0.1178	0.0395, 0.0829
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.1635, 0.2983	0.0734, 0.1320	0.0616, 0.0945
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.27/–0.70	0.76/–0.76	0.42/–0.38
Flack-Parameter	-	0.45(9)	-
CCDC	-	-	2309356

Tabelle A6. Kristallographische Daten zu **9**, **11** und **12**.

Verbindung	9	11	12
Empirische Formel	C ₆₄ H ₆₈ Cl ₄ Ge ₄ Si ₄	C ₄₄ H ₇₀ Li ₂ Si ₈	C ₄₄ H ₇₀ GeSi ₈
M [g·mol ⁻¹]	1381.70	837.60	896.31
T [K]	149.99(10)	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	13.09560(10)	17.9916(11)	12.3795(9)
b [Å]	16.41800(10)	9.5112(6)	12.6590(9)
c [Å]	28.4816(3)	16.5966(10)	16.4934(11)
α [°]	90	90	83.889(2)
β [°]	94.3600(10)	116.147(2)	89.679(2)
γ [°]	90	90	77.220(2)
V [Å ³]	6105.92(9)	2549.4(3)	2505.9(3)
Z	4	2	2
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.503	1.091	1.188
μ [mm ⁻¹]	4.939	0.238	0.831
F(000)	2816.0	904.0	956.0
Kristallgröße [mm ³]	0.032×0.077×0.101	0.17×0.106×0.083	0.256×0.13×0.075
X-ray Quelle	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	6.218 – 130.178	4.91 – 56.766	2.484 – 56.628
	-15 ≤ h ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 16
Indexbereich	-19 ≤ k ≤ 13	-12 ≤ k ≤ 12	-16 ≤ k ≤ 16
	-33 ≤ l ≤ 30	-22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	59821	86673	49589
Unabhängige Reflexe	10354	6377	12425
R _{int}	0.1044	0.0794	0.0464
R _{sigma}	0.0694	0.0330	0.0410
Restraints/Parameter	0/697	0/253	0/496
GooF bezogen auf F ²	1.038	1.059	1.032
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0460, 0.1115	0.0337, 0.0874	0.0322, 0.0780
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0590, 0.1175	0.0409, 0.0933	0.0422, 0.0841
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.18/-0.89	0.43/-28	0.45/-0.36
CCDC	2309357	-	-

Tabelle A7. Kristallographische Daten zu **13**, **14** und **15·(THF)₂**.

Verbindung	13	14	15·(THF) ₂
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₈ LiO ₂ P	C ₁₂₀ H ₁₅₂ ClLi ₅ O ₄ P ₄	C ₃₂ H ₄₉ LiO ₂ Si
M [g·mol ⁻¹]	432.48	1852.44	500.74
T [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	9.5260(8)	17.6978(4)	15.3884(8)
b [Å]	14.6160(12)	17.6978(4)	16.4750(8)
c [Å]	9.5326(8)	17.8373(6)	24.4659(12)
α [°]	90	90	90
β [°]	70.4580(10)	90	91.8940(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1250.79(18)	5586.9(3)	6199.3(5)
Z	2	2	8
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.148	1.101	1.073
μ [mm ⁻¹]	0.130	0.141	0.100
F(000)	468.0	1992.0	2192.0
Kristallgröße [mm ³]	0.595×0.524×0.27	0.188×0.184×0.067	0.377×0.197×0.156
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	4.534 – 61.064	3.976 – 52.824	3.95 – 52.744
	-13 ≤ h ≤ 13	-22 ≤ h ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-20 ≤ k ≤ 19	-22 ≤ k ≤ 22	-20 ≤ k ≤ 20
	-13 ≤ l ≤ 12	-22 ≤ l ≤ 22	-30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	30883	76321	143698
Unabhängige Reflexe	7435	5753	12690
R _{int}	0.0375	0.0652	0.0746
R _{sigma}	0.0290	0.0268	0.0322
Restraints/Parameter	139/522	12/327	54/722
GooF bezogen auf F ²	1.042	1.028	1.014
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0394, 0.1049	0.0508, 0.1306	0.0500, 0.1210
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0441, 0.1089	0.0704, 0.1472	0.0727, 0.1378
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.35/-0.13	0.65/-0.31	0.96/-0.56
Flack-Parameter	0.03(3)	-	-
CCDC	-	-	-

Tabelle A8. Kristallographische Daten zu **15·Dioxan**, **16** und **17**.

