

Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden

Untersuchungen zur heterolytischen Ge–H-Bindungsspaltung sowie
Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen

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. Fatima Diab
aus Nagold

Tübingen
2019

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

30.01.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2017 bis Dezember 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich herzlich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das interessante und spannende Thema sowie das sehr gute Arbeitsklima. Auch für das entgegengebrachte Vertrauen, das große Interesse meiner Arbeit und die hervorragende Betreuung durch fachlichen Diskussion und Anregungen bedanke ich mich sehr.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Einleitung	3
2.1	Organogermanium-Chemie	3
2.1.1	Tetravalente Organogermaniumverbindungen	3
2.1.2	Divalente Organogermaniumverbindungen.....	3
2.2	Organogermaniumhydride	6
2.3	Ionische Organoverbindungen des Germaniums	10
2.3.1	Kationische Organogermaniumverbindungen	10
2.3.2	Anionische Organogermaniumverbindungen	11
2.4	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation	14
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Heterolytische Ge–H-Bindungsspaltung: Hydridabstraktion	17
3.1.1	Reaktion von Ar*GeH ₃ (1) mit [Ph ₃ C][Al(OR _F) ₄]	17
3.1.2	Darstellung des donorstabilisierten Dihydrogermanium-Kations.....	20
3.1.3	Reaktivitätsuntersuchung des Organodihydrogermanium-Kations (2).....	23
3.1.3.1	Reaktion in <i>o</i> -Difluorbenzol und C ₆ D ₆ bzw. C ₆ H ₆	23
3.1.3.2	Reaktion in <i>o</i> -Difluorbenzol.....	25
3.1.3.3	Reaktion mit Wasserstoff.....	32
3.1.3.4	Reaktivität gegenüber ungesättigten Verbindungen.....	35
3.2	Heterolytische Ge–H-Bindungsspaltung: Deprotonierung.....	41
3.2.1	Deprotonierung von Ar*GeH ₃ (1)	42
3.3	Umsetzungen des [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11) mit Elektrophilen der Gruppe 14	46
3.3.1	Reaktion von [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11) mit Dihalogeniden der Gruppe 14	46
3.3.2	Einfache Substitution von [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11) an NHC-stabilisierte Dihalogenide	52
3.3.3	Reaktion von [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11) mit [Ar*GeCl] ₂ , [Ar'PbBr] ₂ und [Ar'SnCl] ₂	57
3.3.4	Folgechemie ausgewählter Verbindungen aus den Kapiteln 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3	60
3.3.4.1	Umsetzungen der Digermyltetrylene 14 und 15 mit Phenylacetylen	60
3.3.4.2	Umsetzung von (Ar*GeH) ₂ (19) und Ar*GeH ₂ PbAr' (20) mit Phenylacetylen.....	63
3.3.4.3	Hydridabstraktion aus (Ar*GeH ₂) ₂ Pb (15).....	68
3.3.4.4	Hydridabstraktion von Ar*GeH ₂ GeCl(ⁱ PrNHC) (16).....	71
3.3.4.5	Reduktion von Ar*GeH ₂ GeCl(ⁱ PrNHC) (16)	75
3.3.4.6	Umsetzung von Ar*GeH ₂ EAR' (E=Sn, Pb) mit [Ph ₃ C][Al(OR _F) ₄]	77
3.4	Umsetzungen des [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] mit Elektrophilen der Gruppe 13.....	80
3.4.1	Darstellung von Germanium–Element(Gruppe13)-Verbindungen	80
3.4.1.1	Darstellung von Germanium–Gallium-Verbindungen.....	80
3.4.1.2	Darstellung von Germanium–Aluminum-Verbindungen.....	82
3.4.1.3	Darstellung von Germanium–Bor-Verbindungen:.....	83
3.4.2	Folgereaktionen Ar*GeH ₂ GaCl ₂ (thf) (34).....	84
3.5	Umsetzungen von [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11) mit Elektrophilen der Übergangsmetalle	87

3.5.1	Umsetzung mit Metallocendichloriden der Gruppe 4.....	87
3.5.2	Umsetzung mit Pt(COD)Cl ₂	89
3.5.3	Folgechemie von (Ar*GeH ₂) ₂ Pt(COD) (42).....	93
4	Zusammenfassung.....	99
5	Experimenteller Teil.....	103
5.1	Allgemeines.....	103
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	103
5.1.2	Kristallstrukturanalyse.....	103
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	104
5.1.4	Elementaranalyse.....	105
5.1.5	IR-Spektroskopie.....	105
5.1.6	DFT-Rechnungen.....	105
5.2	Synthesevorschriften.....	106
5.2.1	Synthese von Ar*GeH ₃ (1).....	106
5.2.2	Synthese von [Ar*GeH ₂][Al(OC{CF ₃ }) ₃] ₄ (2).....	106
5.2.3	Synthese von [Ar*GeH ₂ (OEt ₂)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (3).....	107
5.2.4	Synthese von [Ar*GeH ₂ (<i>i</i> -PrBu ₃)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (4).....	107
5.2.5	Synthese von [Ar*CyGeH(<i>o</i> -Difluorbenzol)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (5).....	108
5.2.6	Synthese von [Ar*CyGeH ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (6).....	109
5.2.7	Synthese von [(Ar*GeH ₂) ₂ CN][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (8).....	110
5.2.8	Synthese von [Ar*GeH ₂ (NCPh)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (9).....	110
5.2.9	Synthese von [Li(thf) ₃][Ar*GeH ₂] (11).....	111
5.2.10	Synthese von [Li(TMPDA)][Ar*GeH ₂] (12).....	111
5.2.11	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Ge (13).....	112
5.2.12	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Ge ^{Me} NHC (13a).....	112
5.2.13	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Sn (14).....	113
5.2.14	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Sn ^{Me} NHC (14a).....	113
5.2.15	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Pb (15).....	114
5.2.16	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ Pb ^{Me} NHC (15a).....	114
5.2.17	Synthese von Ar*GeH ₂ ^{<i>i</i>Pr} NHCGeCl (16).....	115
5.2.18	Synthese von Ar*GeH ₂ ^{<i>i</i>Pr} NHCSnCl (17).....	115
5.2.19	Synthese von Ar*GeH ₂ ^{<i>i</i>Pr} NHCPbBr (18).....	116
5.2.20	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ (19).....	116
5.2.21	Synthese von Ar*GeH ₂ PbAr' (20).....	117
5.2.22	Synthese von Ar*GeH ₂ SnAr' (21).....	117
5.2.23	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ (C(H)C(H)Ph) ₂ Sn (22).....	118
5.2.24	Synthese von (Ar*GeH ₂) ₂ (C(H)C(H)Ph) ₂ Pb (23).....	118
5.2.25	Reaktion von Ar*GeH ₂ PbAr' (20) mit Phenylacetylen.....	119
5.2.26	Synthese von [(Ar*GeH ₂) ^{<i>i</i>Pr} NHCGeClCPh ₃][Al(OC{CF ₃ }) ₃] ₄ (30).....	119
5.2.27	Reaktion von Ar*GeH ₂ ^{<i>i</i>Pr} NHCGeCl (16) mit Lithiumnaphthalid zu 32.....	120

5.2.28	Reaktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EAr}^c$ (E = Sn; 21/ E = Pb; 20) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$	121
5.2.29	Synthese von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (34)	121
5.2.30	Synthese von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ (35).....	122
5.2.31	Synthese von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ (36).....	122
5.2.32	Synthese von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (37)	123
5.2.33	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (38).....	123
5.2.34	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ (39).....	124
5.2.35	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{HfCp}_2$ (41).....	124
5.2.36	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Pt}(\text{COD})$ (42).....	125
5.2.37	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeCl})_2\text{Pt}$ (43)	125
5.2.38	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)(\text{Ar}^*\text{GeH}^{\text{Me}}\text{NHC})\text{PtH}^{\text{Me}}\text{NHC}$ (44).....	125
5.2.39	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Pt}^{\text{Me}}\text{NHC}_2$ (45).....	126
6	Anhang	127
6.1	Verbindungsverzeichnis	127
6.2	Abkürzungsverzeichnis	128
6.3	Kristallographie.....	130
7	Literaturverzeichnis	135

1 Vorbemerkungen

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

„Reductive Elimination and Oxidative Addition of Hydrogen at Organostannylium and Organogermlyium Cations”

Fatima Diab, Frederik S. W. Aicher, Dr. Christian P. Sindlinger, Dr. Klaus Eichele, Dr. Hartmut Schubert, Prof. Dr. Lars Wesemann. *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 4426-4434. ^[1]

„Deprotonation of Organogermanium and Organotin Trihydrides“

Jakob-Jonathan Maudrich, Fatima Diab, Sebastian Weiß, Max Widemann, Taulant Dema, Hartmut Schubert, Kilian M. Krebs, Klaus Eichele, and Lars Wesemann. *Inorganic Chemistry* **2019**, 58, 15758-15768.^[2]

„Hydridoorganstannylene coordination - Group 4 metallocene dichloride reduction in reaction with organodihydridostannate anions“

Dr. Jakob-Jonathan Maudrich, Max Widemann, Fatima Diab, Ralf Kern, Dr. Peter Sirsch, Dr. Christian P. Sindlinger, Dr. Hartmut Schubert and Prof. Dr. Lars Wesemann- *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 16081-16087.^[3]

Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von *Christian P. Sindlinger*^[4], der Dissertation von *Frederik S. W. Aicher*^[5], der Dissertation von *Jakob-Jonathan Maudrich*^[6] und der Masterarbeit von *Fatima Diab*^[7] im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wesemann auf.

Im Rahmen dieser Promotion wurden die Bachelorarbeiten von *Christina Breitenstein* (2018)^[8], *Lennart Holzapfel* (2019)^[9] und *Anja Boborzi* (2019)^[10] unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den beschriebenen Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

2.1 Organogermanium-Chemie

2.1.1 Tetravalente Organogermaniumverbindungen

Das Element Germanium wurde erstmals im seltenen Mineral *Argyodit* entdeckt.^[11] Germanium befindet sich in der 14. Gruppe des Periodensystems, den sogenannten Tetrelen, zwischen den Elementen Silicium und Zinn. Der metallische Charakter nimmt mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe zu. Damit wird Germanium als mittleres Element der Gruppe den Halbmetallen zugeordnet. Die bevorzugten Oxidationszahlen innerhalb der 14. Gruppe sind +II und +IV, wobei mit zunehmender Ordnungszahl die Stabilität der höheren Oxidationsstufe abnimmt.^[12]

Die Pauli-Elektronegativität von Germanium beträgt 2.10 und ist somit sehr ähnlich zu den Elektronegativitäten der Elemente Wasserstoff (2.01) und Kohlenstoff (2.5) und im Vergleich zu den anderen Elementen der Gruppe 14 diesen am nächsten. Dadurch ist die Polarität der entsprechenden Ge–H- und Ge–C-Bindung sehr gering, was zur Folge hat, dass die Reaktivität der Organogermaniumverbindungen stark von den entsprechenden Substituenten abhängig ist.^[13]

Aus der Reaktion von GeCl_4 und ZnEt_2 zu GeEt_4 gelang 1887 *C. Winkler* die Darstellung der ersten organischen Germaniumverbindung.^[14] Diese war bis Anfang der 20. Jahrhunderts die einzige bekannte Organogermaniumverbindung. Durch die Entdeckung neuer Germaniumquellen startete auch die Chemie der Germaniumorganyle.^[15] Daher ist die Chemie organischer Germaniumverbindungen im Vergleich zu der der Organozinn- und -bleiverbindungen ein dreiviertel Jahrhundert jünger.^[15, 16]

Motiviert durch die erste Synthese von *Winkler* aus ZnEt_2 wurde die Synthesen mit Zinkorganyle im Jahre 1925 von *Dennis* und *Hance* weiter untersucht und damit ein Zugang zu vielen weiteren Alkylgermanen geschaffen.^[14, 17] Neben der Reaktion mit Zinkorganyle etablierten diese auch die Umsetzung mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien (RMgX). Durch die Verwendung der Grignard-Reagenzien war ein breites Spektrum an Organogermaniumverbindungen zugänglich, unter anderem war auch die Einführung aromatischer Substituenten am Germanium möglich. Neben Zink- und Magnesiumorganyle wurden auch Lithiumorganyle, die direkte Umsetzung der Organohalogenide mit elementarem Germanium, Wurtz-Reaktionen mit Natrium oder auch Quecksilberorganyle verwendet.^[15, 16] Letztere zwei Methoden fanden wenig Anwendung. Einerseits wegen der schlechten Handhabbarkeit und andererseits aufgrund der hohen Toxizität von Quecksilberverbindungen. In allen der oben genannten Darstellungsverfahren, bis auf die Umsetzung mit elementarem Germanium, wurde als Edukt das Germaniumtetrachlorid eingesetzt.

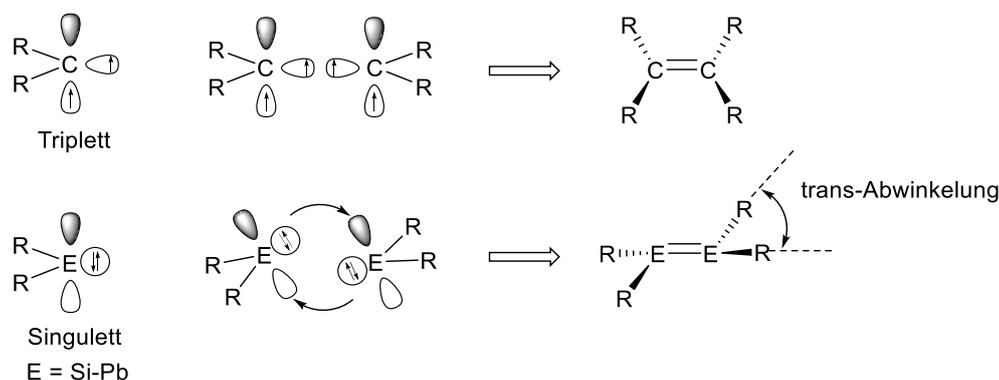
Eine der häufigsten Ausgangsverbindungen bzw. Verbindungsklassen für die Folgechemie der organischen tetravalenten Verbindungen des Germaniums sind die Organogermanium(IV)hydride. In Kapitel 2.2 werden die Synthesen und Eigenschaften der Organogermaniumhydride näher erläutert.

2.1.2 Divalente Organogermaniumverbindungen

Eine weitere wichtige Klasse der Organogermaniumverbindungen sind die zweiwertigen Verbindungen. Die divalenten Verbindungen der Gruppe 14 werden Tetrylene genannt und liegen in der Oxidationszahl +II vor. Das einfachste Beispiel sind die Carbene. Die schweren Homologen der Carbene werden als Silylene, Germylene,

Stannylene und Plumbylene bezeichnet. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt die Stabilität der Tetrylene durch den sogenannten „inert-pair-effect“ („Effekt des inerten Paares“) zu. Dieser beschreibt die Stabilisierung des s-Elektronenpaares durch relativistische Effekte. [18-20]

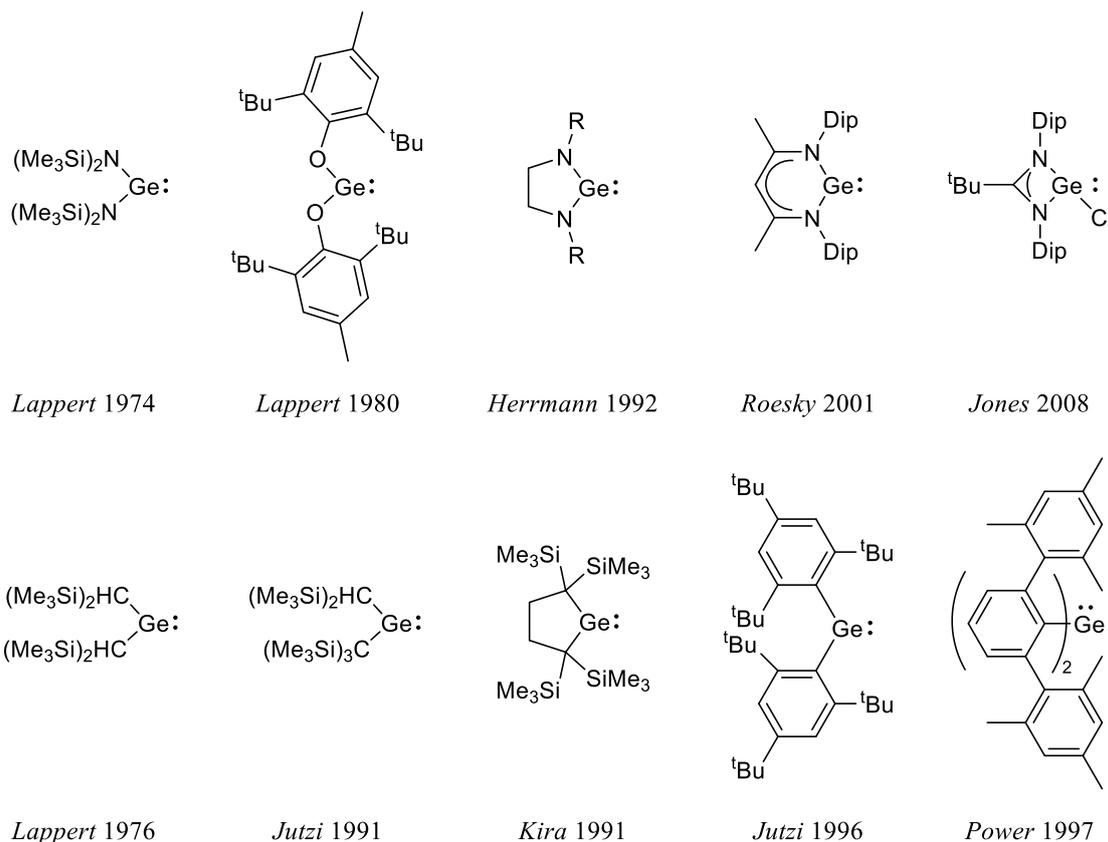
Carbene können im Singulett- und Triplett-Grundzustand vorliegen. Bei den höheren Homologen des Kohlenstoffs (Si-Pb) überwiegt der Singulett-Grundzustand durch die zunehmende Singulett-Triplett-Energiedifferenz. Aufgrund der schlechteren Überlappung der Orbitale nimmt die Bindungsenergie innerhalb der Gruppe mit zunehmender Ordnungszahl ab. Die Energie, die für die Hybridisierung benötigt wird, kann somit nicht beglichen werden, wodurch eine geringere Hybridisierung zwischen s- und p-Orbital stattfindet. [21, 22] Neben dem besetzten s-Orbital besitzen Tetrylene zusätzlich ein leeres p-Orbital. Da sie damit sowohl nucleophil, als auch elektrophil reagieren können (Lewis-Säure/-Base), neigen die schweren Tetrylene zur Dimerisierung. Laut dem Valenzorbitalmodell überlappt dabei das freie Elektronenpaar im s-Orbital mit dem leeren p-Orbital eines weiteren Tetrylens. Durch diese Überlappung findet eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung statt, wodurch eine andere Geometrie (trans-Abwinkelung) im Vergleich zur klassischen σ - und π -Bindung bei planaren Alkenen erfolgt. [23-25]



Schema 1: Schematische Darstellung eines Carbens (Triplett) und der höheren Homologen (Singulett) und die jeweilige Geometrie bei der Dimerisierung.

Nachdem *Lappert et al.* 1973 die erste zweifach koordinierte Dialkylstannyleneverbindung mit dem streichanspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden synthetisiert hatte, konnte Jahre später die analoge Germaniumverbindung ebenfalls charakterisiert werden. [24-26] Es konnte gezeigt werden, dass das $E(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (E = Ge, Sn) im Festkörper als Dimer und in der Gasphase als Monomer vorliegt. [27, 28]

Um zweiwertige Verbindungen monomer isolieren zu können, muss eine Stabilisierung des leeren p-Orbitals erfolgen bzw. dieses vor nucleophilen Angriffen abgeschirmt werden. Dies kann über zwei Möglichkeiten stattfinden. Eine Möglichkeit ist über eine thermodynamische Stabilisierung, also durch Donieren von Elektronendichte in das vakante p-Orbital, welches durch π -donierende Liganden erfolgen kann. [21, 29-32] Im oberen Teil in Schema 2 sind ausgewählte Beispiele dargestellt, welche die thermodynamische Stabilisierung verdeutlichen sollen. Diese erfolgt hauptsächlich durch Heteroatome wie Sauerstoff und Stickstoff. *Lappert et al.* verwendete hierbei einen Amidosilyl-Liganden. Die Verbindung fungierte auch als Edukt zur Darstellung des oben erwähnten $\text{Ge}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. [25, 33, 34] Auch durch Verwenden von Alkoxy-Liganden gelang eine Stabilisierung. [35] *Herrmann et al.*, *Roesky et al.* und *Jones et al.* verwenden zur Stabilisierung bidentate Liganden mit sterisch anspruchsvollen Resten. [36-38]



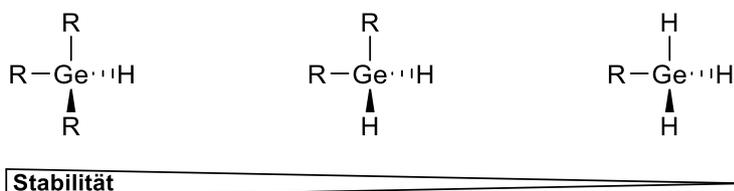
Schema 2: Ausgewählte Beispiele von thermodynamisch (oben) und kinetisch (unten) stabilisierten Germylenen.^[24, 34-36, 38-42]

Eine kinetische Stabilisierung ist die zweite Möglichkeit. Hierbei werden sterisch anspruchsvolle Liganden eingeführt, die das vakante p-Orbital abschirmen.^[21, 29-32] Im unteren Teil von Schema 2 sind Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden, die das reaktive Zentrum abschirmen, aufgezeigt. *Jutzi et al.* konnte 1991 durch die Einführung einer weiteren Trimethylsilyl-Gruppe in *Lapperts et al.* publizierten $\text{Ge}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ein sterisch anspruchsvolleres, unsymmetrisch substituiertes Dialkylgermylen darstellen, welches auch im Festkörper als Monomer vorliegt.^[42] Auch der Einbau von sterisch anspruchsvollen Resten in Ringsysteme, wie von *Kira et al.* publiziert wurde, führt zu einer Stabilisierung der Germylene.^[40] Nicht nur Alkylgruppen können zur kinetischen Stabilisierung beitragen, sondern auch sterisch anspruchsvolle Arylliganden wie von *Jutzi et al.* 1996 veröffentlicht oder durch die von *Power et al.* etablierten, sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylliganden.^[41, 43]

2.2 Organogermaniumhydride

Aus der Reaktion von Zink mit Germanium und Schwefelsäure konnte *Voegele* 1902 die erste Germanium–Wasserstoff-Verbindung in Form von GeH_4 darstellen.^[44] Die Polarität der Germanium-Wasserstoff-Bindung ist aufgrund der ähnlichen Elektronegativität sehr gering, wodurch auch eine niedrige Reaktivität folgt.^[11, 13] Durch die Variation der Substituenten am Germaniumatom kann eine Umpolung der Ge–H-Bindung erreicht werden und damit die Reaktivität verändert werden. Ist der Substituent elektronenschiebend, so ist das Germaniumatom partiell positiv und das Wasserstoffatom partiell negativ geladen, also weist dieser einen hydridischen Charakter auf. Werden die Reste durch elektronenziehende Substituenten ersetzt, findet eine Umpolung statt und das Germaniumatom ist partiell negativ geladen und das Wasserstoffatom positiv, also hat dieser einen protischen Charakter.^[13]

Organogermanium(IV)hydride lassen sich mit der allgemeinen Summenformel $\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$ beschreiben. Die Stabilität der Verbindungen nimmt mit zunehmender Anzahl an Substituenten zu, d.h. Triorganogermanium(IV)hydride sind stabiler als Diorganogermanium(IV)hydride und diese wiederum stabiler als die Monoorganogermanium(IV)hydride.^[11]



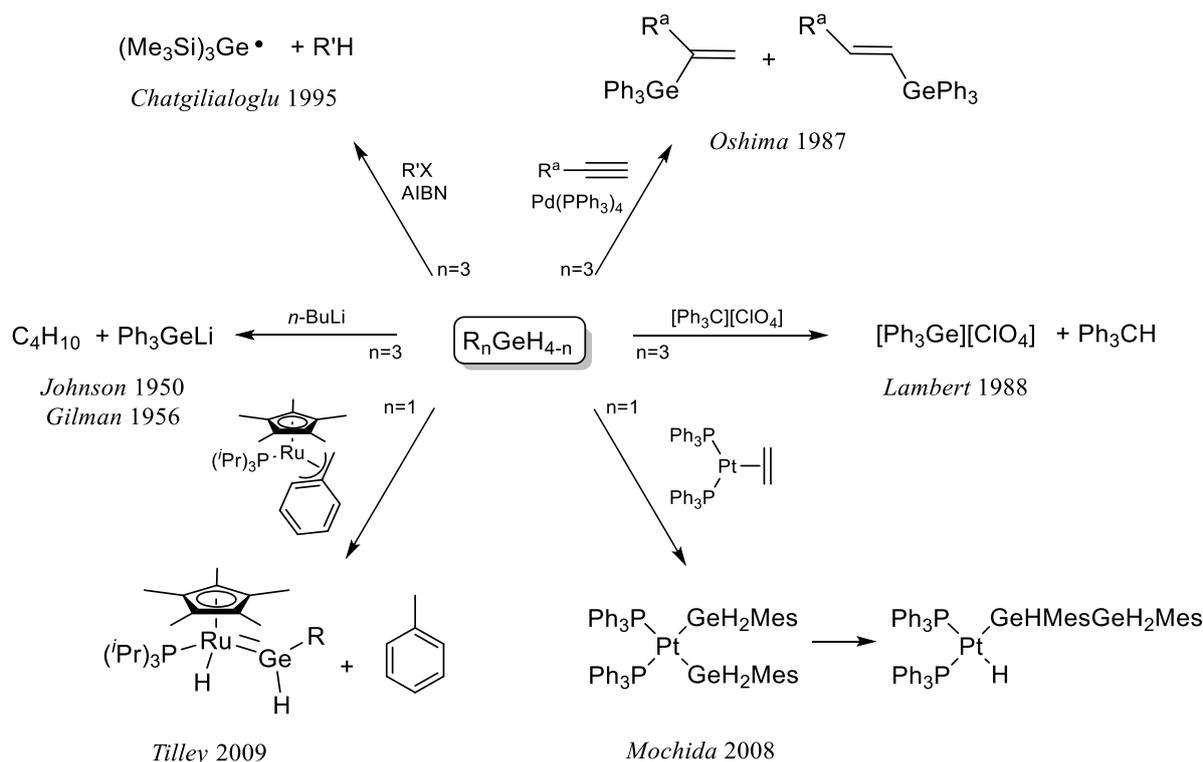
Schema 3: Organogermanium(IV)hydride ($\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$) mit abnehmender Anzahl an Substituenten und damit eine Stabilitätsabnahme.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt hauptsächlich durch Salzmetathese der entsprechenden Organogermaniumhalogenide mit LiAlH_4 .^[45-48] Aber auch durch Hydrolyse von geeigneten Metall-Organogermanium-Vorstufen ist die Synthese von Germaniumhydriden möglich.



Schema 4: Allgemeine Darstellung von Organogermanium(IV)hydriden.

Germanium–Wasserstoff-Bindungen können mit Radikalen homolytisch gespalten werden, mit Elektrophilen kann das Wasserstoffatom als Hydrid oder mit Basen als Proton reagieren, aber auch Reaktionen mit Übergangsmetallen sind bekannt. In Schema 5 folgt eine Übersicht mit ausgewählten Beispielen zur Reaktivität von Germaniumhydriden.^[13]



Schema 5: Ausgewählte Beispiele zur Reaktivität der Germanium–Wasserstoff-Bindungen von Organogermaniumhydriden.^[49-55]

Durch Deprotonierung des Triphenylgermaniumhydrids mit *n*-BuLi konnte *Gilman et al.* 1956 das Nucleophil Ph_3GeLi darstellen.^[51] Kurz vorher konnte *Johnson et al.* die analoge Verbindung *in situ* durch die Umsetzung mit Phenyllithium darstellen.^[50] *Lambert et al.* zeigte, dass sich durch die Reaktion von Ph_3GeH mit dem Tritylium-Kation (Ph_3C^+) das entsprechende Germanium-Kation bildet.

Neben Deprotonierung und Hydrid-Abstraktion ist, wie oben erwähnt, auch die radikalische Abstraktion möglich. Dies konnte von *Chatgialoglu et al.* 1995 durch Zugabe von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) gezeigt werden. Weiterhin sind Hydrogermylierungs-Reaktionen bekannte Reaktionen, wobei die Organogermaniumhydride in der Oxidationsstufe IV meist mithilfe eines Übergangsmetallkomplex katalytisch umgesetzt werden müssen.^[53, 56] *Tilley et al.* konnte ausgehend von einem Arylgermaniumtrihydrid einen Ruthenium-Hydrogermylkomplex unter Toluol-Eliminierung synthetisieren.^[54] Aus der Umsetzung eines Arylgermaniumtrihydrids mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ gelang *Mochida et al.* die Darstellung eines Bis(germyl)-Platin-Komplexes, wobei dieser Komplex bei Raumtemperatur durch eine 1,2-Migration einer Germyl-Gruppe zu einem Digermylplatin-Hydrido-Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{GeHMesGeH}_2\text{Mes})]$ weiterreagiert.^[52]

Neben den Hydriden des vierwertigen Germaniums existieren auch Hydrid-Verbindungen des zweiwertigen Germaniums. Diese zeigen eine deutlich höhere Reaktivität als die vierwertigen Organogermaniumhydride.^[57, 58] Das einfachste niedervalente Hydrid, also GeH_2 , konnte bislang nur in der Gasphase sowie in einer Argon-Matrix isoliert werden.^[59] *Rivard et al.* konnte durch die Bildung eines doppelten Addukt-Komplexes mit einem NHC und $\text{W}(\text{CO})_5$ oder BPh_3 formal das Germanium(II)dihydrid isolieren und untersuchen (Schema 6).^[60, 61]

Trinquier untersuchte durch theoretische Rechnungen und Studien die Strukturen der einfachsten divalenten Hydride bzw. der schweren Ethylen Homologen (Gruppe 14, M = Si-Pb).^[62] Es konnte gezeigt werden, dass die zweiwertigen Hydride die Struktur motive in Abbildung 1 einnehmen können, diese sich aber nur geringfügig energetisch unterscheiden. Für das Element Germanium sind dabei zwei Strukturen bevorzugt. Die stabilste der zwei Isomere ist das Strukturmotiv I. Hier tragen beide Germaniumatome die identische Anzahl an Substituenten und haben die gleiche Oxidationsstufe. Im Isomer II sind zwei unterschiedliche Germaniumatome (HGeGeH_3) enthalten. Eines davon ist divalent und das andere tetravalent. So konnte gezeigt werden, dass die meisten Germaniumhydride in dimerer Form vorliegen oder durch Verwenden von Donoren als Monomere isoliert werden können.^[37, 63]

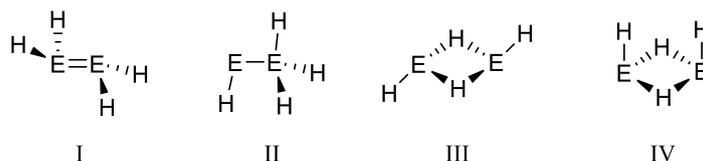
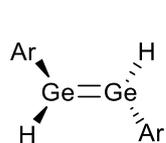
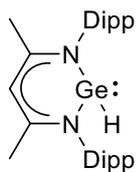


Abbildung 1: Darstellung der verschiedenen Strukturen die die zweiwertigen Hydride der Gruppe 14 einnehmen können.

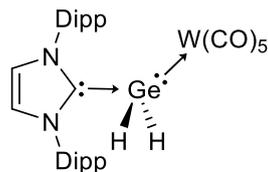
In nachfolgendem Schema 6 sind ausgewählte Literaturbeispiele von niedervalenten Germaniumhydriden dargestellt. Über eine Salzmetathese aus dem Chlorogermolen (ArGeCl) konnte *Power et al.* das Terphenylhydridogermolen darstellen. Wie bereits oben angedeutet, liegt dieses Hydridogermolen als Digermen vor.^[64] Durch Zugabe von Trimethylphosphan konnte das Isomer II isoliert werden, da das Phosphan an das zweiwertige Germanium koordiniert. Das Digermen konnte von *Power et al.* zusätzlich auch durch die Umsetzung des Digermins mit Wasserstoff hergestellt werden.^[65] Im Jahr 2006 gelang die Darstellung des ersten monomeren Ge(II)-Hydrids von *Roesky et al.*, das durch den chelatisierenden Effekt des Diketiminato-Liganden stabilisiert wird.^[39, 66] Ebenfalls von *Roesky* und *Stalke et al.* konnte durch Verwendung eines tridentanten Pincer-basierten Liganden ein Monohydrid synthetisiert werden.^[67] *Jones et al.* stellte ebenfalls wie *Power et al.* ein Digermen her, allerdings konnte dieses durch die Zugabe von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) monomerisiert werden.^[68] Die Umsetzung des Bis(*N*-Heterocyclischen Carbene)borat-Liganden mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und anschließender Hydrierung führte zum zwitterionischen Monohydrid von *Driess et al.*^[69]



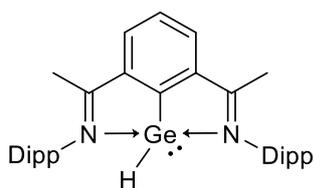
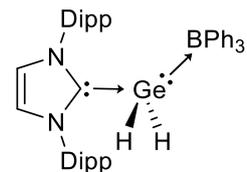
Power 2002



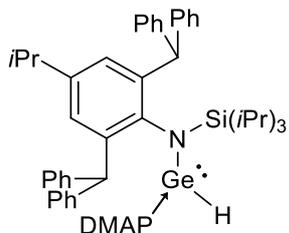
Roesky 2006



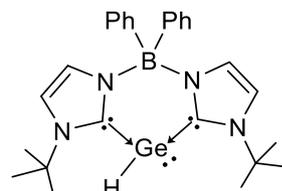
Rivard 2010



Roesky 2012



Jones 2013



Driess 2014

Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃
Ar = C₆H₃(2,6-Dipp)₂

Schema 6: Ausgewählte Beispiele der Literatur von niedervalenten Germaniumhydriden. [39, 58, 60, 61, 64, 65, 67, 70, 71]

2.3 Ionische Organoverbindungen des Germaniums

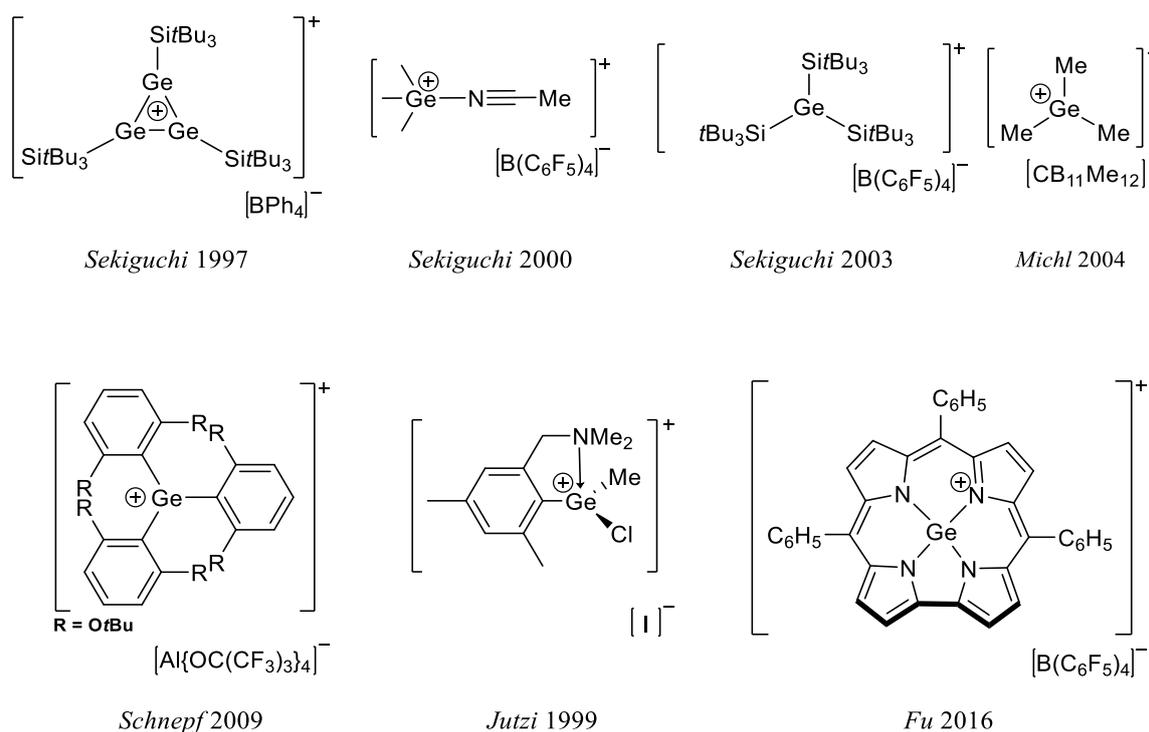
In der organischen Chemie werden in den klassischen Reaktionsmechanismen wie nucleophilen Substitutionen und Eliminierungsreaktionen reaktive Zwischenstufen diskutiert.^[72] Unter anderem sind dabei die Carbokationen zu nennen, welche in die klassischen (R_3C^+) und in die nichtklassischen (R_5C^+) unterteilt werden, aber auch die Carbanionen (R_3C^-) spielen eine Rolle.^[73-75] Seit vielen Jahren ist es von Interesse die höheren Homologen der ionischen reaktiven Zwischenstufen des Kohlenstoffs zu isolieren und zu untersuchen. In den folgenden Kapiteln wird auf die Synthese und Reaktivität ausgewählter kationischer und anionischer Verbindungen des Germaniums eingegangen.^[76, 77]

2.3.1 Kationische Organogermaniumverbindungen

Das erste isolierbare Carbeniumion ist das Tritylium-Ion (Ph_3C^+), welches aus der Umsetzung von Triphenylmethanol mit Schwefelsäure entdeckt worden ist.^[78, 79] Carbeniumionen mit drei Substituenten (R_3C^+) sind planar mit einem nicht hybridisierten, vakanten $2p_z$ -Orbital, welches orthogonal zur Ebene der Substituenten R steht. Durch das Elektronensextett besitzen diese Verbindungen eine hohe Lewis-Acidität mit einer starken Elektrophilie.^[72] Auch auf die schweren Homologen sind die Eigenschaften übertragbar.^[77] Durch die Entwicklung neuer Ligandensysteme und Gegenionen stieg das Interesse zur Chemie der Kationen der Gruppe 14. Die Isolierung von stabilen Kationen hängt von mehreren Faktoren ab. Es müssen Lösemittel verwendet werden, die keine Nucleophilie aufweisen, aber trotzdem in der Lage sind die entsprechenden Salze zu lösen. Aber auch der Ligand spielt eine wichtige Rolle. Es ist nötig, dass dieser das Zentrum kinetisch oder auch thermodynamisch stabilisiert. Zusätzlich ist die Wahl des Gegenions entscheidend. Der Durchbruch zur erfolgreichen Isolierung und Charakterisierung der kationischen Germyl- bzw. Tetryl-Verbindungen gelang durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller, schwach koordinierender Anionen.^[80, 81] In diesem Kapitel soll insbesondere auf die kationischen Spezies des Germaniums, den sog. Germyliumionen, mit der Koordinationszahl 3 eingegangen werden.^[82-85]

Lambert et al. lieferte den ersten Beitrag zur Chemie der kationischen Organogermaniumverbindungen.^[49] Durch Hydridabstraktion an Triphenylgermaniumhydrid gelang die Synthese des Triphenylgermanium-Kations als Perchlorat-Salz. Diese Verbindung wurde allerdings nur in Lösung als ionisch charakterisiert und nicht strukturell belegt. Das erste isolierte und strukturell belegte Germaniumkation wurde 1997 von *Sekiguchi et al.* durch die Umsetzung von Tris(tri-*tert*-butylsilyl)cyclotrigerman mit dem Tritylium-Salz ($[Ph_3C][BPh_4]$) dargestellt.^[86] Hierbei handelt es sich um ein Cyclotrigermanium-Kation mit einem 2π -Elektronensystem, welches durch Konjugation stabilisiert wird. Zusätzlich konnte auch Wechselwirkung mit dem Gegenion $[BPh_4]^-$ beobachtet werden. Die Darstellung der Germyliumionen kann über mehrere Möglichkeiten erfolgen und wird im Folgenden anhand ausgewählter Literaturbeispiele erläutert. Durch oxidative Bindungsspaltung der Ge-Ge-Bindung von $(tBu_3Ge)_2$ in Acetonitril gelang *Sekiguchi et al.* 2000 die Isolierung von $[tBu_3Ge]^+$ als Nitril-Addukt.^[87] Auch *Michl et al.* gelang durch oxidative Bindungsspaltung von $(Me_3Ge)_2$ mittels radikalischem Dodecamethylcarba-*closo*-dodecacarbonyl ($CB_{11}Me_{12}$) die Darstellung von $[Me_3Ge]^+$, welches in der Molekülstruktur eine Wechselwirkung der Methylgruppen mit dem Anion aufweist.^[88] Über eine Ein-Elektronenoxidation aus dem sterisch anspruchsvollen Radikal $(tBu_3Si)_3Ge$ konnte *Sekiguchi et al.* das

$[(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Ge}]^+$ als erstes dreifach substituiertes isolierbare Kation darstellen, wobei die kationische Ladung auf das Siliciumatom übertragen worden ist und aufgrund der auffälligen Tieffeldverschiebungen der Signale in den ^1H - und ^{29}Si -NMR und durch theoretischen Rechnungen belegt werden können.^[89] Durch eine Halogenid-Abstraktion mittels $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ konnte *Schnepf et al.* aus $2,6\text{-}(\text{OtBu})_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{GeBr}$ ein Aryl-substituiertes Germanium-Kation synthetisieren, welches auch keinerlei Wechselwirkung mit dem Anion aufweist oder durch Donoren stabilisiert wird.^[90] Ausgehend von einem Corrol-Germanium(IV)hydrid konnte *Fu et al.* durch Hydrid-Abstraktion mittels Tritylium-Kation ein quadratisch planares Germanium(IV)-Kation darstellen.^[91] *Jutzi et al.* setzte ein Organogermanium(II)chlorid mit Elektrophilen wie Methyljodid um, wodurch sich ein ligandenstabilisiertes Germyliumion bildet.^[92]



Scheme 7: Ausgewählte Beispiele von kationischen Verbindungen des Germaniums in der Oxidationsstufe IV.^[86-92]

2.3.2 Anionische Organogermaniumverbindungen

Im Vergleich zu den Carbeniumionen besitzen die anionischen Kohlenstoffverbindungen, die sogenannten Carbanionen (R_3C^-), acht Valenzelektronen. Sie sind demnach elektronenreich, starke Nucleophile und haben eine hohe Lewis-Basizität.^[72] Carbanionen treten in zahlreichen organischen Reaktionen als Zwischenstufe auf.^[93] Metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Grignard-Reagenzien (RMgX) oder auch Organolithiumverbindungen (RLi) lassen sich formal als Carbanionen beschreiben und sind isolierbar. Die Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen besitzen überwiegend stark polarisierte Bindungen, haben eher einen ionischen Charakter und können als Salze beschrieben werden. Allgemein muss trotzdem der kovalente Anteil der Bindungen sowohl für Carbanionen als auch für die höheren Homologe zur Beschreibung der Reaktivität beachtet werden.^[94]

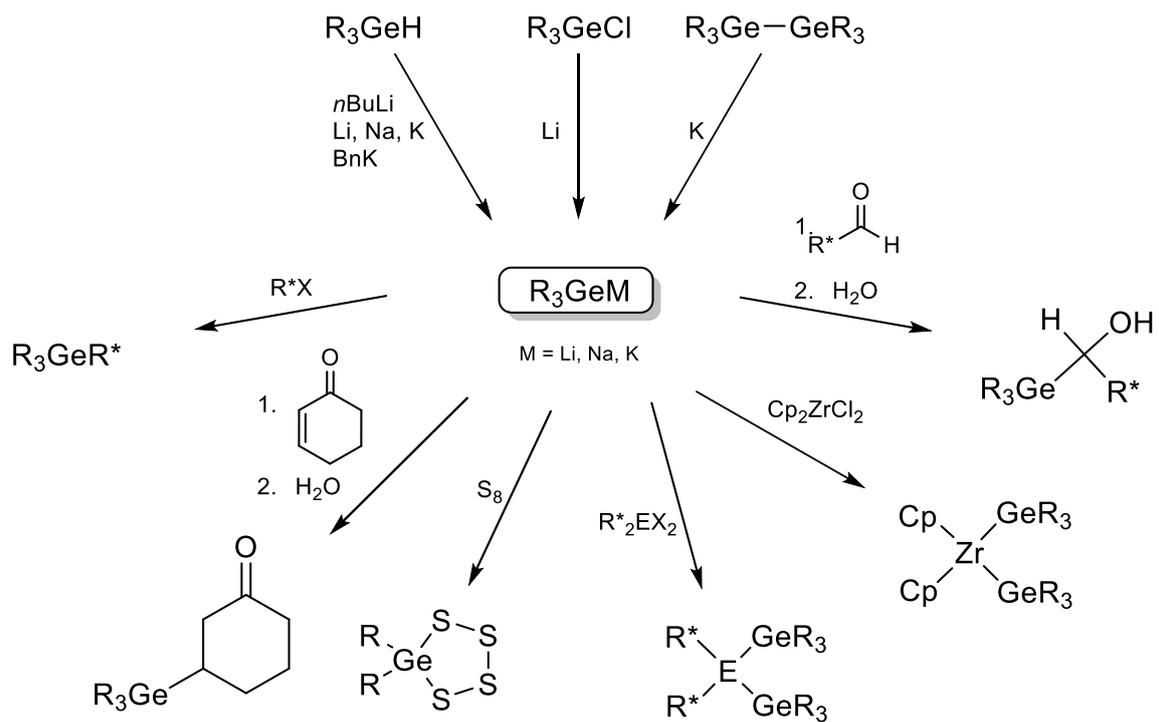
Die metallorganischen Reagenzien haben sowohl in der organischen als auch anorganischen Synthese wichtige Anwendung gefunden. Verbindungen, die eine Germanium-Metall-Bindung (Metalle der Gruppe 1 und 2) enthalten, sind wichtige synthetische Intermediate, die einen Zugang zur neuartigen Verbindungen erlauben.^[95] Diese können zur Knüpfung von Ge-C- sowie von Ge-Übergangsmetall-Bindungen genutzt werden.