Verbindung	15·Dioxan	16	17
Empirische Formel	C ₆₀ H ₉₀ Li ₂ O ₆ Si ₂	C ₃₂ H ₃₄ Br ₂ GeSi ₂	C ₅₅ H ₆₁ AuClGePSi ₂
M [g·mol ⁻¹]	977.37	707.18	1114.19
T [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Fdd2</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	11.5207(6)	19.7821(15)	10.7398(6)
b [Å]	15.2951(9)	32.359(2)	11.0995(6)
c [Å]	16.8151(10)	9.5486(8)	21.5064(12)
α [°]	90	90	79.8680(10)
β [°]	98.439(2)	90	80.6570(10)
γ [°]	90	90	89.0110(10)
V [Å ³]	2930.9(3)	6112.4(8)	2490.1(2)
Z	2	8	2
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.107	1.537	1.486
μ [mm ⁻¹]	0.107	3.716	3.715
F(000)	1064.0	2848.0	1124.0
Kristallgröße [mm ³]	0.332×0.248×0.036	0.216×0.177×0.135	0.107×0.106×0.052
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	4.026 – 56.654	4.826 – 52.98	4.018 – 61.126
	-15 ≤ h ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-20 ≤ k ≤ 20	-40 ≤ k ≤ 40	-15 ≤ k ≤ 15
	-22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ l ≤ 11	-30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	56944	24751	68097
Unabhängige Reflexe	7322	3147	15221
R _{int}	0.0682	0.0327	0.0529
R _{sigma}	0.0405	0.0290	0.0440
Restraints/Parameter	0/325	1/181	0/550
GooF bezogen auf F ²	1.022	1.101	1.017
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0456, 0.1117	0.0425, 0.1180	0.0293, 0.0615
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0660, 0.1257	0.0490, 0.1276	0.0384, 0.0650
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.36/-0.33	1.07/-0.67	1.45/-0.49
Flack-Parameter	-	0.000(5)	-
CCDC	-	2309355	2386188

Tabelle A9. Kristallographische Daten zu 18, 19-20 und 20.

Verbindung	18	19-20	20
Empirische Formel	C ₆₂ H ₈₅ AuClGePSi ₈	C ₉₆ H ₁₀₂ Cl ₈ Ge ₄ Si ₆	C ₃₂ H ₃₄ Si ₂ Cl ₂ Ge
M [g·mol ⁻¹]	1390.99	1998.27	618.26
T [K]	150.00(10)	150.15	149.99(10)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 1	<i>Fdd</i> 2
a [Å]	25.0874(3)	10.92710(10)	32.5949(5)
b [Å]	15.20720(10)	17.4939(3)	19.8948(3)
c [Å]	17.5313(2)	25.6868(4)	9.38730(10)
α [°]	90	79.0180(10)	90
β [°]	90	81.7810(10)	90
γ [°]	90	77.9280(10)	90
V [Å ³]	6688.35(12)	4686.44(12)	6087.37(15)
Z	4	2	8
D _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.381	1.416	1.349
μ [mm ⁻¹]	2.883	1.620	1.281
F(000)	2848.0	2052.0	2560.0
Kristallgröße [mm ³]	0.142×0.088×0.028	0.212×0.125×0.039	0.22×0.11×0.04
X-ray Quelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Thetabereich [°]	3.9 – 63.012	4 – 57.692	4.798 – 76.81
	-36 ≤ h ≤ 36	-14 ≤ h ≤ 14	-55 ≤ h ≤ 56
Indexbereich	-22 ≤ k ≤ 22	-23 ≤ k ≤ 23	-34 ≤ k ≤ 34
	-25 ≤ l ≤ 25	-34 ≤ l ≤ 34	-16 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	198861	33013	67173
Unabhängige Reflexe	22129	33013	7959
R _{int}	0.0411	0.0393	0.0315
R _{sigma}	0.0242	0.0368	0.0217
Restraints/Parameter	91/741	3/2090	1/171
GooF bezogen auf F ²	1.054	1.032	1.032
R ₁ , ωR ₂ [I ≥ 2σ·I]	0.0257, 0.0480	0.0377, 0.0916	0.0343, 0.0736
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0298, 0.0489	0.0422, 0.0937	0.0427, 0.0762
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.40/-0.82	1.10/-0.82	0.89/-0.35
Flack-Parameter	0.109(3)	-0.199(4)	0.002(2)
CCDC	-	2386187	2386190

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Jeltsch, M. A. Kordan, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 2185-2193. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04139.
- [2] S. Jeltsch, J. Schulz, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 785-795. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c04099.
- [3] T. Kunz, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen **2021**.
- [4] L. Preißing, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen **2022**.
- [5] S. Jeltsch, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen **2021**.
- [6] J. Deeg, A. Clemens, C. Schrader, L. Tetsch, in *Elemente - 150 Jahre Periodensystem*, Sonderausgabe, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Frankfurt am Main, **2019**.
- [7] T. Müller, in *Chemie der Elemente*, Sonderausgabe, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Frankfurt am Main, **2019**.
- [8] K. Volke, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 360-361. DOI: 10.1002/ciuz.200490078.
- [9] C. S. Weinert, *Bull. Hist. Chem.* **2020**, *45*, 8-15. DOI: 10.70359/bhc2020v045p008.
- [10] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 103. Auflage, De Gruyter, **2008**. DOI: 10.1515/9783110206845.
- [11] T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572-2575. DOI: 10.1002/anie.200604586.
- [12] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, J. S. Loveday, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9883-9886. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.9883.
- [13] J. S. Kasper, S. M. Richards, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 752-755. DOI: 10.1107/S0365110X64001840.
- [14] H. James, K. Ellen, K. Richard, S. Ralf, B. Frank, F. Maik, J. Dirk, K. Martin, L. Hans-Joachim, R. Udo, S. Ulrich, *Anorganische Chemie : Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5., vollständig überarbeitete Auflage, De Gruyter, Berlin, **2014**. DOI: 10.1515/9783110307955.

Literaturverzeichnis

- [15] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. 1*, Clarendon Press, Oxford, **1950**. DOI: 10.1021/ed027p529.
- [16] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Physik* **1926**, *36*, 36-59. DOI: 10.1007/BF01383924.
- [17] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 353-357. DOI: 10.1021/j150561a027.
- [18] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061-1073. DOI: 10.1021/ja00056a034.
- [19] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686. DOI: 10.1002/anie.200901766.
- [20] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5371-5377. DOI: 10.1039/B309871K.
- [21] S.-H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 2551-2553. DOI: 10.1021/om0302488.
- [22] P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 387-389. DOI: 10.1021/ic50060a046.
- [23] M. K. Denk, M. Khan, A. J. Lough, K. Shuchi, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 1830-1832. DOI: 10.1107/S0108270198009548.
- [24] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3, Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, **2015**. DOI: 10.1007/978-3-662-45684-2.
- [25] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6165. DOI: 10.1021/ja01652a087.
- [26] J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2438-2445. DOI: 10.1021/ja01162a024.
- [27] A. Schnepf, R. Köppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2914-2918. DOI: 10.1002/1521-3749(200213)628:13<2914::AID-ZAAC2914>3.0.CO;2-0.
- [28] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943-1943. DOI: 10.1063/1.1739957.
- [29] T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger, T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews, C. Müller, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8279-8283. DOI: 10.1002/anie.201502624.