Die Synthese von Germylanionen kann über verschiedene Routen erfolgen (Schema 8). Durch Reaktion von Organogermaniumhydriden mit Alkalimetallen oder Alkalimetallorganyle (n-BuLi, Benzylkalium, t-BuLi, MeLi) lassen sich die entsprechenden Anionen darstellen.^[96-102] Auch die Umsetzung von Organogermaniumhalogeniden oder Organodigermanen mit Alkalimetallen können zu den gewünschten Germylanionen führen.^[103-107]

Die Reaktivität der Germylanionen R_3GeM gegenüber vielen verschiedenen Elektrophilen ist sehr vielseitig.^[76, 77] Meist werden die Anionen als Addukte isoliert oder direkt *in situ* gebildet und zur Folgereaktion verwendet.^[95] In Schema 8 sind ausgewählte Reaktionen abgebildet. Ein Reaktionstyp ist die nucleophile Substitution (S_N2) mit organischen Halogeniden, wodurch neue Germanium-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden können. Dieser Reaktionstyp zeigt meist eine Retention des Kohlenstoffzentrum, die analogen Stannylanionen hingegen eine Inversion.^[108-112]

Zusätzlich sind auch Substitutionen an Metallen möglich. Hierbei sind Reaktionen von Verbindungen der Hauptgruppen, sowie mit Übergangsmetallverbindungen bekannt, wodurch neue Germanium-Metall-Bindungen geknüpft werden können.^[96, 97, 106, 113-118]

Umsetzungen mit α - β -ungesättigten Aldehyden oder Ketonen (Carbonylverbindungen) und anschließender Hydrolyse führen zur Bildung von β -Germylcarbonylen.^[119, 120] Bei Verwendung von aliphatischen Carbonyl-Verbindungen können Germylcarbinole erhalten werden.^[96, 119, 121, 122] Durch Umsetzungen des Anions mit elementarem Schwefel oder Selen sind germaniumhaltige Polysulfide/-selenide zugänglich.^[96, 123, 124]



Schema 8: Darstellung von Germylanionen und ausgewählte Beispiele zur Beschreibung der Reaktivität.^[76, 77, 95-124]

2.4 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

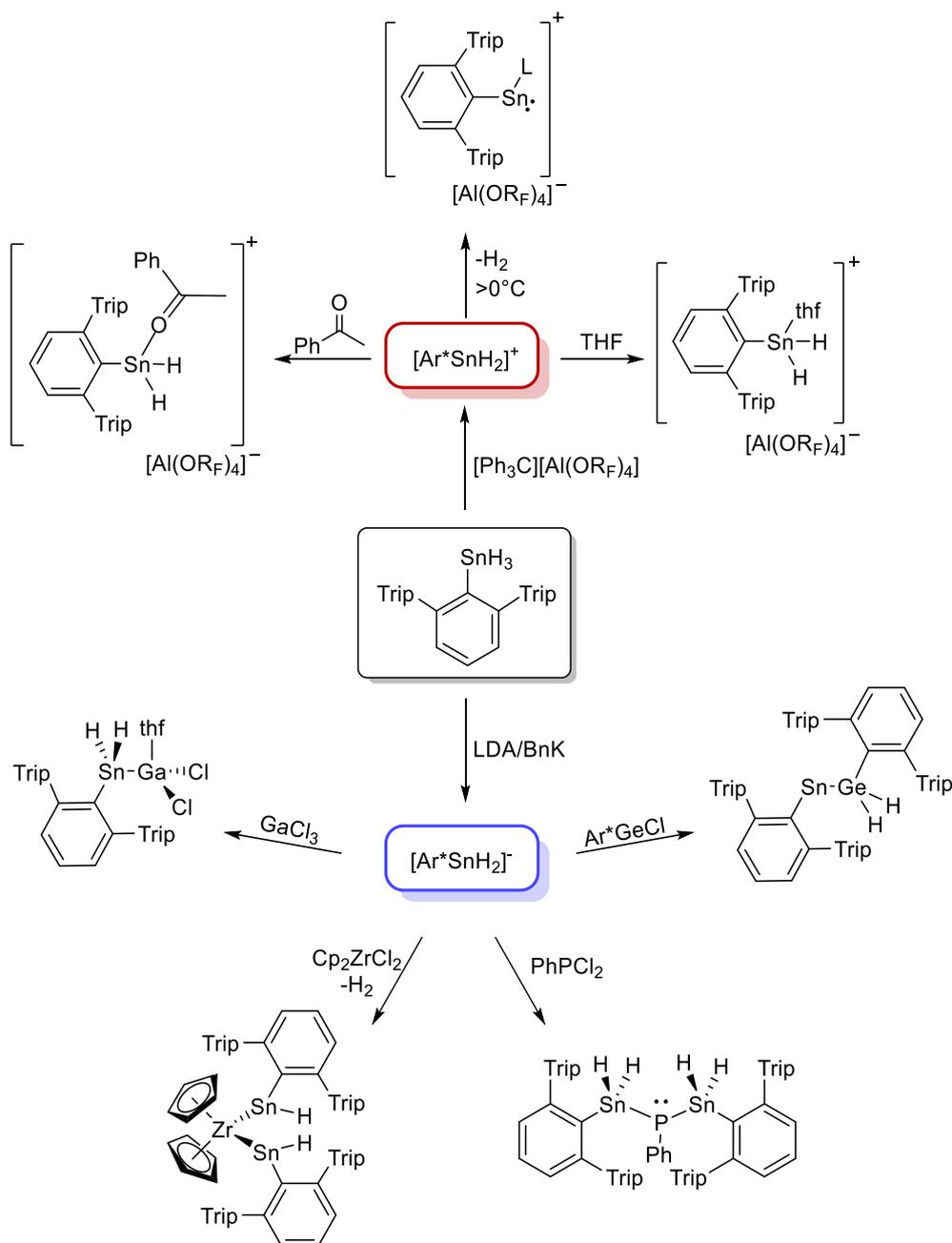
Frederik S. W. Aicher beschäftigte sich im Rahmen seiner Dissertation „Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zur Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen“ (2018) aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Wesemann* neben Hydrostannylierungen auch mit der Hydridabstraktion von Organozinn(II)hydriden und Organozinn(IV)trihydriden.^[1, 5]

Er konnte unter anderem zeigen, dass durch die Umsetzung des Ar^*SnH_3 ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$) mit dem Trityl-Salz eines schwach koordinierenden, inerten Anions $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) das Organodihydrozinn-Kation $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ gebildet wird. Dieses konnte durch Zugabe von THF und Acetophenon als Donor-stabilisiertes Dihydrostannyliumion isoliert werden. Wird hingegen das Kation auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, lässt sich unter Eliminierung von Wasserstoff das Stannyliidenkation $[\text{Ar}^*\text{Sn}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$, welches über schwache Wechselwirkung mit dem verwendeten Lösemittel stabilisiert wird, isolieren.

Ebenfalls aus dem Arbeitskreis Wesemann beschäftigte sich *Jakob-Jonathan Maudrich* im Rahmen seiner Dissertation „Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden – Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen“ (2019)^[6], neben der reduktiven Dehydrogenierungen von Organozinntrihydriden, vor allem mit der Deprotonierung von Organozinntrihydriden.

Dies gelang ihm durch Deprotonierung des Ar^*SnH_3 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Benzylkalium (BnK) zum entsprechenden Alkalimetall-Organodihydrozinn-Anion $\text{M}[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$. Anschließend untersuchte er die Reaktivität des Organodihydrostannylanions gegenüber unterschiedlichen Elektrophilen. Zum einen konnte er mit Elektrophilen der Gruppe 13 und 15 eine Zinn-Gallium-Bindung knüpfen und Stannylphosphane synthetisieren. Durch Verwendung von niedervalenten Elektrophilen aus der Gruppe 14 konnte er neuartige Germylstannylene und Stannylplumbylene darstellen. Hier konnte er zeigen, dass bei der Reaktion mit den niedervalenten Germaniumorganyle die zinngebundenen Hydride auf das Germaniumatom übertragen wurden. Zusätzlich wurde die Reaktivität gegenüber Übergangsmetall-Elektrophilen untersucht. Die Reaktionen mit Cp_2ZrCl_2 und Cp_2HfCl_2 führten zu Bis(stannylene)-Komplexen, welche sich unter Eliminierung von Wasserstoff bildeten.

In der Masterarbeit der Autorin der vorliegenden Arbeit wurde bereits das Organogermaniumtrihydrid Ar^*GeH_3 ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$) synthetisiert.^[7] Hauptsächlich wurde die reduktive Dehydrogenierung des Trihydrids mit *N*-heterocyclischen Carbenen untersucht und mit den Ergebnissen aus der Dissertation „Strategien zur reduktiven Dehydrogenierung von Organozinnhydriden und Beiträge zur Chemie ihrer Derivate“ (2015) von *Christian P. Sindlinger* verglichen.^[4] Dabei konnte beobachtet werden, dass die Wasserstoff Abstraktion mittels *N*-heterocyclischer Carbene im Vergleich zum Ar^*SnH_3 deutlich langsamer ablief, jedoch zum gewünschten NHC-stabilisierten Organogermanium(II)hydrid führte.



Schema 9: Beispiele zur Synthese und Reaktivitätsuntersuchungen von Organodihydrozinn-Ionen, die im Arbeitskreis *Wesemann* hergestellt wurden.^[5, 6]

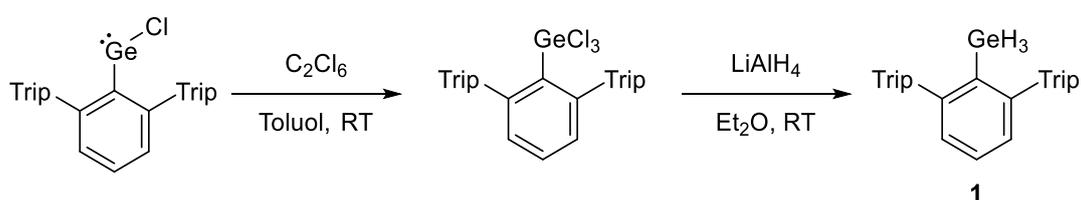
Aufbauend auf den Ergebnissen der Masterarbeit der Autorin soll im Rahmen dieser Arbeit die heterolytische Germanium-Wasserstoff-Bindungsspaltung des Ar^*GeH_3 untersucht werden. Dabei sollte über Hydridabstraktion und Deprotonierung des Organogermaniumtrihydrids die entsprechende kationische und anionische Organodihydrogermanium-Verbindung generiert werden. Zusätzlich sollten die Stabilität und vor allem die Reaktivität dieser Verbindungen untersucht werden und diese Ergebnisse mit den kationischen und anionischen Organodihydrozinn-Verbindungen von *Aicher* und *Maudrich* verglichen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Heterolytische Ge–H-Bindungsspaltung: Hydridabstraktion

Vorbemerkungen

In der Masterarbeit der Autorin konnte erfolgreich das Organogermaniumtrihydrid **1** synthetisiert werden. Die Darstellung erfolgt über Oxidation des von *Power et al.* synthetisierten Organogermanium(II)chlorids mit Hexachlorethan (C_2Cl_6) zum entsprechenden Trichlorid, welches dann direkt über eine Salzmetathese mit $LiAlH_4$ zum gewünschten Trihydrid **1** umgesetzt wird.



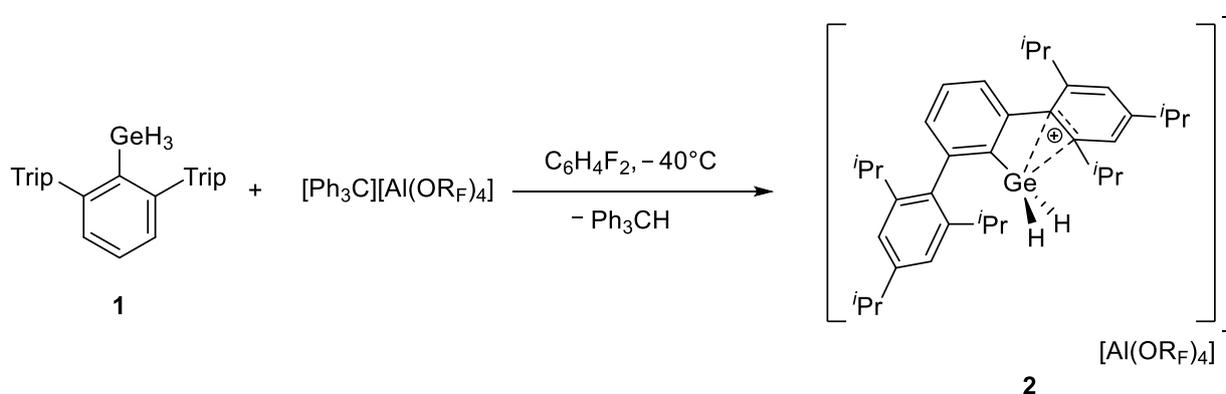
Schema 10: Synthese des 2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenylgermaniumtrihydrids (Ar^*GeH_3) **1**.

Zusätzlich wurden in der Masterarbeit der Autorin neben den reduktiven Dehydrogenierungen mittels *N*-heterocyclischen Carbenen schon erste Versuche zur Darstellung von kationischen Spezies durchgeführt. Dabei wurde vor allem die Umsetzung mit frustrierten Lewispaaren (FLPs) untersucht. FLPs sind Moleküle aus einer Lewis-sauren und Lewis-basischen Verbindung die aufgrund ihrer sterischen Abschirmung nicht miteinander zu klassischen Lewis Säure-Base-Addukten reagieren.^[125] *Wesemann et al.* konnte aus der Umsetzung des Ar^*SnH_3 und dem FLP $P(tBu)_3/B(C_6F_5)_3$ zeigen, dass ein Hydrid und ein Proton abstrahiert und somit ein kationische Zinn(II)-Phosphan-Addukt gebildet wird.^[126] Die analoge Umsetzung mit dem Trihydrid **1** war jedoch nicht erfolgreich und es fand keine Hydrid- oder Protonabstraktion mit dem verwendeten FLP statt. Da das FLP nicht in der Lage war die starke, unpolare Ge–H-Bindung zu spalten, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Hydridabstraktion mit dem Tritylium-Ion, welches eine hohe Nucleophilie aufweist, durchgeführt werden. Als Anion fungierte das von *Krossing et al.* synthetisierte schwach koordinierende Anion $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ ($[Al(OR_F)_4]$).^[127, 128]

3.1.1 Reaktion von Ar^*GeH_3 (**1**) mit $[Ph_3C][Al(OR_F)_4]$

Reaktion: Die Reaktion des Trihydrids **1** mit $[Ph_3C][Al(OR_F)_4]$ erfolgte zunächst in Lösungsmittelgemischen aus C_6D_6/o -Difluorbenzol bei Raumtemperatur. Die ionischen Verbindungen lösen sich sehr schlecht in unpolaren Lösemitteln, daher musste das polare *o*-Difluorbenzol beigelegt werden um eine homogene Lösung zu erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte zu Beginn der Reaktion im 1H -NMR-Spektrum die Bildung von Triphenylmethan bei $\delta = 5.38$ ppm und eine Abnahme des Hydrid-Signals bei $\delta = 3.58$ ppm der Verbindung **1**, welches sich mit der Zeit weiter ins Tieffeld verschiebt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur konnte die Bildung von mehreren Verbindungen beobachtet werden. Daher wurde die Reaktion zur NMR-spektroskopischer

Untersuchung erneut durchgeführt, allerdings in reinem *o*-Difluorbenzol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Glaskapillare mit deuteriertem Lösemittel. Hier wurde beobachtet, dass solange die Temperatur unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt, sich keine Nebenprodukte bilden und ausschließlich das Dihydrogermanium-Kation **2** mit einem Signal bei $\delta = 5.45\text{ ppm}$ für die hydridischen Protonen und als Nebenprodukt Triphenylmethan ($\delta = 5.38$) entstehen.



Schema 11: Umsetzung des Organogermanium(IV)trihydrids **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Organodihydrogermanium(IV)-Kation **2**.

Kristallstrukturanalyse: Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in die Reaktionslösung aus *o*-Difluorbenzol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie hergestellt werden. Das Dihydrogermyliumion **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 2 zeigt die erhaltene Molekülstruktur. Die Wasserstoffatome am Germaniumzentrum wurde in der Restelektronendichte gefunden. Die Ge-C1-Bindungslänge von $1.917(3)\text{ \AA}$ liegt im Bereich bekannter Terphenyl-Germanium-Verbindungen.^[129] Das Germaniumatom weist in der Struktur zwei kurze intramolekulare Wechselwirkungen zu C2 mit $2.251(3)\text{ \AA}$ und C3 mit $2.540(3)\text{ \AA}$ eines Phenylrings des Terphenyls auf. Durch diese Wechselwirkung mit dem Ring ist der Winkel von Ge-C1-C8 $107.7(2)^\circ$ im Vergleich zu Ge-C1-C9 $128.8(2)^\circ$ deutlich verkleinert. Diese Wechselwirkung zwischen der C₂-Einheit des Phenylrings mit dem Germanium-Elektrophil hat zur Folge, dass der C2-C3-Abstand von $1.446(5)\text{ \AA}$ im Vergleich zu den anderen C-C-Abständen des Rings (im Bereich von $1.388(4)\text{ \AA}$ – $1.413(4)\text{ \AA}$) deutlich verlängert ist. Solche intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Germanium-Elektrophilen und C-C-Doppelbindungen wurden bereits an einem Germaniumcyclopropen-Kation von *Sekiguchi et al.* beobachtet.^[130] Die Abstände der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Germanium und der C-C-Doppelbindung liegen bei dem Germaniumcyclopropen-Kation von *Sekiguchi et al.* bei $2.245(7)\text{ \AA}$ und $2.415(7)\text{ \AA}$ und somit sehr ähnlich zu denen von Verbindung **2**. Auch ist aufgrund dieser Wechselwirkung mit dem Germanium-Kation eine Verlängerung der C-C-Doppelbindung von $1.357(4)\text{ \AA}$ auf $1.411(9)\text{ \AA}$ zu sehen. Diese Veränderung der Bindungslänge deutet auf eine Homokonjugation zwischen dem leeren Germanium 4p-Orbital und des π -Orbitals der C-C-Doppelbindung. *Müller et al.* konnte den Effekt der Homokonjugation auch bei der Koordination der Doppelbindung an den kationischen Zentren der Norbornyl-Gruppe 14-Verbindungen beobachten.^[131, 132]

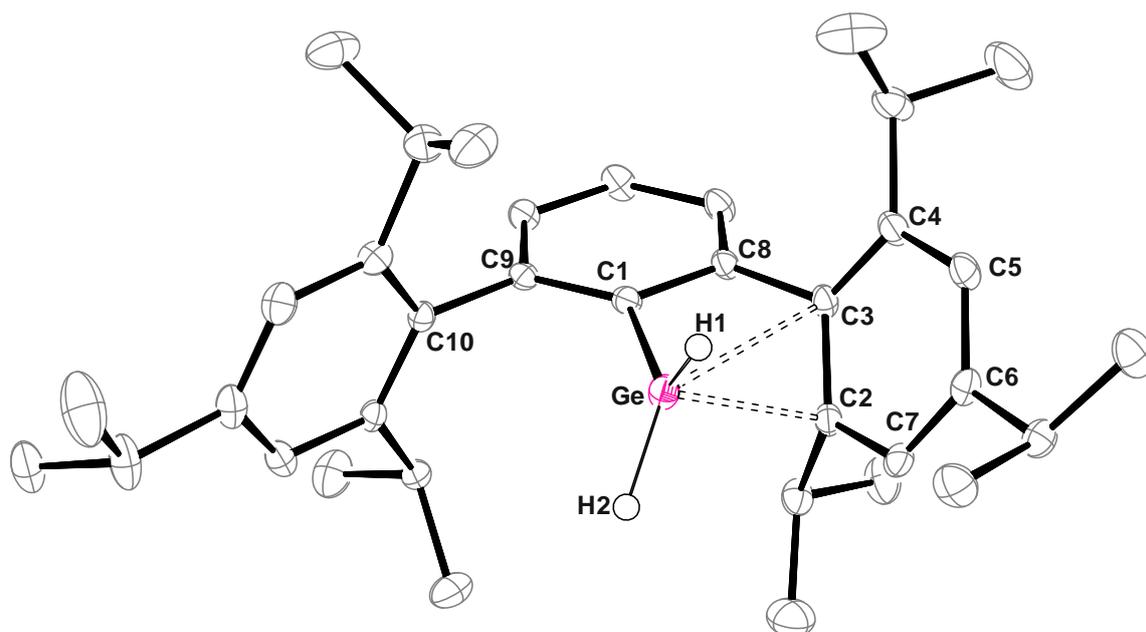


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **2** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für Verbindung **2** und in eckigen Klammern die des zweiten Moleküls: Ge–C1 1.917(3) [1.920(3)], Ge–C2 2.251(3) [2.262(3)], Ge–C3 2.540(3) [2.566(3)], Ge–C8 2.712(3) [2.697(3)], Ge–C10 [3.311(3)], C2–C3 1.446(5) [1.448(5)], C3–C4 1.387(4) [1.405(5)], C4–C5 1.415(5) [1.390(5)], C3–C8 1.488(4) [1.500(4)], C9–C10 1.488(4) [1.500(4)], Ge–C1–C8 107.7(2) [108.3(2)], Ge–C1–C9 128.8(2) [129.6(2)], C8–C1–C9 122.6(3) [122.8(3)], Ge–C2–C3 83.3(2) [84.4(2)], C2–C3–C8 116.0(3) [114.7(3)], C3–C8–C1 110.3(3) [110.2(3)].

DFT-Rechnung: Um die Bindungssituation besser beurteilen zu können, wurden DFT Rechnungen des Kations **2** durchgeführt. Für die Optimierung wurde die Molekülstruktur aus Abbildung 2 verwendet und auf [M06 2X-6-311G(d,p)]-Niveau durchgeführt. In Abbildung 3 ist die optimierte Struktur zu sehen, die auch gut mit der erhaltenen Molekülstruktur übereinstimmt. Anschließend wurde zur Interpretation dieser intramolekularen Wechselwirkung zwischen dem Germaniumelektrophil und dem elektronendonierenden Phenylring eine NBO-Analyse durchgeführt. Die erhaltenen NLMOs zeigen, dass das Elektronenpaar der C2–C3 π -Bindung zu 10 % in das leere p-Orbital des Germaniums doniert und damit die zuvor aufgestellte Interpretation unterstützt.

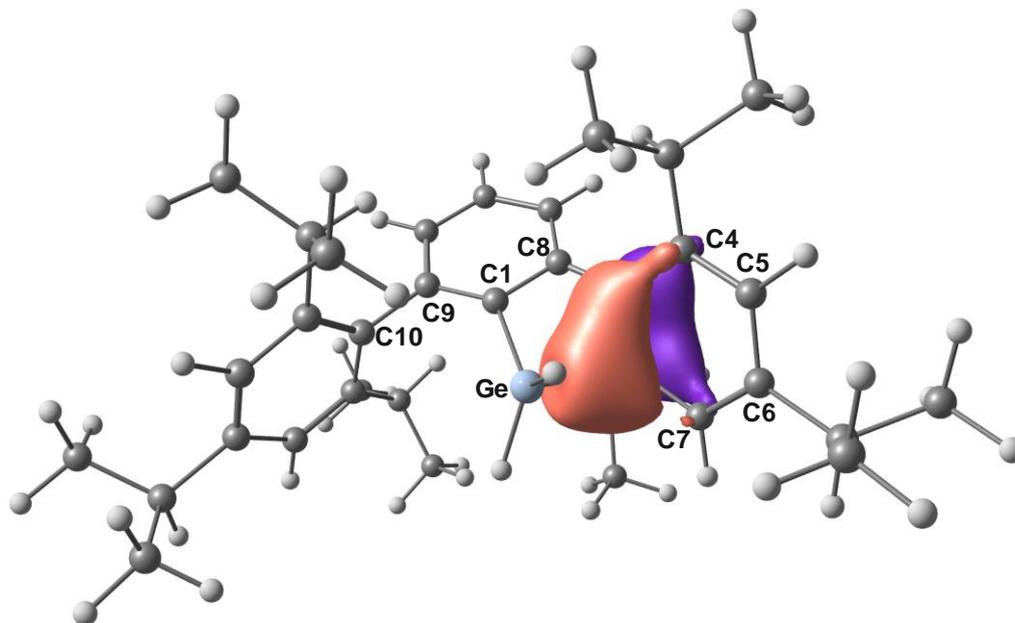
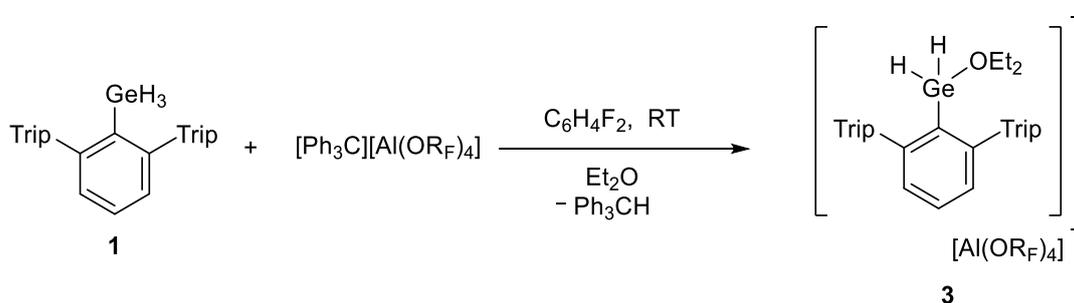


Abbildung 3: DFT-optimierte Struktur und das ausgewählte NLMO der Verbindung **2**, welche die Wechselwirkung des Germaniumskations mit dem Phenylring zeigt.

3.1.2 Darstellung des donorstabilisierten Dihydrogermanium-Kations

Da sich die Handhabbarkeit und Isolierung des Kations **2** bei Raumtemperatur als schwierig gestaltete, wurde versucht dieses mit Donoren zu stabilisieren. Hierbei wurden verschiedene Reagenzien verwendet. Die Reaktion des Trihydrids **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ erfolgte in *o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der entsprechende Donor zugegeben, um die Bildung der Folgeprodukte soweit es geht zu unterdrücken.

Umsetzung mit Et₂O als Donor: Nach Zugabe des Diethylethers zeigt sich sofort eine Entfärbung der gelben Reaktionslösung und im ¹H-NMR-Spektrum das Hydrid Signal bei $\delta = 5.69$ ppm, welches sich dem Et₂O-stabilisierten Dihydrogermanium(IV)-Kation **3** zuordnen lässt.



Schema 12: Umsetzung des Organogermanium(IV)trihydrids **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol und Et₂O zum Et₂O-stabilisiertem Organodihydrogermanium(IV)-Kation **3**.

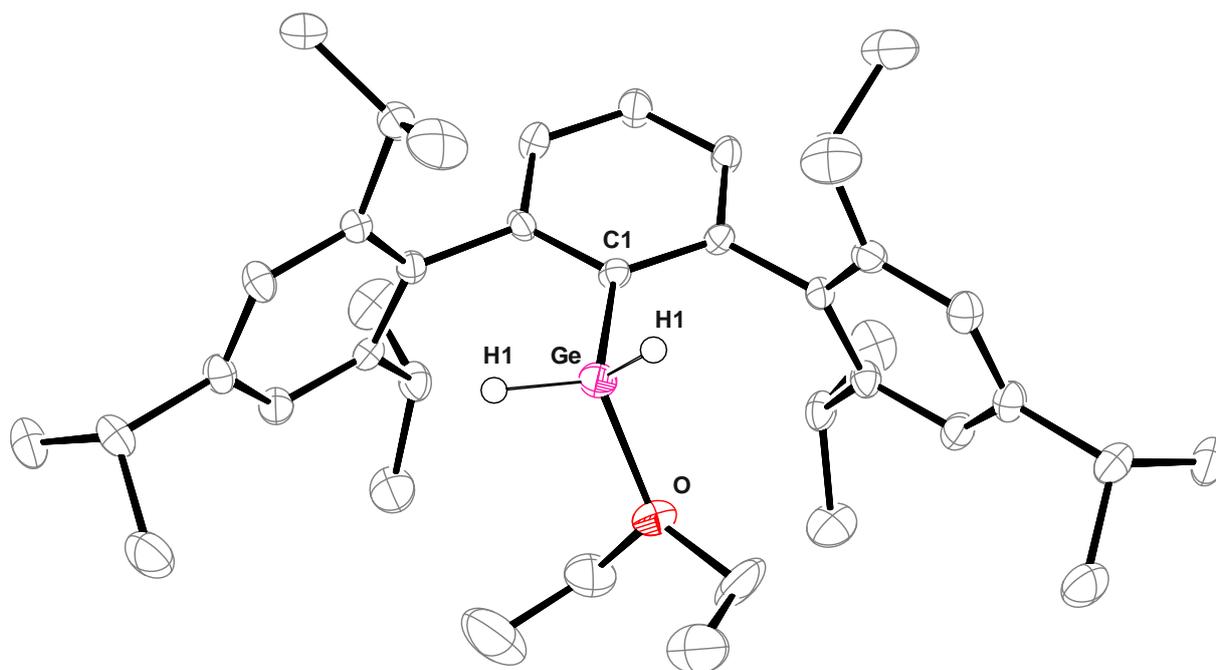
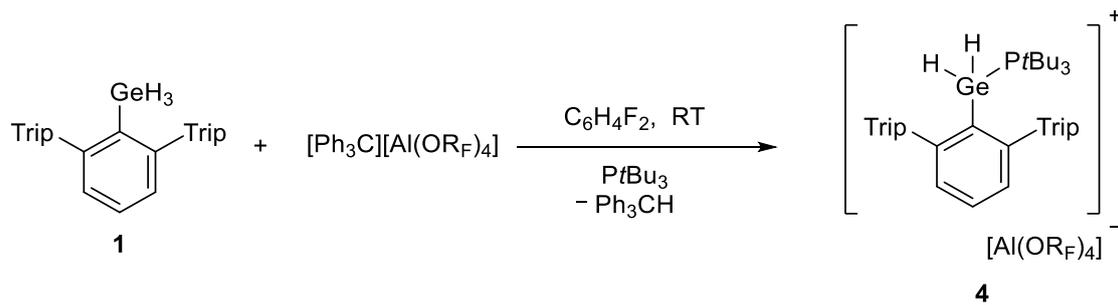


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **3** in orthorhombischer Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. $[Al(OC\{CF_3\}_3)_4]^-$ und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 1.924(5), Ge–O 1.930(4), C1–Ge–O 107.8(2).

Kristallstrukturanalyse: Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung aus **3** und *o*-Difluorbenzol konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie hergestellt werden. Das Addukt **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der Literatur sind einige Diethylether-Addukte sowohl an kationische Germaniumverbindungen als auch an neutrale Verbindungen zu finden. Der Ge–O-Abstand von Verbindung **3** beträgt 1.930(4) Å und ist im Vergleich zum $GeF_4 \cdot OEt_2$ mit 1.975(2) Å etwas kürzer. *Huch et al.* konnte ein vergleichbares Germanium-Kation synthetisieren, welches aus der Umsetzung von Bis(8-Methoxynaphthyl)germaniumtrihydrid mit Trifluoromethansulfonsäure hergestellt wurde.^[133] Das Kation wird dabei intramolekular über die Methoxy-Gruppe stabilisiert, hier beträgt der Ge–O-Abstand allerdings 2.357(3) Å und ist damit deutlich größer als von **3**.

Umsetzung mit $P(tBu)_3$ als Donor: Da die Umsetzung bei *Sindlinger* mit dem FLP $P(tBu)_3/(B(C_6F_5)_3)$ unter anderem auch zur Bildung von Phosphan-Addukten von Sn(II)- und Sn(IV)-Kationen führte, sollte ebenfalls versucht werden das Kation **2** mithilfe eines Phosphans zu stabilisieren. Nach Zugabe des $P(tBu)_3$ fand eine Entfärbung der gelben Reaktionslösung statt. Es konnte das Addukt des Organodihydrogermanium-Kations **4** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Germaniumhydride der Verbindung **4** erscheinen im 1H -NMR-Spektrum als Dublett mit einer $^2J_{PH}$ -Kopplung von 31.6 Hz, im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 62.2 ppm zu finden. Es wurde zusätzlich eine ^{31}P -NMR-Messung mit einer selektiven 1H -Entkopplung der *tert*-Butyl-Gruppe durchgeführt. Dadurch konnte die Kopplung zu den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen unterdrückt werden und es wurde ein Triplett beobachtet, welches wiederum die Kopplung von 31.6 Hz zu den Protonen des Germaniumzentrums aufweist.



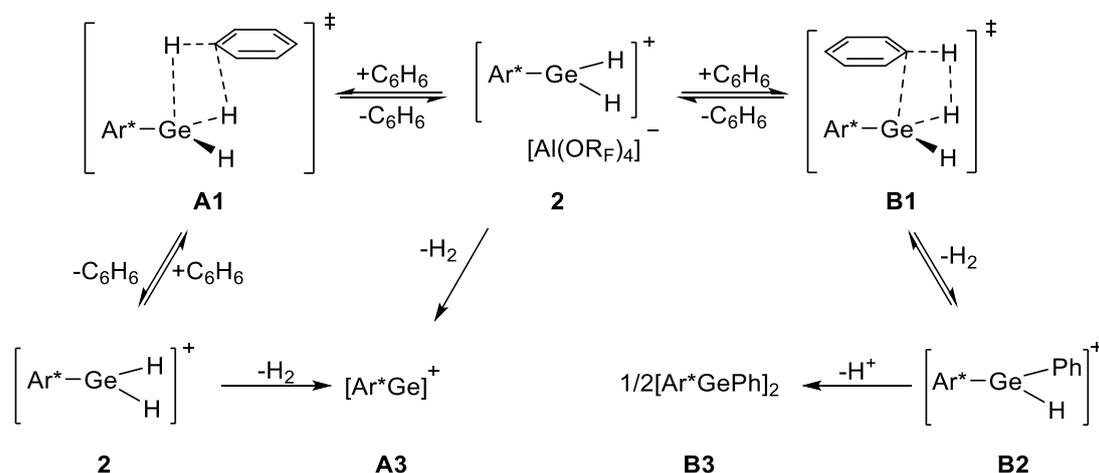
Schema 13: Umsetzung des Organogermanium(IV)trihydrids **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4]$ und Zugabe von PtBu_3 in *o*-Difluorbenzol zum phosphan-stabilisierten Organodihydrogermanium(IV)-Kation **4**.

3.1.3 Reaktivitätsuntersuchung des Organodihydrogermanium-Kations (2)

Wie bereits erwähnt, ist das Organodihydrogermanium-Kation **2** nur bei tiefen Temperaturen stabil und es reagiert bei Raumtemperatur weiter. Je nachdem in welchem Lösemittel die Reaktion durchgeführt wird bilden sich verschiedene Produkte. Die Reaktionen wurden in Gemischen aus *o*-Difluorbenzol und Benzol bzw. C₆D₆ oder nur in *o*-Difluorbenzol durchgeführt und untersucht. Weiterhin sollte die Reaktivität des Kations **2** gegenüber Wasserstoff und Mehrfachbindungen untersucht werden.

3.1.3.1 Reaktion in *o*-Difluorbenzol und C₆D₆ bzw. C₆H₆

Wird die Reaktion in einem Gemisch aus einem Teil *o*-Difluorbenzol und vier Teilen C₆D₆/C₆H₆ durchgeführt, findet die Hydridabstraktion deutlich langsamer statt als in reinem *o*-Difluorbenzol. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur konnte ¹H-NMR spektroskopisch die Bildung einer geringen Menge H₂ bei 4.45 ppm (bei Verwendung von C₆H₆) oder HD als Triplet bei 4.41 ppm (bei Verwendung von C₆D₆) mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{HD} = 42.5 Hz beobachtet werden.



Schema 14: Mögliche Reaktionsmechanismen des Kations **2** bei Raumtemperatur mit Benzol zur Wasserstoffeliminierung. Der Übersichtlichkeit halber nur mit C₆H₆ abgebildet (Reaktionsmechanismus mit C₆D₆ analog).

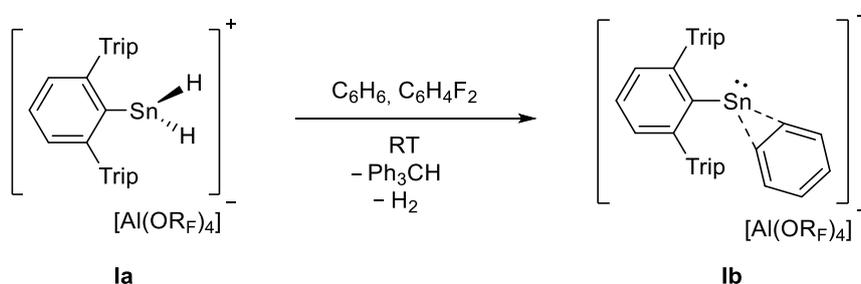
Wenn die Kristalle aus **2** in reinem *o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur gelöst werden, ist keine Bildung von Wasserstoff zu beobachten. Das bedeutet, dass die direkte reduktive Eliminierung von Wasserstoff aus **2** ausgeschlossen werden kann und möglicherweise eine Reaktion mit Benzol stattfindet. Die Bildung von H₂ bzw. HD könnte aus einer reduktiven Eliminierung aus dem Kation **2** oder [Ar*GeH₂]⁺/[Ar*GeHD]⁺ **2** stammen, welches aus einer σ-Bindungsmetathese zwischen dem Kation **2** und Benzol mit anschließender reduktiven Eliminierung entstehen könnte. In Schema 14 sind zwei mögliche Reaktionsmechanismen mit Benzol dargestellt. In beiden Fällen wird von einer σ-Bindungsmetathese ausgegangen, im ersten Fall (**A1**) würde wieder Benzol eliminiert werden und man erhält **2** (in C₆D₆ **2** = [Ar*GeHD]⁺), welches Wasserstoff eliminieren könnte und zum niedervalenten Germaniumkation **A3** führt. Dieser Schritt konnte aber aufgrund der Tatsache, dass keine Wasserstoffeliminierung aus der Lösung des isolierten **2** beobachtet wurde ausgeschlossen werden. Die zweite Möglichkeit (**B2**) zeigt anstelle einer erneuten Abspaltung von Benzol eine Wasserstoffeliminierung. Hierbei wird

ein Wasserstoffatom des Dihydrogermaniumkation **2** durch einen Phenylring ersetzt und es wird die kationische Verbindung **B2** erhalten. Da weder Verbindung **A3** noch Verbindung **B2** isoliert werden konnte, wurde hier durch Zugabe eines Donors versucht ein Addukt der vorgeschlagenen Verbindungen zu isolieren. Durch Zugabe eines geringen Überschuss des Phosphans PtBu_3 entstand eine komplexe Reaktionsmischung, welche NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Es konnten zwei Verbindungen mit Sicherheit identifiziert werden. Zum einen das Phosphoniumsalz $[\text{H}(\text{PtBu})_3]^+$, das charakteristische Signale im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei 3.89 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 430 Hz und im ^{31}P -NMR bei 59.5 ppm zeigt. Die zweite Verbindung ist das Addukt des Organodihydrogermanium-Kations **4**. Dass das Phosphoniumsalz $[\text{H}(\text{PtBu})_3]^+$ entstanden ist, deutet auf eine Protonierung durch ein acides Proton hin. Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnte Verbindung **B3** in Form gelber Kristalle isoliert werden. Die dimere Form der Verbindung **B3** ist bereits bekannt und kann aus der Umsetzung von Phenyllithium mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ synthetisiert werden.^[134] Durch die Isolierung von **B3** konnte damit der Mechanismus, der zu **B3** führt, bestätigt werden.

Das analoge Zinn(IV)kation von *Aicher* ist ebenfalls nur bei tiefen ($T < 0^\circ\text{C}$) Temperaturen stabil.^[1, 5] Beim Erwärmen der Probe findet hier hingegen eine spontane Eliminierung von Wasserstoff (H_2) statt und führt zur Bildung des stabilen Organozinn(II)kations (Schema 15). Auch hier konnte neben der Wasserstoffabspaltung über σ -Bindungsmetathese sowohl die C–H-Bindungsaktivierung durch die Bildung von HD als auch die C–C-Bindungsaktivierung mit Triphenylmethan durch Diphenylmethan-Bildung nachgewiesen werden.^[5] σ -Bindungsmetathesen sind in der Chemie von elektrophilen Übergangsmetallkomplexen weitestgehend gut untersucht.^[135] Für einige Hauptguppenelemente wie Lithium, Bor, Silicium und auch Phosphor konnte diese Art von Reaktion ebenfalls beobachtet werden.^[136-141] *Fu et al.* konnte durch die Umsetzung eines quadratisch planaren Corrol Germanium-Kations mit Benzol ebenfalls durch σ -Bindungsmetathese eine phenylsubstituierte Germaniumverbindung isolieren.^[91]

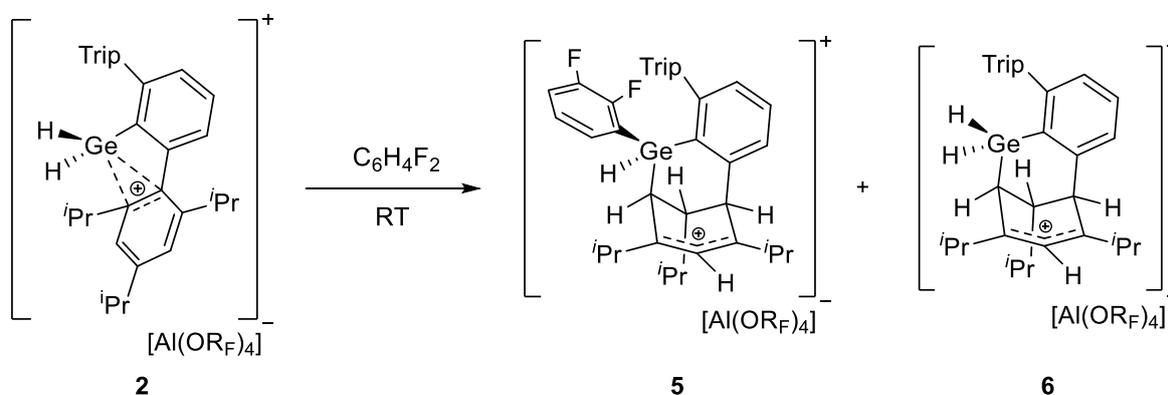
3.1.3.2 Reaktion in *o*-Difluorbenzol

Frederik Aicher konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass das analoge Dihydrozinn(IV)-Kation (**1a**) ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen stabil ist und beim Erwärmen eine spontane Eliminierung von Wasserstoff (H_2) stattfindet, sodass die Verbindung zum Zinn(II)-Kation reduziert wurde.



Schema 15: Reduktion des Dihydrozinn(IV)-Kations (**1a**) bei Raumtemperatur in Benzol/*o*-Difluorbenzol unter spontaner Wasserstoffeliminierung zum Organozinn(II)-Kation (**1b**).

Nachdem das Kation **2** in reinem *o*-Difluorbenzol bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig charakterisiert worden ist, wurde die Probe langsam in $10\text{ }^\circ\text{C}$ Schritten erwärmt. Ab $-5\text{ }^\circ\text{C}$ konnte im 1H -NMR-Spektrum die Abnahme des Hydridsignals und gleichzeitig die Bildung neuer Signale beobachtet werden. Wie bereits zuvor beschrieben, ist keine Bildung von Wasserstoff (H_2) sichtbar. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurden die Verbindungen **5** und **6** NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Schema 16: Folgereaktion des Kations **2** bei Raumtemperatur in *o*-Difluorbenzol.

Kristallstrukturanalyse: Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung des Produktgemisches **5** und **6** aus *o*-Difluorbenzol konnten Einkristalle des Kations **5** isoliert werden. Dieses kristallisiert in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt. Es wurden zwei Wasserstoffatome auf einen Phenylring des Terphenylliganden übertragen. Die Doppelbindung zwischen C2 und C3 wurde hydriert, wodurch beide Kohlenstoffatome eine sp^3 -Hybridisierung annehmen. Neben der Wasserstoffübertragung ist außerdem zu sehen, dass das Germaniumatom mit dem Lösemittel *o*-Difluorbenzol reagiert hat und eine Bindung mit einem Kohlenstoffatom ($Ge-C7\ 2.079(2)\text{ \AA}$) des hydrierten Phenylring gebildet hat. Durch diese Bindungsbildung hat sich im ursprünglichen Phenylring ein Allylkation gebildet. Für Verbindung **6** konnten bisher keine Einkristalle erhalten werden.

Solch ein ähnliches Strukturmotiv ist bereits von *Reed, Baldrige und Siegel et al.* bekannt. Sie konnten ebenfalls eine kationische Hydrierung einer Aryleinheit des Terphenylliganden beobachten. Dabei handelt es sich um $\text{Ar}'\text{SiHMe}_2$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$), welches durch die Umsetzung mit einer starken Säure ($[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6][\text{CHB}_{11}\text{Br}_6]$) hydriert worden ist.^[142] Sie diskutieren, dass durch die Säure der Phenylring protoniert wird, wodurch sich ein Wheland-Intermediat bildet. Anschließend folgt der Hydridtransfer vom Siliciumatom auf den aromatischen Ring mit der Bildung des Cyclohexadien Derivats, das dann mit dem kationischen Siliciumzentrum reagiert und zum Allylkation führt.^[142]

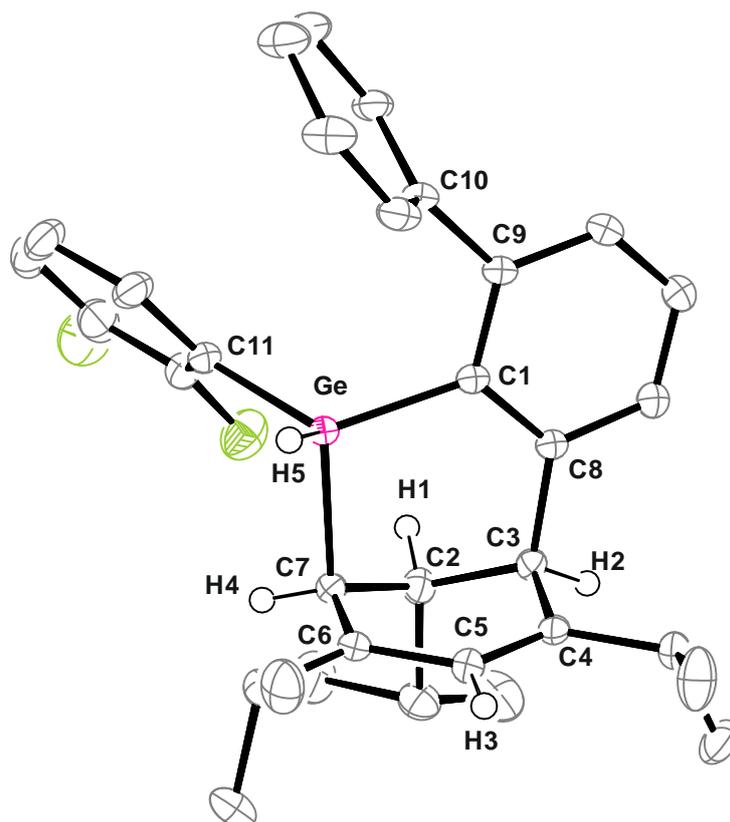


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **5** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$, *i*Pr-Gruppen des einen Phenylrings und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3, H4 und H5 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 1.936(2), Ge–C11 1.934(2), Ge–C7 2.079(2), C1–C8 1.410(3), C8–C3 1.530(3), C3–C2 1.540(3), C2–C7 1.526(3), C7–C6 1.424(3), C6–C5 1.427(3), C5–C4 1.364(3), C4–C3 1.516(3), C11–Ge–C1 119.0(1), C11–Ge–C7 106.8(1), C1–Ge–C7 102.1(1), Ge–C7–C2 107.3(1), Ge–C7–C6 96.9(1), C7–C6–C5 120.2(2), C6–C5–C4 121.8(2), C5–C4–C3 120.6(2), C4–C3–C2 113.4(2), C3–C2–C7 109.9(2), C2–C3–C8 107.0(1).

NMR-Spektroskopie: Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 6) der Verbindungen **5** und **6** sind vor allem die vielen Protonensignale im Bereich von 5.00–1.50 ppm auffällig. Die Signale zwischen 5.00 und 3.80 ppm sind von den Protonen, die sich im hydrierten Phenylring und am Germaniumatom befinden. Bei 4.96 ppm und 4.23 ppm sind jeweils Dubletts mit einer geminalen Kopplung von 22 Hz zu sehen, welche den Germaniumhydriden von **6** zugeordnet werden können. Das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zeigt für beide Verbindungen im

Tieffeld (**5**: 221.5 und 198.9 ppm, **6**: 221.6 und 198.5 ppm) Signale, die vom Verschiebungsbereich charakteristisch für kationische Allyl-Einheiten sind, wobei die Signale im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Allyl Kation von Müller *et al.* weiter in Richtung Tieffeld verschoben sind.^[143-145] Die erhaltenen Signale stimmen sowohl sehr gut mit denen überein, die quantenmechanisch berechnet worden sind, als auch mit der analogen Silicium-Verbindung (Tabelle 1).^[142]

Tabelle 1: Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten von **5** (exp. und ber.), **6** und die Daten der analogen Silicium-Verbindung im Vergleich.^[142] (**5**: E = Ge, R¹ = C₆H₃F₂, R² = H, R₃ = *i*Pr, R⁴ = Trip; **6**: E = Ge, R¹ = H, R² = H, R³ = *i*Pr, R⁴ = Trip; Silicium-Verbindung: E = Si, R¹ = Me, R² = Me, R³ = Me, R⁴ = Mes).