Literaturverzeichnis

- [30] O. Hübner, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12340-12343. DOI: 10.1002/anie.201706266.
- [31] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123. DOI: 10.1021/ar50064a002.
- [32] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632. DOI: 10.1021/ja00983a018.
- [33] C. Dohmeier, D. Loss, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 129-149. DOI: 10.1002/anie.199601291.
- [34] T. Kunz, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 144-157. DOI: 10.1002/chem.201804318.
- [35] N. Nakata, in *Organogermanium Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken (USA), **2023**, pp. 387-433.
- [36] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511. DOI: 10.1021/cr900093s.
- [37] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016-6041. DOI: 10.1039/C0CC01003K.
- [38] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396. DOI: 10.1021/cr100216y.
- [39] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92. DOI: 10.1021/cr940472u.
- [40] K. Balasubramanian, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5117-5119. DOI: 10.1063/1.451704.
- [41] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731-5738. DOI: 10.1063/1.455583.
- [42] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250-3256. DOI: 10.1021/om0302591.
- [43] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallicchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**. DOI: 10.1007/978-3-8351-9223-2.
- [44] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274. DOI: 10.1039/DT9760002268.

Literaturverzeichnis

- [45] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262. DOI: 10.1039/C39760000261.
- [46] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479-3511. DOI: 10.1021/cr900093s.
- [47] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648. DOI: 10.1021/om00052a002.
- [48] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 263-264. DOI: 10.1246/cl.1999.263.
- [49] F. Suzuki, R. Nishino, M. Yukimoto, K. Sugamata, M. Minoura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 249-251. DOI: 10.1246/bcsj.20190338.
- [50] T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197-199. DOI: 10.1021/om049183e.
- [51] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1333-1334. DOI: 10.1002/anie.199613331.
- [52] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 55-56. DOI: 10.1002/anie.198900551.
- [53] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Naito, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1697-1700. DOI: 10.1246/cl.1992.1697.
- [54] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260-6262. DOI: 10.1021/ja00041a063.
- [55] C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2007**, 5400-5404. DOI: 10.1039/B711404D.
- [56] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1115-1120. DOI: 10.1021/ic00084a024.
- [57] L. Preißing, C. Schrenk, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 653-658. DOI: 10.1002/zaac.201900296.
- [58] S. P. Mallela, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6247-6250. DOI: 10.1021/ic970833z.

Literaturverzeichnis

- [59] M. Ichinohe, H. Sekiyama, N. Fukaya, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6781-6782. DOI: 10.1021/ja000057l.
- [60] L. Ross, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 195-204. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)83852-8.
- [61] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 335-343. DOI: 10.1016/0022-328X(88)89087-9.
- [62] W. Ando, T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1514-1515. DOI: 10.1039/C39870001514.
- [63] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6136-6137. DOI: 10.1021/ja00386a059.
- [64] K. M. Baines, J. A. Cooke, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Organometallics* **1992**, *11*, 1408-1411. DOI: 10.1021/om00039a056.
- [65] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389-401. DOI: 10.1039/QR9662000389.
- [66] F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330-333. DOI: 10.1021/ic50025a015.
- [67] G. Schmid, *Cluster and Colloids*, VCH, Weinheim, **1994**. DOI: 10.1002/9783527616077.
- [68] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**. DOI: 10.1002/9783527618316.
- [69] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379-381. DOI: 10.1038/387379a0.
- [70] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532-3554. DOI: 10.1002/1521-3773(20021004)41:19<3532::AID-ANIE3532>3.0.CO;2-4.
- [71] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926-2928. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991004)38:19<2926::AID-ANIE2926>3.0.CO;2-B.

- [72] A. Schnepf, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2079-2092. DOI: 10.1039/C0NJ00263A.
- [73] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776-8777. DOI: 10.1021/ja020395h.
- [74] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071-4074. DOI: 10.1002/anie.200351907.
- [75] A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 2841-2844. DOI: 10.1021/om049921z.
- [76] A. Schnepf, in *Metalloid Clusters* (Ed.: S. Dehnen), Springer International Publishing, Berlin, **2017**, pp. 135-200.
- [77] C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Klopper, M. Neumaier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2518-2524. DOI: 10.1021/ja107446z.
- [78] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2008**, 4643-4645. DOI: 10.1039/B808279K.
- [79] A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745-758. DOI: 10.1039/B516379J.
- [80] T. Kunz, C. Schrenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4088-4092. DOI: 10.1002/anie.201712247.
- [81] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277-3280. DOI: 10.1039/B508379F.
- [82] D. M. Lemal, K. S. Shim, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 368-372. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)91641-7.
- [83] Y. Wang, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11600-11602. DOI: 10.1039/C7CC07454A.
- [84] R. J. Wilson, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3098-3102. DOI: 10.1002/anie.201611422.
- [85] J. Wiederkehr, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12282-12285. DOI: 10.1039/C6CC06770K.
- [86] O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3216-3219. DOI: 10.1002/anie.201510831.

Literaturverzeichnis

- [87] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2397-2400. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980918)37:17<2397::AID-ANIE2397>3.0.CO;2-K.
- [88] A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1241-1243. DOI: 10.1002/1521-3773(20010401)40:7<1241::AID-ANIE1241>3.0.CO;2-J.
- [89] H. Köhnlein, G. Stösser, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799-801. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000218)39:4<799::AID-ANIE799>3.0.CO;2-B.
- [90] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stösser, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099-9106. DOI: 10.1021/ja004022x.
- [91] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739-1743. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990614)38:12<1739::AID-ANIE1739>3.0.CO;2-6.
- [92] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190-3192. DOI: 10.1002/anie.200453786.
- [93] C. Klemp, G. Stößer, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3691-3694. DOI: 10.1002/1521-3773(20001016)39:20<3691::AID-ANIE3691>3.0.CO;2-9.
- [94] T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1129-1133. DOI: 10.1002/zaac.200400448.
- [95] T. Kunz, V. Graf, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15364-15370. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01985.
- [96] A. J. Blake, A. L. Gower, W. Lewis, G. J. Moxey, T. J. Reade, D. L. Kays, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1787-1791. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.12.023.
- [97] C. R. Samanamu, M. L. Amadoruge, A. C. Schrick, C. Chen, J. A. Golen, A. L. Rheingold, N. F. Materer, C. S. Weinert, *Organometallics* **2012**, *31*, 4374-4385. DOI: 10.1021/om300385n.

Literaturverzeichnis

- [98] S. Roller, D. Simon, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 27-40. DOI: 10.1016/0022-328X(86)82053-8.
- [99] M. Dräger, L. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *460*, 207-216. DOI: 10.1002/zaac.19804600120.
- [100] C. Drost, M. Hildebrand, P. Lönnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 93-98. DOI: 10.1515/MGMC.2002.25.1-2.93.
- [101] C. Marschner, in *Organogermanium Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken (USA), **2023**.
- [102] S. Handa, M. P. Andersson, F. Gallou, J. Reilly, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4914-4918. DOI: 10.1002/anie.201510570.
- [103] K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Main Group Met. Chem.* **2014**, *37*, 67-74. DOI: 10.1515/mgmc-2014-0012.
- [104] S. M. Ivanov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2021**, *196*, 911-919. DOI: 10.1080/10426507.2021.1939347.
- [105] C. Drost, J. Griebel, R. Kirmse, P. Lönnecke, J. Reinhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1962-1965. DOI: 10.1002/anie.200805328.
- [106] F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3509-3512. DOI: 10.1039/JR9620003509.
- [107] A. Koziol, S. Pasykiewicz, A. Pietrzykowski, L. B. Jerzykiewicz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 609-617. DOI: 10.1135/cccc20070609.
- [108] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 271-283. DOI: 10.1016/0022-328X(85)80298-9.
- [109] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 902-930. DOI: 10.1002/anie.199109021.
- [110] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130-158. DOI: 10.1039/B313104A.
- [111] G. C. Nemes, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, K. C. Molloy, M. F. Mahon, J. Zukerman-Schpector, *Organometallics* **2005**, *24*, 1134-1144. DOI: 10.1021/om049543y.