C-Atom	5 $\delta_{\text{exp.}}$	5 $\delta_{\text{ber.}}$	6 $\delta_{\text{exp.}}$	Si-Verb $\delta_{\text{exp.}}$	Struktur
C2	47.1	53.9	48.3	40.6	
C3	49.3	58.3	48.2	54.5	
C4	198.9	197.6	198.5	196.8	
C5	119.4	119.8	119.2	129.4	
C6	221.5	209.8	221.6	225.2	
C7	67.7	77.2	63.1	69.3	
(δ in ppm, $\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{Stand}} - \sigma_{\text{comp}}$; $\sigma_{\text{Stand}}(\text{SiMe}_4) = 187.482$ ppm iso Abschirmung)					

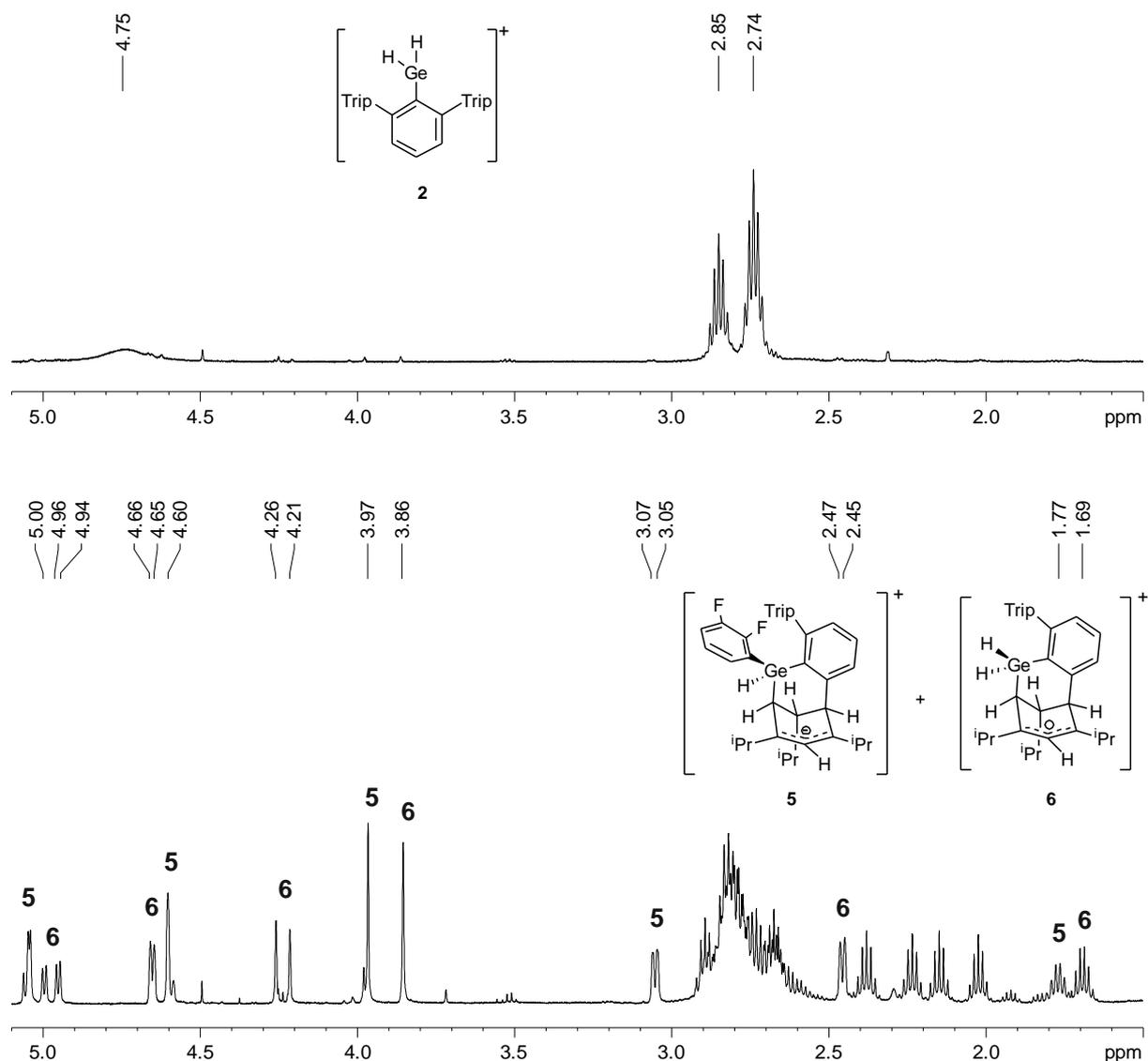
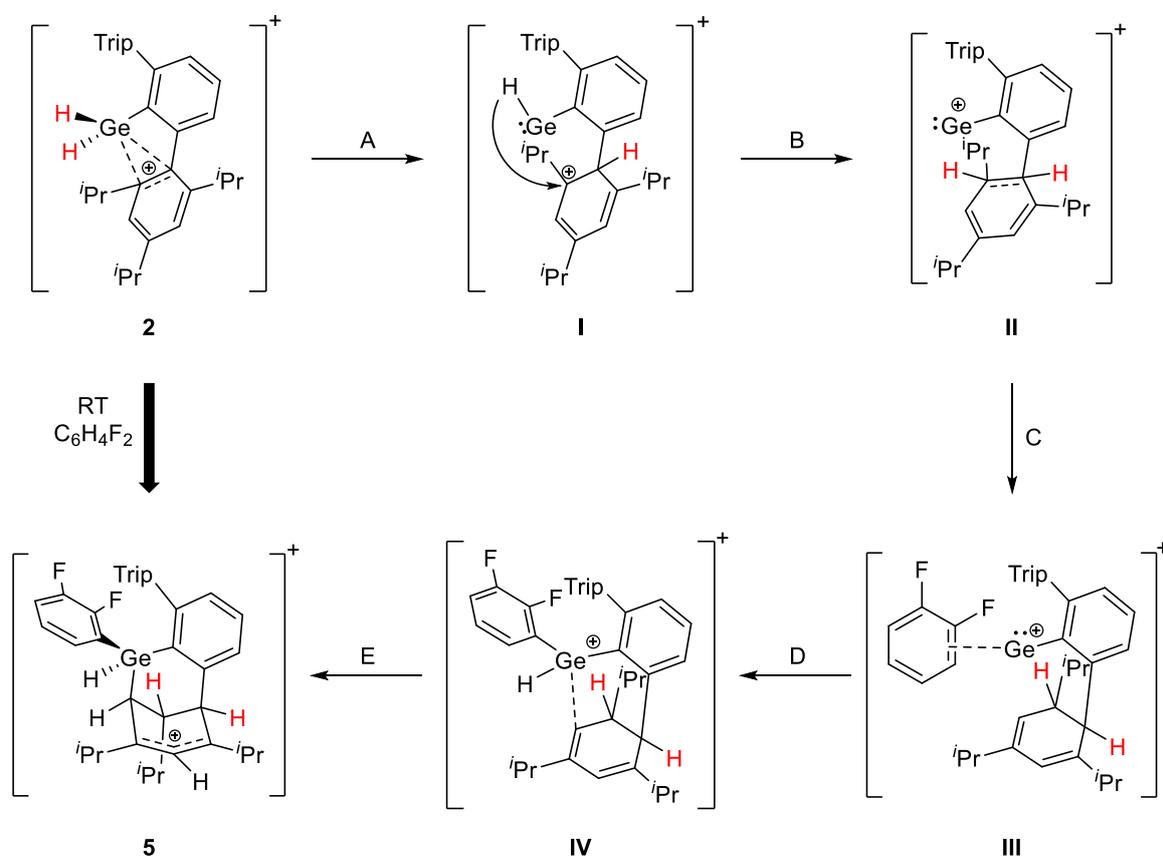


Abbildung 6: Ausgewählter Bereich der ^1H NMR Spektren in *o*-Difluorbenzol + C_6D_6 -Glaskapillare der Folgereaktion des Dihydrogermanium-Kations **2** bei Raumtemperatur. Oben ist das Spektrum von **2** bei 0°C dargestellt und unten das Spektrum nach 24 Stunden bei Raumtemperatur, welches die Bildung des Produktgemisches von **5** und **6** zeigt.

Überlegungen zur Produktbildung: In Schema 17 wird ein möglicherweise ablaufender Reaktionsverlauf dargestellt, der die Bildung des Produkts **5** zeigt. Da die analoge Silicium-Verbindung durch die Umsetzung des Triorganosiliciumhydrids im ersten Schritt protoniert wird, wird davon ausgegangen, dass im Fall der Germanium-Verbindung ebenfalls im ersten Schritt A eine Protonierung des Phenylrings stattfindet. Dieser Schritt findet intramolekular statt, wobei das Kation **2** als Brønsted-Säure reagiert.

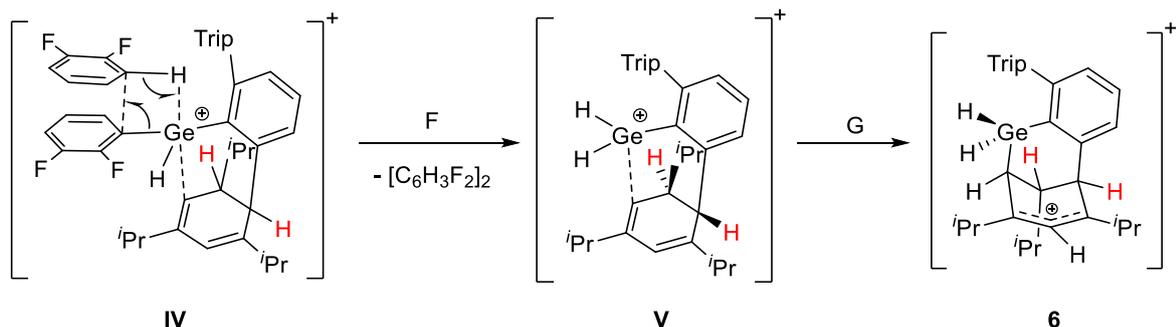
Zunächst findet in Schritt A vermutlich eine Proton-Übertragung zu **I** statt, gefolgt von einer Hydrid-Übertragung zu **II**. In der Zwischenstufe **II** wäre dann der Phenylring hydriert worden und es bildet sich eine niedervalente kationische Germanium-Verbindung. In Schritt C folgt dann die Koordination des *o*-Difluorbenzol, welches wegen der hohen Reaktivität niedervalenter Germanium-Kationen zu einer oxidativen Addition (Schritt D) führt und das Germaniumatom sich damit wieder in der bevorzugten Oxidationsstufe (**IV**) befindet. Im letzten Schritt E findet aufgrund der hohen Elektrophilie des Diarylhydrogermanium Kations **IV** mit der Butadien-Einheit

des ehemaligen aromatischen Rings eine Bindungsbildung zwischen Ge und C statt, womit dann die kationische Allyl-Einheit von **5** entsteht.



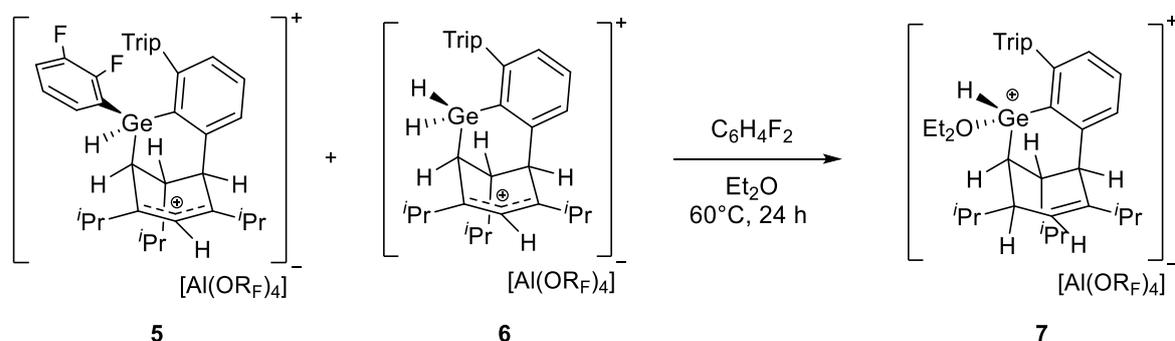
Schema 17: Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von **5**. A: Proton Übertragung; B: Hydrid-Übertragung; C: Koordination von *o*-Difluorbenzol; D: Oxidative Addition von *o*-Difluorbenzol; E: Ge-C-Bindungsbildung. Das Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Neben Verbindung **5** entsteht im Verhältnis von 1:1 auch immer Verbindung **6**. Es scheint also eine weitere Reaktion abzulaufen. Da in **6** ebenfalls der Ring hydriert wurde und sonst keine anderen Wasserstoffquellen vorhanden sind, muss eine Konkurrenzreaktion zu Schritt E verlaufen (Schema 18). Hier wäre vorstellbar, dass die Zwischenstufe IV mit einem weiteren Molekül *o*-Difluorbenzol über eine σ -Bindungsmetathese das Tetrafluorobiphenylen abspaltet (Schritt F) und damit ein Wasserstoffatom übertragen wird, was zur Zwischenstufe V führt. In der letzten Stufe entsteht dann analog zu E (Schema 17) über eine Ge-C-Bindungsbildung Verbindung **6**. Jedoch konnte bislang das Biphenylen nicht isoliert oder NMR-spektroskopisch beobachtet werden, da die Reaktion in reinem *o*-Difluorbenzol durchgeführt werden und die für das Biphenylen charakteristische NMR-Signale (^1H und ^{19}F) vermutlich ebenfalls in diesem Bereich auftauchen.



Schema 18: Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung des zweiten Produkts **6**. F: σ -Bindungsmetathese; G: Ge–C-Bindungsbildung. Das Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Zusätzlich wurde das Gemisch aus **5** und **6** auf 60 °C erwärmt, um zu überprüfen ob eine dieser Verbindungen in die andere überführt werden kann. Nach Erhitzen über Nacht, Aufarbeitung und Zugabe von Diethylether konnte Verbindung **7** als Diethylether-Addukt in Form von hellgelben Kristallen isoliert werden.



Schema 19: Reaktion des Gemisches aus **5** und **6** bei 60 °C für 24 Stunden führt zu Verbindung **7**.

Kristallstrukturanalyse: Durch langsames Eindiffundieren einer Lösung aus *n*-Hexan und Diethylether in eine konzentrierte Lösung aus **7** in *o*-Difluorbenzol konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie hergestellt werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur ist zu sehen, dass die ehemalige kationische Allyl-Einheit vermutlich über eine intramolekulare Hydrid-Übertragung in ein Olefin überführt worden ist. Der Bindungsabstand von C5–C6 liegt mit 1.325 Å im Bereich von C–C-Doppelbindungen und ist im Vergleich zu allen anderen C–C-Bindungen in der Cyclohexen-Einheit deutlich verkürzt.^[146, 147] Die positive Ladung befindet sich nun am Germanium-Atom, welches durch die Koordination des Diethylethers stabilisiert wird.

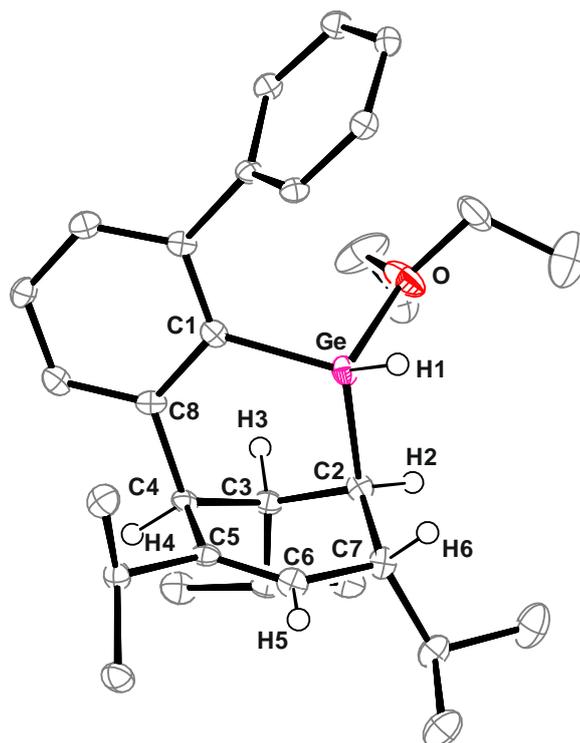


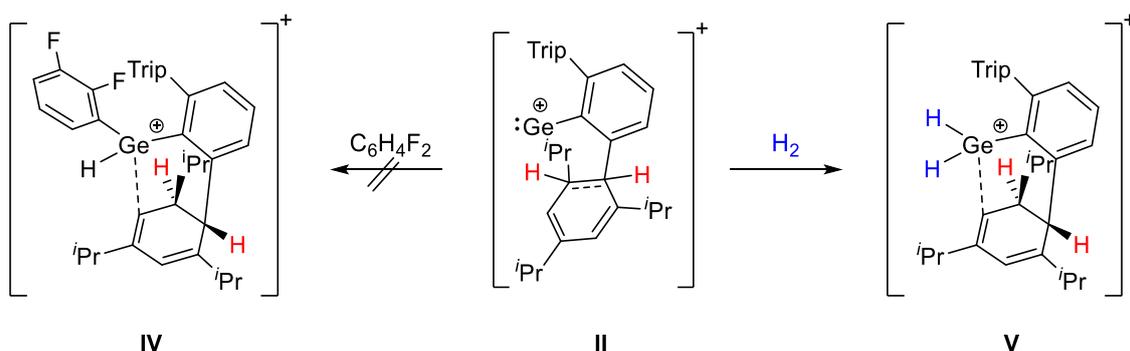
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **7** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$, *i*Pr-Gruppen des einen Phenylrings und alle Wasserstoffatome außer H1, H2 H3. H4, H5 und H6 sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 1.922 (2), Ge–C2 1.955(2), Ge–O 1.945(2), C2–C3 1.551(3), C3–C4 1.551(3), C4–C8 1.530(3), C4–C5 1.527(5), C5–C6 1.325(5), C6–C7 1.512 (5), C7–C2 1.551(5), Ge1–C1–C8 114.89(3), C1–Ge–O 103.97(14), C1–C8–C4 120.87(3), C8–C4–C3 112.75(3), C8–C4–C5 109.91(3), C4–C5–C6 123.18 (3), C5–C6–C7 126.53(3), C6–C7–C2 108.13(3), C7–C2–C3 115.04(2).

Es ist vorstellbar, dass durch das Erwärmen ein Bindungsbruch in **5** zwischen der Germanium-Kohlenstoff-Bindung zum kationischen Ring stattfindet, dadurch die σ -Bindungsmetathese mit *o*-Difluorbenzol aus Schritt F (Schema 18) beschleunigt wird und Verbindung **6** entsteht. Durch das Erwärmen wird dann ein Hydrid aus **6** auf den Ring übertragen, dabei bildet sich **7**, welches als das thermodynamische stabile Produkt von **6** bezeichnet werden könnte.

3.1.3.3 Reaktion mit Wasserstoff

Es besteht im Allgemeinen ein großes Interesse an einer übergangsmetallfreien Aktivierung von Wasserstoff.^[148-157] In der Literatur sind einige Beispiele von niedervalenten Germanium- und Zinn-Verbindungen zu finden, die in der Lage sind, Reaktionen mit Wasserstoff (H₂) einzugehen.^[65, 148, 158-161]

Um die oxidative Addition (Schritt D) aus Schema 17, die zum Carbokation **5** führt, zu überprüfen, wurde die Reaktion unter Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Dabei war die Überlegung, falls das Germanium(II)-Kation **II** entstehen sollte, könnte diese in der Lage sein durch oxidative Addition von Wasserstoff die Zwischenstufe **V** aus Schema 18 zu bilden und somit die Reaktion mit *o*-Difluorbenzol zu unterdrücken (Schema 20). In der Literatur sind einige niedervalente Germanium-Verbindungen zu finden, welche eine Reaktion mit Wasserstoff eingehen können. *Power et al.* und *Jones et al.* konnten mit Digerminen und Distanninen Reaktionen bei Raumtemperatur mit Wasserstoff beobachten.^[65, 159] *Aldridge et al.* publizierte sowohl ein Diarylgermylen welches bei 70 °C mit Wasserstoff reagiert, als auch ein Digermavinyliden welches mit Wasserstoff bereits bei 45°C reagiert.^[148, 161]



Schema 20: Denkbare Reaktionsweg unter Wasserstoffatmosphäre bzw. Überprüfung der möglichen Reaktionsmechanismen und Zwischenstufen aus den Schemata 16 und 17.

Das Germaniumtrihydrid **1** und $[Ph_3C][Al(OR_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol wurden in ein *J.Young*-NMR-Rohr zusammengegeben und direkt mittels flüssigen Stickstoff eingefroren. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1 bar Wasserstoff versetzt und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht aufgetaut und zur Reaktion stehen gelassen.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach einem Tag ebenfalls die Bildung der beiden Verbindungen **5** und **6**. Allerdings war es kein 1:1 Gemisch mehr, sondern ein Verhältnis von 1:3. Durch die Reaktion unter Wasserstoff (H₂) konnte somit die Ausbeute der Dihydrogermanium-Verbindung **6** gesteigert werden. Offenbar ist unter diesen Bedingungen die oxidative Addition von Wasserstoff die bevorzugte Reaktion im Vergleich zu oxidativen Addition einer C–H-Bindung des Lösemittels. Daher wurde die Reaktion zur Überprüfung mit 5 bar Wasserstoff erneut durchgeführt. Hier konnte die Bildung von **5** komplett unterdrückt werden, aber neben **6** wurde durch den hohen Druck die Ge–C-Bindung zum Liganden hydriert und das freie Terphenyl konnte detektiert werden. In Abbildung 8 ist aus den ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen ohne und mit Wasserstoff (1 bar und 5 bar) ein ausgewählter Bereich der Signale von **5** und **6** dargestellt. In den Spektren ist deutlich sichtbar, dass die Bildung von **5** durch höher werdenden Wasserstoffdruck abnimmt. Die vermutete

Reaktion aus der kationischen Germanium(II)-Verbindungen kann mit einer isoelektronischen niedervalenten Gallium-Verbindung von *Power et al.* verglichen werden, die ebenfalls bei Raumtemperatur und 1 bar Wasserstoff reagiert.^[153]

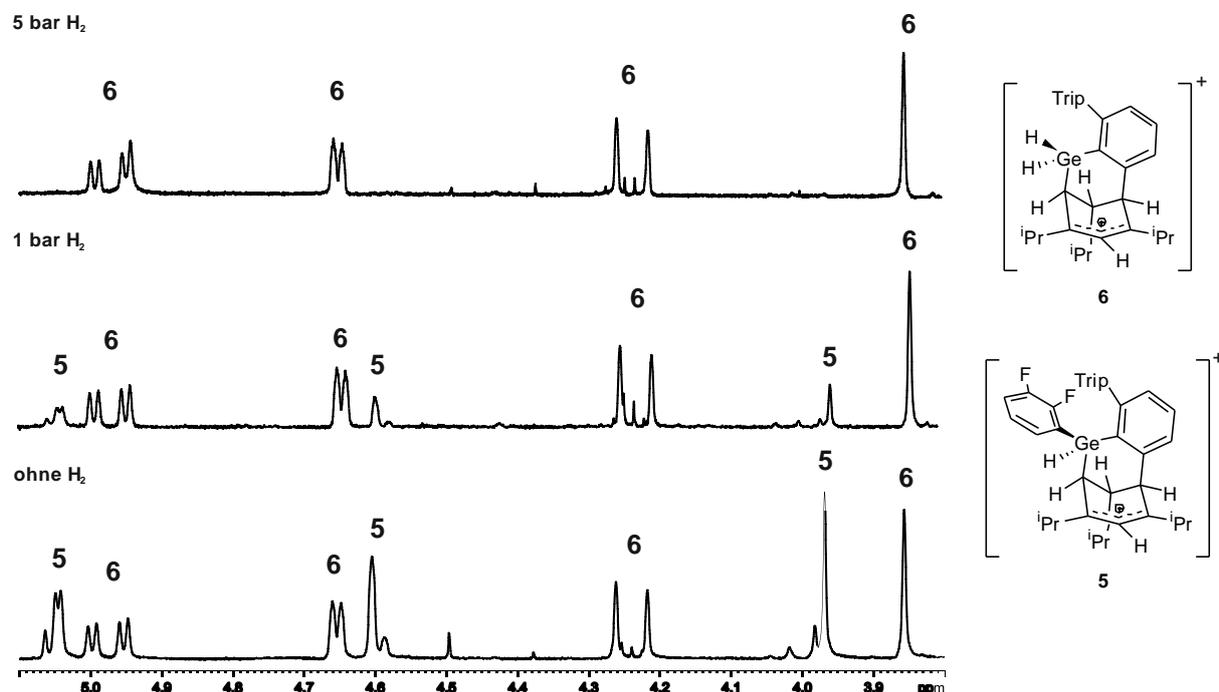


Abbildung 8: Ausgewählter ^1H -NMR Bereich und Signale der zugehörigen Verbindungen **5** und **6** der Reaktion aus **1** und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol. Dargestellt sind die Reaktionen ohne Wasserstoff (Unten; 1:1-Verhältnis von **5** und **6**), unter 1 bar Wasserstoff (Mitte; 1:3-Verhältnis von **5** und **6**) und unter 5 bar Wasserstoff (Oben; **6** + 30% freier Ligand).

Um den Mechanismus der Übertragung der Wasserstoffatome auf den Ring und die Reaktion mit Wasserstoff weiter zu überprüfen, wurden zusätzlich Deuterierungsexperimente durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Hydridabstraktion aus dem Germaniutriderid Ar^*GeD_3 **1** als auch die Reaktion unter Deuterium-Gas untersucht. Die Hydridabstraktion bei Raumtemperatur aus dem Trideuterid **1** mit dem Trityl-Salz zeigte im ^1H -NMR Spektrum, dass in den hydrierten Ringen von **5** und **6** Deuteriumatome zu finden sind. Wird die Reaktion von Ar^*GeH_3 mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ unter 1 bar Deuterium durchgeführt, konnte die Bildung der GeD_2 -Einheit von **6** über ein ^2H -NMR Experiment (Abbildung 9) nachgewiesen werden. Außerdem war auch eine Verteilung von Deuterium in den CH-Gruppen des kationischen Rings zu sehen. Durch die Bildung der GeD_2 -Einheit konnte die Vermutung der oxidativen Addition von Wasserstoff über eine niedervalente kationische Germaniumverbindung zu **6** unterstützt werden.

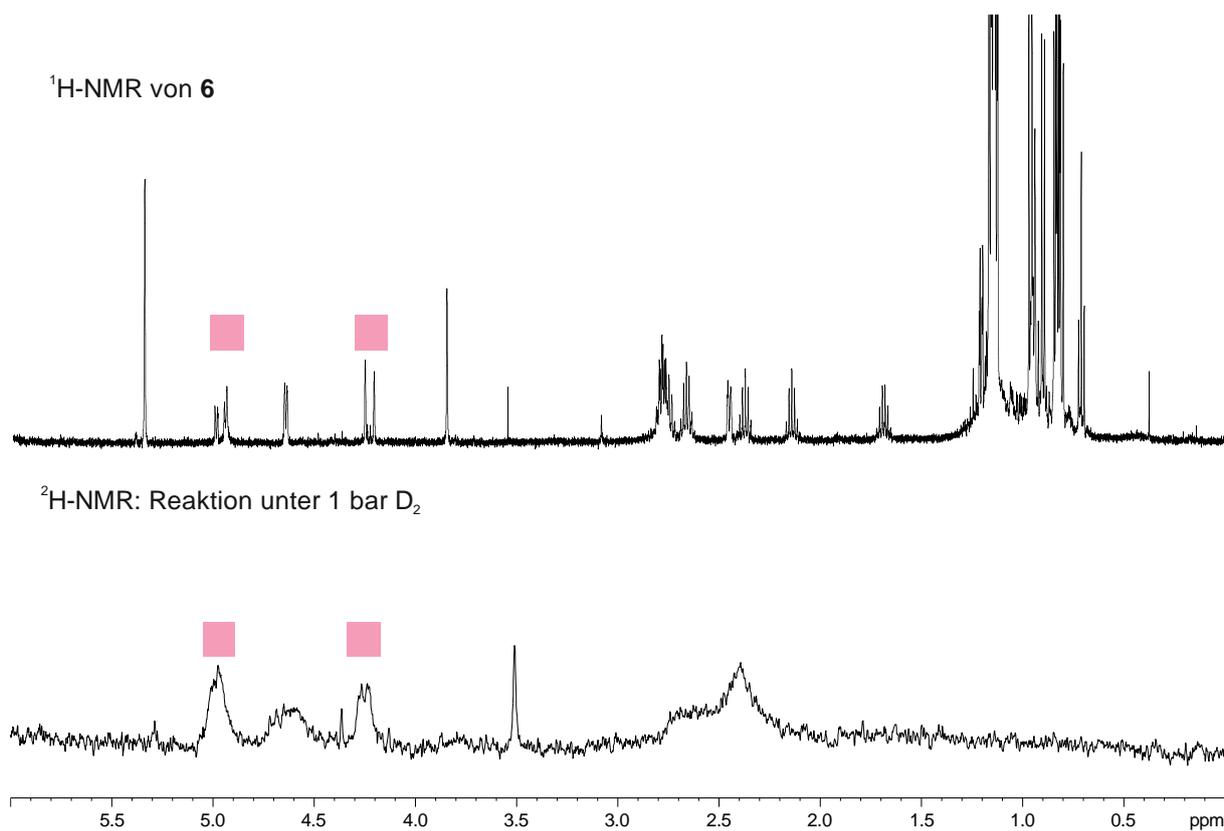


Abbildung 9: Ausgewählter ¹H- und ²H-NMR Bereich (6.00–0.00 ppm) und Signale von **6**. Im unteren Spektrum ist die Reaktion aus **1** und [Ph₃C][Al(OR_F)₄] in *o*-Difluorbenzol unter 1 bar D₂ abgebildet. Die rotmarkierten Signale stammen von den germaniumgebundenen Hydriden bzw. Deuteriden von **6**.

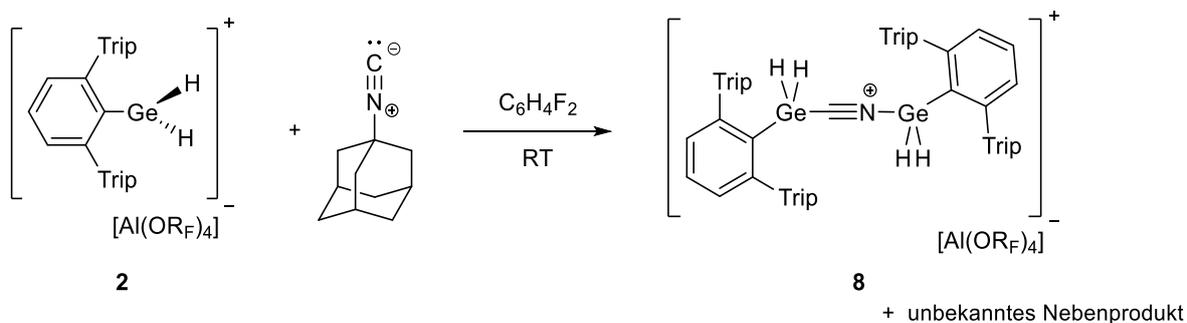
3.1.3.4 Reaktivität gegenüber ungesättigten Verbindungen

Da das Kation **2** in der Lage ist intramolekular seine Wasserstoffatome auf einen aromatischen Ring zu übertragen und damit diesen zu hydrieren, sollte die Reaktivität gegenüber ungesättigten Verbindungen untersucht werden. Die Überlegung war hierbei, ob sp - und sp^2 -hybridisierten Verbindungen über eine intermolekulare Reaktion hydriert werden und damit das Dihydrogermanium-Kation **2** möglicherweise als Katalysator für Hydrogenierungsreaktionen verwendet werden könnte. Das Kation **2** wurde für die nachfolgenden beschriebenen Reaktionen immer *in situ* generiert. Hierbei wurde nach einer Stunde Reaktionszeit von Ar^*GeH_3 (**1**) mit $[Ph_3C][Al(OR_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol das entsprechende Reagenz zugegeben, um die Bildung der Folgeprodukte **5** und **6** weitestgehend zu vermeiden.

Umsetzung von $[Ar^*GeH_2][Al(OR_F)_4]$ (**2**) mit Adamantylisonitril:

Zur Lösung des *in situ* generierten Kations **2** wurde ein Äquivalent Adamantylisonitril bei Raumtemperatur direkt zugegeben. Im 1H -NMR-Spektrum konnte direkt nach Zusammengeben der Reaktionspartner ein neues Signal bei 4.95 ppm für die Wasserstoffatome, welche sich am Germanium befinden, gefunden werden. Wird die Reaktion NMR-spektroskopisch weiterverfolgt, ist deutlich sichtbar wie das Signal bei 4.95 ppm an Intensität verliert und gleichzeitig zwei neue Signale für germaniumgebundene Hyride bei 5.25 und 4.57 ppm an Intensität zunehmen.

Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzol Lösung des Reaktionsgemisches wurden Einkristalle des Kations **8** erhalten. Allerdings waren die Kristalle nicht für eine vollständige röntgendiffraktometrische Messung geeignet. Es konnte lediglich das Strukturmotiv belegt werden (Abbildung 10). In Verbindung **8** ist zu sehen, dass sich eine CN-Einheit zwischen zwei Ar^*GeH_2 -Fragmenten befindet. Die Verbindung ist einfach kationisch geladen.



Schema 21: Umsetzung des Kations **2** mit Adamantylisonitril unter Bildung des Kations **8** sowie eines unbekanntes Nebenprodukts.

Überlegungen zur Produktbildung: Da die isolierte Verbindung **8** aus einer stöchiometrischen Reaktion von zwei Molekülen des Kations **2** und einer CN-Einheit besteht, bleiben ein Adamantylisonitril und ein Adamantyl-Kation mit einem Molekül des Anions $[Al(OR_F)_4]$ übrig. Es wird aufgrund der 1H - und ^{13}C -Spektren davon ausgegangen, dass sich nur eine zweite Verbindung, welche auch kationisch ist, gebildet hat. In Schema 22 ist ein möglicher ablaufender Mechanismus dargestellt. Zu Beginn der Reaktion war nur ein Signal bei 4.95 ppm mit einer Intensität für zwei Protonen zu sehen. Dies könnte das entsprechende Addukt des Kations sein (in Schema 22 als **I** gekennzeichnet). Diese Verbindung zerfällt möglicherweise unter Abspaltung eines Adamantyl-Kations zu einer

stabilen Germaniumnitril-Verbindung ($\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{CN}$ **II**). Es ist bekannt, dass Nitrile des Germaniums überwiegend in der Nitril-Form statt als Isonitril vorliegen.^[162, 163] Dieses vermutete Germaniumnitril **II** könnte mit einem zweiten Molekül des Zwischenprodukts **I** reagieren und dabei ein Adamantylisonitril abspalten, welches mit dem gebildeten Adamantyl-Kation zum Nebenprodukt aus Schema 22 reagiert. *Baines et al.* konnten bei der Umsetzung eines Digermens mit einem organischen Isonitril zeigen, dass sich ebenfalls kein stabiles Addukt bildet sondern eine Abspaltung des organischen Restes des Isonitrils in Form eines Carbokations, welches dann an das zweite Germanium des Digermens addiert.^[164] Bislang konnten jedoch keine Einkristalle des Nebenprodukts oder andere Beweise erhalten werden. Dieses Nebenprodukt erscheint plausibel, da sowohl in den ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren der kationischen Rückstände immer noch Signale des Adamantyl-Restes zu sehen sind. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes aus der *n*-Hexan-Wasch-Lösung, in der nur neutrale Verbindungen enthalten sind, sind ebenfalls keine Protonen des Adamantylisonitrils zu finden, wodurch damit die Bildung des reinen Adamantyl-Kations als Nebenprodukt ausgeschlossen werden kann.

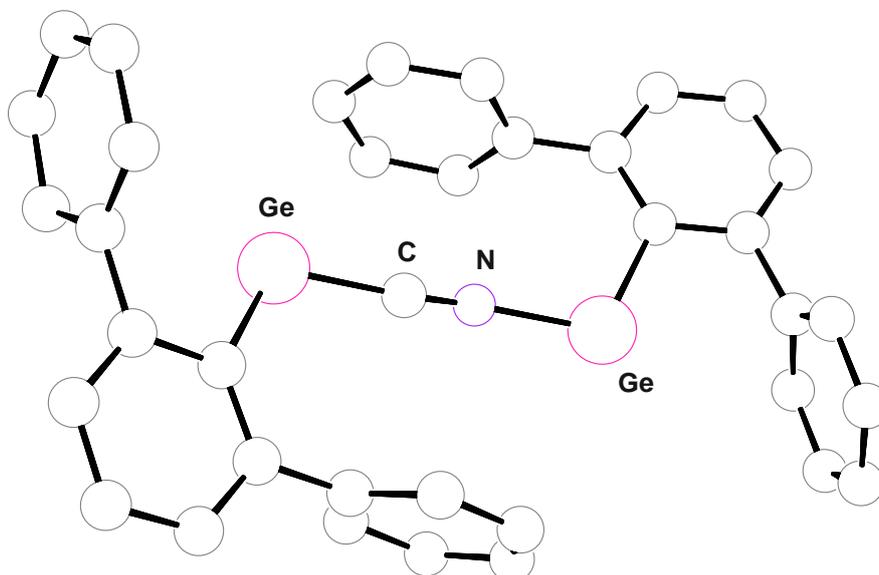
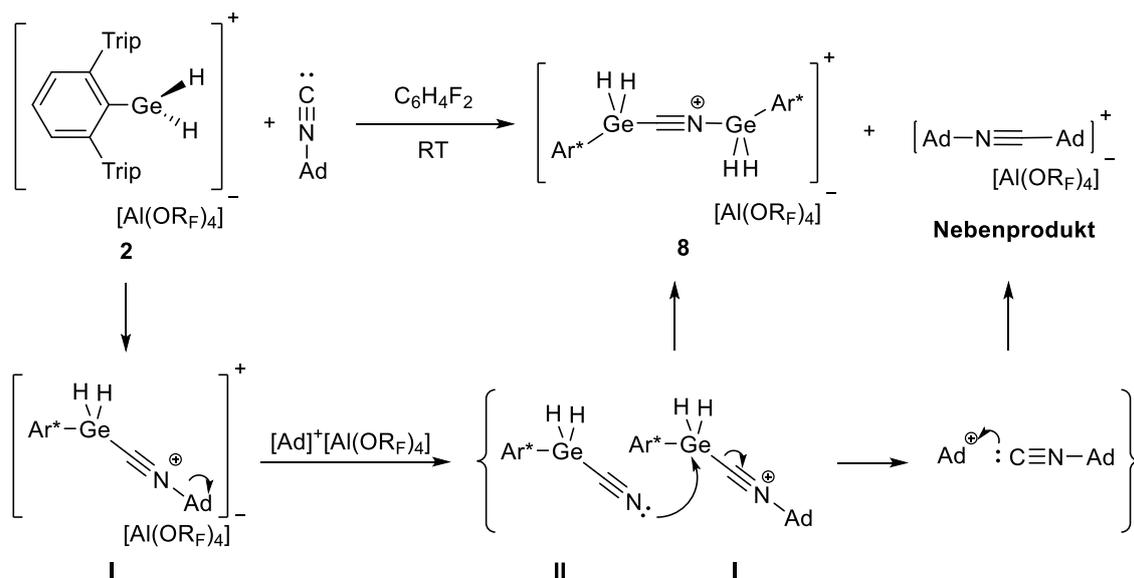


Abbildung 10: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **8** in monokliner Raumgruppe $C2/c$. $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$, *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wurde auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet.

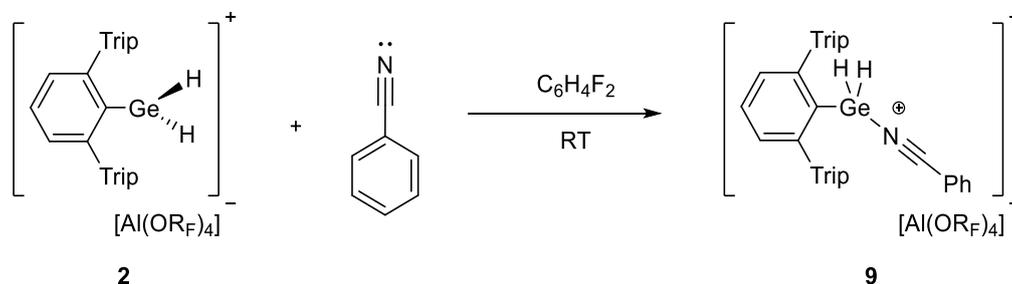


Schema 22: Möglich ablaufender Mechanismus der Reaktion des Organodihydrogermanium(IV)-Kations **2** mit Adamantylisonitril, über die Zwischenprodukte **I** und **II**, zur Bildung des Kations **8** sowie vermutetes Nebenprodukt.

Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ (**2**) mit Benzonitril:

Da die Reaktion des Kations **2** mit einem organischen Isonitril zur Bildung von Verbindung **8** führt, sollte die Reaktion mit einem organischen Nitril durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob eine analoge Verbindung zu **8** gebildet werden kann. *Sekiguchi et al.* zeigten, dass die Umsetzungen von Organogermanium(IV)kationen mit organischen Nitrilen zu stabilen Addukten führen.^[87]

Zu einer Lösung aus Kation **2** in *o*-Difluorbenzol wurde ein Äquivalent Benzonitril bei Raumtemperatur zugegeben. Es fand eine direkte Entfärbung der Reaktionslösung statt und im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde ein neues Signal bei 5.56 ppm für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome beobachtet. Auch nach mehreren Tagen fand im Spektrum keine Veränderung statt. Beim Produkt der Reaktion handelt es sich um das Benzonitril Addukt **9**, das durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung des Reaktionsgemisches aus *o*-Difluorbenzol kristallisiert wurde.



Schema 23: Umsetzung des Kations **2** mit Benzonitril unter Bildung des Addukts **9**.

Das Benzonitril-Addukt **9** kristallisiert in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Ge–N-Bindung beträgt 1.992 Å und ist länger als Ge–N-Bindungen in neutralen

Verbindungen (1.85 Å).^[77] Die Bindungslänge von **9** ist sehr ähnlich zum kationischen Komplex $[\text{tBu}_3\text{Ge}^+\text{N}=\text{C}-\text{R}]$ (1.975 Å) von *Sekiguchi et al.*^[87].

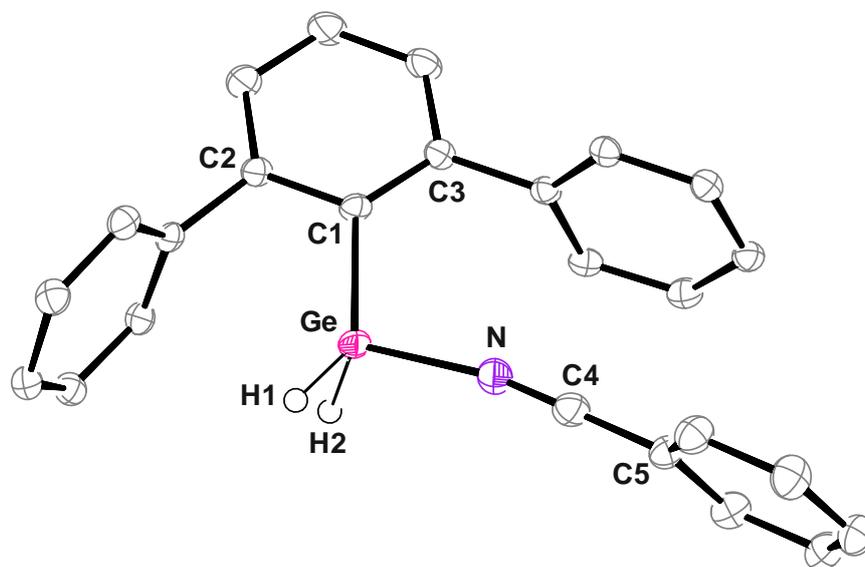
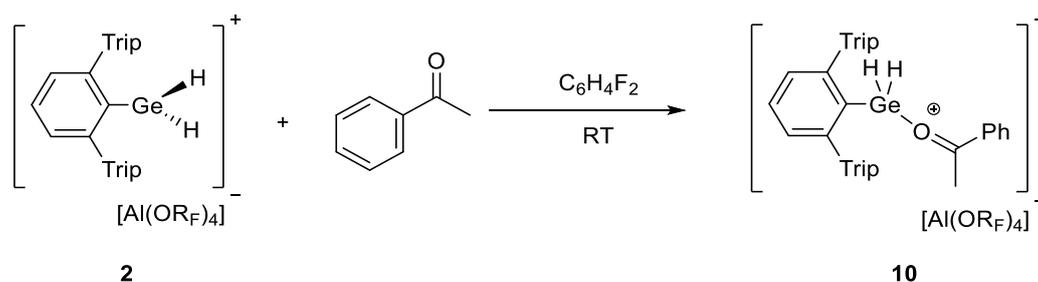


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations **9** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$, *i*Pr-Gruppen, die Fehlordnung des Germaniumatoms und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 1.945, Ge–N 1.992, N–C4 1.143, C4–C5 1.425, C2–C1–Ge 111.61, C3–C1–Ge 126.88.

Die Reaktionen mit Adamantylisonitril und Benzonnitril zeigen vollkommen unterschiedliche Produkte. Während das Isonitril sich zersetzt, sodass sich Verbindung **8** bildet und ein Addukt nur als Zwischenprodukt vermutet wird, koordiniert das Benzonnitril hingegen an das kationische Germanium-Zentrum und führt zu der stabilen donorstabilisierten Verbindung **9**.^[162, 165] Hier ist auch deutlich die Stabilität der Germaniumnitril-Bindung im Vergleich zur einer Germaniumisonitril-Bindung zu erkennen, was die oben beschriebenen Überlegungen zur Produktbildung von **8** unterstützt.

Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ (**2**) mit Acetophenon:

Zusätzlich sollte die Reaktivität der beiden Hydride am Kation **2** gegenüber Carbonylverbindungen untersucht werden und ob diese in der Lage sind ein Keton zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren.^[93, 146]



Schema 24: Umsetzung des Kations **2** mit Acetophenon unter Bildung des Addukts **10**.

Zur Lösung des *in situ* generierten Kations **2** wurde ein Äquivalent Acetophenon bei Raumtemperatur direkt zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung zeigte keinen Farbumschlag, aber im ¹H-NMR-Spektrum ist die Bildung eines neuen Signals bei 6.15 ppm zu sehen, welche eine Intensität von Zwei für die germaniumgebundenen Hydride zeigt. Die spektroskopischen Untersuchungen des entstandenen Produkts konnte dem Acetophenon-Addukt **10** des Kations zugeordnet werden und zeigten auch nach mehreren Tagen keine Veränderung. Das Kation **2** ist im Vergleich zu den Standard-Reduktionsmitteln Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid nicht in der Lage ein Keton zum entsprechenden Alkohol, durch die Übertragung der Hydride, zu reduzieren.^[93, 146]

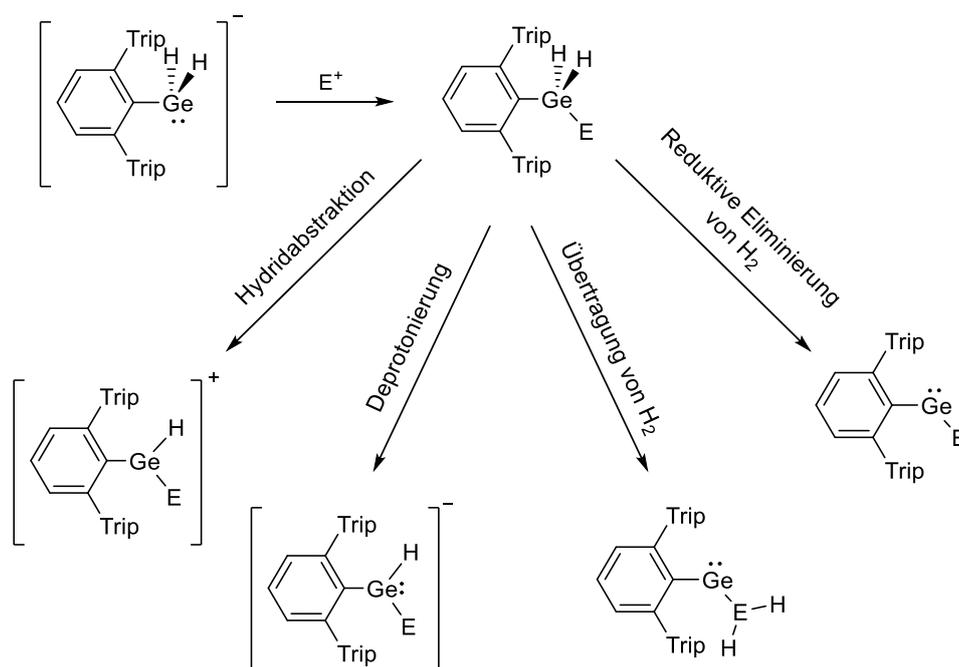
Umsetzung von [Ar*GeH₂][Al(OR_F)₄] (2**) mit Phenylacetylen:** Auch sollte die Reaktivität der beiden germaniumgebundenen Hydride am Kation **2** gegenüber Phenylacetylen untersucht werden. Zur Lösung des *in situ* generierten Kations **2** wurde ein Äquivalent Phenylacetylen bei Raumtemperatur direkt zugegeben. Die Reaktionslösung zeigte direkt einen Farbumschlag von Gelb zu Braunrot. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Reaktion keine Veränderung zum Edukt **2**, lediglich das Phenylacetylen war nicht mehr sichtbar. Auch durch Zugabe von einem Überschuss Phenylacetylen, konnte keine Veränderung beobachtet werden. Wird das Phenylacetylen durch Styrol oder 2,3-Dimethylbutadien und ersetzt, ist auch hier keine Reaktion mit dem Kation **2** sichtbar, lediglich das Abreagieren der entsprechenden zugegeben Reagenzien ist zu beobachten. Schließlich stellte sich heraus, dass Verbindung **2** in der Lage ist Alkene/Alkine zu polymerisieren. Das Kation **2** ist eine stabile Brønsted-Säure, welches auch PtBu₃ oder Et₂O protonieren kann und sich somit als Brønsted-saure katalytische Polymerisation verstehen lässt. In der Literatur finden sich auch kationische Verbindungen der Hauptgruppen Elemente mit schwach koordinierenden Anionen, die für Polymerisationsreaktionen verwendet werden.^[166-168]

3.2 Heterolytische Ge–H-Bindungsspaltung: Deprotonierung

Vorbemerkungen

Einige Teile dieses Kapitels wurden im Rahmen der Bachelorarbeiten von *Christina Breitenstein*, *Lennart Holzapfel* und *Anja Boborzi* bearbeitet.^[8-10]

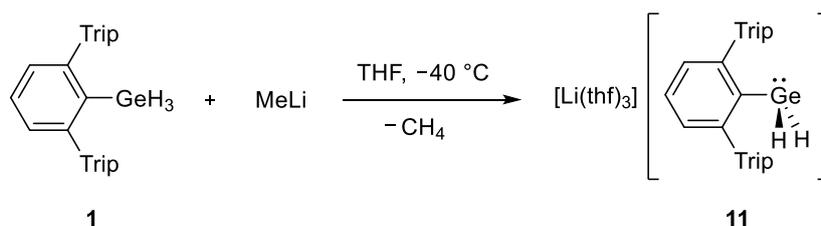
Neben der bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen Hydridabstraktion des Ar^*GeH_3 **1**, soll in folgendem Kapitel die Deprotonierung untersucht werden um damit das Gegenstück zum elektrophilen Organodihydrogermanium(IV)kation **2** zu generieren. Dieses Organodihydrogermanium-Anion wäre ein Nucleophil, welches mit verschiedenen Arten an Elektrophilen reagieren könnte und damit potentiell ein Zugang zu einem breiten Spektrum an germaniumsubstituierten Verbindungen der Art $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}$ ermöglicht. Die entstehenden Verbindungen enthalten noch zwei Hydride, an denen weitere Ge–H-Folgechemie untersucht werden könnte. In Schema 25 ist eine Übersicht an Folgereaktionen der $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}$ -Verbindungen dargestellt. Je nachdem welches Elektrophil am Germanium gebunden ist, könnten die Wasserstoffatome sich an der Folgechemie beteiligen und das Reaktionsverhalten beeinflussen. Es wäre sowohl eine Hydrid-Abstraktion als auch eine Deprotonierung möglich, wodurch wieder kationische und anionische Germaniumverbindungen zugänglich wären. Zusätzlich wäre auch eine Wasserstoffübertragung auf das Elektrophil oder auch eine direkte Eliminierung von Wasserstoff unter Reduktion des Germanium-Atoms vorstellbar.