- [112] T. Nakano, T. Yade, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15474-15484. DOI: 10.1021/ja037836x.
- [113] A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, S. S. Karlov, E. V. Gauchenova, D. A. Tyurin, G. S. Zaitseva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2003**, *48*, 1008-1013.
- [114] C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254-272. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1395(199705)10:5<254::AID-POC875>3.0.CO;2-3.
- [115] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952-15962. DOI: 10.1021/ja905654r.
- [116] K. Mochida, Y. Kawajiri, M. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2773-2775. DOI: 10.1246/bcsj.66.2773.
- [117] P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051. DOI: 10.1021/om800368d.
- [118] H. Nakamura, Y. Nakayama, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2000**, *19*, 5392-5399. DOI: 10.1021/om0002475.
- [119] M. Håkansson, C.-H. Ottosson, A. Boman, D. Johnels, *Organometallics* **1998**, *17*, 1208-1214. DOI: 10.1021/om9704509.
- [120] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7339-7346. DOI: 10.1021/ja00776a013.
- [121] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3401-3408. DOI: 10.1002/ejic.200300149.
- [122] A. R. Siedle, R. A. Newmark, B. F. Duerr, P. C. Leung, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 187-198. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.07.020.
- [123] H. G. Richey, Jr., B. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4672-4674. DOI: 10.1021/ja00381a027.
- [124] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1991-1999. DOI: 10.1002/1521-3765(20020503)8:9<1991::AID-CHEM1991>3.0.CO;2-9.
- [125] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 361-365. DOI: 10.1038/nchem.1305.

- [126] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925. DOI: 10.1021/om960929I.
- [127] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1005-1010. DOI: 10.1002/zaac.200500532.
- [128] Y. Suzuki, T. Sasamori, J.-D. Guo, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 364-368. DOI: 10.1002/chem.201705598.
- [129] S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2018**, *37*, 4147-4155. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00698.
- [130] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8081-8088. DOI: 10.1039/C6DT00916F.
- [131] P. Sahoo, R. K. Raut, D. Maurya, V. Kumar, P. Rani, R. G. Gonnade, M. Majumdar, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7344-7351. DOI: 10.1039/C9DT00109C.
- [132] P. M. Keil, T. Szilvási, T. J. Hadlington, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5582-5590. DOI: 10.1039/D1SC00450F.
- [133] S. A. Weicker, J. W. Dube, P. J. Ragogna, *Organometallics* **2013**, *32*, 6681-6689. DOI: 10.1021/om400186m.
- [134] K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 3327-3337. DOI: 10.1021/om8011757.
- [135] J. Fan, S. Quek, M.-C. Yang, Z.-F. Zhang, M.-D. Su, C.-W. So, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1033-1036. DOI: 10.1039/D1CC05391D.
- [136] N. D. Reddy, A. Jana, H. W. Roesky, P. P. Samuel, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 234-238. DOI: 10.1039/B915403E.
- [137] V. A. Béland, Z. Wang, C. L. B. Macdonald, T.-K. Sham, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14790-14800. DOI: 10.1002/chem.201903683.
- [138] T. J. Hadlington, A. Kostenko, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2476-2482. DOI: 10.1002/chem.202004300.
- [139] S. Pal, R. Dasgupta, S. Khan, *Organometallics* **2016**, *35*, 3635-3640. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00689.

Literaturverzeichnis

- [140] J. M. García, E. Ocando-Mavárez, T. Kato, D. S. Coll, A. Briceño, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8187-8193. DOI: 10.1021/ic300600c.
- [141] A. Rengstl, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 278-288. DOI: 10.1002/cber.19801130130.
- [142] H. J. Dokken, B. L. Frenette, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202300202. DOI: 10.1002/ejic.202300202.
- [143] T. Böttcher, C. Jones, *Main Group Met. Chem.* **2015**, *38*, 165-168. DOI: 10.1515/mgmc-2015-0026.
- [144] I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *348*, 71-91. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.08.012.
- [145] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1723-1730. DOI: 10.1002/1521-3749(200108)627:8<1723::AID-ZAAC1723>3.0.CO;2-#.
- [146] R. Dobrovetsky, D. Bravo-Zhivotovskii, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7086-7088. DOI: 10.1002/anie.201002876.
- [147] D. Woodruff, M. Bodensteiner, D. O. Sells, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10918-10923. DOI: 10.1039/C1DT10999E.
- [148] M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 725-736. DOI: 10.1021/om960638c.
- [149] F. M. Kerton, C. M. Kozak, K. Lüttgen, C. E. Willans, R. J. Webster, A. C. Whitwood, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2819-2825. DOI: 10.1016/j.ica.2005.11.013.
- [150] W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 279-284. DOI: 10.1002/cber.19911240207.
- [151] H. Vaňkátová, L. Broeckert, F. De Proft, R. Olejník, J. Turek, Z. Padělková, A. Růžička, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9454-9464. DOI: 10.1021/ic2011056.
- [152] U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3521-3526. DOI: 10.1016/j.ica.2005.12.042.
- [153] L. Wang, G. Zhen, Y. Li, M. Kira, L. Yan, X.-Y. Chang, L. Huang, Z. Li, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1785. DOI: 10.1038/s41467-022-29476-1.

Literaturverzeichnis

- [154] Z. Feng, L. Wang, S. N. B. S. Mohammed, B. Rao, R. Kinjo, *Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202300634. DOI: 10.1002/asia.202300634.
- [155] A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2919-2920. DOI: 10.1039/DT9950002919.
- [156] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5324-5325. DOI: 10.1021/ja960715v.
- [157] M. Walewska, J. Hlina, J. Baumgartner, T. Müller, C. Marschner, *Organometallics* **2016**, *35*, 2728-2737. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00482.
- [158] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137. DOI: 10.1021/ja00162a014.
- [159] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204-3205. DOI: 10.1021/ja029772g.
- [160] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233. DOI: 10.1021/ja053247a.
- [161] D. Uchida, M. Yukimoto, N. Tokitoh, H. Yamada, Y. Mizuhata, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *650*, e202400131. DOI: 10.1002/zaac.202400131.
- [162] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00661-6.
- [163] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 563-566. DOI: 10.1002/cber.19921250306.
- [164] F. Diab, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen **2019**.
- [165] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1304-1313. DOI: 10.1002/zaac.201600284.
- [166] J. A. Cabeza, I. Fernández, P. García-Álvarez, R. García-Soriano, C. J. Laglera-Gándara, R. Toral, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16122-16132. DOI: 10.1039/D1DT02967C.
- [167] R. Evans, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2020**, *117*, 33-69. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2019.11.002.
- [168] S. I. J. Kenzler, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen **2020**.

- [169] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122. DOI: 10.1107/ S0108767307043930.
- [170] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- [171] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
- [172] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00838-U.
- [173] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354. DOI: 10.1063/1.469408.
- [174] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822.
- [175] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. DOI: 10.1063/1.463096.
- [176] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comp. Chem.* **2010**, *31*, 2967-2970. DOI: 10.1002/jcc.21576.
- [177] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551-1556. DOI: 10.1039/DT9860001551.

Lebenslauf

Lebenslauf

Danksagung

Danksagung

Danksagung