Schema 25: Allgemeines Schema zur Umsetzung des Organodihydrogermanium-Anions: Die Umsetzung mit einem Elektrophil, mögliche Folgechemie und denkbare Produkte der verbliebenen GeH_2 -Einheit.

3.2.1 Deprotonierung von Ar*GeH₃ (**1**)

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist die Deprotonierung von Germanium-Wasserstoff-Bindungen mit starken Basen wie beispielweise Alkalimetallorganyle möglich. Es wurden für die Deprotonierung von **1** verschiedene Basen wie LDA, BnK, KHMDS und MeLi genutzt. Schließlich wurde Methyllithium verwendet, da das die am saubersten ablaufende Reaktion ergab und das gebildete Nebenprodukt Methan als flüchtige Komponente entweicht und somit die Aufarbeitung erleichtert wird. Das Organogermaniumtrihydrid **1** wurde mit 1.6 Äquivalenten Methyllithium in THF bei -40 °C deprotoniert. Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnte das Organodihydrogermanium-Anion **11** kristallisiert werden.



Schema 26: Deprotonierung des Organogermanium(IV)trihydrids **1** mit Methyllithium in THF bei -40 °C zum Organodihydrogermanium-Anion **11**.

Kristallstrukturanalyse: Das Anion **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Wasserstoffatome am Germaniumatom wurden in der Restelektronendichte gefunden. In der Struktur ist sichtbar, dass das Lithiumatom an das Germaniumatom mit einem Abstand von $2.650(3)\text{ Å}$ koordiniert. Der Bindungsabstand liegt im typischen Bereich von Germanium–Lithium-Bindungen von bereits publizierten Verbindungen ($2.518\text{–}2.759\text{ Å}$).^[169-181] Dieser kurze Bindungsabstand deutet auch auf eine stärkere Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem Lithium Atom hin. Bei einer schwachen Wechselwirkung würden die Bindungsabstände deutlich größer ausfallen (2.904 Å).^[181] Dieser Befund kann mit dem HSAB-Prinzip erklärt werden, das harte Germaniumanion und harte Lithiumkation gehen eine Bindung ein, womit dann eine stabile Verbindung resultiert.

NMR-Spektroskopie: Das Anion **11** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die germaniumgebundenen Wasserstoffatome ein neues Signal bei 3.02 ppm. Die koordinierten THF-Moleküle am Lithiumkation zeigen zwei Multipletts bei 3.40 und 1.32 ppm und sind im Vergleich zu freiem THF leicht ins Hochfeld verschoben (3.57 und 1.43 ppm).^[182] Die Integration der Multipletts bestätigt die Koordination der in der Molekülstruktur gezeigten drei THF-Moleküle. Im Vergleich zum analogen Zinn-Anion von *Maudrich*, welches eine Zersetzung bei Raumtemperatur in Lösung und in fester Form zeigt, ist **11** sowohl in Lösung als auch als Feststoff mehrere Wochen bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre haltbar.^[6]

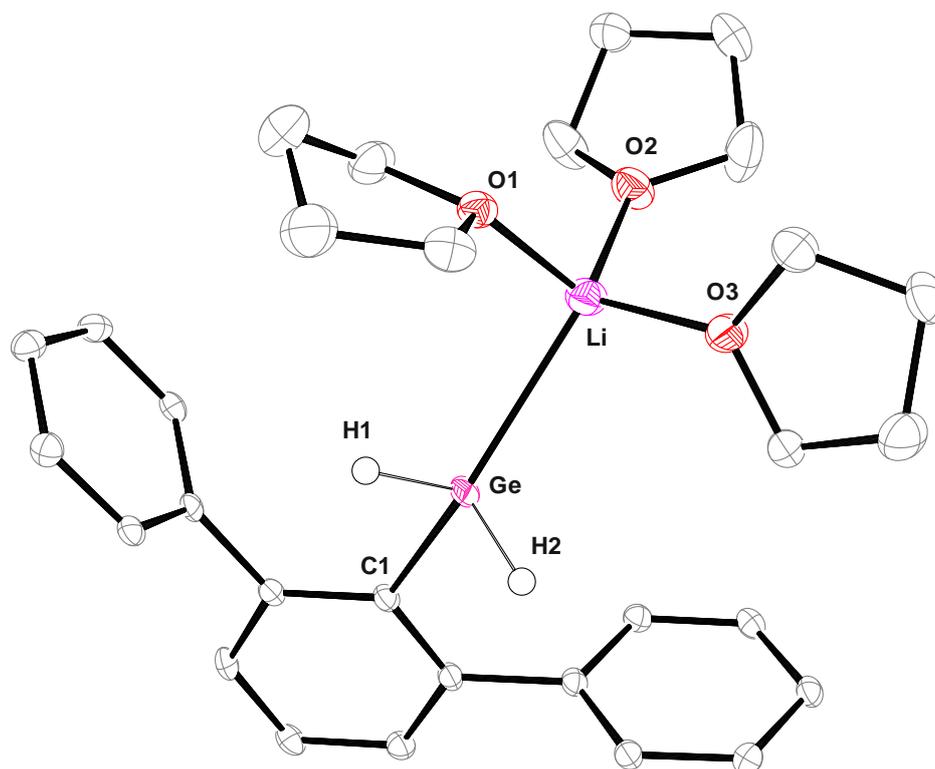
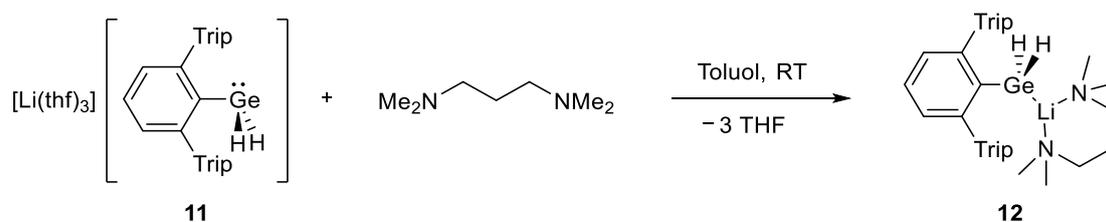


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions **11** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 2.015(14), Ge–Li 2.650(3), O1–Li 1.978(3), O2–Li 1.952(3), O3–Li 1.953(3), C1–Ge–Li 146.18(8), Ge–Li–O1 96.22(12), Ge–Li–O2 133.56(14), Ge–Li–O3 104.72(12).

Das analoge $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]^-$ -Anion zu **11** wurde mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (TMPDA) umgesetzt, um Kristalle für einen Strukturbeweis des Anions zu erhalten. Aus der Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ **1c** ist ersichtlich, dass das Lithiumkation nicht wie bei **11** ans freie Elektronenpaar des Tetrels, sondern an die Hydride der Zinns koordiniert. Auch im Fall des Zinns kann das HSAB-Prinzip angewendet werden. Das harte Lithiumkation koordiniert an die hydridischen Wasserstoffatome, während das weiche, diffuse Elektronenpaar am Zinn frei bleibt. Um beide Anionen direkt miteinander vergleichen zu können, wurde **11** ebenfalls mit TMPDA umgesetzt und aus einer konzentrierten Toluol-Lösung konnten Einkristalle von **12** erhalten werden.



Schema 27: Umsetzung des Organodihydrogermanium-Anions **11** mit TMPDA zu $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **12**.

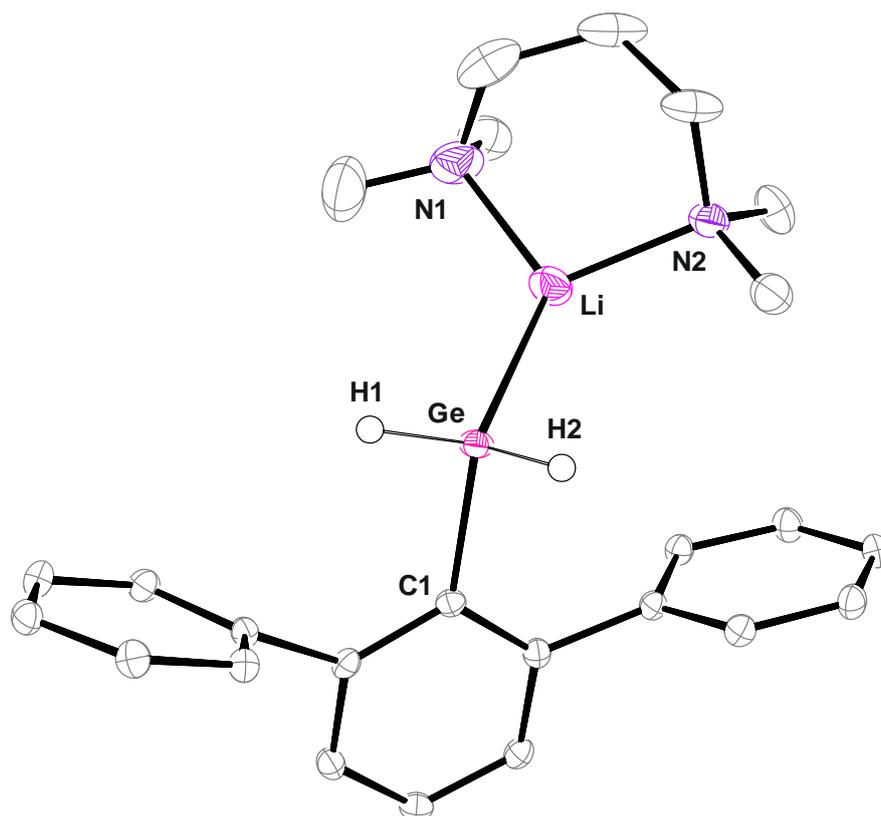
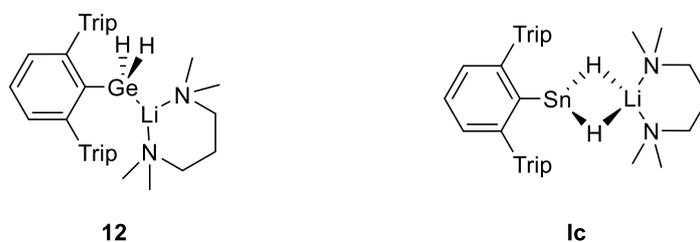


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions **12** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen, die Fehlordnung des TMPDA und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 2.0066(12), Ge–Li 2.579(2), N1–Li 2.031(3), N2–Li 2.045(4), Ge–H1 1.47(2), Ge–H2 1.49(2), C1–Ge–Li 122.9(1).

Die erhaltene Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 13 dargestellt. Hier ist wie in **11** ein kleiner Ge–Li-Abstand von 2.579 Å sichtbar. Da das Anion im Festkörper eine Germanium-Lithium-Wechselwirkung zeigt, sollte nun überprüft werden, ob diese in Lösung auch nachweisbar ist. Dabei wurde für **12**, wie für das analoge Zinn-Anion **1c**, ein zweidimensionales $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}$, ^7Li -HOESY (Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)-NMR-Experiment durchgeführt. Beide Anionen und die entsprechenden strukturellen Unterschiede sind in Schema 28 dargestellt.



Schema 28: Vergleich der strukturellen Unterschiede im Festkörper des $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**12**) und $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ (**1c**).

Das $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ (**1c**) zeigte auch in Lösung im $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}$, ^7Li -HOESY-NMR-Experiment eine starke Korrelation zwischen dem Lithium und der Hydride am Zinn. Eine geringe Korrelation der Methylgruppen des TMPDA zum Lithium war ebenfalls sichtbar.

In Abbildung 14 ist das analoge NMR-Experiment für **12** dargestellt. Es ist nur eine Korrelation zwischen den Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppen des TMPDA und dem Lithium sichtbar. Die germaniumgebundenen Hydride zeigen keine Korrelation zum Lithium. Dieser Befund ist ein zusätzlicher Hinweis, dass das Lithiumkation am Germaniumanion und nicht wie in **1c** über die Hydride gebunden ist.

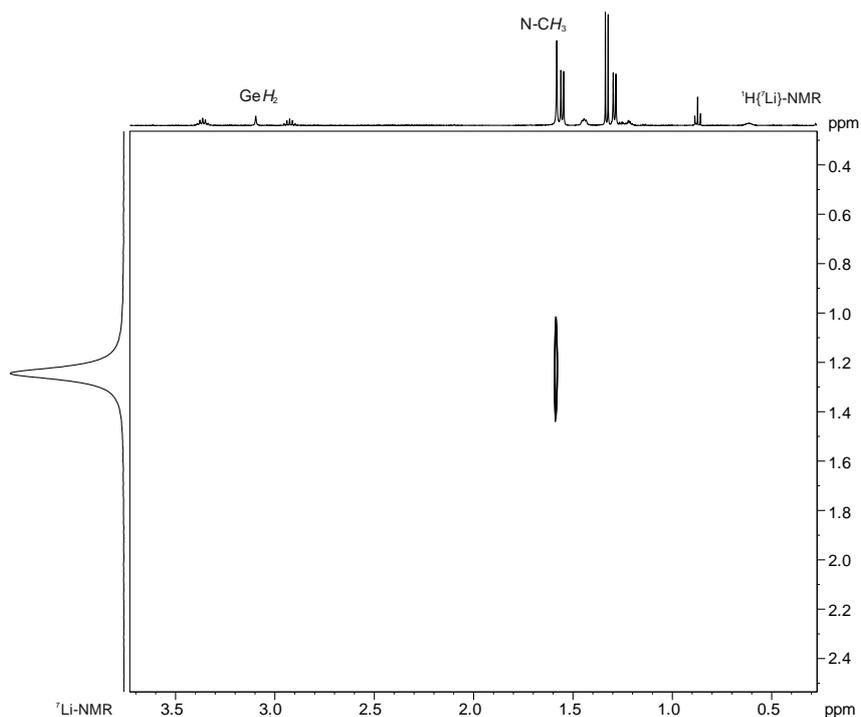


Abbildung 14: $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}$, ^7Li -HOESY-NMR-Experiment für das $[\text{Li}(\text{TMPDA})][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **12** in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Zu sehen ist eine Korrelation zwischen den Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppen des TMPDA und dem Lithiumatom.

3.3 Umsetzungen des $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit Elektrophilen der Gruppe 14

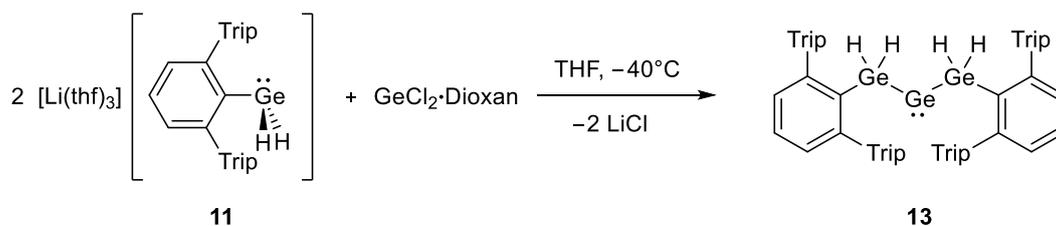
Nun sollte die Reaktivität des Organodihydrogermanium-Anions **11** gegenüber verschiedenen Elektrophilen untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, könnte das Anion als Vorläufer dienen und einen Zugang zu verschiedenen germaniumsubstituierten Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}$ ermöglichen. Es wurden verschiedene Elektrophile, in Form von Halogeniden der Hauptgruppen oder der Übergangsmetalle verwendet. Die Reaktionen verlaufen hauptsächlich über Salzmetathesereaktionen und werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Zusätzlich wurde auch auf die Folgechemie der germaniumgebundenen Hydride der neuen Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E}$ Wert gelegt. Im nachfolgenden Kapitel werden die Reaktionen gegenüber Elektrophilen der Gruppe 14 beschrieben. Hierbei wurden vor allem Elektrophile in der Oxidationsstufe +II verwendet, um für die mögliche Folgechemie reaktivere Ausgangsverbindungen zu erhalten.

3.3.1 Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit Dihalogeniden der Gruppe 14

Zunächst wurden für die Reaktionen die Dihalogenide in Form von EX_2 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) verwendet. Diese Verbindungen könnten durch die Umsetzung mit **11** über eine zweifache Substitution kettenförmige Verbindungen der Art $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-E-GeH}_2\text{Ar}^*$ bilden. Ähnliche Verbindungen wurden unter anderem von *Klinkhammer et al.* aus der Reaktion von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit einem Triorganogermaniumanion $[\text{K}][\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]$ zu $\text{Pb}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ hergestellt.^[183] Auch *Weidenbruch et al.* publizierte eine Verbindung, die in der Mitte allerdings ein vierfachkoordiniertes Germaniumatom enthält.^[184] Die zu synthetisierenden Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-E-GeH}_2\text{Ar}^*$ weisen noch vier germaniumgebundene Wasserstoffatome auf, wodurch eine Hydridabstraktion oder auch eine Deprotonierung zu neuen Verbindung vorstellbar ist. Zusätzlich ist auch eine einfache Substitution vorstellbar, wodurch sich folgende Verbindungen der Art $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-E-X}$ bilden könnten. Aus diesen Verbindungen könnte eine HX-Eliminierung erfolgen, um Germanium-Element-Mehrfachbindungen zu bilden. Aber auch andere Folgereaktionen wie Hydridabstraktionen oder Deprotonierungen wären an diesen Verbindungen durchführbar.

Umsetzungen von zwei Äquivalenten des Anions mit den Dihalogeniden der Gruppe 14:

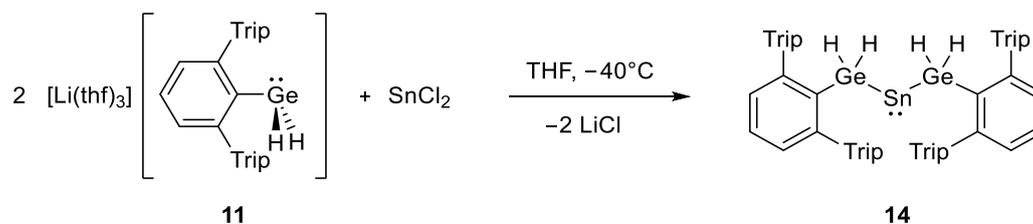
Reaktion mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$: Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten des $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in THF konnte nach Entfernen des Lösemittels und Extraktion mit *n*-Hexan ein lilafarbener Rückstand isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten Produkts $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Ge}$ **13** zeigte für die Germaniumhydride ein Signal bei 4.61 ppm, das im Vergleich zu **11** (3.02 ppm) ins Tieffeld verschoben ist. Die Qualität der erhaltenen Kristalle reichte für keine vollständige Röntgenkristallstrukturanalyse aus, aber diese konnten die Bildung bzw. die Konnektivität der Ge_3 -Kette **13** bestätigen. Diese Verbindung ist allerdings bei Raumtemperatur nicht stabil und zersetzt sich zügig zu Ar^*GeH_3 **1** und weiteren unbekanntem Komponenten.



Schema 29: Darstellung des Digermylgermylens **13** aus der Reaktion von zwei Äquivalenten des Anions **11** mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ bei -40°C in THF.

Die Instabilität dieser Verbindung ist auf das niedervalente mittlere Germaniumatom zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, nimmt die Stabilität der niedervalenten Gruppe 14 Elemente mit zunehmender Ordnungszahl zu. Um Organogermanium-Verbindungen in der Oxidationsstufe II zu stabilisieren, ist eine thermodynamische oder auch eine kinetische Stabilisierung erforderlich. Das Germaniumatom in **13** befindet sich lediglich in der Mitte, ist damit weniger gut abgeschirmt und somit schlecht stabilisiert.

Reaktion mit SnCl_2 : Da die Ge_3 -Kette **13** mit Germanium als mittleres Element nicht stabil ist, sollte die analoge Verbindung mit Zinn hergestellt werden. Hierbei wurden zwei Äquivalente des $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit SnCl_2 in THF bei -40°C zusammengegeben. Nach Entfernen des Lösemittels und Extraktion mit *n*-Hexan konnte ein roter Rückstand isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Sn}$ **14** zeigte für die Hydride am Germaniumatom ein Signal bei 5.61 ppm. Sie sind aufgrund des benachbarten Zinn-Atoms stärker entschirmt. Das $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Sn}$ **14** ist durch das Einführen eines in niedriger Oxidationsstufe stabileren Elements deutlich besser handhabbar. Die Reaktion lief quantitativ ab und das isolierte Produkt konnte auch mehrere Tage bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch als Feststoff gelagert werden.



Schema 30: Darstellung des Digermylstannylens **14** aus der Reaktion von zwei Äquivalenten des Anions **11** mit SnCl_2 bei -40°C in THF.

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 2010 ppm und liegt im typischen Bereich von divalenten Zinnverschiebungen.^[185-187] In Abbildung 15 ist die rudimentäre Molekülstruktur von **14** abgebildet. Die erhaltenen Kristalle reichten für keine vollständige Messung aus, aber es konnte die Konnektivität der Ge-Sn-Ge-Kette bestätigt werden.

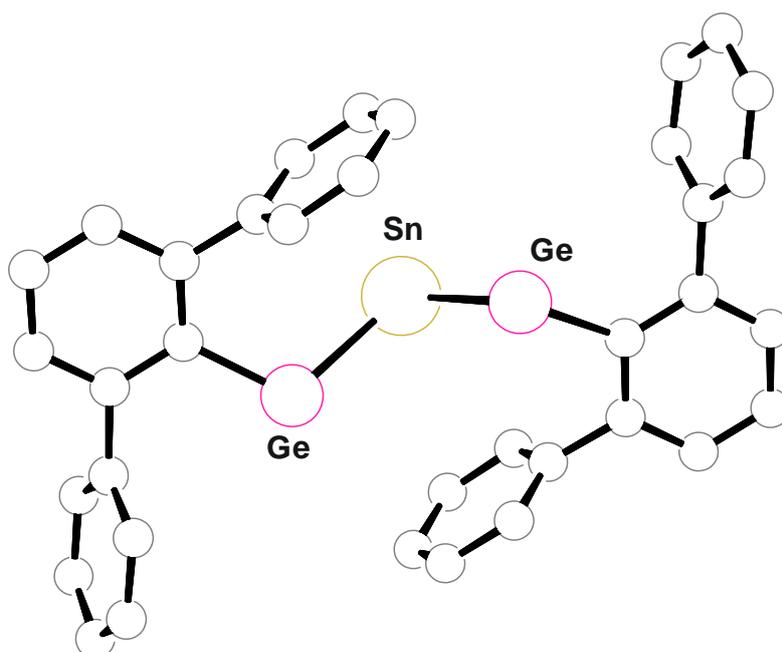
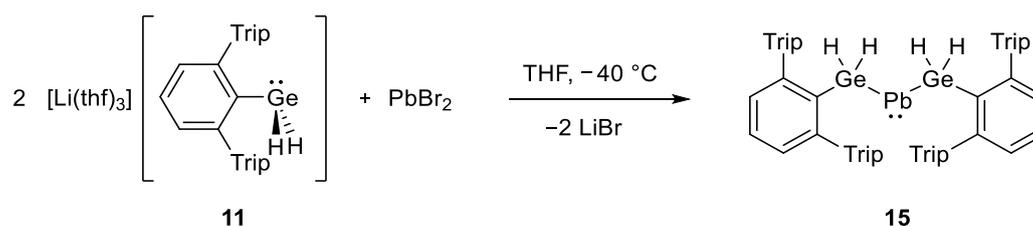


Abbildung 15: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **14**. *i*Pr-Gruppen und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird hier auf eine Darstellung mit Ellipsoiden und eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet. Die Struktur ist nur für die Bestätigung der Konnektivität abgebildet.

Reaktion mit PbBr₂: Zusätzlich wurde auch PbBr₂ als Elektrophil verwendet. Die Reaktion wurde ebenfalls bei –40 °C in THF durchgeführt, wobei hier darauf geachtet werden musste, dass die Reaktionslösung nicht wärmer als –40 °C wurde, da sonst sofort eine dunkle Färbung des Reaktionsgemisches beobachtet wurde. Nach Aufarbeitung konnte ein dunkelgrüner Rückstand als das Digermylplumbylen **15** isoliert werden. Eine ähnliche Verbindung [Pb{Ge(SiMe₃)₃}₂] wurde bereits von *Klinkhammer et al.* publiziert.^[183]



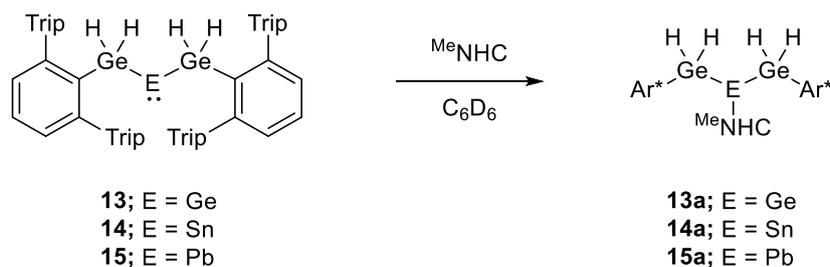
Schema 31: Darstellung des Digermylplumbylens **15** aus der Reaktion von zwei Äquivalenten des Anions **11** mit PbBr₂ bei –40 °C.

NMR-Spektroskopie: Für die Hydride wurde im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei 11.71 ppm gefunden. Diese sind damit im Vergleich zu den Germanium- und Zinn-Analoga **13** und **14** deutlich stärker entschirmt. Diese chemische Verschiebung ist für einen an tetravalentes Germanium gebundenen Wasserstoffatom nicht üblich. Dieser Einfluss auf die chemische Verschiebung wird durch das Bleiatom ausgelöst. In der Literatur wird beschrieben, dass diese starken Abweichungen zu tiefem Feld aus den induzierten Spin-Orbit Kopplungen vom schweren Atom auf das leichte Atom verursacht werden.^[188-195] Bezeichnet wird dieser relativistische Effekt als SO-HALA-Effekt (spin orbit heavy atom on the light atom). Das niedervalente Blei(II)hydrid aus der

Arbeitsgruppe von *Wesemann* zeigte diesen Effekt deutlich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum über eine starke Tieffeldverschiebung von 35.61 ppm.^[196] Dieser sogenannte SO-HALA-Effekt muss allerdings für **15** erweitert werden, da die Hydride nicht direkt am Bleiatom gebunden sind. *Rosakov et al.* beschreibt daher mit dem α -, β - oder γ -SO-HALA-Effekt ein erweitertes Konzept in dem die Atome bei β und γ zwischen dem schweren und leichten Atom jeweils ein bzw. zwei Atome dazwischen liegen.^[197, 198] In diesem Fall kann man für die Beschreibung der Verschiebung für die Germaniumhydride der Verbindung **15** den β -SO-HALA-Effekt anwenden der diese ungewöhnliche Tieffeldverschiebung zu 11.71 ppm erklärt. Das $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Verschiebung von 8477 ppm. Das Signal befindet sich im Bereich von Bleiverbindungen mit einer Koordinationszahl von zwei und ist sehr ähnlich zu dem publizierten Dialkylplumbylen von *Lappert et al.* und dem Stannylplumbylen von *Maudrich*.^[25, 26, 187, 199, 200]

Darstellung der NHC-stabilisierten Addukte der Digermyltetrylene:

(Ar^*GeH_2)₂Ge **13**: Die Ge₃-Kette **13** ist ohne Zersetzungsprodukte nicht isolierbar. Deshalb wurde $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zugegeben, um das niedervalente Germaniumatom zu stabilisieren. Wird ein Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zur Lösung von **13** in C₆D₆ gegeben, findet ein Farumschlag der Reaktionslösung von lila zu gelb statt. Durch die Koordination des Carbens in **13a** ist die freie Rotation der Bindungen im Molekül eingeschränkt. Das lässt sich auch im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung beobachten. Für die Wasserstoffatome am Germaniumatom sind nun zwei Signale bei 4.05 und 3.78 ppm zu sehen. Da beide Protonen aufgrund der eingeschränkten Rotation magnetisch inäquivalent sind, zeigen diese auch eine Dublett Aufspaltung mit einer sehr kleinen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 1$ Hz. Des Weiteren äußert sich dies auch in den Protonensignalen der ^iPr -Gruppen des Terphenylliganden. Im Vergleich zu donorfreien Ge₃-Kette **13** ist eine Verdopplung der Signalsätze zu beobachten.



Schema 32: Darstellung der $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Addukte **13a**, **14a** und **15a** aus der Reaktion von **13**, **14** und **15** durch Zugabe von einem Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$.

(Ar^*GeH_2)₂Sn **14**: Zum Digermylstannylene **14** wurde ebenfalls ein Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$ zugegeben. Es fand in gleicher Weise ein Farbumschlag von rot zu gelb statt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14a** zeigte auch hier durch die eingeschränkte Rotation eine herbeigeführte Veränderung der Signale. Bei 4.34 und 3.91 ppm sind die Signale der germaniumgebundenen Wasserstoffe mit Zinn-Satelliten von 24.5 Hz bzw. 27.9 Hz zu finden. Diese kleine Kopplungskonstante deutet auf eine $^2J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung hin. Auch das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt einen deutlichen Unterschied zur donorfreien Verbindung **14**. Das Signal erscheint bei einer chemischen Verschiebung

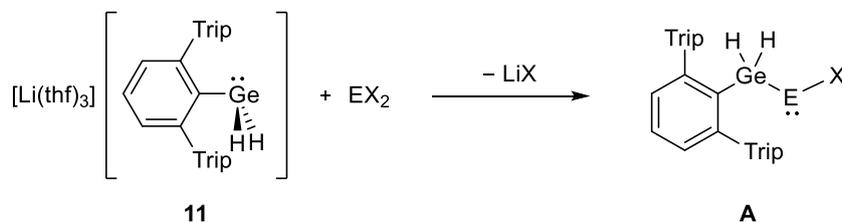
von -396 ppm, wie auch für dreifach koordinierte Zinn(II)Verbindungen zu erwarten war und ist im Vergleich zum Edukt ca. 2300 ppm in Richtung Hochfeld verschoben.^[185, 186, 201-203]

(Ar*GeH₂)₂Pb 15: Die Umsetzung des Carbens wurde für eine vollständige Reihe ebenfalls mit **15** zu **15a** umgesetzt. Der Farbumschlag verlief von dunkelgrün zu hellgrün. Die Signale der hydridischen Protonen des Germaniums sind bei 6.79 und 5.58 ppm zu finden. Im Untergrund sind Bleisatelliten sichtbar. Diese sind allerdings sehr schwach, sodass es nicht möglich war, eine exakte Kopplungskonstante zu ermitteln. Das zugehörige Bleisignal konnte im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum bei 1026 ppm detektiert werden und liegt im Bereich von dreifach koordinierten Verbindungen des Bleis.^[199, 200]

Durch die Bildung der drei NHC-stabilisierten dreigliedrigen Ketten konnten alle drei Verbindungen stabilisiert werden und für mehrere Wochen bei Raumtemperatur ohne die Bildung von Zersetzungsprodukten gelagert werden. Für die Folgechemie waren jedoch insbesondere die Digermyltetrylene **13**, **14** und **15** ohne Stabilisierung von Interesse, diese wird in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

Umsetzungen von einem Äquivalent des Anions mit den Dihalogeniden:

Wie bereits oben beschrieben, ist auch eine Umsetzung mit einem Äquivalent von **11** mit den entsprechenden Dihalogeniden vorstellbar. Dadurch könnten Verbindungen wie in Schema 33 als **A** dargestellt, entstehen. Verbindungen wie **A** enthalten noch ein Halogenid, wodurch eine Eliminierung von HX möglich und damit ein Zugang zu Verbindungen mit Germanium-Gruppe 14-Mehrfachbindungen vorstellbar wäre. Hierbei sollte in Anlehnung an Arbeiten von *Roesky et al.* und *Filippou et al.* beispielsweise durch Zugabe von *N*-heterocyclischen Carbenen eine HX-Eliminierung initiiert werden.^[204-207]



Schema 33: Geplante 1:1-Umsetzung des Anions **11** mit den entsprechenden Dihalogeniden der Gruppe 14 zur Darstellung von **A** (E = Ge, Sn, Pb).

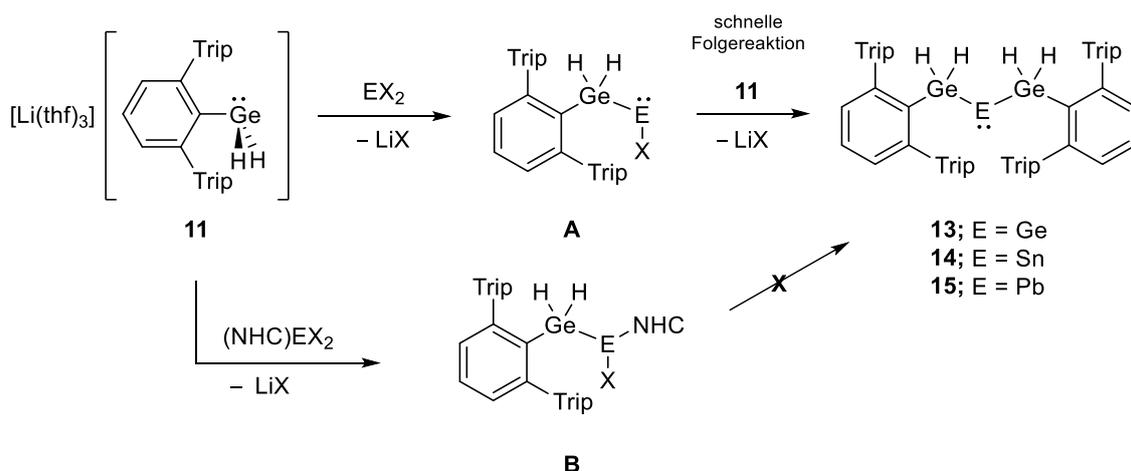
Die Synthese der zweifach substituierten Elementhalogenide lieferte die Umsetzung mit SnCl₂ die selektivste Reaktion und das stabilste Produkt. Daher sollte für die einfache Substitution zunächst das SnCl₂ verwendet werden. Das Anion **11** wurde mit SnCl₂ im Verhältnis von 1:1 in THF umgesetzt, dabei konnte ein Farbumschlag zu Gelb beobachtet werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Reaktionslösung zeigte allerdings nur die Bildung des Digermylstannylens **14**. Danach wurde die Zugabegeschwindigkeit des Anions verringert, um die Konzentration des Anions so gering wie möglich zu halten, damit sich nur das einfach substituierte Produkt bilden kann. Dies führte aber auch nur zur Bildung des Digermylstannylens. Sowohl die Variation des Lösemittels zu Et₂O, Benzol oder Toluol, als auch unterschiedliche Reaktionstemperaturen von -40 °C bis Raumtemperatur und unterschiedliche Reaktionszeiten führten mehr oder weniger sauber zur zweifachen Substitution. Es konnte in

keinen der Reaktionsansätze Verbindung **A** beobachtet werde. Die anderen Dihalogenide reagierten gleichermaßen ausschließlich zur den entsprechenden Digermyltetrylenen **13** und **15**.

Die Bildung der zweifachen Substitution ist offenbar, neben der Abspaltung des Alkalimetallhalogenids, die Triebkraft der Reaktion. Höchstwahrscheinlich bildet sich das gewünschte Produkt **A** als Zwischenstufe, ist aber sehr instabil und reagiert direkt zur thermodynamisch stabileren Digermyl-Verbindung.

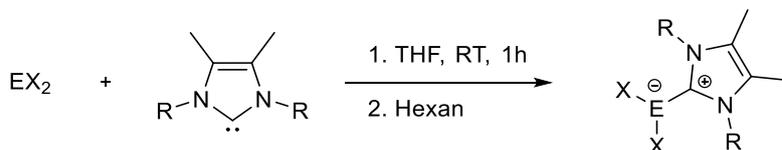
3.3.2 Einfache Substitution von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) an NHC-stabilisierte Dihalogenide

Die Reaktion mit den Dihalogeniden der Gruppe 14 zur Darstellung der einfach substituierten Germyltetrylene führte nicht zum Erfolg. Es wird davon ausgegangen, dass das gewünschte Produkt **A** sehr reaktiv ist und daraufhin direkt mit einem zweiten Molekül des Anions zum entsprechenden $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{E}$ reagiert. Daher sollte das niedervalente Metall schon vor der Umsetzung mit dem Nucleophil **11** stabilisiert werden, wodurch die Reaktion mit einem weiteren Molekül des Anions zur Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts unterdrückt werden könnte (Schema 34).



Schema 34: Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von Verbindungen der Form von **B** durch die Verwendung von NHC-stabilisierten Dihalogeniden und somit die Unterdrückung der Bildung von **13**, **14** und **15**.

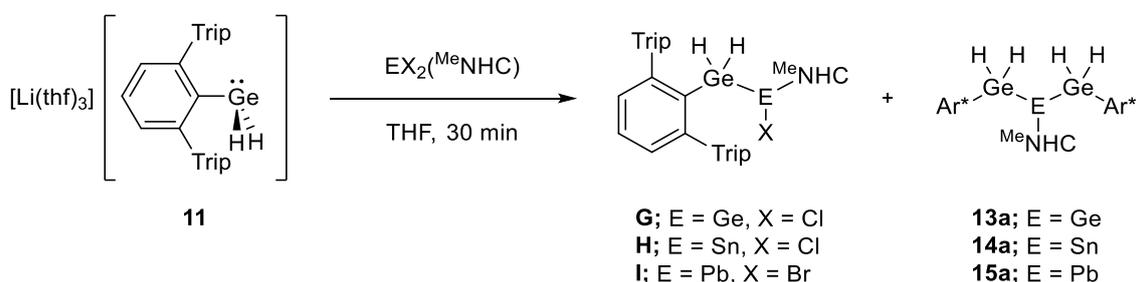
Zunächst wurden die NHC stabilisierten Dihalogenide EX_2 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) dargestellt. Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von *Baines et al.*^[208] Die divalenten Halogenide wurden mit jeweils einem Äquivalent des entsprechenden $^{\text{R}}\text{NHC}$ ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}$) umgesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird das Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan gefällt und ohne weitere Aufreinigung mit dem Anion **11** umgesetzt.



Schema 35: Darstellung der $^{\text{R}}\text{NHC}$ -stabilisierten Dihalogenide der Gruppe 14 Elemente. ($\text{E} = \text{Ge}$: GeCl_2 -Dioxan, $\text{E} = \text{Sn}$: SnCl_2 , $\text{E} = \text{Pb}$: PbBr_2 , $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}$).

Stabilisierung durch ^{Me}NHC:

Zuerst wurde das ^{Me}NHC verwendet, da die entsprechenden Addukte **13a**, **14a**, **15a** schon bekannt waren und damit die Identifizierung der möglichen Nebenprodukte leichter fällt. Die Reaktionen wurden für alle Metalle (Ge, Sn, Pb) analog durchgeführt. Die 1:1 Umsetzung der Reaktion (Schema 36) zeigte ausschließlich die Bildung der Ketten **13a**, **14a**, und **15a**. Schließlich wurde ein Überschuss des Dihalogenids verwendet. Erwartet wurde, dass durch die höhere Verfügbarkeit des (^{Me}NHC)EX₂ die Entstehung von **G**, **H**, **I** bevorzugt wird und damit die zweifache Substitution unterdrückt werden kann. Im Fall von Germanium konnte dies bestätigt werden, da hier durch Zugabe von 1.5 Äq. des Carben-stabilisierten GeCl₂ zu 75% **G** entstand und nur noch 25% von **13a**. Zinn- und Blei-Derivate zeigten hingegen keinen Unterschied im Produktverhältnis und lieferten nur die zweifachsubstituierten Verbindungen **14a** und **15a**.

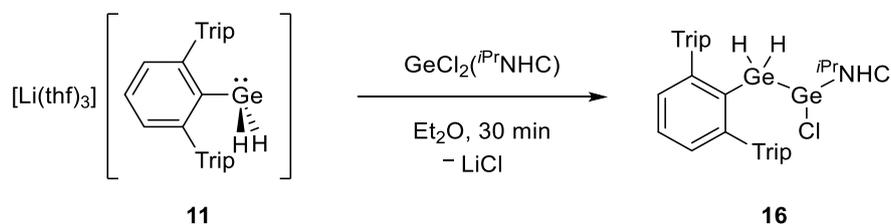


Schema 36: Reaktion des Anions **11** mit unterschiedlicher Stöchiometrie des EX₂(^{Me}NHC) in THF.

Stabilisierung durch ^{iPr}NHC:

Da keine dieser Reaktionen zufriedenstellend war und in guter Ausbeute zum gewünschten Produkt führten, wurde der sterische Anspruch des Carbens erhöht, damit das niedervalente Element vor einer weiteren Substitution des Anions **11** sterisch abgeschirmt ist. Die entsprechenden NHC-Elementhalogenide wurden analog zu Schema 35 hergestellt.

Umsetzung von 11 mit einem Äquivalent GeCl₂(^{iPr}NHC): Das Anion **11** wurde mit (^{iPr}NHC)GeCl₂ in Diethylether zusammengegeben. Dabei färbte sich die Reaktionslösung gelb. Das isolierte farblose Produkt konnte nach der Aufarbeitung als das gewünschte einfach substituierte Dihydrogermylgermylen **16** identifiziert werden.



Schema 37: Umsetzung des Dihydrogermaniumanion **11** in einer 1:1-Umsetzung mit (^{iPr}NHC)GeCl₂ zum NHC-stabilisierten Germylgermylen **16**.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40 °C konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 zu sehen. Das Germylgermylen **16** kristallisiert in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Der Ge1–Ge2-Bindungsabstand von $2.490(4)\text{ Å}$ liegt im Bereich von Ge–Ge-Einfachbindungen ($2.40 - 2.50\text{ Å}$).^[209-212] Auch der Ge–C-Abstand zum Carben liegt mit $2.111(2)\text{ Å}$ im typischen Bereich für bekannte Ge–Carben-Verbindungen ((NHC)GeMes₂ = $2.078(3)$ und (NHC)GeCl₂ = $2.070(6)\text{ Å}$).^[213, 214] Das Germaniumatom am Terphenylrest zeigt eine tetraedrisch Geometrie. Das niedervalente Ge2-Atom zeigt aufgrund des freien Elektronenpaares eine trigonale pyramidale Geometrie.

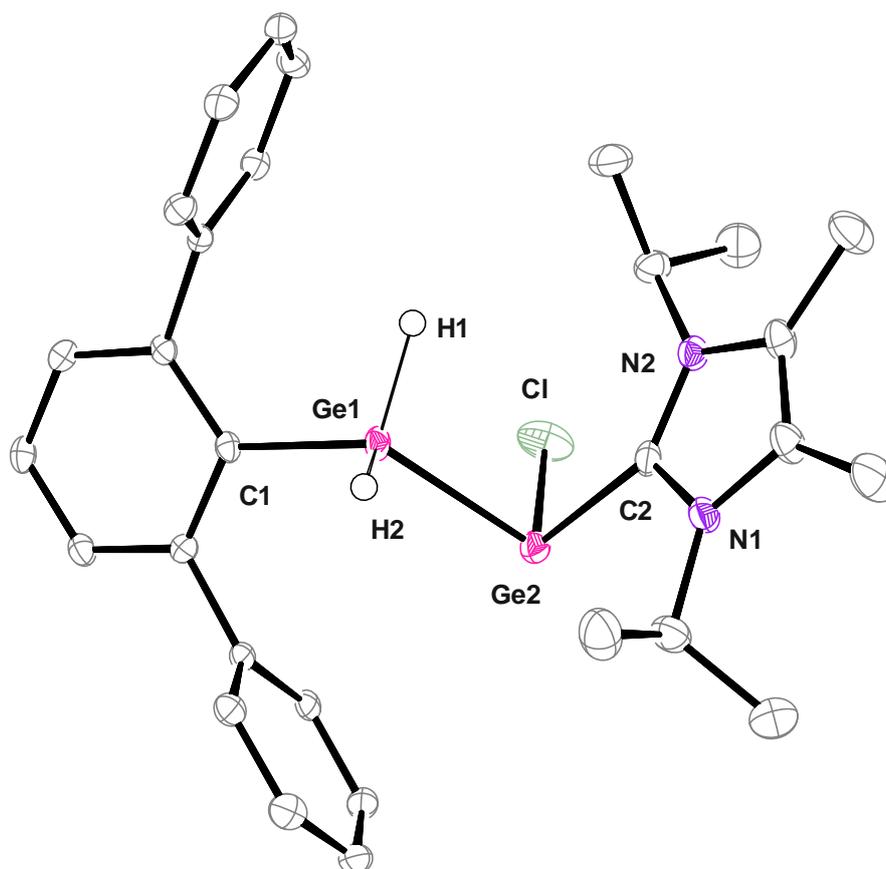
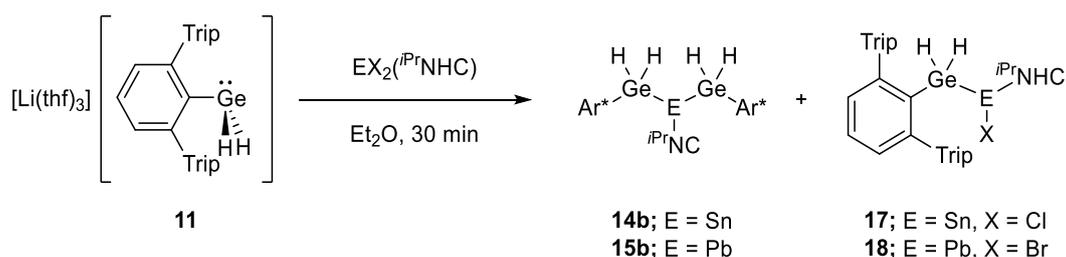


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Germylgermylens **16** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zwei Moleküle kokristallisiertes Toluol, ¹Pr-Gruppen am Terphenylsubstituenten und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge1–C1 $1.980(2)$, Ge1–Ge2 $2.490(4)$, Ge2–C2 $2.111(2)$, Ge2–Cl $2.314(7)$, C2–N1 $1.356(3)$, C2–N2 $1.352(3)$, C1–Ge1–Ge2 $119.85(6)$, Ge1–Ge2–Cl $97.49(2)$, Ge1–Ge2–C2 $87.32(6)$, Ge2–C2–N1 $119.12(17)$, Ge2–C2–N2 $135.02(18)$.

NMR-Spektroskopie: Das Germanium(II)-Atom ist ein chirales Zentrum mit vier unterschiedlichen Substituenten (NHC, freies Elektronenpaar, Chlorid und die Germyleinheit). Die Protonensignale der benachbarten Germyl-Einheit sind daher nicht mehr magnetisch äquivalent. Durch das chirale Zentrum sind die germaniumgebundenen Wasserstoffatome nun diastereotop. Dies äußert sich im ¹H-NMR-Spektrum durch die

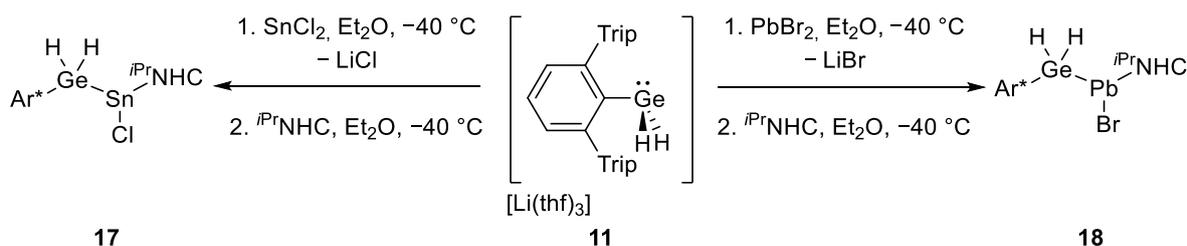
zwei Signale bei 4.46 und 4.05 ppm mit einer sehr kleinen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung (1.72 Hz). Die Protonensignale der ^iPr -Gruppen des Terphenyl-Liganden zeigen ebenfalls einen doppelten Satz an Signalen.

Umsetzung von 11 mit einem Äquivalent $\text{SnCl}_2(^i\text{PrNHC})$ und $\text{PbBr}_2(^i\text{PrNHC})$: Da die Reaktion mit $\text{GeCl}_2(^i\text{PrNHC})$ zur einer quantitativen Bildung von **16** führt, sollte die Reaktion ebenfalls für die schweren Homologen angewendet werden. Diese wurden gleichermaßen durchgeführt (Schema 38), allerdings zeigten beide Reaktionen mit $\text{SnCl}_2(^i\text{PrNHC})$ und $\text{PbBr}_2(^i\text{PrNHC})$ neben der gewünschten Produktbildung auch jeweils ca. 40% der Disubstitutionsprodukte **14b** und **15b**.



Schema 38: Darstellung der Gemische **17/14b** und **18/15b** aus den 1:1-Umsetzungen des Anions **11** mit $(^i\text{PrNHC})\text{SnCl}_2$ und $(^i\text{PrNHC})\text{PbBr}_2$.

Da die Reaktionen mit $\text{SnCl}_2(^i\text{PrNHC})$ und $\text{PbBr}_2(^i\text{PrNHC})$ eine geringe Bildung von **17** und **18** aufweisen, sollten nun andere Bedingungen zur Darstellung untersucht werden. Für die Reaktion wurde eine zweistufige Synthese durchgeführt. Zuerst wurde das Dihalogenuid mit dem Anion **11** zur Reaktion gebracht und erst nach einer Stunde Reaktionszeit das Carben zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Beide Reaktionen zeigten nach Aufarbeitung und NMR-spektroskopischer Untersuchung ausschließlich die Bildung der gewünschten Verbindungen **17** und **18**.



Schema 39: Reaktion zur Darstellung des NHC-stabilisierten Germystannylen **17** und des NHC-stabilisierten Germylplumbylen **18** über eine zweistufige Synthese aus dem Dihydrogermaniumanion **11**, $\text{SnCl}_2/\text{PbBr}_2$ und $^i\text{PrNHC}$.

Bislang konnten für das Germystannylene **17** noch keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Jedoch war es möglich aus einer konzentrierten Toluollösung das Germylplumbylen **18** für eine Röntgenstrukturanalyse zu kristallisieren. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 17 zu sehen. Der Ge–Pb Abstand beträgt 2.743 Å und ist mit den Bindungslängen der publizierten Verbindungen von *Klinkhammer et al.* ($[\text{Pb}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ mit 2.733(2) Å) und *Draeger et al.* ($\text{Ph}_3\text{Pb}–\text{GePh}_3$ von 2.623(2) Å) vergleichbar.^[183, 215] Das

Germanium-Atom weist eine tetraedrische Geometrie auf, während das Blei-Atom aufgrund des freien Elektronenpaares eine trigonale pyramidale Geometrie aufweist.

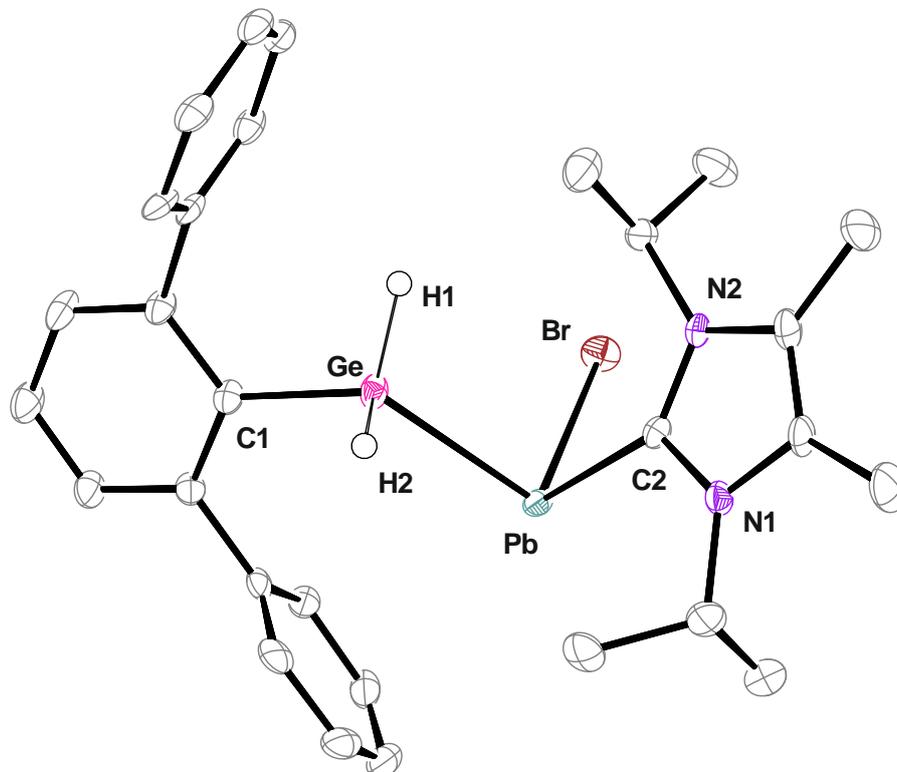


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Germylplumbylens **18** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. i Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ge–C1 1.980(4), Ge1–Pb 2.743(5), Pb–C2 2.466(4), Pb–Br 2.785(5), C2–N1 1.359(5), C2–N2 1.360(5), C1–Ge–Pb 121.63(12), Ge–Pb–Br 92.83(10), Ge–Pb–C2 86.19(10), Pb–C2–N1 122.8(3), Pb–C2–N2 130.8(3).

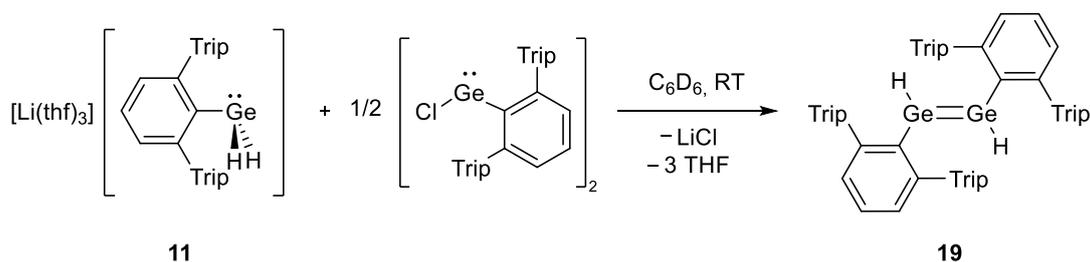
NMR-Spektroskopie: Wie in **16** sind die Zinn- und Blei-Atome in den entsprechenden Verbindungen ebenfalls Chiralitätszentren. Im ^1H -NMR-Spektrum des Germylstannylens **17** sind die germaniumgebundenen Wasserstoffatome bei 5.11 und 4.54 ppm zu finden. Für das Germylplumbylen **18** erscheinen die Protonensignale sehr breit bei 9.74 und 7.97 ppm, wobei auch hier der β -SO-HALA-Effekt als Begründung für die Tieffeldverschiebung genutzt werden kann, obwohl dieser etwas geringer als bei **15** ausgeprägt ist. Für die Signale der i Pr-Gruppen der Terphenylliganden ist in beiden Fällen eine Verdopplung der Signalsätze zu sehen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum taucht das Signal von **17** bei 76 ppm auf und befindet sich im Bereich von dreifach substituierten Zinn-Verbindungen. Auch das entsprechende Blei-Signal von **18** im ^{207}Pb -NMR-Spektrum bei 2782 ppm liegt ebenfalls im Bereich von trivalenten Bleiverbindungen.^[199, 200]

In Kapitel 3.3.3 werden die Untersuchungen zur Folgechemie der Verbindungen **16**, **17** und **18** beschrieben, wobei der Fokus auf Verbindung **16** lag.

3.3.3 Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$, $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ und $[\text{Ar}'\text{SnCl}]_2$

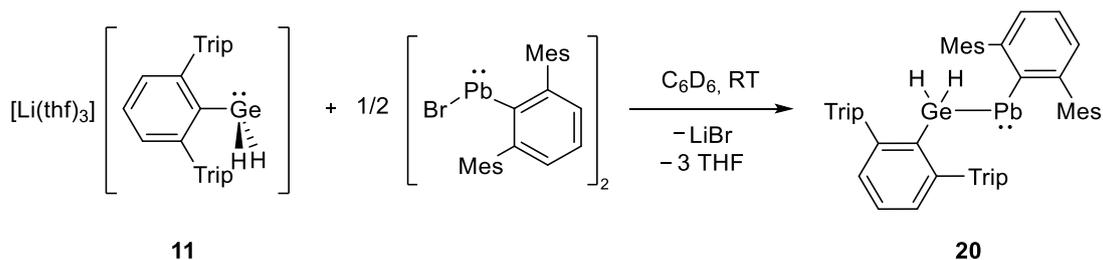
Neben der Umsetzung mit den Dihalogeniden der Gruppe 14, in denen sowohl eine Einfach- als auch Zweifachsubstitution möglich war, sollte nun die Reaktivität gegenüber anderen Elektrophilen der Gruppe 14 untersucht werden. Hierbei sollten vor allem einfachsubstituierte Verbindungen hergestellt werden, in denen das niedervalente Element keine Stabilisierung benötigt und somit Verbindungen der Art $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EAr}$ darzustellen. Für die Reaktionen wurden daher die Terphenylelementhalogenide $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$, $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$, und $[\text{Ar}'\text{SnCl}]_2$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$) verwendet. Alle Verbindungen sind stabil, gut handhabbar und in der Literatur zu finden.^[41, 129, 216]

Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$: Für die erste Umsetzung wurde das $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ als Elektrophil verwendet, welches bereits als Vorstufe bei der Synthese des Ar^*GeH_3 **1** fungierte. Beide Verbindungen wurden in C_6D_6 gelöst und zusammengegeben. Dabei färbte sich die Reaktionslösung direkt intensiv grün und ausfallendes LiCl konnte beobachtet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte die saubere Bildung des Germanium(II)hydrids **19**, das als Digermen vorliegt und bereits in ähnlicher Form (anders substituierte Terphenylreste) von *Power et al.* im Jahr 2003 publiziert wurde.^[64, 65] Das Signal des Hydrids ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr breit bei 6.30 ppm zu finden und somit sehr ähnlich zu dem niedervalenten Germaniumhydrid von *Power et al.* In Kapitel 2.2 wurde ausführlich die Strukturen der niedervalenten Hydride der Gruppe 14 diskutiert, das Germanium(II)hydrid bevorzugt die isomere Form des Digermens-Isomer, wie in **19** dargestellt.^[37, 62, 63]



Schema 40: Reaktion des Germats **11** mit einem halben Äquivalent $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ zum dimeren Germanium(II)hydrid **19**.

Reaktion mit $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$: Die Reaktion wurde ebenfalls in C_6D_6 durchgeführt. Bei der Zugabe von **11** zur $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ -Lösung färbte sich die Reaktionslösung intensiv blau und es konnte ebenfalls ein Ausfallen von LiBr beobachtet werden. Nach der Extraktion mit *n*-Hexan konnte das Produkt **20** als blauer Feststoff isoliert werden.



Schema 41: Reaktion des Germats **11** mit einem halben Äquivalent $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ zu $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ **20**.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten Toluollösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 zu sehen. Verbindung **20** kristallisiert als Monomer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Ge–Pb-Abstand beträgt 2.729(3) Å und ist mit den bereits beschriebenen Germanium–Blei-Abständen aus vorherigen Kapitel für Verbindung **18** vergleichbar.^[183, 215] Das Germaniumatom liegt in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vor, wobei der Winkel von C1–Ge–Pb 121.37(7)° beträgt und deutlich vom idealen Tetraeder Winkel abweicht. Das freie Elektronenpaar am Bleiatom erklärt den kleinen Ge–Pb–C2-Winkel von 99.91(6)°.

NMR-Spektroskopie: Durch die direkte Bindung zwischen den Atomen Germanium und Blei werden die Germaniumhydride durch den zuvor in Kapitel 3.3.1 beschriebenen β -SO-HALA-Effekt beeinflusst.^[197, 198] Dadurch erscheinen die Signale der germaniumgebundenen Protonen bei 13.71 ppm. Dieser Effekt ist aber nicht nur im ^1H -NMR-Spektrum beobachtbar, sondern auch im ^{13}C -NMR Spektrum. Das Kohlenstoffatom des Terphenylrestes, der direkt an das Bleiatom bindet, zeigt ebenfalls eine starke Tieffeldverschiebung mit einer chemischen Verschiebung von 270.5 ppm. Diese Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffs ist für ähnliche terphenylsubstituierte Bleiverbindungen geläufig.^[188, 198, 216-218] Bei einer chemischen Verschiebung von 9183 ppm konnte das zugehörige Signal ^{207}Pb -NMR-Spektrum gefunden werden. Diese Verschiebung liegt im Bereich von zweifach organosubstituierten Pb(II)-Verbindungen, wodurch zusätzlich die monomere Form dieser Verbindung untermauert wird.^[219]

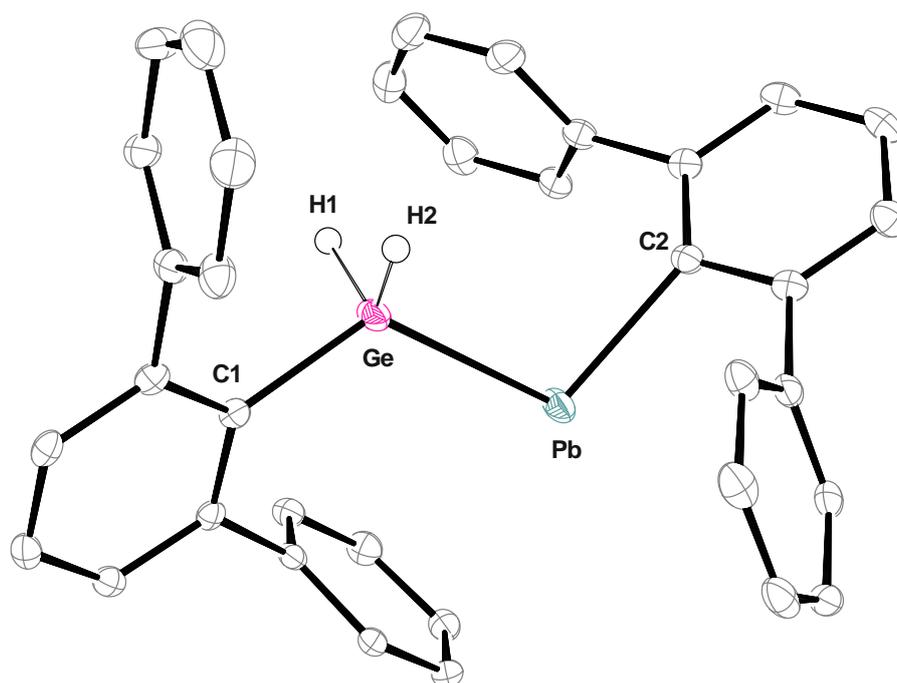
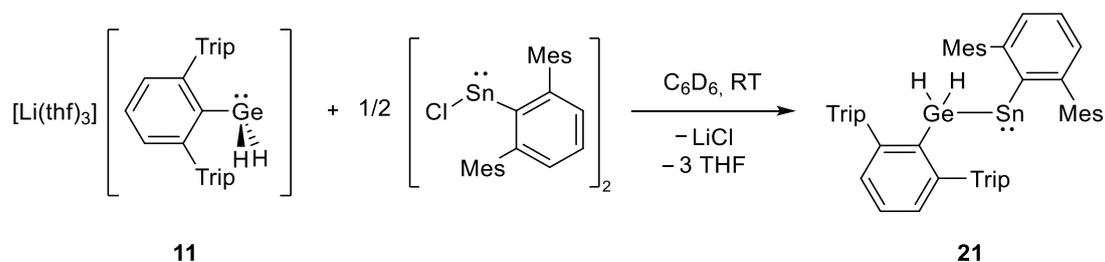


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Germylplumbylens **20** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. ^tPr - und Me -Gruppen des Terphenylsubstituenten und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge–C1 1.986(2), Ge–Pb 2.729(3), Pb–C2 2.305(2), C1–Ge–Pb 121.37(7), Ge–Pb–C2 99.91(6).

Reaktion mit [Ar'SnCl]₂: Die Reaktion mit [Ar'SnCl]₂ wird der Vollständigkeit halber in dieser Arbeit nur kurz beschrieben, da die analoge Verbindung im Rahmen der Dissertation von *Maudrich* bereits synthetisiert und ausführlich diskutiert wurde.^[6, 187] Beim Zusammengeben beider Reaktionspartner findet eine direkte Färbung der Lösung zu violett statt. Nach Aufarbeitung konnte der violette Feststoff als das Germylstannylen **21** identifiziert werden. Die germaniumgebundenen Protonen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 5.87 ppm. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum lässt sich das entsprechende Zinn-Signal bei 2250 ppm finden. Diese Verschiebung liegt im typischen Bereich für divalente Zinnverbindungen.^[220-222]



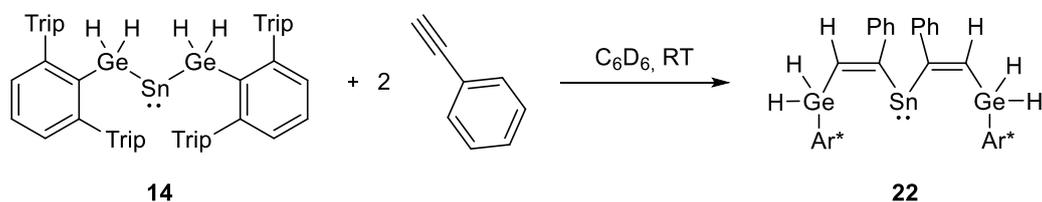
Schema 42: Reaktion des Germats **11** mit einem halben Äquivalent [Ar'SnCl]₂ zu Ar*GeH₂SnAr' **21**.

3.3.4 Folgechemie ausgewählter Verbindungen aus den Kapiteln 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3

In diesem Kapitel wird die Folgechemie ausgewählter Verbindungen, die aus den Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **11** mit Elektrophilen der Gruppe 14 gebildet worden sind, beschrieben. Hierbei wurden verschiedene Reaktionstypen durchgeführt. Zum einen wurden Insertionsreaktionen in die Germanium–Element-Bindungen, sowie Versuche zur Reduktion, HCl/HBr-Eliminierungen oder auch Hydridabstraktionen untersucht.

3.3.4.1 Umsetzungen der Digermyltetrylene **14** und **15** mit Phenylacetylen

Reaktion von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Sn}$ **14:** Das Digermylstannylene **14** wurde mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen in C_6D_6 bei Raumtemperatur umgesetzt. Die zuvor intensive, rote Lösung verfärbte sich direkt in ein dunkles orange. Nach Aufarbeitung konnte ein orangener Feststoff als Verbindung **22** isoliert werden, wobei je ein Phenylacetylen in jede Ge–Sn-Bindung inseriert wurde.



Schema 43: Das zweifache Insertionsprodukt **22** aus der Reaktion des Digermylstannylen **14** mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen.

NMR-Spektroskopie: Das ^1H -NMR-Spektrum von **22** zeigt für die Germaniumhydride ein Dublett bei 3.36 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.7 Hz zum vinylgebundenen Wasserstoffatom. Dieser zeigt ein Triplett bei 6.63 ppm mit der identischen Kopplungskonstante zu den Hydriden. Das Zinn-Signal befindet sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei 1090 ppm und liegt im Bereich von divalenten Zinn-Verbindungen und stimmt mit publizierten Vinyl-Stannylenen überein. [6, 223, 224]

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gekühlten, konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 19 dargestellt. Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_{\text{ac}}2_{\text{ab}}$. Da das Molekül C_2 -symmetrisch ist, wird der Einfachheit halber nur eine Seite des Moleküls diskutiert. Der Ge-Sn-Abstand beträgt 3.513 Å und ist für eine Wechselwirkung somit zu groß. Wird die CC-Doppelbindung zwischen den Elementen Germanium und Zinn betrachtet zeigt sich, dass der Germyl-Rest und die Phenylgruppe entgegengesetzt stehen und die Doppelbindung damit eine *Z*-Konfiguration aufweist. Der C2–C3-Abstand von 1.338(4) Å liegt genau im Bereich von C–C-Doppelbindungen. [146] Die Winkelsumme von 359.49° um C3 zeigt eine trigonal planare Umgebung und damit eine sp^2 -Hybridisierung. Die Abstände für Ge1–C2 (1.926(3) Å) und C3–Sn (2.240(3) Å) liegen im Bereich von verschiedenen vergleichbaren Vinyl-Germanen bzw. Vinyl-Stannylenen. [223-229] Das Zinn-Atom zeigt einen Winkel für C3–Sn–C5 von 83.62(10) ° und durch das freie Elektronenpaar eine gewinkelte Geometrie.

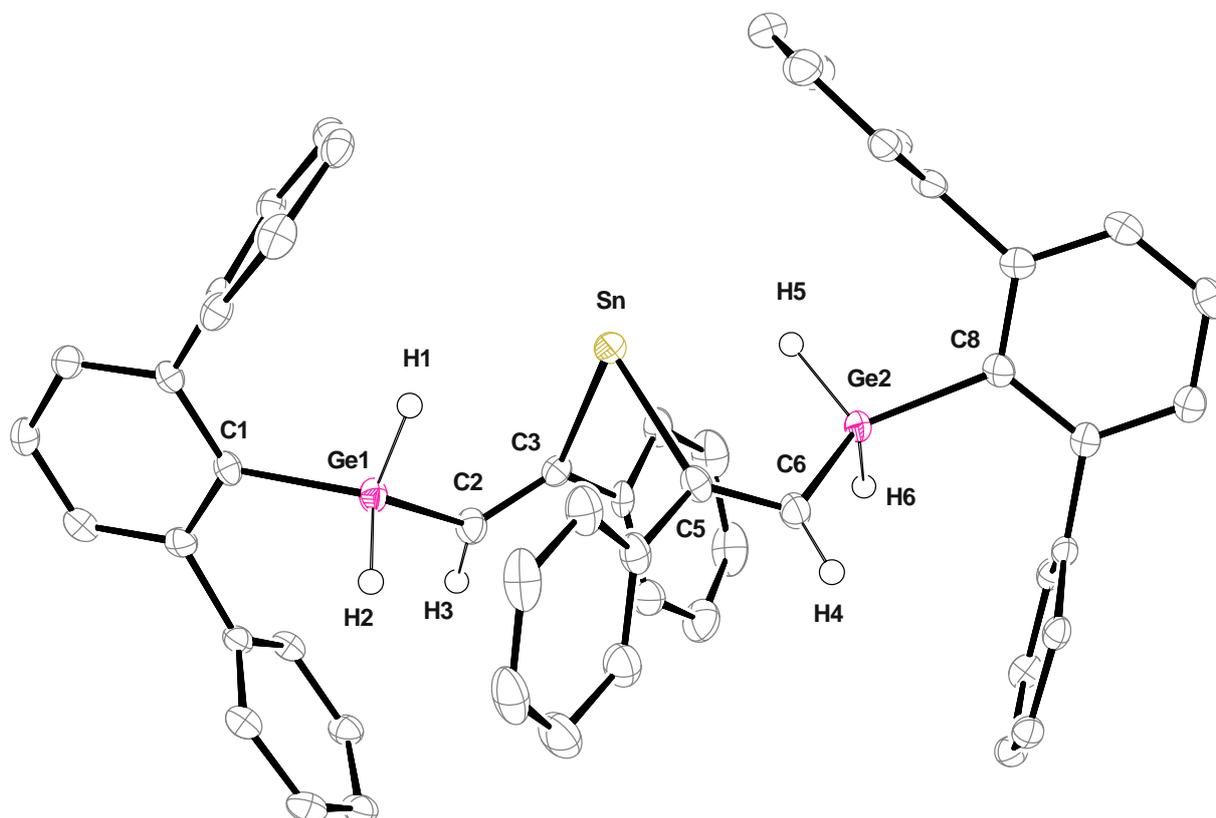
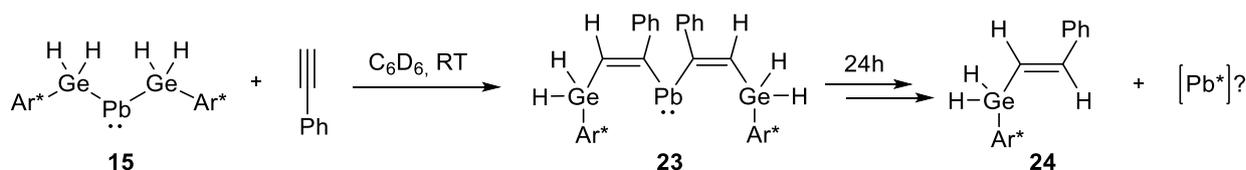


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Ar}^*\text{Ge}-\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph}))_2\text{Sn}$ **22** in orthorhombischer Raumgruppe $P2_{ac}2_{ab}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen, kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3, H4, H5 und H6 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge1 1.969(3), Ge1–C2 1.926(3), C2–C3 1.338(4), C3–C4 1.480(4), C3–Sn 2.240(3), Sn–C5 2.237(3), C5–C7 1.342(4), C5–C6 1.477(4), C6–Ge2 1.927(3), Ge2–C8 1.958(3), C1–Ge1–C2 114.44(12), Ge1–C2–C3 122.2(2), C2–C3–C4 119.4(3), C2–C3–Sn 120.1(2), C3–Sn–C5 83.62(10), C4–C3–Sn 119.9(2), Sn–C5–C7 120.1(2), Sn–C5–C6 117.8(2), C5–C6–Ge2 119.2(2), C6–Ge2–C8 115.29(13).

Reaktion von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Pb}$ **15:** Die analoge Reaktion wurde ebenfalls für das Digermylplumbylen **15** durchgeführt, allerdings verlief die Reaktion bei Zugabe von zwei Äquivalenten Phenylacetylen deutlich langsamer als die Reaktion mit **14**. Daher wurde zur Reaktionslösung ein Überschuss (6 Äq.) an Phenylacetylen gegeben. Es konnte innerhalb von drei Stunden ein Farbumschlag von intensiv grün zu rot beobachtet werden. Der isolierte rote Feststoff konnte als Verbindung **23** identifiziert werden. Bislang wurden keine geeigneten Einkristalle für eine vollständige röntgendiffraktometrische Messung erhalten, wobei die Struktur trotzdem bestätigt werden konnten.



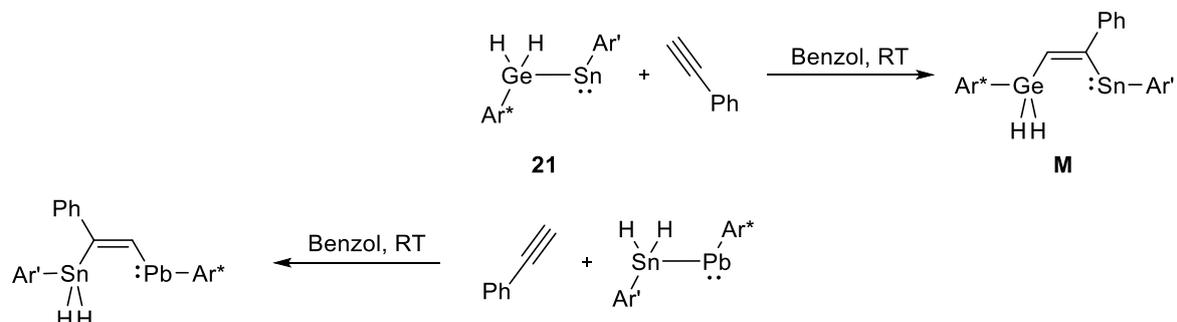
Schema 44: Das zweifache Insertionsprodukt **23** aus der Reaktion des Digermylplumbylens **15** mit einem Überschuss an Phenylacetylen und das vermutete Nebenprodukt nach 24 h bei Raumtemperatur.

NMR-Spektroskopie: Das ^1H -NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt für die Germaniumhydride ein Dublett (Integral = Zwei Protonen) bei 3.29 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.7 Hz zum vinylgebundenen Wasserstoffatom. Dieser zeigt durch die Kopplung zu den zwei Protonen ein Triplet bei 13.11 ppm (Integral = Ein Proton). Diese starke Tieffeldverschiebung kann über den bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebenen γ -SO-HALA-Effekt begründet werden. Die Größe der Kopplungskonstante ist identisch zur Zinn-Verbindung **22** und konnte aufgrund der Größe einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zugeordnet werden. Daher kann diese zusätzlich ein Indiz dafür sein, dass die Phenylgruppen des Acetylens sich auf der Seite des Bleizentrums befinden. Das zugehörige Signal des Bleiatoms konnte im ^{207}Pb -NMR-Spektrum bei 5992 ppm detektiert werden und liegt im Bereich für zweifach koordinierte Bleiverbindungen.^[199, 200]

Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur konnte eine Weiterreaktion von **23** beobachtet werden, was womöglich auch durch den Überschuss des Phenylacetylens zu begründen ist. In Lösung fand ein Farbumschlag von rot zu braun statt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Folgeprodukte zeigt neben einer geringen Menge von **23** die Bildung weiterer Verbindungen. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Folgeprodukts konnte vermutlich die vinylsubstituierte Germaniumverbindung **24** aus Schema 44 identifiziert werden. Bei 4.36 ppm ist ein Dublett mit einer Intensität für zwei Protonen und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.4 Hz zu finden, das den Germaniumhydriden zugeordnet werden konnte. Der Vinylwasserstoff (Integral=1 Proton) in direkter Nachbarschaft zu der GeH_2 -Gruppe zeigt eine Triplet ($^3J_{\text{HH}}=4.4$ Hz) vom Dublett ($^3J_{\text{HH}}=18.4$ Hz) Aufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von 5.40 ppm. Das Triplet stammt aus der Kopplung mit den germaniumgebundenen Wasserstoffatomen. Das Dublett zeigt eine sehr große Kopplungskonstante, was für eine *trans*-Kopplung zum zweiten Wasserstoffatom der Vineinheit sprechen könnte, da dieses Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.60 ppm eine Dublett-Aufspaltung aufweist und ebenfalls eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 18.4 Hz besitzt. Aus der Arbeitsgruppe *Wesemann* konnte *Weiß* die Verbindung $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}(\text{H})(\text{C}(\text{H})(\text{Ph})))$ aus der Reaktion eines niedervalenten Bleihydrids mit Phenylacetylen darstellen.^[230] Die Wasserstoffatome der Vinylgruppe zeigen durch die *trans*-Stellung ebenfalls eine große $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 19.1 Hz. Bislang war es nicht möglich aus der Weiterreaktion von **23** das zweite Nebenprodukt zu identifizieren, welches ein Bleiatom enthalten müsste, was daher noch weitere Untersuchungen erfordert.

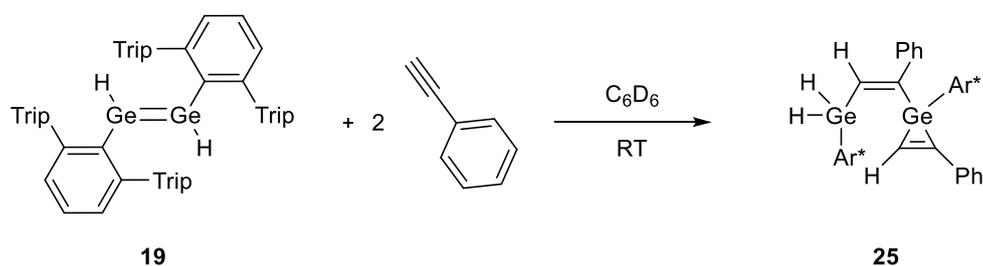
3.3.4.2 Umsetzung von $(\text{Ar}^*\text{GeH})_2$ (**19**) und $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ (**20**) mit Phenylacetylen

Neben der zweifachen Insertion von Phenylacetylen in $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Sn}$ **14** und $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Pb}$ **15** sollte die analoge Reaktion für das synthetisierte $(\text{Ar}^*\text{GeH})_2$ **19** und auch für das $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ **20** durchgeführt werden. *Maudrich* konnte im Rahmen seiner Dissertation erfolgreich die Insertionsprodukte von Phenylacetylen mit einem Stannylplumbylen und dem ebenfalls synthetisierten Germylstannylen **21** isolieren (Schema 45).^[6, 203]



Schema 45: Umsetzungen des Germylstannylens **21** mit Phenylacetylen zum Insertionsprodukt **M** und das Insertionsprodukt aus der Reaktion eines Stannylplumbylens mit Phenylacetylen aus der Dissertation von *Maudrich*.^[6]

Reaktion von $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$: Die Reaktion wurde zunächst mit einem Überschuss Phenylacetylen durchgeführt. Direkt bei Zusammengeben der beiden Reaktanden findet ein Farbumschlag von grün zu farblos statt. Nach Aufarbeitung konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C Einkristalle der Verbindung **25** isoliert werden. In der Struktur ist zu sehen, dass ein Phenylacetylen in die Germanium–Germanium-Bindung insertiert ist. Zwei Hydride befinden sich an einem Germaniumatom und das andere Germaniumatom hat mit einem zweiten Molekül Phenylacetylen reagiert und somit ein Germacyclopropen-Fragment gebildet. *Power et al.* konnte durch die Umsetzung des $\text{Ar}'_2\text{Ge}$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$) mit einem Überschuss an Phenylacetylen ebenfalls einen Germacyclopropen-Ring über eine [2+1]-Cycloaddition darstellen.^[226] Zusätzlich beobachtete er eine Reversibilität dieser Reaktion.



Schema 46: Darstellung des zweifachen Insertionsprodukt **25** aus der Reaktion des Digermens **19** mit einem Überschuss an Phenylacetylen.

Kristallstrukturanalyse: Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 20 dargestellt. Verbindung **25** kristallisiert mit zwei Molekülen *n*-Hexan in der asymmetrischen Einheit und in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Abstand C2–C3 von 1.343(3) Å und der C6–C7 von 1.320(3) Å entsprechen denen von C–C-Doppelbindungen.^[146, 147] Alle Germanium-Kohlenstoff-Abstände (1.9465(19)- 1.9729(18) Å), außer die, die sich im Germacyclopropen

befinden, liegen im Bereich von Ge–C-Einfachbindungen. Die Abstände zwischen dem Germanium-Atom und den Kohlenstoff-Atomen im Ring (Ge2–C6 1.9245(19), Ge2–C7 1.9000(2) Å) sind im Vergleich zu Ge–C(sp²)-Bindungslängen aus der Literatur (1.96–2.01 Å) verkürzt, was vermutlich auf die Ringspannung zurückzuführen ist.^[231] Dennoch stimmen die Abstände mit vergleichbaren Germacyclopropenen aus der Literatur überein.^[226, 232, 233] Die Ringspannung im Germacyclopropen hat Einfluss auf die geometrische Umgebung des Ge2-Atoms. Aufgrund des sehr kleinen Winkel zwischen C7–Ge2–C6 von 40.37(8)° sind die anderen Winkel in der Umgebung vergrößert. Daher weicht die Koordination von der idealen tetraedrischen Geometrie ab.

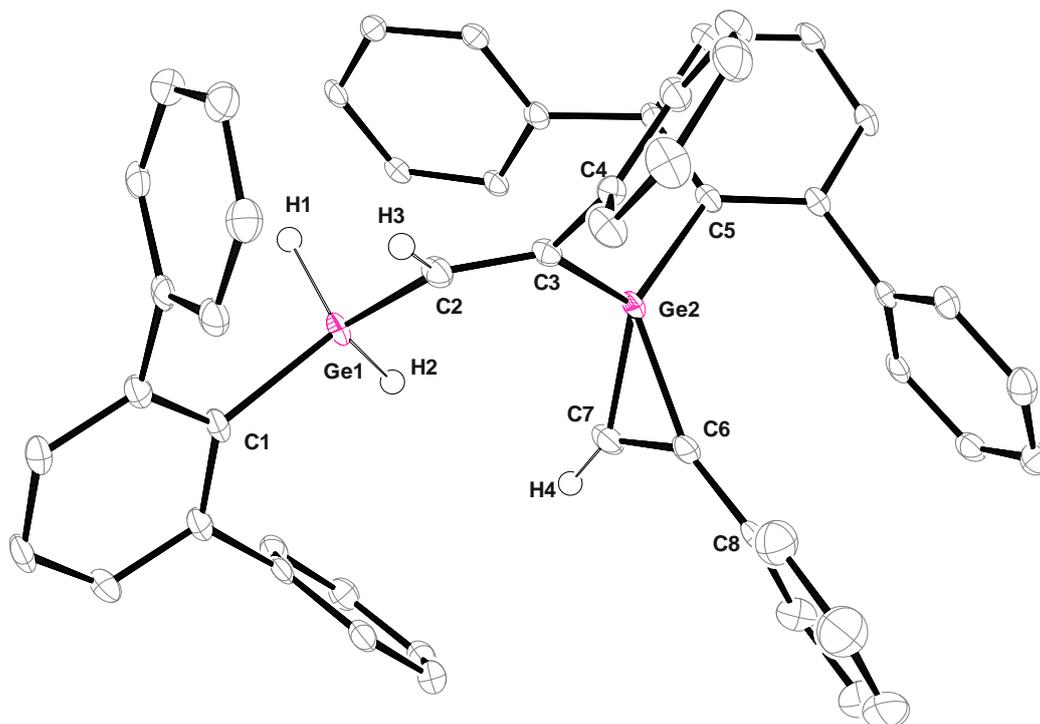
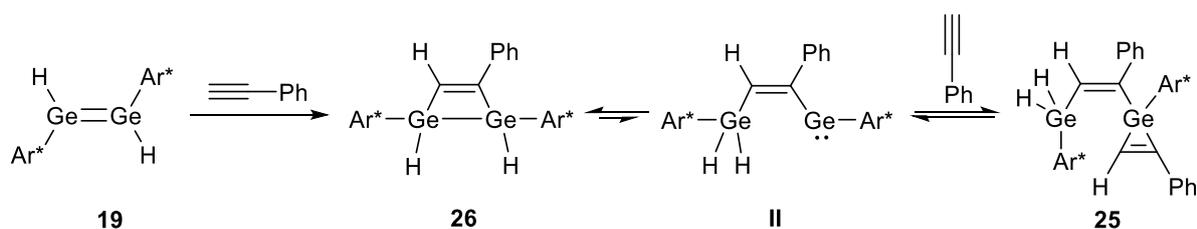


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **25** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten, kokristallisiertes *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge1 1.9729(18), Ge1–C2 1.9465(19), C2–C3 1.343(3), C3–C4 1.502(3), C3–Ge2 1.9590(19), Ge2–C5 1.9568(18), Ge2–C6 1.9245(19), Ge2–C7 1.9000(2), C6–C7 1.320(3), C6–C8 1.468(3), C1–Ge1–C2 116.15(8), Ge1–C2–C3 128.84(16), C2–C3–Ge2 124.47(15), C3–Ge2–C5 119.47(18), C6–Ge2–C5 121.83(8), C7–Ge2–C5 121.34(8), C3–Ge2–C6 115.29(8), C3–Ge2–C7 120.57(8), C7–Ge2–C6 40.37(8), Ge2–C6–C7 68.83(12), Ge2–C7–C6 70.80(12), Ge2–C6–C8 152.38(15), C7–C6–C8 128.40(8).

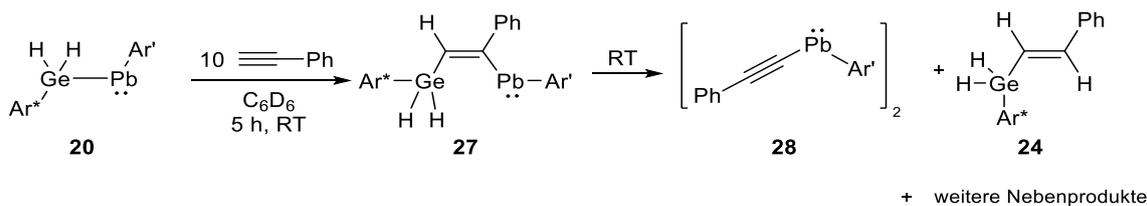
NMR-Spektroskopie und Überlegungen zur Produktbildung: Direkt nach Zusammengeben des Phenylacetylen zum Digermen **19** wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Das erhaltene Spektrum zeigte allerdings nicht die Bildung der erhaltenen Verbindung **25**. Im Spektrum sind im Bereich 5.00–3.63 ppm drei Signale mit der Intensität von jeweils einem Proton zu finden. Ein Signal mit einer Dublett vom Dublett-Aufspaltung bei 4.19 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz und $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz). Dieses Signal zeigt eine Kopplung zu den anderen zwei Dubletts bei 3.67 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz) und 4.92 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz). Diese Signale konnten dem dargestellten Germacyclobuten **26** aus Schema 47 zugeordnet werden. Das Dublett vom Dublett ist das Protonsignal des am Germaniumatom gebundenen Hydrids, welches sich zwischen der CH-Einheit des insertierten Phenylacetylen (Dublett bei 4.92 ppm) und des zweiten Germaniumhydrids (Dublett bei 3.67 ppm) befindet. *Power et al.* und *Aicher* haben die analoge Zinn-Verbindung zu **26** aus der Reaktion von $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2$ und Phenylacetylen synthetisiert.^[5, 224] Das beschriebene Signalmuster ist ebenfalls zu finden und sehr gut miteinander vergleichbar. Beide beschreiben unter anderem die Bildung dieses Stannacyclobutens über die Stannylstannylene-Zwischenstufe wie in **II** für Germanium dargestellt. Die isomeren Formen der niedervalenten Hydride wurden in Kapitel 2.2 bereits beschrieben. Es ist vorstellbar, dass dieses Gleichgewicht auch für die Germaniumverbindung vorliegen könnte. Da **II** ein niedervalentes Germaniumatom enthält, könnte dies mit dem Überschuss an Phenylacetylen weiterreagieren und damit **25** bilden. Reaktionen von Gernylenen mit Acetylenen zu Germacyclopropen-Verbindungen sind auch in der Literatur zu finden.^[232-235]



Schema 47: Möglicher Reaktionsweg und Zwischenstufen bei der Umsetzung des Digermens **19** mit einem Überschuss an Phenylacetylen zur Bildung von **25**.

Da *Power et al.* bereits die Reversibilität der Reaktion mit einer niedervalenten Germaniumverbindung beschrieben hat, wurden die erhaltenen Kristalle der Verbindung **25** in C_6D_6 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren neben den Signalen von **25** die Signale von **26** und freies Phenylacetylen wieder zu finden. Auch hier ist eine Reversibilität beobachtbar. Wobei in Lösung das Gleichgewicht auf der Seite des Vierrings **26** liegt, da nach 20 Minuten in Lösung kaum noch **25** detektierbar ist.

Reaktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$: Das Germylplumbylen **20** wurde zunächst mit einem Äquivalent Phenylacetylen umgesetzt. Nach mehreren Stunden konnte kein Umsatz beobachtet werden, weshalb ein 10-facher Überschuss an Phenylacetylen zugegeben wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte langsam eine Verringerung der Intensitäten des Edukts und die Bildung von neuen Signalen beobachtet werden. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die zuvor blaue Reaktionslösung violett. Da das Germylplumbylen **20** für die Hydride am Germaniumatom im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 13.71 ppm ein signifikantes Signal aufweist, wurde anhand dieser Intensitätsveränderung der Reaktionsfortschritt beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung war das Germylplumbylen **20** vollständig abreagiert. Bei 13.08 ppm konnte ein Triplett von der Intensität eines Protons mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 5.0 Hz beobachtet werden. Bei 3.70 ppm erscheint ein Dublett mit der doppelten Intensität und ebenfalls einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 5.0 Hz, welches zum Triplett bei 13.08 ppm eine Kopplung zeigt. Diese Signale konnten der Verbindung **27** zugeordnet werden und stimmen sehr gut mit den ähnlichen Verbindungen von *Maudrich* aus Schema 45 überein. Es war jedoch bisher nicht möglich das Insertionsprodukt **27** zu isolieren, da neben der Bildung von **27** auch gleichzeitig eine Folgereaktion stattfand. Nach zwei Stunden wurde die Farbe der Reaktionslösung braun und einige neue Signale waren detektierbar. Die Reaktion wurde aufgearbeitet, wobei das dimere Bleiacetylid **28** isoliert wurde. Das Signal des Bleiatoms von **28** konnte im $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Spektrum bei 2734 ppm gefunden werden und liegt im Bereich von dreifach koordinierten Bleiverbindungen.^[199, 200]



Schema 48: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ **20** mit einem 10-fachen Überschuss an Phenylacetylen zur Darstellung von **26**, welches bei Raumtemperatur zu den Folgeprodukten **28** und **24** reagiert.

Kristallstrukturanalyse: Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung geeignete Einkristalle des Bleiacetylids **28** hergestellt werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in dimerer Form in Abbildung 21 zu sehen. **28** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Der C1–Pb-Abstand befindet sich mit 2.377(18) Å im Bereich von bekannten terphenylsubstituierten Bleiverbindungen (2.289–2.335 Å).^[216, 217, 236, 237] Auch der Pb1–C2-Abstand zeigt mit 2.498(5) Å für eine Einfachbindung keine Auffälligkeiten. Der C2–C3-Abstand ist mit 1.10 Å im Vergleich zu einer C–C-Dreifachbindung um 0.1 Å verkürzt. In der Literatur betragen die Bindungsabstände von Blei-Verbindungen die an C–C-Dreifachbindungen binden zwischen (1.18–1.23 Å).^[238–240]

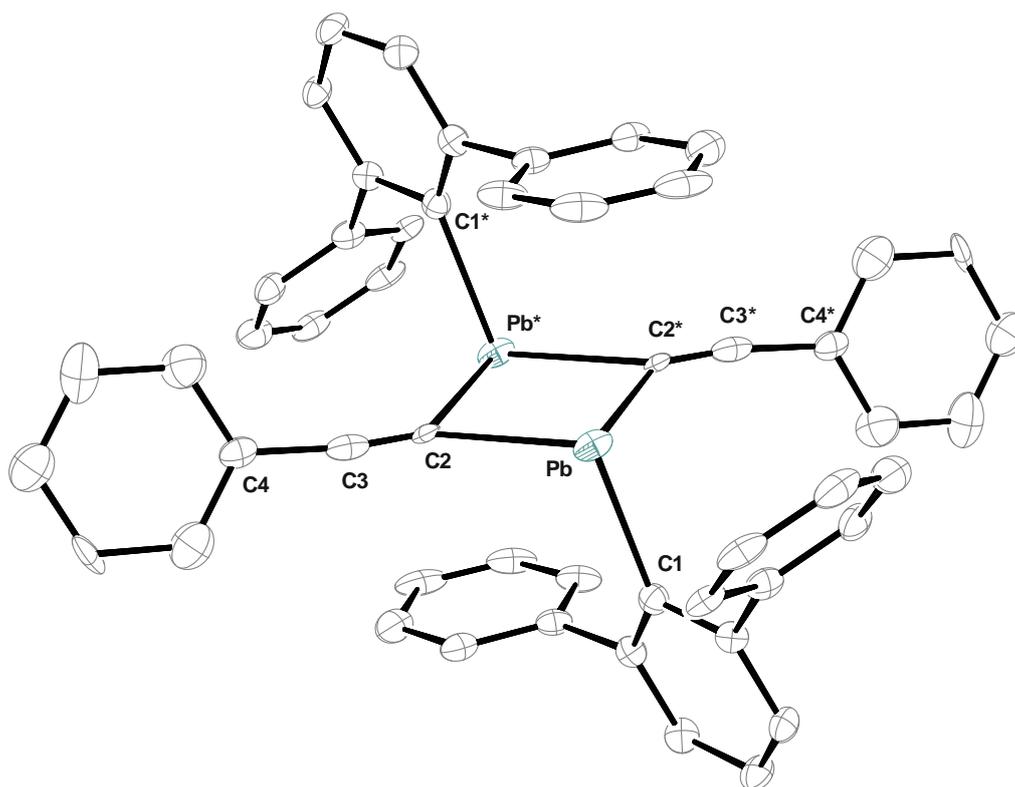
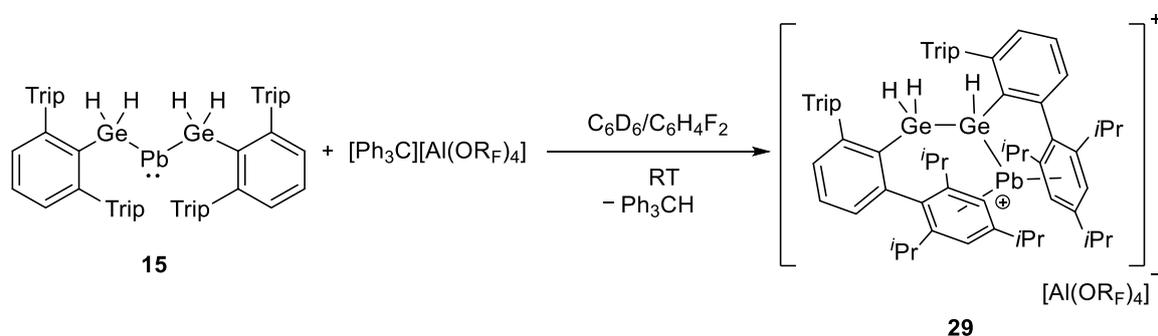


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bleiacetylids **28** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Me-Gruppen des Terphenylsubstituenten, die Fehlordnung des Phenylrings des Phenylacetylen und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Pb 2.344(5), Pb–C2 2.498(5), Pb*–C2 2.467(5), C2–C3 1.100(7), C3–C4 1.509(13), C1–Pb–C2 104.38(8), Pb1–C2–C3 136.5(4), Pb–C2–Pb* 92.22(17), C2–C3–C4 176.9(6), C3–C2–Pb* 130.7(4).

Überlegung zur Produktbildung: Die Reaktion zeigt nur mit einem Überschuss an Phenylacetylen einen Umsatz, aber auch gleichzeitig mit der Bildung von **27** eine Weiterreaktion des Vinylplumbylens **26**. Da das Bleiacetylid **28** isoliert werden konnte, ist es vorstellbar, dass der Überschuss an Phenylacetylen zu einer Weiterreaktion geführt hat. Durch eine σ -Bindungsmetathese könnte das Acetylid gebildet werden. Demnach müsste die Vinylsubstituierte Germaniumverbindung **24**, welches schon im Kapitel zuvor bei einer Zersetzungsreaktion beobachtet werden konnte, gebildet werden. Wird die Lösung aus denen die Kristalle von **28** gezüchtet worden sind NMR-spektroskopisch untersucht, sind unter anderem Signale zu finden die **24** zugeordnet werden konnten. Es konnten keine weiteren Nebenprodukte aus der Lösung identifiziert werden.

3.3.4.3 Hydridabstraktion aus (Ar*GeH₂)₂Pb (15)

Reaktion von (Ar*GeH₂)₂Pb 15: Das Digermylplumbylen **15** wurde mit einem Äquivalent [Ph₃C][Al(OR_F)₄] in einer Mischung von C₆D₆ und *o*-Difluorbenzol umgesetzt. Bei der Zugabe des Trityl-Salzes zur dunkelblauen Lösung fand ein direkter Farbumschlag zu Rot statt und innerhalb weniger Sekunden danach ins Dunkelgrüne. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren allerdings noch die Signale des Eduktes und kaum Triphenylmethan sichtbar, das bei einer erfolgreichen Hydridabstraktion als Nebenprodukt entstehen müsste. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung hellgrün und ein wenig schwarzer Feststoff fiel aus, vermutlich elementares Blei. Die hellgrüne Reaktionslösung wurde dennoch NMR-spektroskopisch untersucht und es konnte eine stöchiometrische Menge Triphenylmethan detektiert werden. Nach Aufarbeitung und durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung konnte Einkristalle des Bleikations **29** isoliert werden (Schema 49).



Schema 49: Darstellung des Blei-Kations **29** aus der Reaktion des Digermylplumbylen **15** und einem Äquivalent [Ph₃C][Al(OR_F)₄].

NMR-Spektroskopie: Bisher war es nicht möglich aufschlussreiche NMR-spektroskopische Daten zu erhalten. Aufgrund der Koordination der zwei Phenylringe der Terphenylliganden waren die entsprechenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **29** sehr stark verbreitert. Jedoch konnte für das Pb-Kation **29** im ¹H-NMR-Spektrum bei 13.40 ppm ein breites Triplet mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante 2.33 Hz detektiert werden. Bei 15.62 ppm ist ein sehr breites Signal zu sehen, welches im Verhältnis zum Triplet (ein Proton) zwei Protonen entspricht. Möglicherweise findet zwischen den drei germaniumgebundenen Wasserstoffatomen ein Austausch statt, wodurch dies die Signalverbreiterung erklären kann. Um letztendlich genaue Aussagen für die spektroskopischen Daten von **29** zu treffen, werden weitere Experimente benötigt. Das zugehörige Blei-Signal konnte im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum bislang nicht gefunden werden.

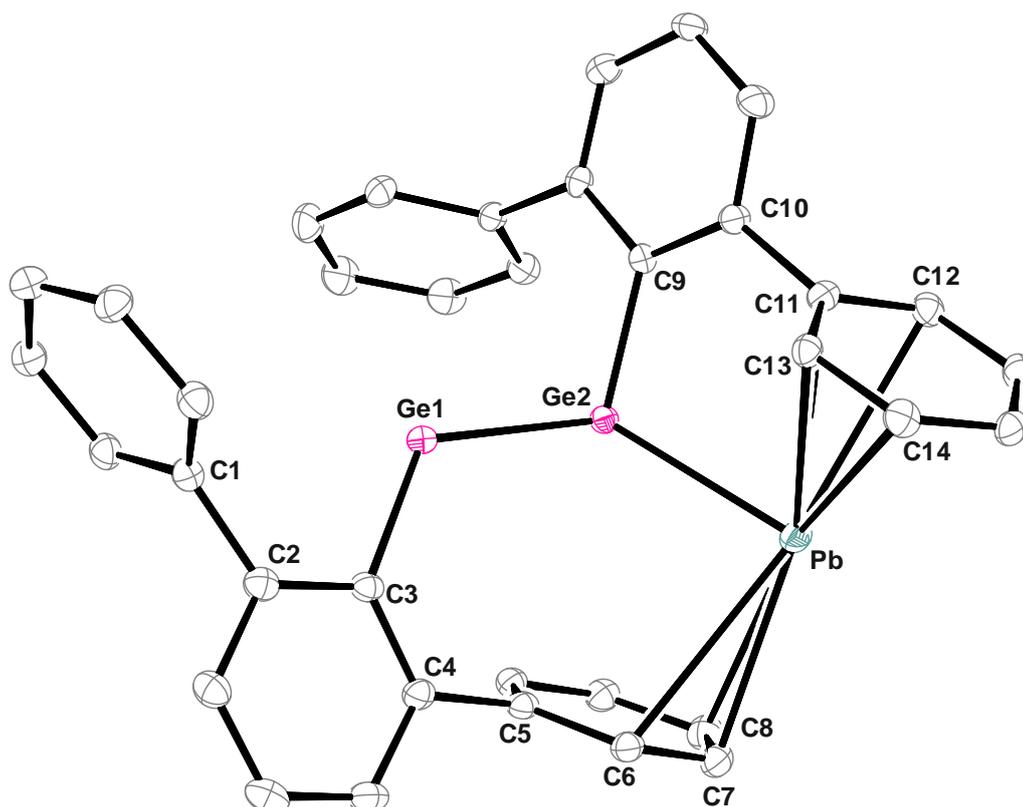
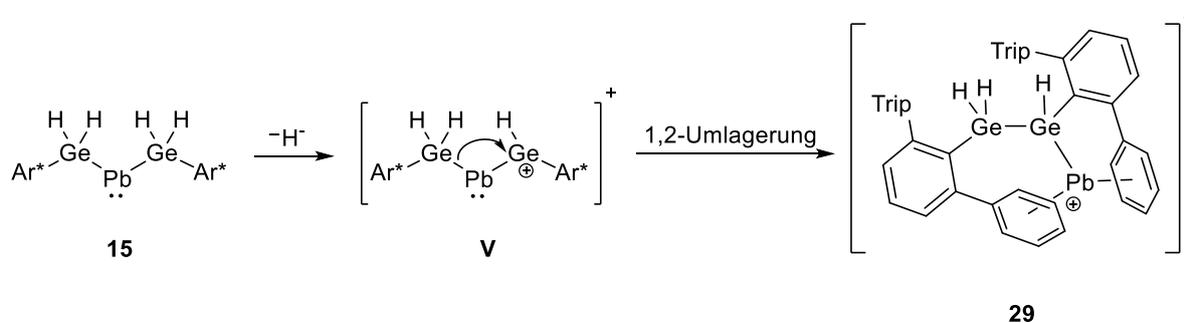


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ge}(\text{H})(\text{Ar}^*)\text{Pb}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ **29** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen und ein Molekül *o*-Difluorbenzol in der asymmetrischen Einheit. Die *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten, $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C3–Ge1 1.967, Ge1–Ge2 2.424, Ge2–Pb 2.733, Ge2–C9 1.984, Pb–C7 2.878, Pb–C11 2.924 Pb–C13 2.978, C3–C4–C5 122.49, C9–C10–C11 123.73.

Kristallstrukturanalyse: Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung konnten dunkelblaue Einkristalle des Bleikations **29** erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 22 dargestellt. Verbindung **29** kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Gegenion von einem Molekül ist stark fehlgeordnet, sodass bisher keine vollständige Lösung erhalten werden konnte. Die erhaltenen Daten werden trotzdem für die Diskussion der Bindungslängen und -winkel der Verbindung verwendet. Die germaniumgebundenen Wasserstoffatome konnten in der Restelektronendichte nicht gefunden werden, aber die NMR-Spektroskopie, wie bereits oben beschrieben, bestätigt das Vorhandensein dieser drei Hydride. Der Ge–Pb-Abstand beträgt 2.733 Å und liegt im typischen Bereich für Bindungen zwischen Ge(IV)- und Pb(II)-Atomen.^[183] Auch zeigt der Ge–Ge-Abstand von 2.429 Å für eine Ge–Ge-Einfachbindung keine Auffälligkeiten.^[209, 210, 212] Obwohl sich das kationische Blei-Atom zwischen zwei Phenylresten der beiden Terphenylliganden befindet, ist keine Winkelveränderung von C3–C4–C5 (122.49°) und C9–C10–C11 (123.73°) für die Phenylringe auf der jeweilig anderen Seite zu erkennen. Die Pb–C-Abstände zu den koordinierten Phenylringen liegen zwischen 2.878–3.180 Å. Die drei kürzesten Wechselwirkungen sind für Pb–C7 (2.878 Å), Pb–C11 (2.924 Å), Pb–C13 (2.978 Å) zu finden. Vergleichbar sind diese Abstände mit dem $\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{II})$ -Kation von *Power et al.*^[241] Dieses Kation zeigt eine Wechselwirkung mit einem Molekül Toluol, in denen die Pb–C- Bindungslängen zum Toluol zwischen 2.832–3.438 Å und somit ähnlich zu den Pb–Aryl-

Abständen von **29** liegt. Die zwei kürzesten Abstände lagen bei 2.832(10) und 2.907(9) Å, wodurch von einer η^2 -Koordination ausgegangen wurde. Im Fall von **29** kann daher von einer η^3 -Koordination zu den zwei Phenylringen gesprochen werden.

Überlegungen zur Produktbildung: Im Edukt **15** der Reaktion befindet sich das Blei-Atom in der Mitte umgeben von zwei Germylresten. Im Produkt hingegen befindet sich nun ein Germaniumatom mit einem Hydrid und einem Terphenylrest zwischen einem Blei-Atom und Germylrest. Durch die Hydrid-Abstraktion fand eine Umlagerung des neutralen Germylrestes auf den kationischen Teil statt. In der organischen Chemie werden solche Umlagerungen, in denen ein Carbenium-Ion durch die Wanderung des Restes ein stabileres Kation bildet, als Wagner-Meerwein-Umlagerungen beschrieben. In Schema 50 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus dargestellt. Durch die Hydrid-Abstraktion von **15** bildet sich das Germyl-Kation **V**. Wie bereits dargestellt, sind die Kationen des Germaniums in der Oxidationsstufe IV sehr reaktiv. Dadurch könnte, wie in **V** dargestellt, eine 1,2-Umlagerung des Germylrestes auf das Germaniumkation stattfinden und damit die kationische Ladung auf das Blei-Atom übertragen. Die niedervalenten Blei(II)-Kationen sind im Vergleich zu den kationischen Verbindungen des Germaniums in der Regel stabiler, handhabbarer und vor allem isolierbar.^[241, 242] Solche Umlagerungen sind für Verbindungen die Elemente der Gruppe 14 beinhalten bekannt. *Marschner et al.* und *Müller et al.* konnten bei der Umsetzung eines Germasilans ($\text{TMS}_3\text{SiGeMe}_3$) mit einer katalytischen Menge einer Lewis-Säure ebenfalls eine Wagner-Meerwein-artige Umlagerung beobachten.^[243, 244] Durch das Abstrahieren einer Methylgruppe konnte ein Germylium-Ion generiert werden, das dann durch die Umlagerung der drei TMS-Gruppen vom Silicium auf das Germanium ein Silylium-Ion gebildet hat. Diese durch eine Lewis Säure katalysierte Umlagerung wurde von *Kumada et al.* für Polysilane etabliert und ist für die Organosiliciumchemie eine fundamentale Reaktion.^[245-247]

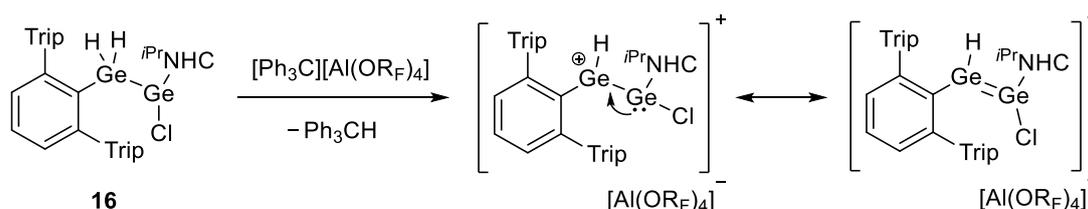


Schema 50: Möglicher Reaktionsablauf über eine Art Wagner-Meerwein-Umlagerung des Germylrestes zur Bildung des Blei-Kations **29**.

3.3.4.4 Hydridabstraktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{iPrNHC})$ (**16**)

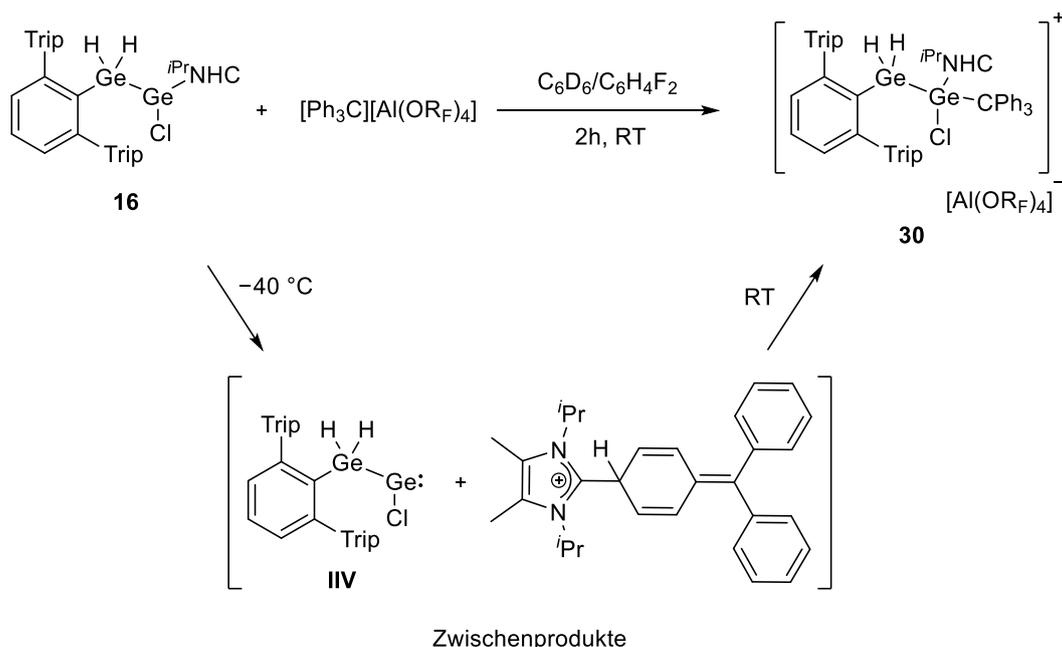
Ziel war es an $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{iPrNHC})$ **16** eine Deprotonierung mit anschließender Halogenid-Eliminierung, also formal eine HCl-Eliminierung, durchzuführen und damit eine Ge–Ge-Doppelbindung zu bilden. Für die HCl-Eliminierung musste eine Base gefunden werden, die stark genug ist um das Germaniumhydrid zu deprotonieren, aber auch gleichzeitig nicht nucleophil ist, sodass keine Substitution des Chlorids stattfindet. Gleichzeitig musste auch darauf geachtet werden, eine nicht allzu sterisch anspruchsvolle Base zu verwenden, damit diese in der Lage ist die Wasserstoffatome zu erreichen. Alle Versuche zur HCl-Eliminierung aus dem Germylgermylenchlorid **16** waren erfolglos. Es wurden in Anlehnung von *Reosky et al.* und *Filippou et al.* NHCs versucht, aber auch verschiedene Basen wie KHMDS, Benzylkalium, LDA, *t*-BuLi und Kaliumhydrid wurden eingesetzt. *Rivard et al.* konnte mittels der Verwendung von $\text{Li}[\text{CPh}_3]$ eine HCl-Eliminierung aus einem Germanium(II)halogenid-Precursor durchführen.^[248, 249] Auch die Umsetzung von **16** mit $\text{Li}[\text{CPh}_3]$ zeigte nicht die gewünschten Ergebnisse. So war es bisher nicht möglich für die Generierung einer Doppelbindung eine geeignete Base zu finden.

Daher sollte eine Hydrid-Abstraktion aus **16** erfolgen. Die Überlegung war, dass durch die Abstraktion eines Hydrids das freie Elektronenpaar des benachbarten niedervalenten Germanium-Atoms die Bindung stabilisiert und damit eine kationische Verbindung mit einer Germanium-Germanium-Doppelbindung unter Stabilisierung durch das eingeführte NHC generiert wird (Schema 51).



Schema 51: Geplante Reaktion durch die Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{iPrNHC})$ **16** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ unter der Bildung des Kations (Mitte), welches dann durch den mesomeren Effekt einen Doppelbindungscharakter (rechts) erhält.

Reaktion: Bei der Zugabe der Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in einer Mischung aus *o*-Difluorbenzol und C_6D_6 zur Lösung des NHC-stabilisierten Germylgermylenchlorids **16** wurde die Reaktionslösung hellgelb. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zunächst die saubere Bildung eines Zwischenprodukts, welches nach zwei Stunden zu einer definierten Verbindung weiterreagierte. Allerdings fand keine Hydrid-Abstraktion statt, da kein Triphenylmethan gebildet wurde. Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte Verbindungen **30** isoliert werden, dabei handelt es sich um ein Trityl-Addukt an das Germylgermylen **16**.

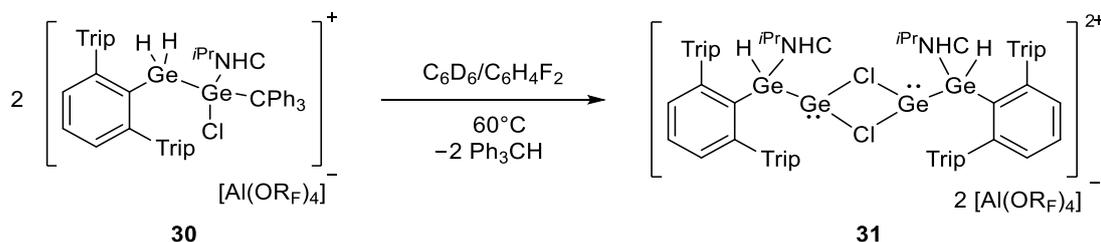


Schema 52: Reaktion des $^i\text{PrNHC}$ -stabilisierten Germylgermylenchlorids **16** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ unter Bildung des Zwischenprodukts **IIIV** und einem FLP, welches dann zu Verbindung **30** weiterreagiert.

NMR-Spektroskopie: Da bei Raumtemperatur die Bildung eines Zwischenprodukts beobachtet wurde, wurde die Reaktion bei tiefen Temperaturen wiederholt und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die neu entstandenen Signale den beiden Zwischenprodukten aus Schema 52 zugeordnet werden. Die Hydride der Donor-freien Verbindung **IIIV** sind als Dubletts bei 4.82 ppm und 4.18 ppm mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 8.9 Hz zu sehen. Die zweite Verbindung ist ein frustriertes Lewis-Paar (FLP) aus dem $^i\text{PrNHC}$ und dem Tritylium-Ion. *Stephan et al.* hat ausführlich FLPs aus *N*-heterocyclischen Carbenen und Lewis-Säuren untersucht und die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweiten Zwischenprodukts stimmten mit denen der Literatur überein.^[250] Wird die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur gebracht, reagiert das entstandene FLP mit dem Germylgermylen **IIIV** und bildet quantitativ **30**. *Driess et al.* konnte eine ähnliche Reaktion eines Germylens zeigen. Der Versuch aus deren Verbindung, ein Germyliumylidenhydrid, ein Hydrid zu abstrahieren, führte bei ihm ebenfalls zur Bildung eines analoges Addukt.^[69]

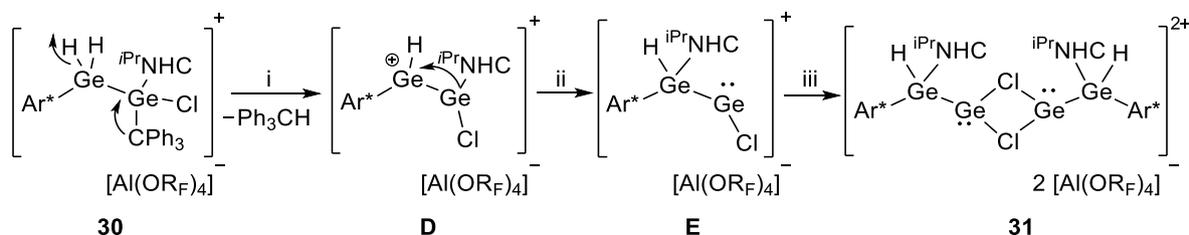
Die Hydrid-Abstraktion führte nicht zum gewünschten Erfolg. Deshalb wurde versucht, analog zu den Arbeiten von *Driess et al.*, die isolierte Verbindung **30** zu erhitzen. Dieser konnte zeigen, dass durch das Erwärmen eine intramolekulare Hydrid-Abstraktion durch den Trityl-Rest stattfand und die Bildung von Triphenylmethan nachgewiesen wurde. Durch Erwärmen der Verbindung **30** bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ konnte eine orange/rote Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen war die Bildung von Triphenylmethan nachweisbar. Die Signale des Trityl-Addukts **30** waren ebenfalls nicht mehr sichtbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte neben dem Signal bei 5.38 ppm für Triphenylmethan ein Signal bei 5.12 ppm beobachtet werden. Dieses Singulett könnte dem verbliebenen Germaniumhydrid zugeordnet werden. Nach Aufarbeitung und Entfernen aller löslichen Bestandteile konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung Kristalle der Verbindung **31** isoliert werden. Die Qualität der Kristalle reichte allerdings nicht

für eine vollständige Röntgenkristallstrukturanalyse aus und zeigte lediglich die Konnektivität der Atome des Produkts (Abbildung 23).



Schema 53: Synthese der dikationischen Verbindung **31** nach Erhitzen des Trityl-Addukts **30** unter Bildung von Triphenylmethan.

Das erhaltene Produkt **31** ist ein Dikation, das zwei Moleküle der monomeren Form enthält und über die Chlor-Atome überbrückend vorliegt. Ein möglicher Reaktionsverlauf ist in Schema 54 dargestellt. Durch das Erhitzen wurde von dem Trityl-Rest ein Germaniumhydrid abstrahiert und dabei bildete sich wahrscheinlich kurzzeitig das gewünschte Germaniumkation **D**. Das *i*PrNHC, welches zuvor an das niedervalente Germanium-Atom koordinierte, lagerte zu dem kationischen Germanium-Atom um und bildet **E**. Verbindung **E** dimerisiert mit einem zweiten Molekül **E** zu **30**. Durch das Erhitzen konnte also ein Hydrid über eine 1,2-Eliminierung von Triphenylmethan aus **30** abstrahiert werden und eine kationische Verbindung generiert werden. Dabei kam es allerdings nicht, wie erwartet, zur Bildung einer Ge-Ge-Doppelbindung durch Donieren des freien Elektronenpaares des niedervalenten Germaniums in das leere p-Orbital des kationischen Germaniums, sondern zur Wanderung des NHCs und anschließender Dimerisierung.



Schema 54: Möglicher Reaktionsablauf beim Erhitzen der Verbindung **30**. **i:** Eliminierung von Triphenylmethan zu **D**; **ii:** Stabilisierung des kationischen Germaniumzentrums in **D** durch NHC-Wanderung zu **E**; **iii:** Dimerisierung von **E** zu **31**.

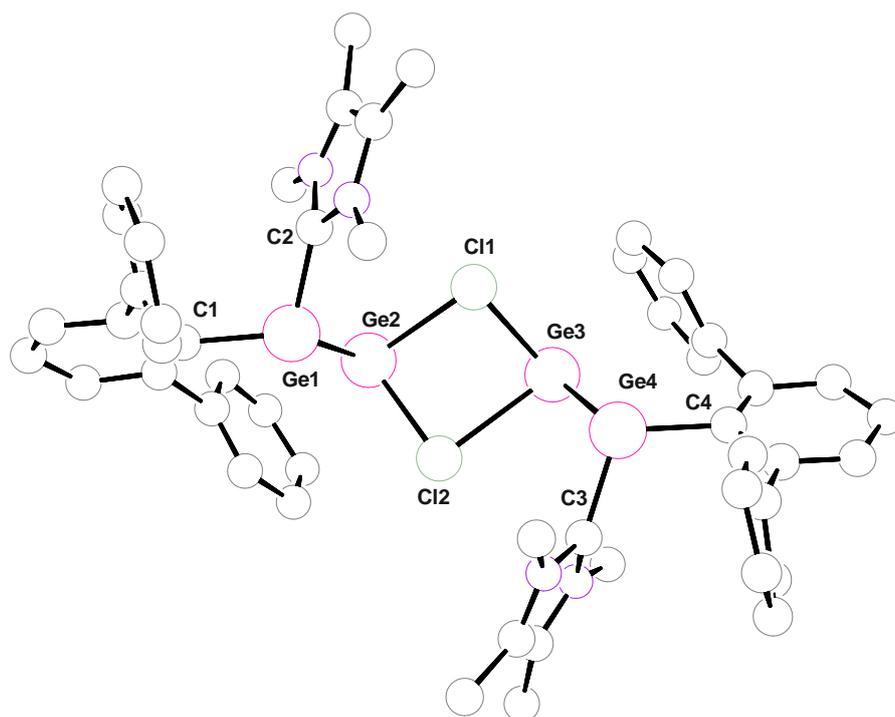


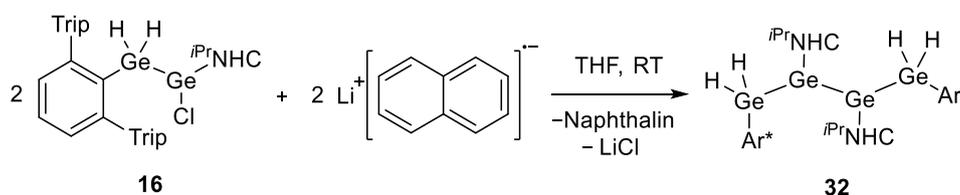
Abbildung 23: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **31**. Sowohl die *iPr*-Gruppen des Carbens als auch des Terphenylliganden und zwei Moleküle des $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ -Anions sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird hier auf eine Darstellung mit Ellipsoiden und eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet. Die Struktur wird nur für die Darstellung der Konnektivität abgebildet.

3.3.4.5 Reduktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{iPrNHC})$ (**16**)

Durch das gebundene Chlorid bzw. Bromid in den synthetisierten Germyltetrylhalogeniden **16**, **17** und **18** wäre es auch möglich diese Halogenide durch die Verwendung von geeigneten Reduktionmitteln reduktiv zu entfernen und damit einen Zugang zu niedervalenten Verbindungen zu ermöglichen. Die höheren Homologe des Vinyliden ($:\text{C}=\text{CH}_2$) sind bereits bekannt. *Aldridge et al.* publizierte 2015 ein borylsubstituiertes Digermavinyliden.^[161] Drei Jahre später gelang *Wesemann et al.* durch Reduktion eines Phosphorstabilisierten Digermylgermylens mit Natrium ein phosphorstabilisiertes Digermavinyliden.^[251] Aber auch NHC-stabilisierte Vinylidene der Gruppe 14, wie das Germysilavinyliden von *Schshekewitz et al.* oder ein Disilavinyliden von *Filippou et al.* konnten synthetisiert werden.^[252-254]

Da die bekannten und isolierbaren Verbindungen meist ein Germanium- oder Siliciumatom enthalten, sollte die Reduktionen zunächst an $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GeCl}(\text{iPrNHC})$ (**16**) durchgeführt werden. Dabei wurden verschiedene Reduktionsmittel wie KC_8 , Natrium, $\text{Li}_2(\text{COT})$ (COT = Cyclooctatetraen) und Lithiumnaphthalid verwendet. Jedoch zeigten alle, bis auf das Lithiumnaphthalid, sehr unsaubere Reaktionen.

Reaktion und NMR-Spektroskopie: Das Germylgermylenchlorid **16** wurde mit zwei Äquivalenten des Lithiumnaphthalids in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei färbte sich die zuvor dunkelgrüne Lösung rot. Nach zwei Stunden konnte eine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Die Protonensignale des Eduktes waren vollständig verschwunden und neue Signale waren sichtbar. Neben der Bildung von Naphthalin, konnte das Signal bei 3.07 ppm (Singulett) den Germaniumhydriden zugeordnet werden. Zusätzlich zeigt sich, dass das Produkt kein Chiralitätszentrum mehr hat und eine freie Rotation des Liganden möglich ist, da sich die Anzahl der Signale des Liganden halbiert. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnte die Ge_4 -Kette **32** als Produkt isoliert werden.



Schema 55: Reduktive Eliminierung des Chlorids aus **16** mit Lithiumnaphthalid zur Ge_4 -Kette **32**.

Kristallstrukturanalyse: Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 24 zu sehen. Verbindung **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund der C_i -Symmetrie wurde das Molekül für die Abbildung aus der asymmetrischen Einheit vervollständigt. Der $\text{Ge1}-\text{Ge2}$ Abstand beträgt 2.5177(7) Å und der $\text{Ge2}-\text{Ge2}'$ Abstand 2.601(10) Å. Beide Abstände liegen im Bereich von $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Einfachbindungen. Die mittleren Ge -Atome (Ge2 und $\text{Ge2}'$) zeigen durch das freie Elektronenpaar eine trigonale-pyramidale Geometrie, was sich auch an dem Winkel $\text{Ge1}-\text{Ge2}-\text{Ge2}'$ von 92.20(3)° und $\text{C2}-\text{Ge2}-\text{Ge2}'$ von 94.98(13)° zeigt.

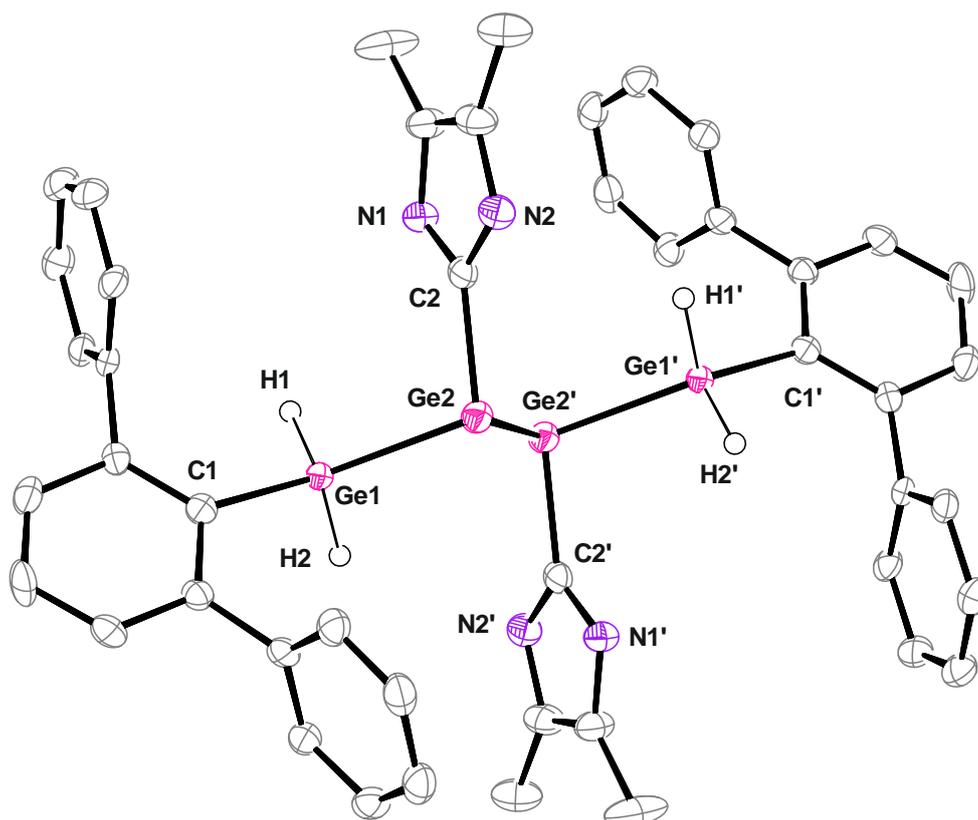
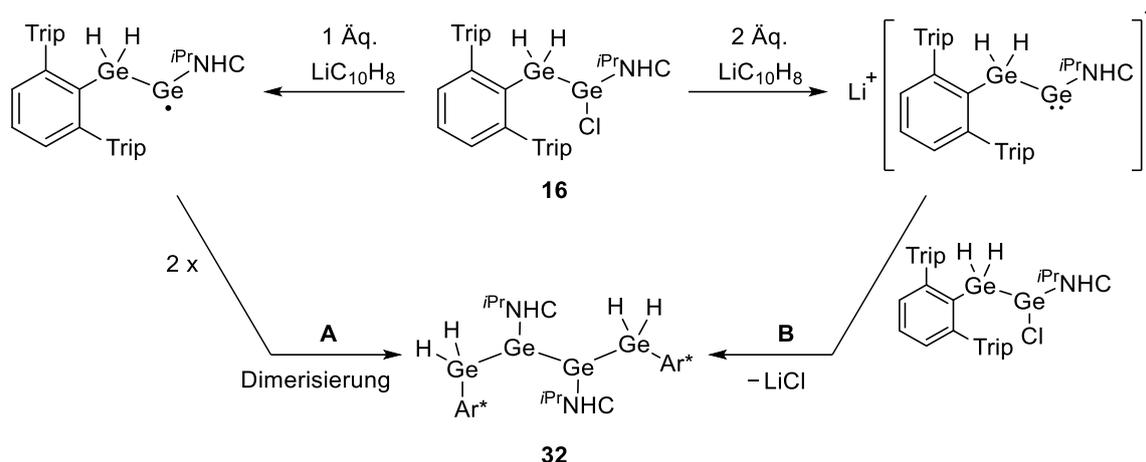


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Ge₄-Kette **32** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen der Terphenylsubstituenten und der NHCs, alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 bzw. H1' und H2' sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge1 2.014(5), Ge1–Ge2 2.5177(7), Ge2–Ge2' 2.601(10), Ge2–C2 2.077(5), C1–Ge1–Ge2 129.90(13), Ge1–Ge2–Ge2' 92.20(3), C2–Ge2–Ge1 103.19(13), C2–Ge2–Ge2' 94.98(13).

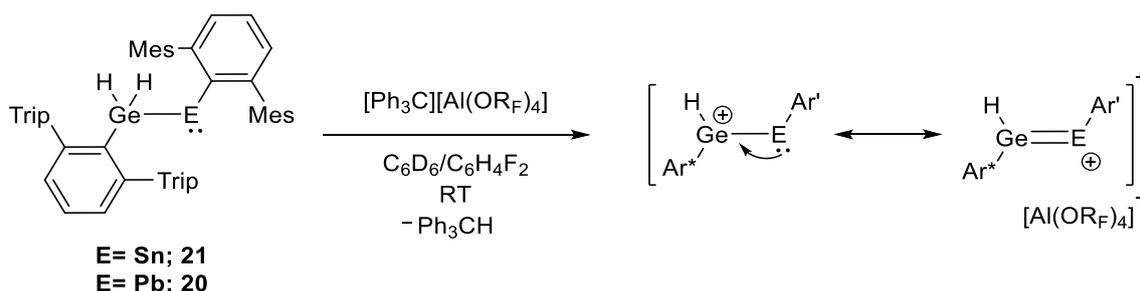
Überlegungen zur Produktbildung: Prinzipiell existieren zwei mögliche Reaktionsverläufe über die die Ge₄-Kette **32** aus der Umsetzung des Germylgermylenchlorid **16** und Lithiumnaphthalid entstehen kann. Zum einen könnte sich über eine Eielektronen-Reduktion ein Radikal bilden, welches dann mit einem zweiten Radikal-Molekül dimerisiert und **32** bildet (Schritt **A** in Schema 56). Die zweite Möglichkeit wäre über einen ionischen Reaktionsablauf. Durch zwei Äquivalente des Lithiumnaphthalids könnte das Molekül zweimal unter Bildung eines Anions reduziert werden. Dieses wiederum reagiert als Nucleophil unter Abspaltung von LiCl mit einem zweiten Molekül des Germylgermylenchlorid **16** zur Ge₄-Kette **32** (Schritt **B** in Schema 56).



Schema 56: Die zwei möglichen Reaktionsverläufe **A** und **B** der Bildung von **32**. Weg **A**: Dimerisierung zweier Radikalmoleküle; Weg **B**: Salzmetathese des Anions mit einem zweiten Molekül **16**.

3.3.4.6 Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EAr}'$ ($\text{E}=\text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$

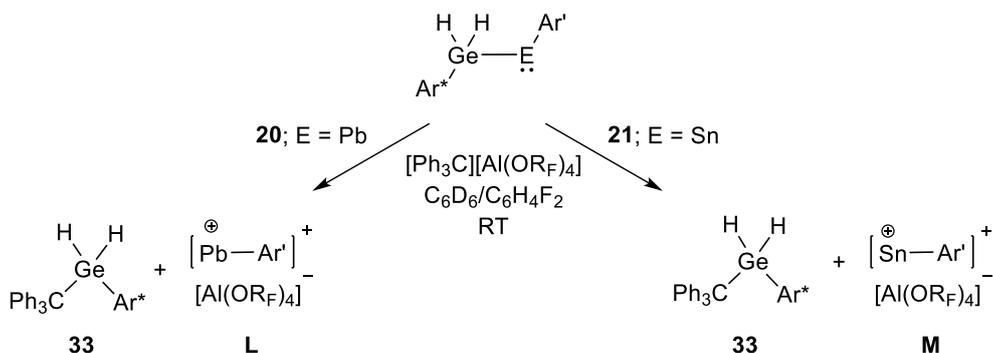
Es sind kaum Verbindungen bekannt die eine Doppelbindung oder auch Dreifachbindung zwischen Germanium- und Zinn- bzw. Bleiatomen enthalten. *Weidenbruch et al.* konnte durch die Umsetzung von SnCl_2 und GeCl_2 -Dioxan mit einer Grignard-Verbindung (RMgBr) ein Tetraorganostannagermen darstellen, welches nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden konnte.^[255] Da die Hydrid-Abstraktion am NHC-stabilisierten Germylgermylen **16** nicht zur gewünschten Mehrfachbindung zwischen den beiden Germaniumatomen führte, sollte nun die die Hydridabstraktion sowohl an das synthetisierten Germylstannylen **21** als auch an das Germylplumbylen **20** durchgeführt werden. Durch eine Hydridabstraktion könnte ein Doppelbindungscharakter durch einen mesomeren Effekt hervorgerufen werden. Dabei könnte das freie Elektronenpaar der niedervalenten Zinn- bzw. Bleiatomen in das leere Orbital des Germaniumkations donieren. Diese kationischen Verbindungen könnten anschließend deprotoniert werden um eine Dreifachbindung zwischen diesen Elementen zu bilden.



Schema 57: Geplante Synthese aus der Reaktion von Germylplumbylen **20** bzw. Germylstannylen **21** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ und vorstellbares Produkt der Umsetzung.

Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnAr}'$ (21**):** In einem 1:1 Verhältnis wurde eine Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ aus *o*-Difluorbenzol und C_6D_6 direkt zur Lösung aus **21** in C_6D_6 gegeben. Dabei bildete sich sofort eine rote Lösung. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch beobachtet. Die Signale des Eduktes **21** verloren direkt an Intensität und eine geringe Menge des charakteristischen Signals für Triphenylmethan bei 5.38 ppm war zu sehen.

Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen. Nach Waschen des Reaktionsrückstandes mit *n*-Pentan und Entfernen aller löslichen Bestandteile wurde der kationische Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Dieser zeigte im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nur noch eine Verbindung in der der Ar' -Ligand zu sehen ist. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei 973 ppm gefunden werden. Diese Verschiebung konnte bereits von *Aicher* im Rahmen seiner Dissertation dem $[\text{Ar}'\text{Sn}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ **M** zugeordnet werden.^[185, 186] Die gesamten NMR-Daten deuten auf die Bildung von **M** hin (Schema 58).



Schema 58: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EAr}'$ (**20**; E=Pb, **21**; E=Sn) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ zur Bildung der entsprechenden niedervalenten Verbindung $[\text{Ar}'\text{E}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ (**L**; E=Pb, **M**; E=Sn) und dem Diorganogermaniumdihydrid **33**.

Reaktion mit $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ (20**):** Ebenfalls in einem 1:1 Verhältnis wurde eine Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in *o*-Difluorbenzol und C_6D_6 direkt zur Lösung von **20** in C_6D_6 gegeben. Dabei färbte sich die zuvor dunkelblaue Lösung grün. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ebenfalls nur eine geringe Bildung von Triphenylmethan. Das Protonensignal der germaniumgebundenen Wasserstoffatome von **20** war kaum mehr sichtbar. Bei 8.33 ppm erscheint ein Dublett und bei 7.47 ppm ein Triplet, beide jeweils mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 8.0 Hz. Diese Signale sind ebenfalls in den reinen kationischen Terphenylblei(II)-Verbindungen (Ar^*/Ar') mit $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ als Anion sichtbar und konnten von *Sebastian Weiß* im Rahmen seiner Dissertationsarbeit synthetisiert und charakterisiert werden.^[242] Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, um alle löslichen nicht ionischen Verbindungen herauszulösen. Wird nun der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht, konnten die Signale im ^1H -NMR-Spektrum und ^{207}Pb -NMR Spektrum dem $[\text{Ar}'\text{Pb}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ **L** zugeordnet werden.

Schließlich wurden die pentanlöslichen Bestandteile sowohl aus der Umsetzung mit $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{PbAr}'$ **20** als auch $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{SnAr}'$ **21** untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum beider Lösungen wurden identische Signale detektiert. Daher wurde vermutet, dass das Tritylium-Ion an das Germanium-Atom gebunden hat, unter der Abspaltung der niedervalenten Blei- und Zinnkationen. Das ^1H -NMR-Spektrum der löslichen Bestandteile beider Reaktionen zeigte die Bildung von **33**. Die zwei germaniumgebundenen Wasserstoffe sind bei einer chemischen Verschiebung von 3.30 ppm zu finden.

Um die Bildung von **33** zu überprüfen wurde das $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **11** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ in einem 1:1-Verhältnis in *o*-Difluorbenzol/ C_6D_6 umgesetzt. Dabei war die Überlegung, dass unter Bildung von $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ das Diorganogermanium(IV)dihydrid **33** entsteht. Tatsächlich konnten die analogen Signale, die zuvor bei den

Umsetzungen von **20/21** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_f)_4]$ sichtbar waren, in den NMR-Spektren der Reaktionslösung beobachtet werden und damit Verbindung **33** zugeordnet werden.

Beide Reaktionen aus Schema 58 haben die Gemeinsamkeit, dass sie jeweils das niedervalente Kation sowohl des Zinns als auch des Bleis abspalten. Die Ge–H-Bindung der Verbindungen **20** und **21** scheint zu stabil zu sein, um ein Hydrid zu abstrahieren. Daher fand in beiden Reaktionen bevorzugt die Addition des Tritylium-Ions unter Abspaltung der thermodynamisch stabileren Produkte und die Bildung eines Diorganogermaniumhydrids statt, welches durch die zwei organischen Reste und die Oxidationsstufe +IV am Germaniumatom ebenfalls eine hohe Stabilität aufweist.

3.4 Umsetzungen des $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ mit Elektrophilen der Gruppe 13

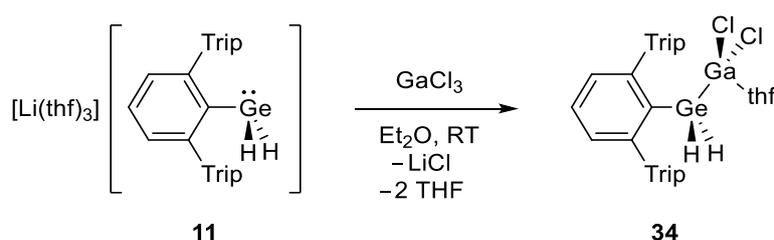
Elemente aus der Gruppe 13 sind bei dreifacher Koordination Elektronenmangelverbindungen, die aufgrund ihres leeren p-Orbitals als Lewis-Säuren reagieren können. Es sind mit Elektrophilen der Gruppe 13 zwei Reaktionstypen mit dem Anion **11** möglich. Zum einen, wie bereits vorgestellt, eine Salzmetathese mit den entsprechenden Halogeniden der Gruppe 13 oder das Donieren des Germaniumanions in das leere p-Orbital des Gruppe 13 Elements. In den folgenden Kapiteln soll die Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen der Gruppe 13 und Folgechemie von ausgewählten Verbindungen vorgestellt werden.

3.4.1 Darstellung von Germanium–Element(Group13)-Verbindungen

Über eine Salzmetathese sollte das Anion **11** mit Halogeniden der Gruppe 13 umgesetzt werden und Verbindungen in Form von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EX}_2$ bilden. An diesen Verbindungen ist eine einfache oder zweifache HX-Eliminierung oder ebenfalls, wie in Kapitel 3.3.4.5 bereits beschrieben, eine reduktive Eliminierung des Halogenids vorstellbar.

3.4.1.1 Darstellung von Germanium–Gallium-Verbindungen

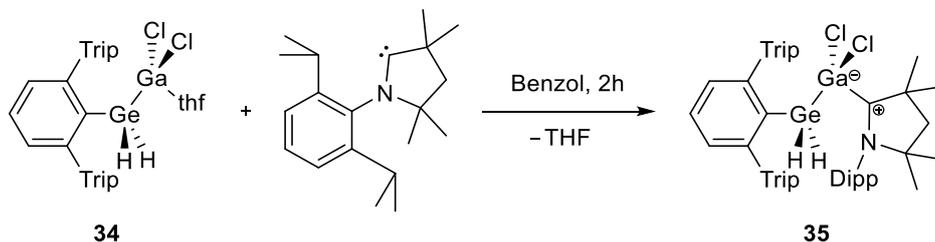
Das Germet **11** wurde in einem 1:1 Verhältnis zu einer Suspension von GaCl_3 in Et_2O langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung gelb. Nach zwei Stunden waren eine Entfärbung der Reaktionslösung sowie die Bildung von einem weißen Niederschlag (LiCl) zu beobachten. Nach Aufarbeitung konnte das Germylgalliumdichlorid **34** mit einem Molekül THF als Donor isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts erscheinen die zwei germaniumgebundenen Wasserstoffatome als Singulett bei 3.92 ppm, welche im Vergleich zum Ar^*GeH_3 **1** (3.60 ppm) weiter ins Tieffeld verschoben sind. Ebenfalls sind die zwei Multipletts des koordinierten THF bei 3.34 und 0.94 ppm mit einem Integrationsverhältnis von vier sichtbar, was einem Molekül THF entspricht. Es konnten bislang keine geeigneten Kristalle für eine vollständige Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden, wobei die durchgeführten Messungen die Konnektivität von **34** bestätigten.



Schema 59: Die Umsetzung von einem Äquivalent Dihydrogermet **11** mit GaCl_3 zur Darstellung des Germylgalliumdichlorids **34**.

Zusätzlich wurde **34** mit einem Äquivalent cyclischen (Alkyl)(amino)carben (CAAC) umgesetzt, um das THF zu substituieren. Bei den Reduktionsversuchen für die Verbindungen der Gruppe 14 Elektrophile war nämlich ein sterisch anspruchsvollerer Donor notwendig. Da THF nur ein schwacher Donor ist, sollte für die Reduktionsversuche eine stärkerer und sterisch anspruchsvolleren Donor verwendet werden. Die Umsetzung erfolgte in Benzol bei Raumtemperatur. Nach zwei Stunden konnte das entsprechende CAAC-Addukt **35** isoliert

werden. Das Signal für die Germaniumhydride sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nun bei 3.00 ppm sichtbar und somit weiter in Richtung Hochfeld im Vergleich zu **34** verschoben.



Schema 60: Umsetzung von einem Äquivalent CAAC zur Substitution des THF im Germylgalliumdichlorid **34** zur Darstellung des Adduktes **35**.

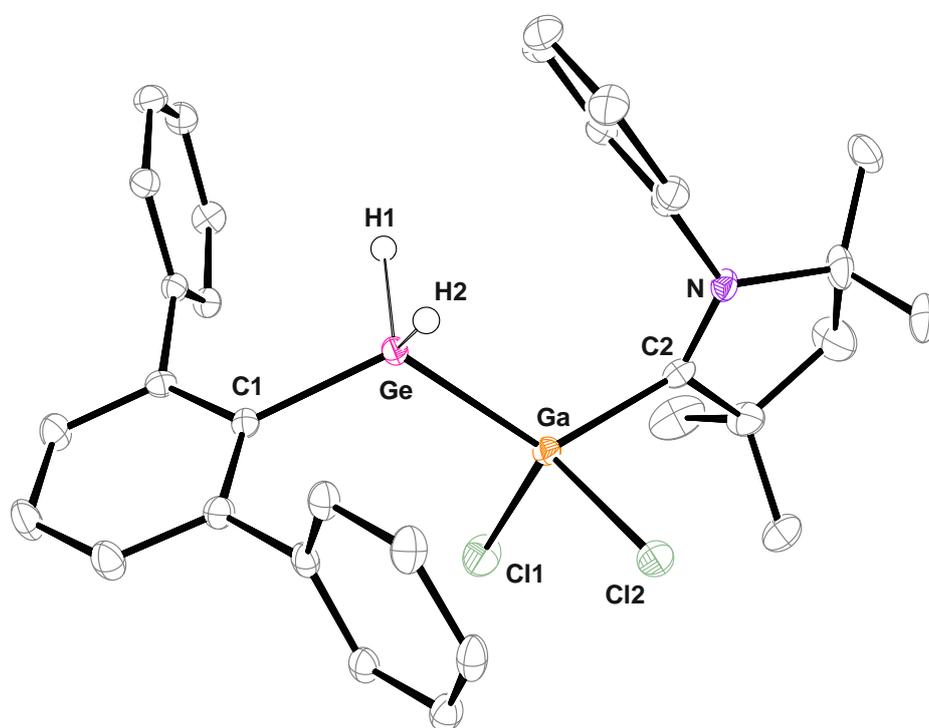
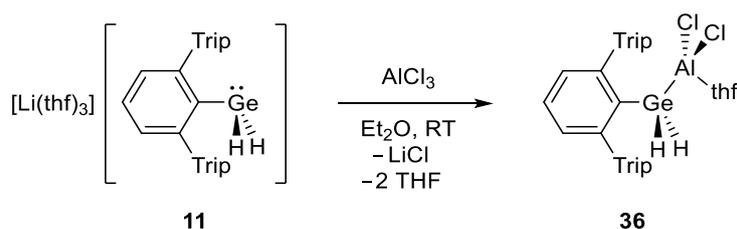


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ **35** in monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten, die Fehlordnung der *i*Pr-Gruppe des Carbens und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge 1.976(19), Ge–Ga 2.420(6), Ga–C2 2.071(2), Ga–Cl1 2.223(7), Ga–Cl2 2.239(8), C2–N 1.306(3), C1–Ge–Ga 118.48(6), Ge–Ga–C2 122.17(6), C2–Ga–Cl1 107.05(6), C2–Ga–Cl2 92.73(5), Ge–Ga–Cl1 109.55(2), Ge–Ga–Cl2 116.66(17), Ga–C2–N 124.33(15).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C konnten geeignete farblose Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ **35** erhalten werden. Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 25 dargestellt. Das Gallium-Atom liegt in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vor. Der Ge–Ga-Abstand befindet sich mit 2.420(6) Å im Bereich (2.493–2.390 Å) von Einfachbindungen ähnlicher Germanium–Gallium-Verbindungen.^[236, 256-260]

3.4.1.2 Darstellung von Germanium–Aluminum-Verbindungen

Durch die Verwendung von AlCl_3 sollte die zu dem Germylgalliumdichlorid **34** analoge Verbindung synthetisiert werden. Dabei wurde das Dihydrogermaniumanion **11** in einem 1:1 Verhältnis zu einer Suspension von AlCl_3 in Et_2O langsam zutropft. Es fand kein Farbumschlag statt und es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Aufarbeitung konnte das Germylaluminiumdichlorid **36** mit einem Molekül THF als Donor isoliert werden. Auch hier wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 3.34 und 0.94 ppm mit einem Integrationsverhältnis von vier die Multipletts von einem Molekül THF als Donor beobachtet. Die Germaniumhydride zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei 3.49 ppm.



Schema 61: Die Umsetzung von einem Äquivalent Dihydrogermat **11** mit AlCl_3 zur Darstellung des Germylaluminiumdichlorids **36**.

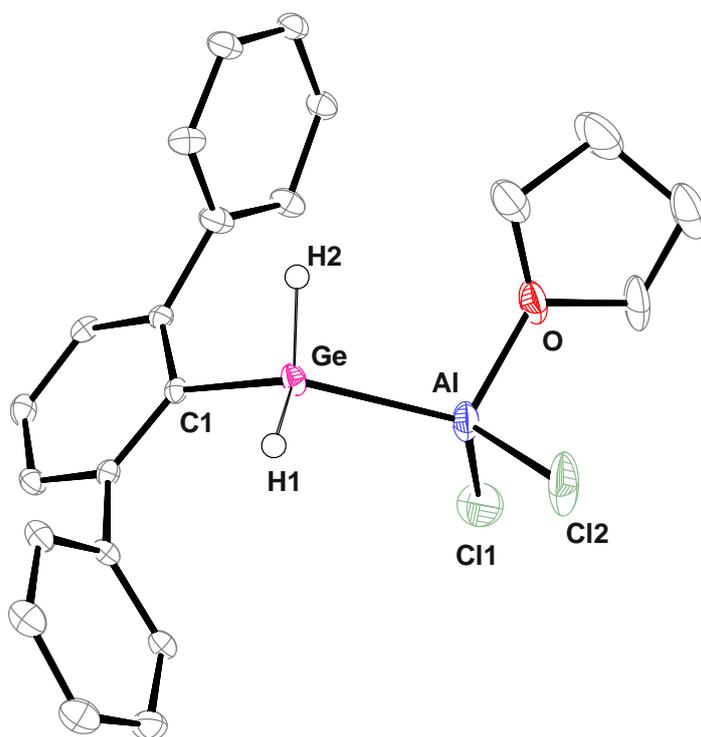


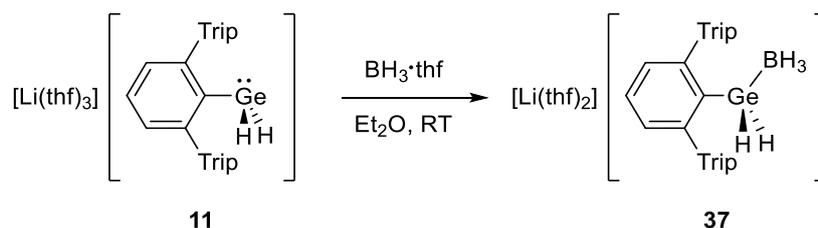
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ **36** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten und alle Wasserstoffatome außer H1 und H2 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge 1.970(18), Ge–Al 2.454(6), Al–O 1.859(16), Al–Cl1 2.138(9), Al–Cl2 2.126(9), C1–Ge–Al 119.16(5), Ge–Al–O 109.19(5), Ge–Al–Cl1 108.80(3), Ge–Al–Cl2 121.33(3), Cl1–Al–Cl2 111.31(4), O–Al–Cl1 102.12(6), O–Al–Cl2 102.19(6).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Einkristalle von **36** für die Röntgenkristallstrukturanalyse hergestellt werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 26 zu sehen. $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{AlCl}_2(\text{thf})$ **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Aluminium-Atom liegt wie bei $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ **35** ebenfalls in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vor. In der Literatur lassen sich für Ge-Al-Einfachbindungen Abstände zwischen 2.449(4) und 2.526(2) Å finden. Der Ge–Al-Abstand beträgt 2.454(6) Å in **36** und befindet sich im erwarteten Bereich.^[236, 261-263]

3.4.1.3 Darstellung von Germanium–Bor-Verbindungen:

Zunächst wurde als Edukt für die Darstellung einer Germanium–Bor-Verbindung das Bortrioxid verwendet. Bei der Zugabe des Anions **11** zur BI_3 -Suspension konnte trotz Argonatmosphäre eine Rauchentwicklung beobachten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde das gewünschte ($\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BI}_2(\text{thf})$), (analoge Verbindung zu **34** und **36**) zwar beobachtet, allerdings waren zusätzlich deutlich mehr Nebenprodukte entstanden. Diese deuten darauf hin, dass vermutlich eine Reaktion mit dem verwendeten Lösemittel Et_2O und THF stattgefunden hat.^[264]

Als weiterer Precursor für Bor-Verbindungen, wurde das $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ verwendet. Hier ist keine Salzmetathese erwünscht, sondern die Bildung eines Lewis-Säure-Base Addukts zwischen dem Germet **11**, welches nucleophiler als THF ist, und dem elektrophilen Boran. Das Anion **11** wurde in einem 1:1 Verhältnis langsam zu einer Lösung von $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ in THF getropft. Bereits nach 10 min lieferte die Reaktion die saubere Bildung des Gernyl-Bor-Addukts **37**.



Schema 62: Die Umsetzung von einem Äquivalent Dihydrogermet **11** mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ zur Darstellung Gernylboran-Salzes **37**.

In der Struktur der Verbindung **37** in Schema 62 ist erkennbar, dass das Gernylanion das zuvor koordinierte THF des BH_3 -Addukts verdrängt hat und in das leere p-Orbital doniert. Derartige Reaktionen mit Gernyl-Anionen und $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ sind bereits von *Nöth et al.* mit Ph_3GeLi durchgeführt worden.^[177] Aber auch eine Adduktbildung von niedervalenten Germaniumorganylanen über das freie Elektronenpaar an BH_3 ist möglich.^[39, 213, 265] Insgesamt ist die Verbindung einfach anionisch geladen und das Lithiumkation als Gegenion wird von zwei Molekülen THF koordiniert. Im ^1H -NMR-Spektrum sind bei 3.39 und 1.37 ppm mit einem Integrationsverhältnis von acht die Multipletts der donierenden THF-Moleküle des Lithium-Kations zu sehen. Bei 3.49 ppm sind die hydridischen Protonen des Germaniumatoms als ein etwas verbreitertes Signal zu finden, wodurch keine Aufspaltung erkennbar ist. Die Wasserstoffatome am Bor-Atom zeigen ein Quartett mit dem Intensitätsverhältnis von 1:1:1:1 bei -0.67 ppm mit einer Intensität von drei Protonen. Diese Aufspaltung kommt durch die Kopplung des Wasserstoffs zu dem ^{11}B -Kern zustande, welcher einen Spin von $3/2$ hat. Das ^{11}B - ^1H -gekoppelte NMR-Spektrum zeigt bei einer Verschiebung von -40 ppm ein Quartett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 81 Hz. Diese Verschiebung deutet auf eine vierfache Koordination des Bor-Atoms hin und durch die Kopplung zu den drei Protonen wird das BH_3 -

Fragment damit bestätigt. Die NMR-Daten sind gut vergleichbar mit dem doppelten Addukt-Komplex $\text{IPr}\cdot\text{GeH}_2\cdot\text{BH}_3$ von *Rivard et al.*^[60, 61] Bisher konnten keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die bisher rudimentär durchgeführten Messungen bestätigten die Verbindung **37** und zeigten, dass die Verbindung in dimerer Form vorliegt, wobei keine genaue Konnektivität herauslesbar war. In der Literatur liegen Verbindungen in der Form $[\text{Li}(\text{thf})_2][\text{RBH}_3]$ meist verbrückend über die borgebundenen Wasserstoffatome und des Kations vor.^[266, 267] Es ist gut vorstellbar, dass sich dies im Fall von der synthetisierten Verbindung **37** ähnlich verhält.

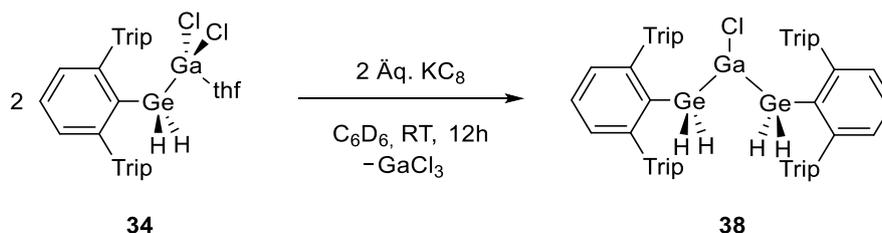
3.4.2 Folgereaktionen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**34**)

Wie bereits oben beschrieben wurde, sollte die Folgechemie der Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{EX}_2(\text{D})$ auf HCl-Eliminierung oder Reduktion der Gruppe 13 Elemente untersucht werden. Die Untersuchungen zur Folgechemie wurden hauptsächlich an den Verbindungen $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **34** und $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{CAAC})$ **35** durchgeführt.

Versuche zur Eliminierung von HCl: Zunächst wurden verschiedene Experimente zur HCl-Abstraktion getestet, um eine Ge-Ga-Doppelbindung zu erreichen. Als Erstes wurde versucht aus den Verbindung **34** und **35** in Anlehnung zu *Roesky et al.* und *Filippou et al.* durch die Umsetzung von $^{\text{Me}}\text{NHC}$ eine Eliminierung von HCl zu initiieren, wobei sich das Imidazoliumhydrochlorid ($^{\text{Me}}\text{NHC-HCl}$) bilden sollte.^[204-207] Allerdings zeigte diese Reaktion nicht den erwünschten Erfolg. Es konnte keine Bildung des $^{\text{Me}}\text{NHC-HCl}$ beobachtet werden. Im Fall von **34** fand nur eine Substitution des THF durch NHC statt. Bei **35** hingegen konnte kein Umsatz beobachtet werden und nach Erhitzen der Probe bei 80°C zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung eine sehr unselektiv verlaufende Reaktion. Da die Route über das $^{\text{Me}}\text{NHC}$ nicht erfolgreich war, sollten verschiedene Basen verwendet werden. Die Idee war durch die Verwendung von Basen das Germaniumhydrid zu deprotonieren und anschließend ein Chlorid abzuspalten, unter Ausbildung einer Ge-Ga-Doppelbindung. Umsetzungen mit NaCp, KHMDS, BnK und LDA führten jedoch nur zu nicht identifizierbaren Produktgemischen und zeigten nicht die gewünschten Resultate. Bei der Reaktion mit einem Äquivalent Methyllithium kam es zu einer Metathese Reaktion zwischen der Ga-Cl-Einheit, in der sich Lithiumchlorid abgespalten und eine Ga-Methyl-Gruppe gebildet hat. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte für die Germaniumhydride ein Singulett bei 3.83 ppm detektiert werden. Die Methylgruppe des Gallium Atoms taucht als Singulett bei einer Verschiebung von -0.1 ppm auf und stimmt gut mit der Verschiebung von *Power et al.* überein, bei der ein germaniumgebundenes Gallium Atom ebenfalls Methylgruppen trägt, welche bei -0.30 ppm liegt.^[236]

Versuche zur Reduktion: Die Bildung von verschiedenen niedervalenten Gallium-Verbindungen wäre auch durch die Verwendung von geeigneten Reduktionsmittel zur Entfernung der galliumgebundenen Chloride möglich.

Das Germylgalliumdichlorid **34** wurde zu einer Suspension aus einem Äquivalent KC_8 in C_6D_6 gegeben. Nach 15 min Reaktionszeit konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Umsatz beobachtet werden. Danach wurde ein weiteres Äquivalent KC_8 zugegeben und die Reaktionszeit auf 12 Stunden erhöht. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitativ die Bildung von Verbindung **38** festgestellt werden.



Schema 63: Reaktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **35** mit zwei Äquivalenten KC_8 zum Digermylgalliumchlorid **38**.

Es konnten bislang keine geeigneten Einkristalle für eine vollständige Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung reichten lediglich für eine Bestätigung der Konnektivität und die Bestimmung einer rudimentären Struktur aus, welche in Abbildung 27 dargestellt ist. Im Produkt ist ersichtlich, dass das Gallium-Atom zwei Germyleste trägt. Es befindet sich nur noch ein Chlorid am Galliumzentrum und es ist kein THF koordiniert. Verbindung **38** ist auch durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Anions **11** mit GaCl_3 zugänglich. Formal wurden zur Bildung von **38** zwei Äquivalente des $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **34** unter Abspaltung eines Moleküls GaCl_3 verwendet. *Power et al.* konnte 2004 ein ähnliches Fragment wie **38** synthetisieren, bei der jedoch ein clusterartiger Aufbau mit Germanium-Gallium-Germanium-Brücken vorliegt.^[169] Er ging allerdings schon von einer reduzierten Spezies aus und verwendete für die Umsetzung GaI und Ar^*GeCl ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2', 6'\text{-dimethylphenyl})\text{phenyl}$). Es ist also vorstellbar, dass die gewünschte reduzierte Spezies gebildet wurde, welche aber mit einem weiteren Molekül **34** reagiert und sich daraus GaCl_3 als chemisch inerte Verbindung bildet.

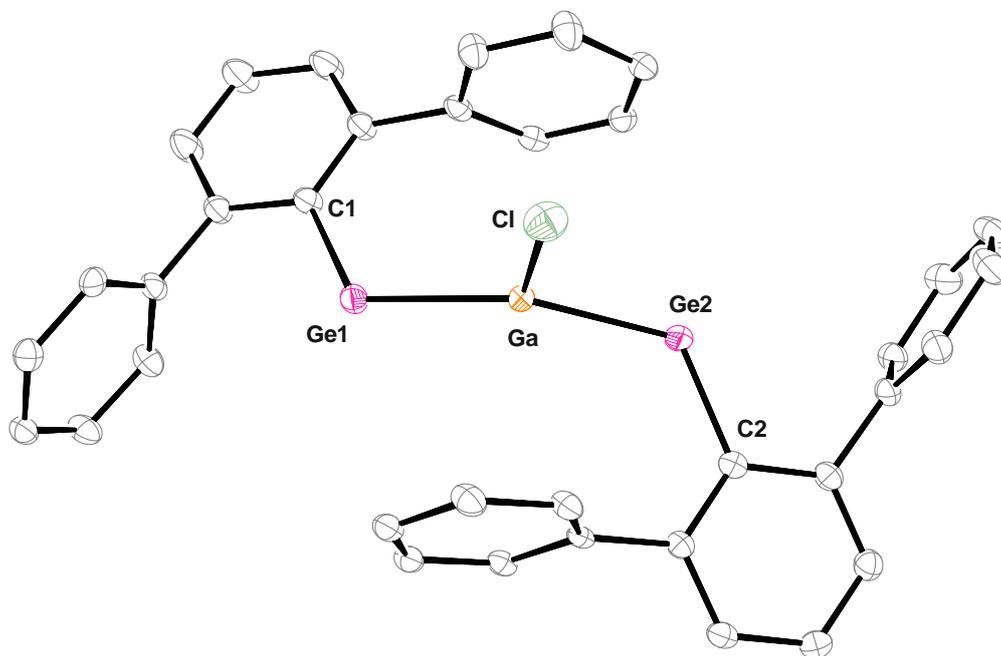
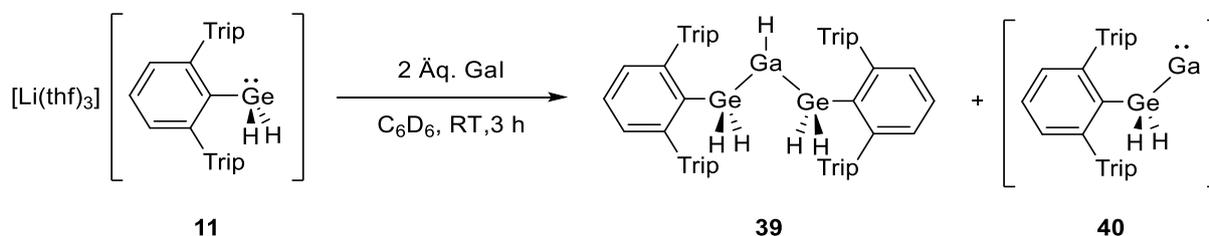


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der rudimentären Struktur von **38**. ^iPr -Gruppen des Terphenylsubstituenten, die Fehlordnung des Galliums und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird hier auf eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet. Die Molekülstruktur ist nur für die Darstellung der Konnektivität abgebildet.

Schließlich wurde auch versucht direkt von einer reduzierten Spezies auszugehen, wofür Gallium(I)iodid verwendet wurde. Zuerst wurde das Anion **11** mit einem Äquivalent Gallium(I)iodid bei Raumtemperatur umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte jedoch keine saubere Reaktion. Anschließend wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten des Gallium(I)iodid durchgeführt. Auch hier zeigte die Reaktion keine saubere Umsetzung. Nichtsdestotrotz wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet und bei -40°C in *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht.



Schema 64: Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **11** mit zwei Äquivalenten GaI zum Digermylgalliumhydrid **39** und vermutlich zur Germylgallium(I)-Verbindung **40**.

Die Bildung des zweifachsubstituierten Galliumhydrids $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaH}$ **39** konnte über eine Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Auch hier waren die Kristalle ausschließlich für eine Konnektivität bzw. Strukturbestimmung geeignet. Wurden die Kristalle in C_6D_6 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht war noch eine zweite Verbindung sichtbar. Dies konnte anhand der Anzahl der Signale des Terphenylliganden bestimmt werden. Diese Verbindung könnte möglicherweise das gewünschte Salzmetathese Produkt **40** sein.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind für **39** vor allem die Signale der Hydride auffällig. Die germaniumgebundenen Protonen zeigen ein Dublett bei 3.72 ppm mit der Intensität von vier Protonen mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.4 Hz. Für das galliumgebundene Proton erscheint als ein Quintett bei 6.60 ppm, ebenfalls mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.4 Hz. Bei 4.36 ppm ist ein weiteres Singulett zu sehen. Wird dieses mit den übrig gebliebenen Signalen des Terphenylliganden ins Verhältnis gesetzt, entspricht dies exakt zwei Protonen. Die Verschiebung ins Tieffeld im Vergleich zur Verbindung **34**, in der sich das Gallium-Atom in der Oxidationsstufe III befindet, könnte ein Hinweis auf die vermutete Germylgallium(I)-Verbindung **40** sein.

Betrachtet man die eingesetzte Stöchiometrie wird deutlich, dass die Reaktion nicht stöchiometrisch abläuft. Auch hier bildet sich das Produkt der zweifachen Substitution wie aus der durchgeführten Reduktion von $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **34** mit zwei Äquivalenten KC_8 . Das Gallium-Atom in **39** befindet sich ebenfalls in der Oxidationsstufe III. Es ist unklar, ob tatsächlich zunächst **40** gebildet wird und *in situ* zu Verbindung **39** reagiert oder das verwendete GaI zusätzlich Ga_3 als Verunreinigung enthält. Aber wie bereits oben beschrieben, konnte *Power et al.* auch die Bildung von mehrfacher Substitution am Galliumzentrum bei der Verwendung von bereits reduzierten Vorläufern beobachten. Daher ist auch hier die hohe Reaktivität und die *in situ* Bildung der mehrfach substituierten Verbindungen unter gleichzeitiger Oxidation nicht ganz auszuschließen.

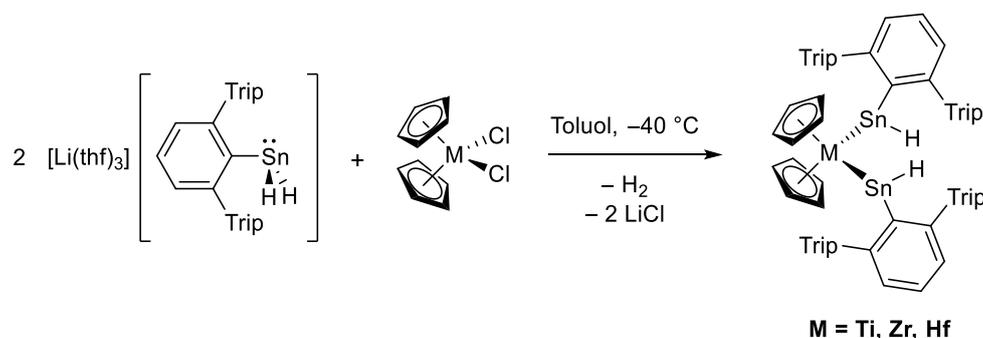
Bislang war es nicht möglich eine reduzierte Verbindung der Art $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{E(I)}$ zu isolieren und damit Untersuchungen zur Reaktivität durchzuführen.

3.5 Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) mit Elektrophilen der Übergangsmetalle

Neben den Untersuchungen des Anions gegenüber von Hauptgruppenelement-Elektrophilen sollte die Reaktivität auch gegenüber Übergangsmetallverbindungen untersucht werden. Hierbei sollten $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ und die Metallocendichloride der Gruppe 4 verwendet werden, um über eine Salzmetathese Reaktion eine Germanium–Metall-Bindung zu knüpfen. Dabei sollte das Reaktionsverhalten der GeH_2 -Einheit, welches sich direkt am Metall befindet, untersucht werden. *Mochida et al.* gelang aus der Umsetzung eines Arylgermaniumtrihydrids mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ die Darstellung eines Bis(germyl)-Platin-Komplexes. Dieser Komplex konnte bei Raumtemperatur über eine 1,2-Migration einer Germyl-Gruppe einen Digermanylplatin-Hydrido-Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{GeHMesGeH}_2\text{Mes})]$ bilden.^[52] Auch *Tilley et al.* konnte ausgehend von einem Arylgermaniumtrihydrid einen Ruthenium-Hydrogermylkomplex durch Hydrid-Übertragung unter Toluol-Eliminierung synthetisieren.^[54] Diese Beispiele zeigen, dass es eine Wechselwirkung zwischen den Germaniumhydride und dem Metall geben kann. Daher dienen diese Literaturbeispiele als Grundlage für die nachfolgenden Reaktionen.

3.5.1 Umsetzung mit Metallocendichloriden der Gruppe 4

Das Organodihydrozinn-Anion $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$ zeigte bei der Umsetzung mit den Metallocendichloriden der Gruppe 4 die Bildung der Bis(hydrostannylen)metallocen-Komplexe aus Schema 65.^[268] Dabei fand neben einer Salzmetathese auch die direkte Abspaltung von Wasserstoff statt. Daher soll im Folgenden die analoge Reaktion mit dem Germat $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **11** durchgeführt und dabei untersucht werden, ob auch eine Reduktion stattfindet.



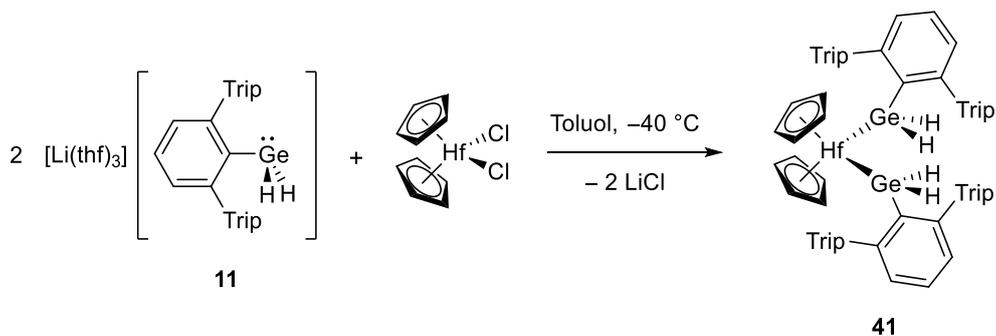
Schema 65: Reaktion aus zwei Äquivalenten des Organodihydrostannats mit den Metallocendichloriden Cp_2MCl_2 der Gruppe 4 zu den Bis(hydrostannylen)metallocen-Komplexen.

Das Germanium-Anion **11** wurde in einem 2:1-Verhältnis jeweils mit Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 und Cp^*HfCl_2 umgesetzt. Aus den Reaktionslösungen der Umsetzungen mit Cp_2TiCl_2 und Cp_2ZrCl_2 waren keine Produkte identifizierbar und die aufgenommenen NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten lediglich die Bildung von Gemischen.

Die Reaktion mit Cp_2HfCl_2 zeigte hingegen eine sauber ablaufende Reaktion. Das Anion **11** wurde in einem 2:1 Verhältnis mit Hafnocendichlorid bei -40 °C zur Reaktion gebracht. Dabei entstand eine rote Lösung und die Bildung eines farblosen Niederschlags war zu beobachten. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus einer

konzentrierten Toluollösung konnte das Bis(dihydrogermyl)hafnocen **41** als roter Rückstand isoliert werden. Die Kristalle waren für eine Röntgenkristallstrukturanalyse nicht geeignet.

In der Literatur sind einige Verbindungen zu finden, die eine Germanium-Hafnium-Bindung enthalten. Diese wurden beispielweise über anionische Germaniumverbindungen ($[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ 1998 *Tilley et al.*) oder über niedervalente Germaniumverbindungen ($[\text{Ge}(\text{Si}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2(\text{SiMe}_2)_2]$ 2009 *Marschner et al.* und $[\text{Ge}(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Me})_2]$ 2015 *Sekiguchi et al.*) synthetisiert.^[269-271]



Schema 66: Umsetzung von zwei Äquivalenten des Organodihydrogermyls **11** mit Cp_2HfCl_2 zum Bis(dihydrogermyl)hafnocen **41**.

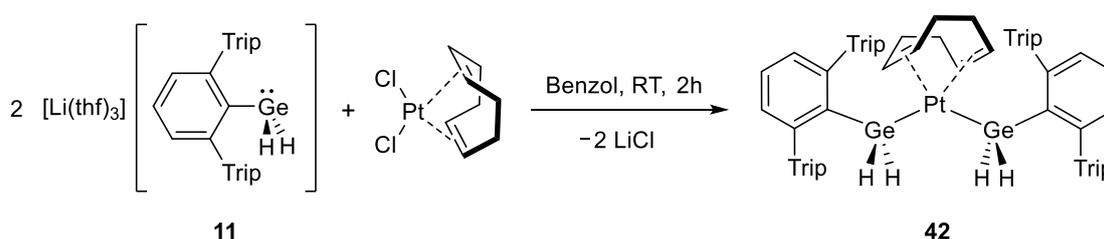
Das Bis(dihydrogermyl)hafnocen **41** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei 4.06 ppm für die zwei Germaniumhydride. Das Signal ist im Vergleich zu dem verwendeten **11** (3.02 ppm) und dem Ar^*GeH_3 **1** (3.61 ppm) weiter in Richtung Tieffeld verschoben. Bei Raumtemperatur zersetzt sich das Produkt innerhalb von 12 Stunden in nicht identifizierbare Verbindungen.

Die Reaktion mit **11** zeigte im Vergleich zu der analogen Zinn-Verbindung nur mit Cp_2HfCl_2 eine saubere Umsetzung und vor allem eine isolierbare Verbindung. Während das Germanium-Anion als Nucleophil reagiert, reagiert das Zinn-Anion gleichzeitig auch als Reduktionsmittel für die Metallocendichloride, welche auf die Oxidationsstufen +II reduziert wurden.

3.5.2 Umsetzung mit Pt(COD)Cl₂

Über eine Salzmetathese sollte das Anion **11** mit Pt(COD)Cl₂ umgesetzt werden. Prinzipiell sind zwei Produkte denkbar. Zum einen die einfache oder zweifache Substitution unter Abspaltung von einem oder zwei Äquivalenten LiCl.

Reaktion mit zwei Äquivalenten 11: Eine Lösung von zwei Äquivalenten des Germats **11** in Benzol wird zu einer Suspension aus Pt(COD)Cl₂ in Benzol bei Raumtemperatur getropft. Es bildet sich eine dunkelorange Suspension. Nach Aufarbeitung wird der Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42** als dunkelgelber Feststoff erhalten. Aus einer konzentrierten Toluollösung konnten bei -40°C geeignete farblose Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden.



Schema 67: Synthese des Bis(germyl)platin(II)-Komplexes **42** aus der 2:1-Umsetzung des Germats **11** mit Pt(COD)Cl₂.

Kristallstrukturanalyse: Der Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ge–Pt-Abstände betragen 2.422(2) Å (Ge1–Pt) und 2.4144(2) Å (Ge2–Pt) und befinden sich im Bereich von bekannten Platin–Germanium-Verbindungen wie $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtGe}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2] = 2.304(1)$ Å *Banaszak Holl*, $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{GeH}_2\text{Ar})_2] = 2.4392(9)$ Å *Kawashima*, $[\text{Pt}(\mu\text{-GePh}_2)(\text{PPh}_3)]_2 = 2.390(13)$ Å *Mochida*, $[\text{Pt}(\text{H})\{\text{Ge}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}] = 2.3730(4)$ Å *Braun*, $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GeCl}_2)] = 2.397(1)$ Å *Jones, Braunschweig*.^[272-276] Beide Germanium-Atome liegen in einer tetraedrischen Geometrie vor. Das Platin-Atom zeigt für ein Platin d⁸-Komplex die zu erwartete quadratisch planare Geometrie.

NMR-Spektroskopie: Das ¹H-NMR Spektrum des Bis(germyl)Platin(II)-Komplex **42** zeigt für die vier Germaniumhydride ein Singulett bei 4.19 ppm. Dieses Signal trägt Platin-Satelliten die eine ²J_{195Pt-H}-Kopplung von 99 Hz zeigen. Die olefinischen Protonen des Cyclooctadiens zeigen ebenfalls ein breites Singulett mit Platin-Satelliten mit einer ²J_{195Pt-H}-Kopplung von 45 Hz. Im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von -4223 ppm ein Signal für **42** erhalten.

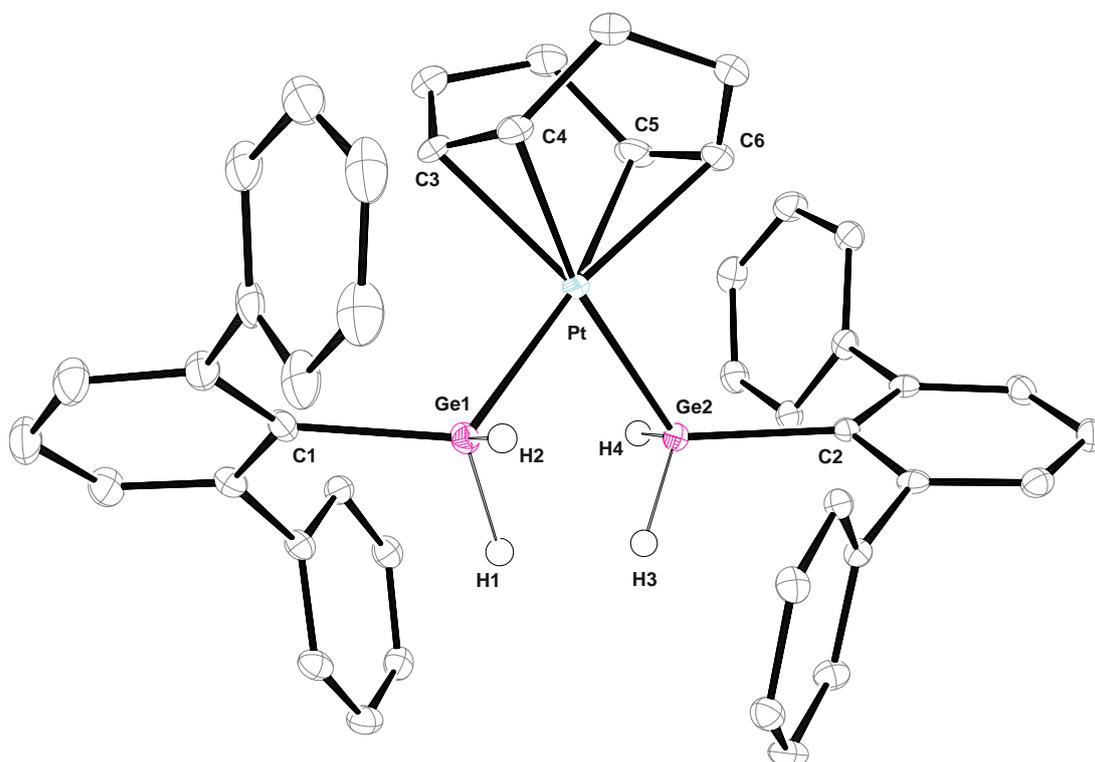
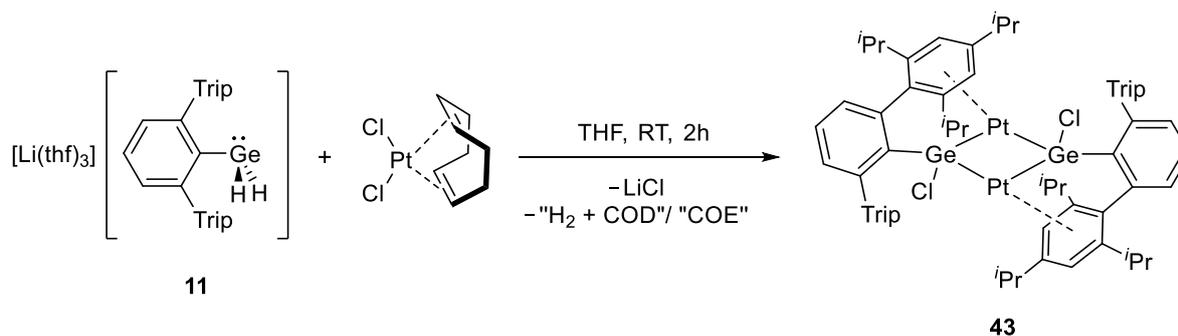


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bis(germyl)Platin(II)-Komplex **42** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten, zwei Moleküle Toluol und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge1 2.000(2), Ge1–Pt 2.422(2), Ge2–Pt 2.4144(2), C2–Ge2 2.0003(19), Pt–C3 2.250(2), Pt–C4 2.282(2), Pt–C5 2.276(2), Pt–C6 2.255(2), C1–Ge1–Pt 116.63(6), C2–Ge2–Pt 116.49(6), Ge1–Pt–Ge2 88.847(8), Ge1–Pt–C3 92.37(6), Ge1–Pt–C4 93.74(6), Ge1–Pt–C5 166.48(6), Ge1–Pt–C6 157.97(6), Ge2–Pt–C3 157.60(6), Ge2–Pt–C4 166.84(6), Ge2–Pt–C5 93.29(6), Ge2–Pt–C6 92.45(6).

Reaktion mit einem Äquivalent 11: Eine Lösung aus einem Äquivalent Germa 11 in THF wird zu einer Suspension von Pt(COD)Cl₂ in THF bei Raumtemperatur getropft. Die Farbe der Reaktionslösung wird nach zehn Minuten dunkelbraun. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung aufgearbeitet und in einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C gelagert. Daraus konnten orange Kristalle des dimeren Platin-Germylen-Komplexes 43 isoliert werden. Das isolierte Produkt kann man als Komplex von Ar*GeCl, also einen niedervalenten Germanium verstehen, das über eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zu den zwei Platin(0)-Atomen bindet.



Schema 68: Die 1:1-Umsetzung des Germanat 11 mit Pt(COD)Cl₂ zur Bildung des dimeren Platin(0)-Germylen-Komplexes 43.

Kristallstrukturanalyse: Verbindung 43 kristallisiert in monokliner Raumgruppe P2₁/c und die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt. Das Molekül liegt als Dimer mit einem Molekül *n*-Hexan in der asymmetrischen Einheit vor. Der Ge1–Pt1-Abstand beträgt 2.390(6) Å und der Ge1–Pt1'-Abstand 2.339(5) Å, welche sich im Bereich von bekannten Platin–Germanium-Verbindungen befinden.^[272-276] Beide Platinatome sind jeweils von zwei Germaniumatomen und von einem Phenylring des Terphenyl-Liganden umgeben. Die Pt-C-Abstände zum Phenylrings liegen zwischen 2.253(5) und 2.699(5) Å, wobei die zwei kürzesten Abstände für Pt1–C5 2.253(5) und Pt1–C6 2.356(5) Å zu finden sind. Das Germaniumatom zeigt eine verzerrt tetraedrische Umgebung und ist an jeweils zwei Platinatome, ein Chloratom und an den Terphenylliganden gebunden.

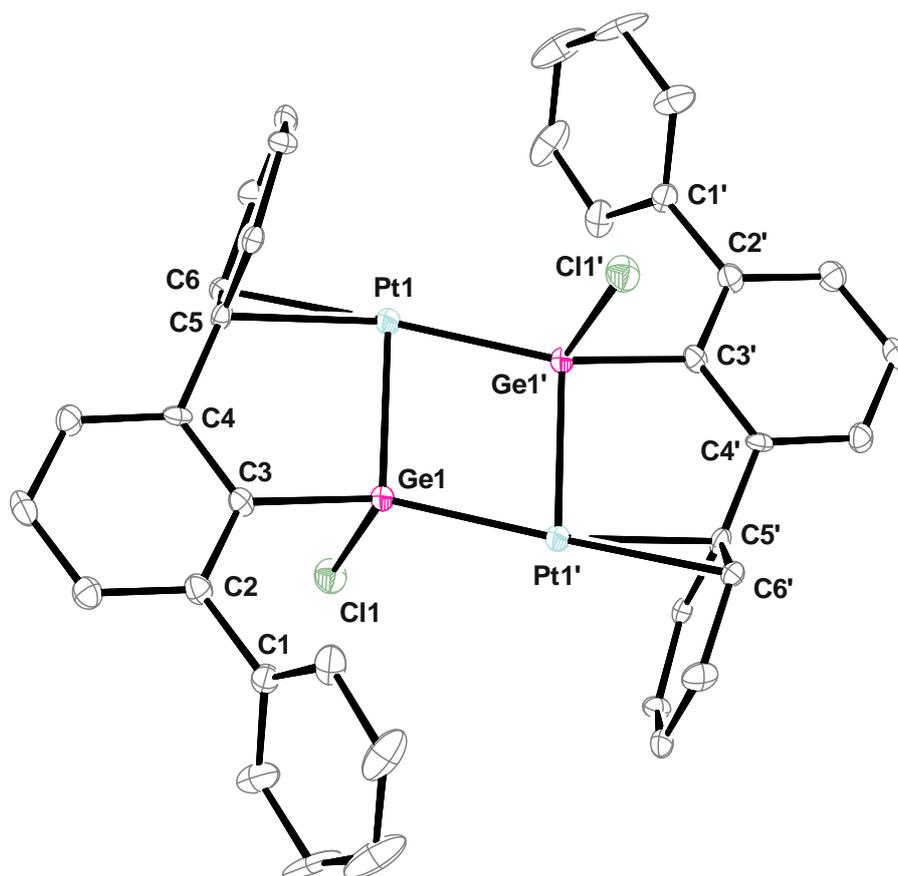


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des dimeren Platin-Germylen-Komplexes **43** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen, ein Molekül *n*-Hexan und alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C3–Ge1 1.995(5), Ge1–Pt1 2.390(6), Ge1–Cl1 2.257(14), Ge1–Pt1' 2.339(5), Pt1–C5 2.253(5), Pt1–C6 2.356(5), C3–Ge1–Pt1 98.44(15), C3–Ge1–Pt1' 144.48(14), C3–Ge1–Cl1 94.17(15), Ge1–Pt1–Cl1 106.25(4), Ge1–Pt1–Ge1' 77.70(2), Pt1–Ge1–Pt1' 102.30(2), C5–Pt1–Ge1 85.62(13), C6–Pt1–Ge1 102.83(12), C5–Pt1'–Ge1 153.01(12), C6–Pt1'–Ge1 169.62(13), Ge1–C3–C4 115.11(4), Ge1–C3–C2 124.26(4).

Überlegungen zur Produktbildung: Im Produkt ist deutlich sichtbar, dass die Germaniumhydride sowie ein Chlorid und das COD des $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ nicht mehr vorhanden sind. Es fand weiterhin eine Übertragung des Chlorids auf das Germaniumatom statt. Das Platinatom, welches sich zuvor in der Oxidationsstufe +II befand, wurde reduziert und liegt nun in der Oxidationsstufe 0 vor. Es konnte NMR-spektroskopisch jedoch nicht die Bildung von Wasserstoff beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten hingegen die Signale bei 5.55, 2.10 und 1.47 ppm den Protonen von Cycloocten zugeordnet werden. Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten beschrieben, die vorstellbar wären um das Entstehen des Produkts **44** zu erklären. Zum einen ist es möglich, dass sich im ersten Schritt das Produkt der einfachen Substitution unter der Abspaltung eines Moleküls LiCl bildet. Diese Verbindung ist vermutlich thermodynamisch instabil wodurch eine Umlagerung der Atome stattfindet. Die Wasserstoffatome werden auf das 1,2-Cyclooctadien übertragen, wobei eine Reduktion stattfindet und sich Cycloocten (COE) bildet. Die germaniumgebundenen Wasserstoffatome werden dabei gleichzeitig oxidiert. Gleichzeitig könnte eine Übertragung des Chlorids vom Platinatom auf das Germaniumatom stattfinden, wobei das Platin-Zentrum letztendlich reduziert wurde. Die zweite Möglichkeit wäre, dass die Hydride auf das

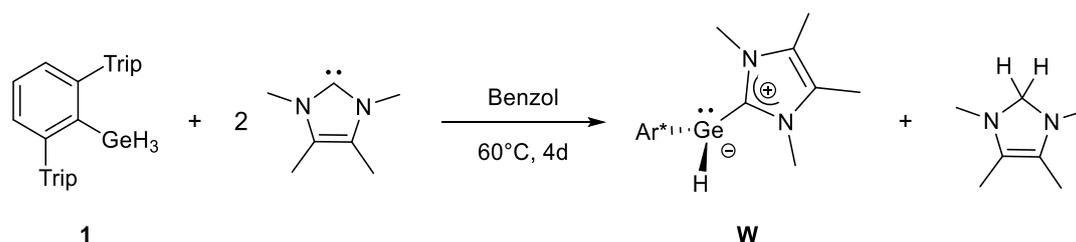
Platin und gleichzeitig das Chlorid auf das Germanium übertragen werden. Dabei könnte das Platin-Zentrum als Hydrierungskatalysator für das COD dienen und dabei reduziert werden.

Schlussendlich kann keine genaue Aussage getroffen werden, da die NMR-spektroskopischen Daten nicht ausreichen und keine Zwischenprodukte isoliert wurden.

3.5.3 Folgechemie von $(Ar^*GeH_2)_2Pt(COD)$ (**42**)

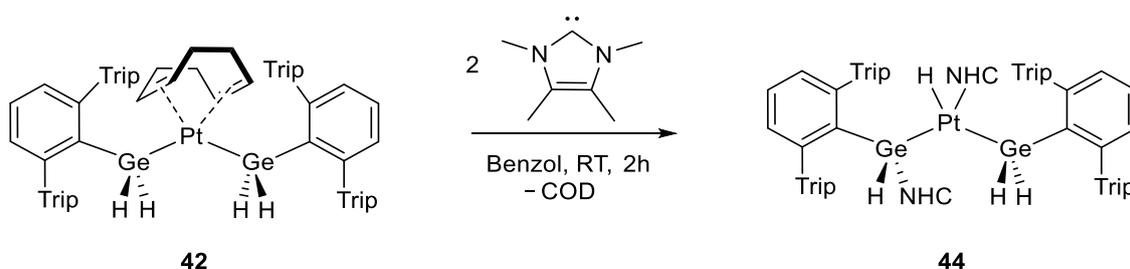
Tobita et al. konnte eine Wolfram–Germanium-Dreifachbindung in Form von $Cp^*(CO)_2W\equiv Ge(C(SiMe_3)_3)$ durch die Umsetzung des $Cp^*(CO)_2(H)W=Ge(H)(C(SiMe_3)_3)$ mit einem Äquivalent ^{Me}NHC oder ^{iPr}NHC darstellen.^[277] Dabei wurde formal Wasserstoff auf die Carbene übertragen. Diese Art von Wasserstoffabstraktion unter reduktiver Dehydrogenierung wurde von *Sindlinger* im Rahmen seiner Dissertation ausgiebig an Organozinn(IV)hydriden untersucht.^[4, 201, 202] In der Masterarbeit der Autorin gelang ebenfalls die reduktive Dehydrogenierung von Ar^*GeH_3 **1** mit NHCs zum entsprechenden NHC-stabilisierten Organogermanium(II)hydrid **W** (Schema 69).^[7]

Daher sollte das synthetisierte Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42**, welcher noch vier germaniumgebundene Wasserstoffatome trägt, auch mit NHCs umgesetzt werden. Vorstellbar wäre, dass diese vom NHC abstrahiert werden und sich analog zu $Cp^*(CO)_2W\equiv Ge(C(SiMe_3)_3)$ eine Verbindung bildet in der eine Platin–Germanium-Mehrfachbindung vorliegt.



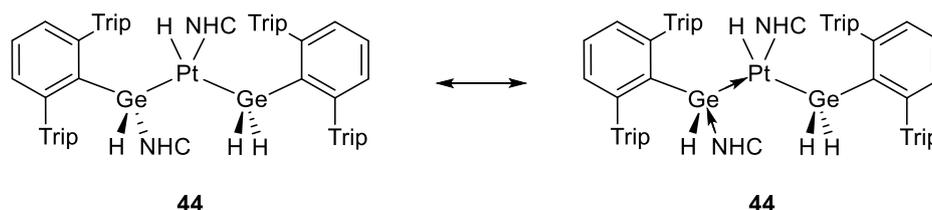
Schema 69: Durchgeführte Reaktion des Trihydrids **1** mit zwei Äquivalenten ^{Me}NHC zum ^{Me}NHC -stabilisierten Organogermanium(II)hydrid **W** aus der Masterarbeit der Autorin.^[7]

Reaktion mit zwei Äquivalenten ^{Me}NHC : Der Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42** wurde mit zwei Äquivalenten des ^{Me}NHC in Benzol zur Reaktion gebracht. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur fand ein Farbumschlag von gelb zu farblos statt. Es fand jedoch nicht die erwartete Hydrid-Abstraktion statt, sondern die quantitative Bildung von Verbindung **44**.



Schema 70: Reaktion des Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42** mit zwei Äquivalenten des ^{Me}NHC zum Platinhydrid-Komplex **44**.

Im Produkt koordiniert ein Äquivalent des NHC an ein Germaniumatom und das zweite Äquivalent an das Platin-Zentrum. Dabei fand unter Freisetzung von COD eine Übertragung von einem Hydrid des Germyl-Restes auf das Platin-Atom statt, wodurch sich ein Platinhydrid-Komplex bildete. Der erste Schritt ist wahrscheinlich das Verdrängen von COD durch ein Carben. Im nächsten Schritt findet eine 1,2-Migration des Hydrids auf das Platin-Atom statt, wodurch das zweite Äquivalent Carben das entstandene niedervalente Germaniumhydrid stabilisiert. Reaktionen in denen eine 1,2-Migration stattfindet, wurden in der Literatur schon für einige Platin–Germaniumhydrid-Komplexe beschrieben. *Ishii et al.* konnte über oxidative Additionsreaktion des TriptGeH_3 (Tript = 9-triptycyl) mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ den Platinhydridokomplex *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{GeH}_2\text{Tript})$ synthetisieren.^[278] *Banaszak-Holl et al.* publizierten eine thermische Umlagerung aus einem Bis(germyl)Platin-Komplex *trans*- $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GeAr}_2\text{H})_2$ (Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) zum entsprechenden Dirgermyl(hydrido)-Komplex *cis*- $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{GeAr}_2\text{GeAr}_2\text{H})$.^[279] Aber auch *Mochida et al.* konnten über eine 1,2-Migration einer Germylgruppe aus *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GeH}_2\text{Mes})_2$ den Komplex *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{GeHMesGeH}_2\text{Mes})$ synthetisieren.^[52] Prinzipiell kann das Germaniumatom aus **44**, welches das NHC bindet, als NHC-stabilisiertes Organogermanium(II)hydrid **W** (Schema 69) angesehen werden. Die Bindungssituation dieses Germyl-Substituenten kann durch die Bindung zum NHC und zum Platin-Atom ebenfalls als eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschrieben werden (Schema 71).



Schema 71: Schematische Darstellung der doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von **44**.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung konnten bei -40 °C geeignete Einkristalle von **44** für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die zugehörige Struktur ist in Abbildung 30 zu sehen. Das H2 wurde in der Restelektronendichte nicht gefunden, konnte aber anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden. Das Ge1-Atom und das zugehörige Carben sind fehlgeordnet. Die Fehlordnungen wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Die Germanium-Platin-Abstände sind mit Ge1–Pt 2.3706(12) Å und Pt–Ge2 2.4200(3) Å nur leicht unterschiedlich, was aber auch auf die Fehlordnung des Ge1-Atoms zurückzuführen ist. Diese zeigen allerdings keine Auffälligkeiten und stimmen mit vergleichbaren Literaturdaten überein.^[272-276] Das Platin Atom weist mit seinen vier Substituenten eine nahezu quadratisch planare Umgebung auf, was auch für einen d^8 -Komplex zu erwarten ist. Die Germanium- und Platin-Abstände zu den Carbenen sind unauffällig und gut mit Beispielen aus der Literatur vergleichbar.^[32, 280, 281]

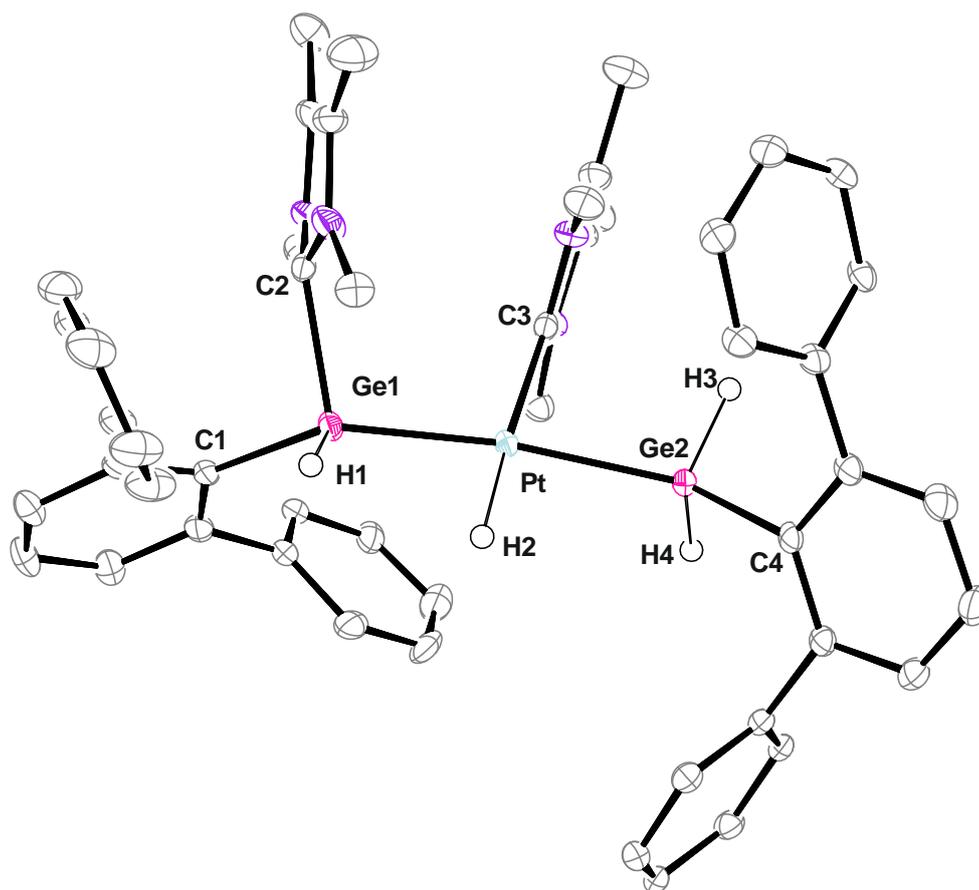


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Platin-Hydrid-Komplexes **44** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. *i*Pr-Gruppen des Terphenylsubstituenten, ein Molekül co-kristallisiertes *n*-Hexan, die Fehlordnung von $\text{Ge1} + \text{MeNHC}$ und alle Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–Ge1 2.154(3), Ge1–C2 2.14(2), Ge1–Pt 2.3706(12), Pt–C3 2.045(2), Pt–Ge2 2.4200(3), Ge2–C4 2.002(2), C1–Ge1–Pt 131.24, C1–Ge1–C2 100.88, C2–Ge1–Pt 105.52, C3–Pt–Ge1 106.12, C3–Pt–Ge2 85.19, Ge1–Pt–H2 76.84, Ge2–Pt–H2 91.62, C3–Pt–H2 175.69, Pt–Ge2–C4 136.53.

NMR-Spektroskopie: In Abbildung 31 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **44** dargestellt. Die germanium- und platinegebundenen Wasserstoffatome zeigen vier Signale mit jeweils einer Intensität von einem Proton. Das Hydrid des carbengebundenen Germaniums (grün) zeigt ein Signal bei 4.95 ppm mit Platin-Satelliten mit einer $^2J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplung von 57 Hz. Da das Platin-Atom vier unterschiedliche Substituenten trägt, ist es ein Chiralitätszentrum. Dadurch sind die zwei Hydride (rot und blau), die sich am selben Germaniumatom befinden, diastereotop und zeigen daher zwei unterschiedliche Signale mit Platin-Satelliten bei 4.37 ppm mit einer $^2J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplung von 68 Hz und bei 3.75 ppm mit einer $^2J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplung von 60 Hz. Das Platinhydrid Signal ist bei -7.36 ppm mit entsprechenden Platinatelliten von 673 Hz ($^1J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplungskonstante) zu sehen. Neben Platin ist auch das NHC-gebundene Germaniumatom ein Chiralitätszentrum. Das hat zur Folge, dass jede Methyl- und *i*Pr-Gruppe der Terphenylliganden und der Carbene ein eigenes Signal im ^1H -NMR-Spektrum zeigen. Für den Komplex konnte im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -4982 ppm gefunden werden.

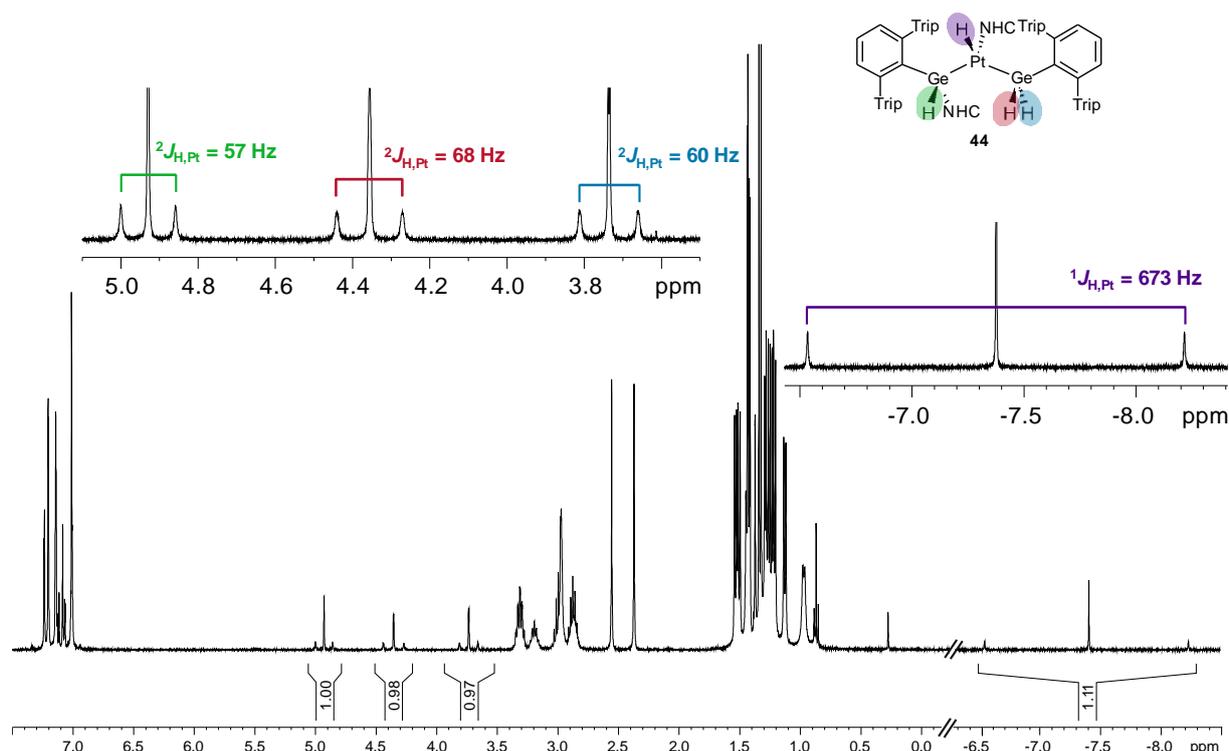
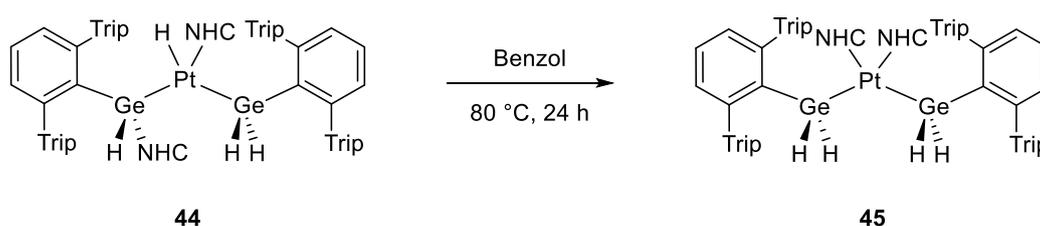


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 von **44**. Die germanium- und platingebundenen Hydride sind vergrößert dargestellt, die entsprechenden Kopplungskonstanten der Platinsatelliten sind gekennzeichnet.

Da die Umsetzung von **42** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ nicht zur gewünschten Wasserstoff-Abstraktion führt, sollte der isolierte Platinhydrid-Komplex **44** erhitzt werden. Wie in Schema 69 zu sehen ist, war für die Abstraktion der Hydride aus Ar^*GeH_3 **1** eine erhöhte Temperatur nötig. Aus dem Grund wurde eine Lösung aus **44** in Benzol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h erhitzt. Dabei fand ein Farbumschlag von farblos zu hellgelb statt. Allerdings fand auch hier keine Abspaltung der Hydride statt, sondern es bildete sich quantitativ **45**.



Schema 72: Bildung von Bis(germyl)Platin($^{\text{Me}}\text{NHC}$)₂ **45** durch Erhitzen des Platinhydrido-Komplex **44** bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h.

Im isolierten Produkt ist zu sehen, dass das Carben, welches sich zuvor am Germaniumatom befand, nun am Platinatom koordiniert und das platingebundene Hydrid wieder am Germaniumatom gebunden ist. Prinzipiell ist das die analoge Verbindung zum Bis(germyl)platin(COD)-Komplex **42** aus der 2:1 Umsetzung des $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ **11** und $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ mit dem Unterschied, dass der COD-Ligand durch die zwei NHC-Moleküle substituiert wurde. Die erhaltenen Einkristalle aus einer konzentrierten Benzollösung bei Raumtemperatur reichten zwar für eine Röntgenkristallstrukturanalyse aus, allerdings waren die Terphenyl-Substituenten sehr fehlgeordnet, sodass nur eine PLUTO-Darstellung der rudimentären Molekülstruktur in

Abbildung 32 dargestellt ist. Die zeigt deutlich die quadratisch planare Umgebung des d^8 -Komplexes und dass jeweils die zwei Germylreste und die Carbene *trans* zueinander stehen.

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu sehen, dass es sich wieder um eine hochsymmetrische Verbindung handelt. Dies wird anhand der Anzahl der Signale des Terphenylliganden sowie des Carbens deutlich. Für die vier germaniumgebundenen Wasserstoffatome wird lediglich ein Singulett bei 3.63 ppm beobachtet. Dieses Signal trägt Platin-Satelliten mit einer $^2J_{^{195}\text{Pt}-\text{H}}$ -Kopplung von 59 Hz. Das Platinsignal taucht im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bei -4600 ppm auf.

Schlussfolgernd kann die Aussage getroffen werden, dass sich bei der Umsetzung von **42** mit zwei Äquivalenten $^{\text{M}}\text{eNHC}$ zunächst sich das kinetisch kontrollierte Produkt **44** bildet. Vermutlich ist dies auf den sterischen Anspruchs des Carbens zurückzuführen. Wird die Temperatur der Reaktion von Raumtemperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, bildet sich vollständig **45**, welches damit also als das thermodynamische Produkt der Reaktion ist.

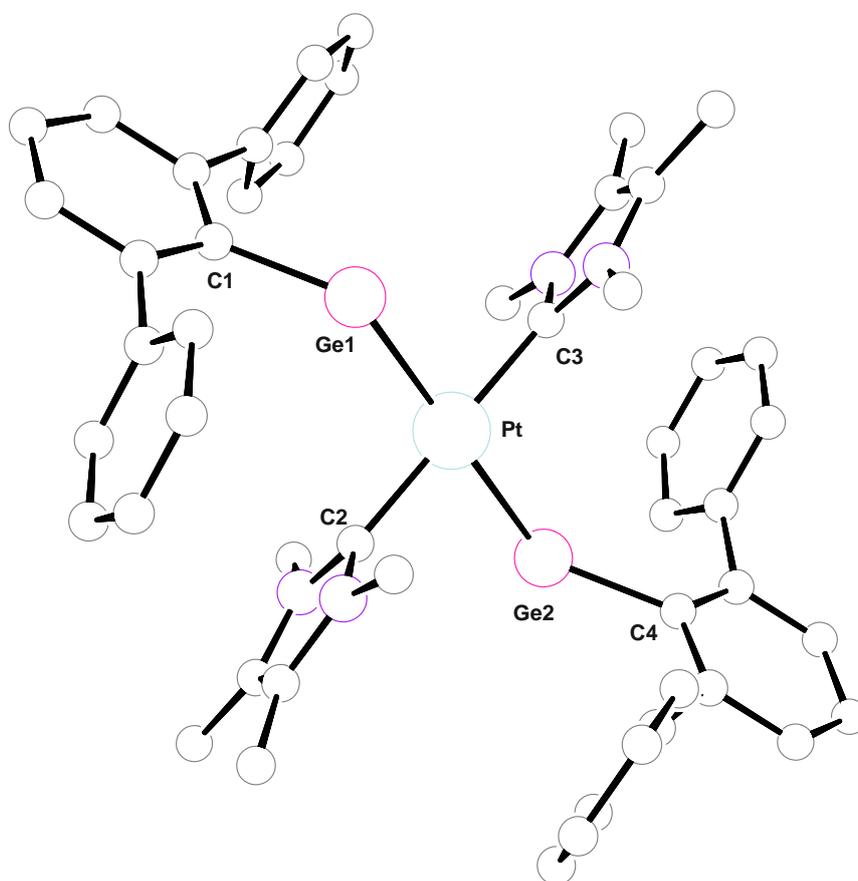
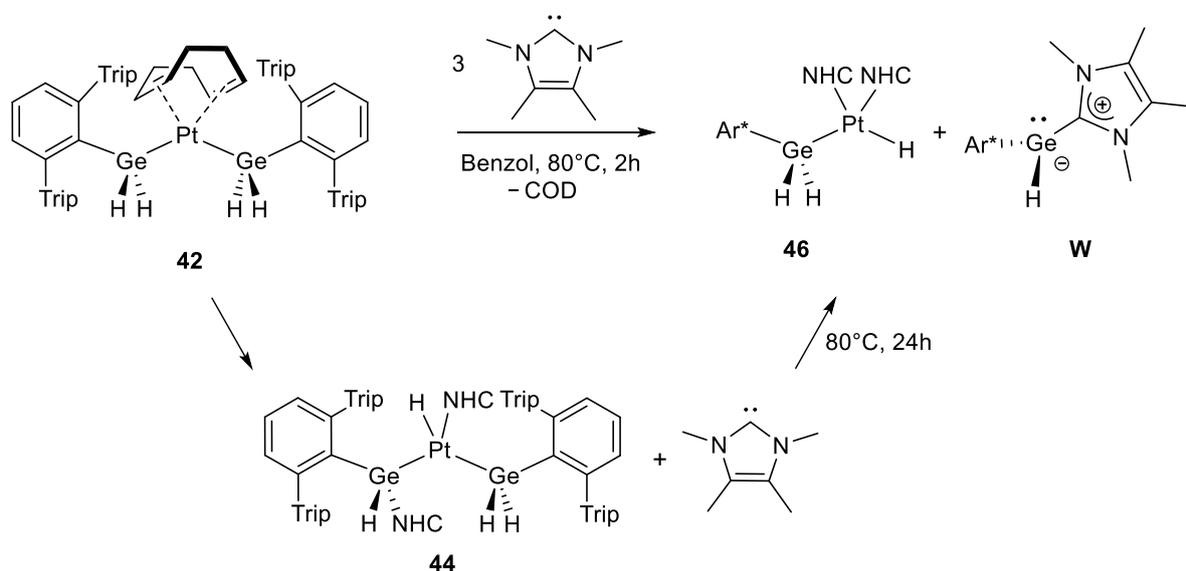


Abbildung 32: PLUTO-Darstellung der rudimentären Struktur von **45**. *iPr*-Gruppen der Terphenylsubstituenten und deren Fehlordnung sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird hier auf eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet. Die Struktur wird nur für die Darstellung der Konnektivität abgebildet.

Reaktion mit drei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$: Da keine Abstraktion der Hydride durch zwei Äquivalente NHC gelang, wurde die Stöchiometrie von zwei auf drei Äquivalente erhöht. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst das kinetische Produkt **44** und freies $^{\text{Me}}\text{NHC}$ beobachtet werden. Danach wurde die Reaktionslösung erhitzt. Nach 24 h Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von zwei Verbindungen neben freiem COD detektiert werden. Es wurde zum einen die Bildung des $[\text{Pt}(^{\text{Me}}\text{NHC})_2(\text{H})(\text{GeH}_2\text{Ar}^*)]$ **46** und zum anderen des bereits bekannten NHC-stabilisierten Organogermanium(II)hydrids **W** nachgewiesen (Schema 69).

NMR-Spektroskopie: Verbindung **W** wurde bereits vollständig charakterisiert.^[7] Das hydridische Proton der Verbindung **W** zeigt ein Singulett bei 4.55 ppm. Die zwei germaniumgebundenen Wasserstoffatome des Komplexes **46** sind als ein Singulett bei 4.20 ppm mit Platin-Satelliten von 59 Hz ($^2J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplungskonstante) zu sehen. Das Signal des Platinhydrids erscheint bei -6.95 ppm und besitzt ebenfalls Platin-Satelliten mit einer $^1J_{195\text{Pt-H}}$ -Kopplungskonstanten von 794 Hz.

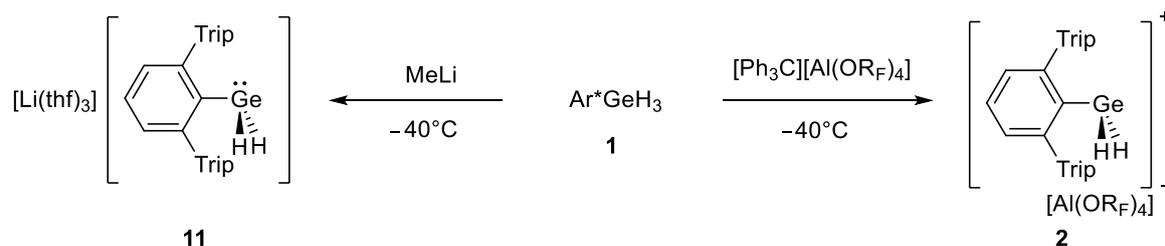


Schema 73: Reaktion des Bis(germyl)platin(II)-Komplexes **42** mit drei Äquivalenten $^{\text{Me}}\text{NHC}$ unter der Bildung des kinetischen Platinhydrid-Komplex **44**, dass bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ zu den Verbindungen **46** und **W** weiterreagiert.

Auch durch den Überschuss an Carben gelang keine H_2 -Abstraktion. Das NHC ist im Vergleich zum NHC-stabilisierten Germylen **W** der bessere Donor. Dadurch findet durch das dritte Äquivalent NHC eine Substitution von **W** statt und es bilden sich der Komplex **46** und **W**.

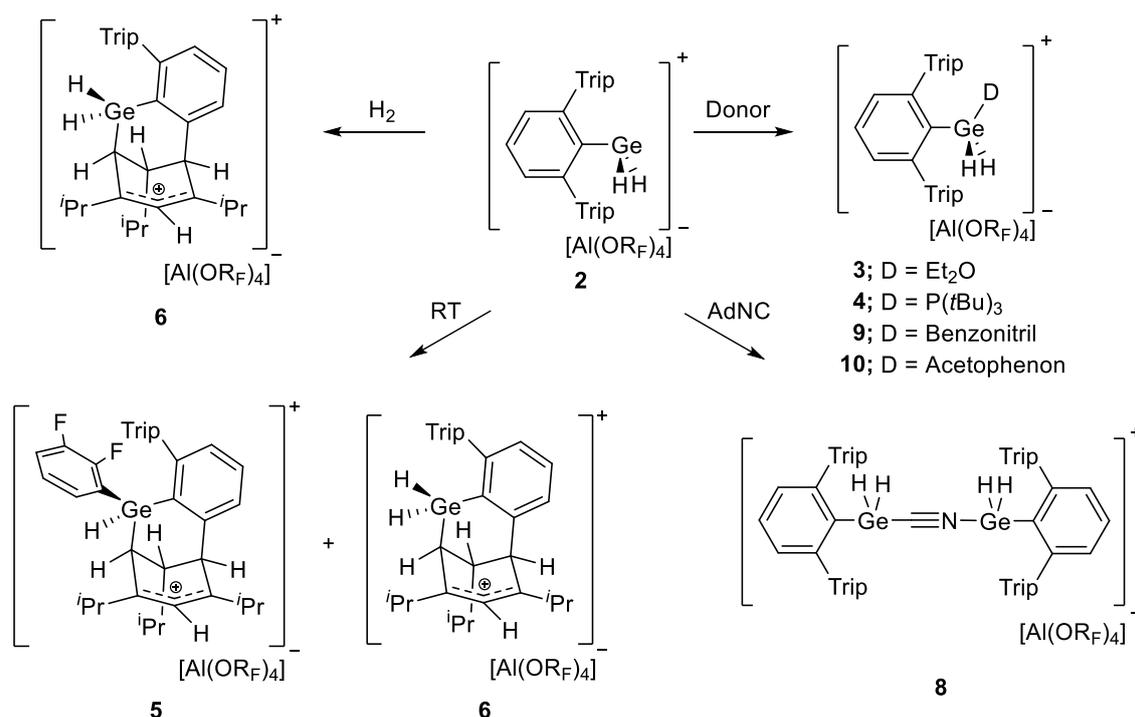
4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die heterolytische Germanium-Wasserstoff-Bindungsspaltung untersucht werden. Dies gelang sowohl durch eine Hydrid-Abstraktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ aus Ar^*GeH_3 **1** zum entsprechenden Organodihydrogermanium-Kation **2** als auch durch die Deprotonierung mit Methyllithium zum entsprechenden Organodihydrogermanium-Anion **11** (Schema 74). Beide Verbindungen zeigen unterschiedliche Reaktivitäten, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.



Schema 74: Heterolytische Germanium–Wasserstoff-Bindungsspaltung des Organogermaniumtrihydrids **1** zur Darstellung des Organodihydrogermanium-Kations **2** und Organodihydrogermanium-Anions **11**.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität des Organodihydrogermanium-Kations **2** untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Kation **2** bei Raumtemperatur in *o*-Difluorbenzol die zwei Wasserstoffatome über eine reduktive Eliminierung auf einen der zwei Phenylringe des Liganden überträgt, wodurch dieser seine Aromatizität verliert. Durch eine oxidative Addition von *o*-Difluorbenzol oder Wasserstoff (H_2) mit anschließender Ge-C-Bindungsbildung wurde die kationische Ladung vom Germanium auf den hydrierten Phenylring übertragen, wodurch die carbokationischen Verbindungen **5** und **6** aus Schema 75 resultieren. Da das Kation **2** nur bei tiefen Temperaturen ($T < 0^\circ\text{C}$) haltbar ist, konnte dieses durch die Zugabe von Donoren wie Et_2O , $\text{P}(\text{tBu})_3$, Benzonnitril und Acetophenon zu den entsprechenden Donor-stabilisierten Organodihydrogermanium-Kationen **3**, **4**, **9** und **10** überführt und bei Raumtemperatur isoliert werden. Wurde hingegen das Adamantylisonitril verwendet, bildete sich das Kation **8**, in dem sich eine CN-Einheit zwischen zwei Ar^*GeH_2 -Fragmenten befindet.



Schema 75: Zusammenfassung der Folgereaktionen des Organodihydrogermanium-Kations **2**.

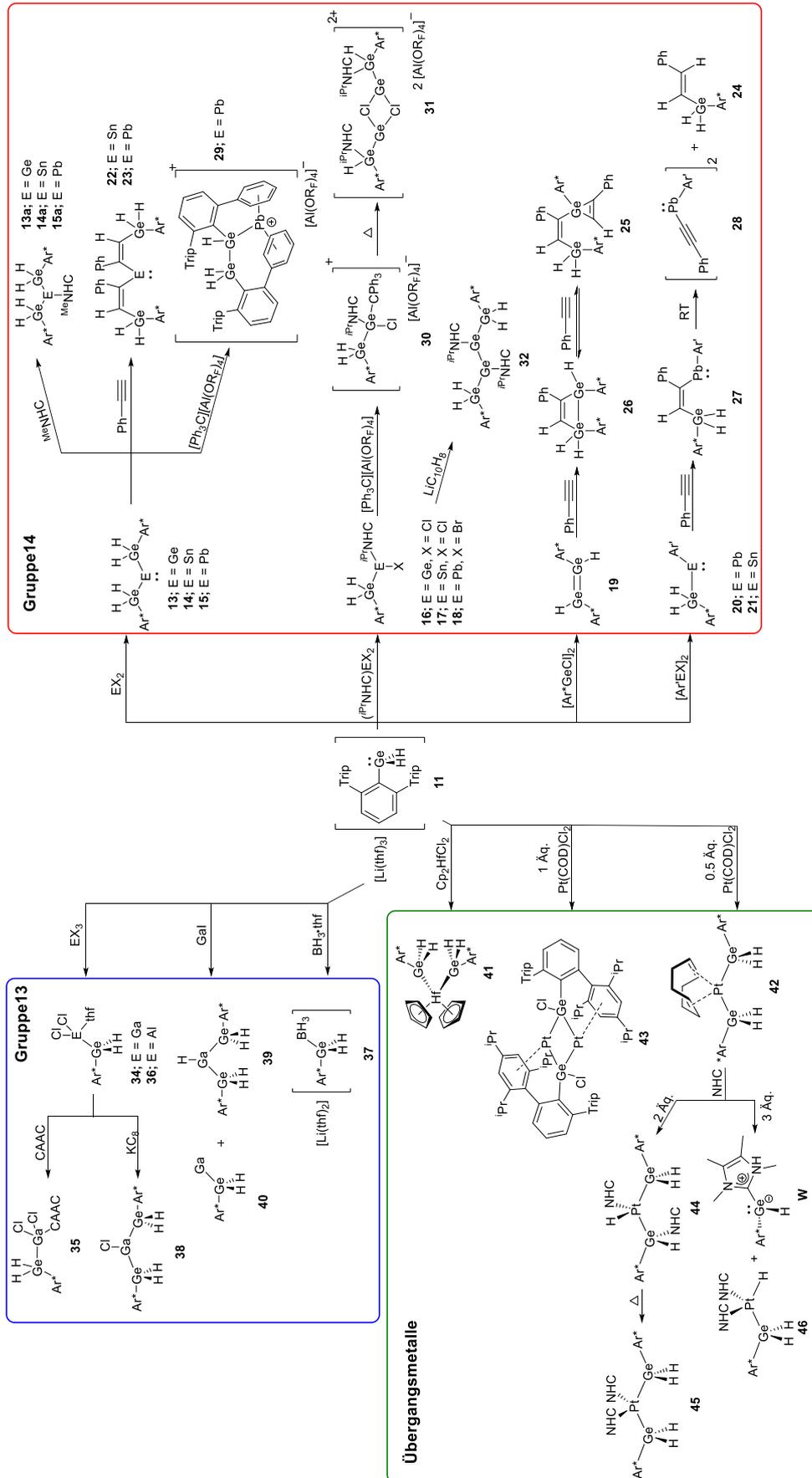
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Reaktivitätsuntersuchung des Organodihydrogermanium-Anions **11**. Das synthetisierte Anion **11** wurde mit verschiedenen Elektrophilen der Gruppe 13, 14 und der Übergangsmetalle umgesetzt, um dabei neue Ge-Element-Verbindungen darzustellen (Schema 76). Durch die zweifache Substitution mit den Dihalogeniden EX₂ der Gruppe 14 war es möglich die Digermyl-Tetrylene **13**, **14**, und **15** zu isolieren. Durch die Umsetzung von **14** und **15** mit Phenylacetylen fand eine zweifache Insertion zu **22** und **23** statt. Wird hingegen [Ph₃C][Al(OR_F)₄] verwendet, konnte nach einer Hydrid Abstraktion von **15** und einer 1,2-Umlagerung eines Germylrestes das entsprechende Blei-Kation **29** isoliert werden. Eine einfache Substitution mit den Dihalogeniden der Gruppe 14 zu **16**, **17** und **18** gelang nur durch die Verwendung von ^{*i*}PrNHC zur Stabilisierung der niedervalenten Zentren. Aus der Reaktion von **16** mit KC₈ konnte unter Reduktion und darauffolgender Dimerisierung die Ge₄-Kette **32** isoliert werden. Durch die Umsetzung von **16** mit [Ph₃C][Al(OR_F)₄] fand eine Addition des Tritylium-Ions zu **30** statt, welches durch thermische Behandlung Triphenylmethan eliminiert und so zur Bildung des Dikations **31** führt.

Aus der Umsetzung des Anions **11** mit Terphenyltetrylenen der Gruppe 14 konnte das Digermen **19**, sowie das Germylstannylene **20** und das Germylplumbylene **21** dargestellt werden. Bei der Umsetzung von **21** mit Phenylacetylen konnte NMR-spektroskopisch die Insertion zum Vinylplumbylene **27** beobachtet werden, wobei bei Raumtemperatur direkt eine Folgereaktion zum Bleiacetylid **28** und dem Vinylgerman **24** stattgefunden hat. Das Digermen **19** zeigte hingegen eine reversible Reaktion mit dem Phenylacetylen zwischen **25** und **26**.

Aus der Reaktion des Anions **11** mit den Trihalogeniden der Gruppe 13 konnten die Organogermaniumdihydroelementdihalogenide **34** und **36** als THF-Addukte isoliert werden. Beim Versuch das Organogermaniumdihydrogalliumdichlorid **34** mit KC₈ zu reduzieren, bildete sich das zweifach substituierte Gallium(III)-chlorid **38**. Bei der Verwendung von Gallium(Diodid) entstand vermutlich in einer geringen Menge

das Organogermaniumdihydrogallium(I) **40**, allerdings war das Hauptprodukt der Reaktion das Bis(organogermaniumdihydro)gallium(III)hydrid **39**. Die Reaktion von **11** mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ führte zur Bildung des anionischen Lewis-Säure-Base Addukts **37**.

Im letzten Teil der Arbeit wurde das Anion **11** auf die Reaktivität mit Übergangsmetallverbindungen untersucht. Bei der Umsetzung mit den Metallocendichloriden der Gruppe 4 gelang über eine Salzmetathese lediglich die Isolierung des Bis(dihydrogermyl)hafnocen **41**. Die Reaktion des Anions mit einem Äquivalent $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ führte zum dimeren Platin(0)-Germylen-Komplex **43**. Dies fand unter der Abspaltung von Wasserstoff, Reduktion von Platin und einer Übertragung des zuvor am Platinzentrum gebundenen Chlorids auf das Germaniumatom statt. Mit zwei Äquivalenten des Anions **11** konnte mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ der Bis(germyl)platin(II)-Komplex **42** isoliert werden. Anschließend wurde die Folgechemie des Komplexes **42** gegenüber $^{\text{Me}}\text{NHC}$ untersucht. Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Carbens bildete sich der Platinhydrid-Komplex **44** als kinetisches Produkt der Reaktion, welches durch thermische Behandlung zum thermodynamisch stabileren Bis(germyl)platin(II)-Komplex **45** überführt werden konnte. Die Umsetzung mit drei Äquivalenten des Carbens führte hingegen zur Bildung von $[\text{Pt}(^{\text{Me}}\text{NHC})_2(\text{H})(\text{GeH}_2\text{Ar}^*)]$ **46** und dem bereits bekannten NHC-stabilisierten Organogermanium(II)hydrid **W**.



Schema 76: Schematische Darstellung der durchgeführten Reaktionen mit dem Organodihydrogermanium-Anion **11** und den Elektrophilen der Gruppe 13, 14 und der Übergangsmetallen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen dieser Arbeit unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Hierbei wurde mit Standard-Schlenktechnik oder in einer MBraun Unilab Handschuhkasten gearbeitet. Außerhalb des Handschuhkastens wurde das verwendete Argon (99.999 %) über Phosphor(V)oxid getrocknet. Alle verwendeten Lösemittel wurden wie folgt getrocknet: Benzol (aktiviertes Aluminiumoxid), Dichlormethan (CaH₂), Diethylether (destilliert über Natrium oder NaK-Legierung), *o*-Difluorbenzol (aktiviertes Aluminiumoxid), *n*-Hexan (MBraun SPS), Tetrahydrofuran (destilliert über Kalium), Toluol (destilliert über K) sowie *n*-Pentan (MBraun SPS). Anschließend wurden die Lösemittel drei Cyclen über die „freeze-pump-thaw“-Methode entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert.

Phenylacetylen wurde destilliert, Galliumtrichlorid und Aluminiumtrichlorid wurden sublimiert und inert gelagert. Andere kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Chemikalien, die luft- bzw. wasserempfindlich sind, wurden unter inerten Bedingungen gelagert. Die Verbindungen Ar*I^[282], Ar*Li(OEt)₂^[282], [Ar*GeCl]₂^[129], [Ar^cSnCl]₂^[41], [Ar^rPbBr]₂^[216], MeNHC^[283], ⁱPrNHC^[284], CAAC^[285], (RⁿNHC)EX₂^[208] (R = Me, *i*Pr; E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br), Lithiumnaphthalid^[286], [Ph₃C][Al(OC{CF₃})₃]₄^[127, 128] wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften hergestellt und inert gelagert.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Messungen der Kristallstrukturen erfolgten an einem Bruker Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit-Monochromator oder an einem Bruker APEX II Duo Diffraktometer mit Mo I μ S Mikrofokus-Röntgenröhre und TRIUMPH-Monochromator jeweils mit Mo-K α -Strahlung. Für die Auswertung der Daten wurden das Bruker APEX2 v2011.8-0 mit SADABS für die Absorptionskorrektur, SAINT für die Datenreduktion und SHELXS für die Strukturlösung verwendet.

Mit dem WinGX 1.70.01 Programmpaket und dem GUI ShelXle mit SHELXL wurden die Strukturverfeinerungen durchgeführt.^[287-294] Das Programm ORTEP-3 v2013-1 wurde sowohl zur graphischen Darstellung der erhaltenen Molekülstrukturen als auch zum Ausmessen von Strukturparametern, die nicht im .cif-file enthalten waren, verwendet.

5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 26 °C an einem Bruker DRX-250 Spektrometer (5 mm ATM-Probenkopf), einem Bruker AVIII-300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf), einem Bruker AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf) oder einem Bruker AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO oder 5 mm BBO ATM Probenkopf mit VT-NMR-Einheit) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum externen Standard angegeben (Tabelle 2). Das Deuterium-Signal des deuterierten Lösemittels diente als Referenzsignal und die Temperatur der jeweiligen Messungen sind im experimentellen Teil angegeben.^[295]

Tabelle 2: NMR-aktive Isotope, deren natürliche Häufigkeiten in %, Spektrometer-Frequenzen in MHz und Referenzen.^[295]

Kern	Natürliche Häufigkeit	Spektrometer-Frequenz				Referenz	Frequenz-verhältnis
		DRX-250	AVIII-300	AVII+400	AVII+500		
¹ H	99.9885	250.13	300.13	400.11	500.13	SiMe ₄	100
⁷ Li	92.41	97.21			194.37	LiCl	38.863797
¹¹ B	19.9	80.25	96.29			F ₃ B·OEt ₂	32.083974
¹³ C	1.07	62.90	75.47	100.13	125.76	SiMe ₄	25.145020
¹⁹ F	100			376.43		Cl ₃ CF	94.094011
²⁷ Al	100		78.20			Al(NO ₃) ₃	26.056859
³¹ P	100	101.25		161.98	202.46	85 % H ₃ PO ₄	40.480742
¹¹⁹ Sn	8.59	93.35	111.92		186.87	SnMe ₄	37.290632
²⁰⁷ Pb	22.1	53.33	62.79		104.63	PbMe ₄	20.920599

Mithilfe von ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹H-¹H-COSY-, ¹³C{¹H}-, ¹³C{¹H}-DEPT135-, ¹H,¹³C-HSQC- und ¹H,¹³C-HMBC-Experimente) erfolgten die vorgeschlagene Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale, wobei vereinzelte Fehler in der Zuordnung nicht ausgeschlossen werden können.

Die folgenden Abkürzungen dienen der Beschreibung und Multiplizität der Signale: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett oder nicht aufgelöste Signale, br = breites Signal, sat = Satelliten.

Die verwendeten deuterierten Lösemittel wurden wie folgt getrocknet: Benzol-d₆ (Destillation über Natrium und anschließende Adsorption an aktiviertes Aluminiumoxid), Toluol-d₈ (Destillation über Natrium) sowie THF-d₈ (Destillation über Kalium). Anschließend wurden die Lösemittel drei Zyklen über die „freeze-pump-thaw“-Methode entgast und unter Argon-Atmosphäre (THF-d₈ bei -40 °C) gelagert.

5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herrn Wolfgang Bock mit einem Vario Micro Cube Analyzer gemessen. Die Verbindungen, die als Gegenion $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ enthalten, konnten aufgrund des hohen Fluorgehalts nicht vermessen werden.^[128, 296]

5.1.5 IR-Spektroskopie

Die KBr-Presslinge für die Messungen wurden in einer MBraun Glovebox unter inerten Bedingungen präpariert. Anschließend wurden die Messungen schnell an Luft an einem Bruker Vertex 70 Spektrometer durchgeführt.

5.1.6 DFT-Rechnungen

Für die DFT-Rechnungen wurde auf Rechenressourcen des bwForCluster JUSTUS Ulm zugegriffen. Die Rechnungen für die Verbindung **2** wurden mit *Gaussian09* durchgeführt.^[297] Die Geometrieoptimierungen erfolgten ausgehend von den experimentell durch Röntgendiffraktometrie gefundenen Molekülstrukturen. Des Weiteren wurden diese mit dem M062X Funktional^[298] mit implementierten Basissatz 6-311G(d,p) optimiert.^[299-304] Mit dem Programm NBO 6.0 konnten die natürlichen Bindungorbitale („natural bond orbitals“: NBO) erhalten werden.^[305-307] Die graphische Darstellung wurde mit dem Programm Chemcraft erstellt.^[290, 308]

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese von Ar*GeH₃ (1)

Eine Lösung von Hexachlorethan (0.74 g, 3.13 mmol) in Toluol (35 mL) wird direkt zu einer Lösung aus Ar*GeCl (1.23 g, 2.09 mmol) in Toluol (35 mL) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand (Ar*GeCl₃) wird ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Eine Lösung aus Ar*GeCl₃ (1.38 g, 2.09 mmol) in Diethylether (120 mL) wird zu einer Suspension aus LiAlH₄ (0.246 g, 6.48 mmol) in Diethylether (30 mL) zugegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert (5 x 50 mL). Das Extrakt wird unter vermindertem Druck auf ein Fünftel des Volumens reduziert und bei -40 °C über Nacht gelagert. Das Produkt Ar*GeH₃ **1** (980 mg, 1.76 mmol, 85%) wird in Form von farblosen Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.19–7.14 (m, 7H, *m*-CH_{Trip}, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}), 3.61 (s, 3H, GeH₃), 2.87 (sept, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 149.2 (*p*-C_{Trip}), 148.5 (*o*-C_{TripPh}), 146.7 (*o*-C_{Trip}), 138.9 (*i*-C_{Trip}), 135.3 (*i*-GeC_{TripPh}), 128.9 (*m*-C_{TripPh}), 127.7 (*p*-C_{TripPh}), 121.2 (*m*-C_{Trip}), 35.1 (*p*-CHMe₂), 31.3 (*o*-CHMe₂), 25.7 (*o*-CHMe₂), 24.6 (*p*-CHMe₂), 23.6 (*o*-CHMe₂).

Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₅₂Ge: C 77.57, H 9.40. Gefunden: C 77.45, H 9.38.

IR (KBr, cm⁻¹): 2090 (ν_{Ge-H}).

5.2.2 Synthese von [Ar*GeH₂][Al(OC{CF₃}₃)₄] (2)

Eine auf -35 °C vorgekühlte Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (43.9 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.2 mL) wird direkt zu einer ebenfalls bei -35 °C vorgekühlte Suspension aus Ar*GeH₃ (**1**) (20.0 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gegeben und drei Stunden bei -35 °C gerührt. Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in die Reaktionslösung bei -35 °C konnte nach drei Wochen [Ar*GeH₂][Al(OC{CF₃}₃)₄] (**2**) in Form von hellgelben Kristallen erhalten werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈/*o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.66 (s, 4H, *m*-CH_{Trip}), 7.63–7.57 (m, 3H, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}), 5.45 (br s, 2H, GeH₂), 2.88 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.82 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.03 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈/*o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 153.2 (*p*-C_{Trip}), 146.7 (*i*-GeC_{TripPh}), 146.7 (*i*-C_{Trip}), 144.6 (*o*-C_{TripPh}), 141.3 (*o*-C_{Trip}), 132.7 (*p*-C_{TripPh}), 131.7 (*m*-C_{Trip}), 128.7 (*m*-C_{TripPh}), 34.3 (*p*-CHMe₂), 31.8 (*o*-CHMe₂), 23.8 (*o*-CHMe₂), 22.6 (*p*-CHMe₂), 21.6 (*o*-CHMe₂).

5.2.3 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2(\text{OEt}_2)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (3)

Methode 1: Eine Lösung aus Ar^*GeH_3 (1) (20 mg, 35.9 μmol) in Benzol (0.30 mL) wird zu einer Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (43.9 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.2 mL) und Benzol (0.1 mL) direkt zugegeben. Nach 1.5 Stunden bei Raumtemperatur wird Et_2O (0.20 mL) zur Reaktionslösung gegeben und zehn Minuten gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile vollständig unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 0.30 mL).

Methode 2: Eine Lösung aus Ar^*GeH_3 (1) (20 mg, 35.9 μmol) in *n*-Hexan (0.3 mL) wird zu einer Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (43.9 mg, 35.9 μmol) in *n*-Hexan (0.3 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.1 mL) direkt zugegeben. Nach 30 Minuten wird Et_2O (2.00 mL) zugegeben und das Gemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile vollständig am Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 0.25 mL).

Das Produkt $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2(\text{OEt}_2)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (3) (56 mg, 35.9 μmol , 98 %) wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei -40°C erhalten werden (30.2 mg, 35.9 μmol , 53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.25–7.05 (m, 7H, *m-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}, *p-CH*_{Tripph}), 5.71 (s, 2H, *GeH*₂), 2.98 (br s, 4H, koordiniert Et_2O), 2.80 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *p-CH*(CH_3)₂), 2.40 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o-CH*(CH_3)₂), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *p-CH*(CH_3)₂), 1.09 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o-CH*(CH_3)₂), 0.94 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o-CH*(CH_3)₂), 0.65 (br s, 4H, koordiniert Et_2O).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 151.7 (*p-C*_{Tripph}), 147.2 (*i-Ge-C*_{Tripph}), 146.6 (*o-C*_{Tripph}), 146.6 (*o-C*_{Tripph}), 134.1 (*i-C*_{Tripph}), 132.4 (*p-C*_{Tripph}), 130.7 (*m-C*_{Tripph}), 121.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 293$ Hz, CF_3), 121.6 (*m-C*_{Tripph}), 76.8 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 34.3 (*p-CHMe*₂), 30.9 (*o-CHMe*₂), 25.5 (*o-CHMe*₂), 23.6 (*p-CHMe*₂), 22.0 (*o-CHMe*₂), 12.4 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = -74.9 (s, $\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4$).

5.2.4 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2(\text{PtBu}_3)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (4)

Zu einer Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2(\text{OEt}_2)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (3) (20 mg, 12.5 μmol) in C_6D_6 (0.3 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) wird eine Lösung aus PtBu_3 (2.53 mg, 12.5 μmol) in C_6D_6 (0.10 mL) direkt zugegeben. Nach zehn Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2(\text{PtBu}_3)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (4) (21.1 mg, 12.5 μmol , 98 %) wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.19–7.16 (m, 3H, *p-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}), 7.07 (s, 4H, *m-CH*_{Tripph}), 4.91 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 31.6$ Hz, *GeH*₂), 2.82 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *p-CHMe*₂), 2.45 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o-CHMe*₂), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o-CHMe*₂), 1.19 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *p-CHMe*₂), 0.92 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *o-CHMe*₂), 0.83 (d, 27H, $^3J_{\text{PH}} = 14.8$ Hz, $\text{GeP}(\text{CMe}_3)_3$).

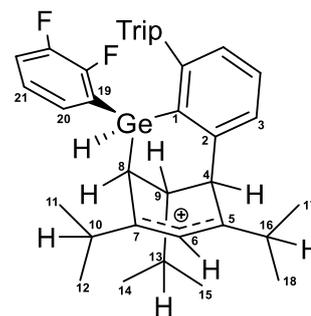
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 150.6 (*p-C*_{Tripph}), 148.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, *Ge-C*_{Tripph}), 146.3 (*o-C*_{Tripph}), 136.3 (*i-C*_{Tripph}), 132.5 (*m-C*_{Tripph}), 130.9 (*o-C*_{Tripph}), 129.8 (*p-C*_{Tripph}), 121.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 293$ Hz, CF_3), 121.3 (*m-C*_{Tripph}), 40.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CMe}_3)_3$), 34.4 (*p-CHMe*₂), 31.3 (*o-CHMe*₂), 30.1 ($\text{PC}(\text{CMe}_3)_3$), 25.9 (*o-CHMe*₂), 23.5 (*p-CHMe*₂), 21.7 (*o-CHMe*₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ = 62.2 (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol) δ = -75.0 (s, $\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4$).

5.2.5 Synthese von [Ar*CyGeH(*o*-Difluorbenzol)][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**5**)

Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (65.8 mg, 53.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) wird direkt zu einer Suspension aus Ar*GeH₃ (**1**) (30.0 mg, 53.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 ml) bei Raumtemperatur gegeben und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird ohne Aufreinigung NMR-spektroskopisch analysiert und beinhaltet neben Triphenylmethan auch **5** und **6**. Nach Zugabe von Et₂O (0.50 mL) zur Reaktionslösung werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 1.00 mL). Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung aus dem Gemisch **5** und **6** in *o*-Difluorbenzol konnte eine geringe Menge geeignete Einkristalle von [Ar*CyGeH(*o*-Difluorbenzol)][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**5**) für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.



¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.55-7.10 (m, aryl-Hs), 6.96 (m, 1H, H-21), 6.75 (s, 1H, H-6), 6.23 (m, 1H, H-20), 5.05 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, H-9), 4.60 (s, 1H, H-8), 3.97 (s, 1H, H-4), 3.06 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H-9), 2.9-2.0 (m, H-10, H-16, R-*i*Pr-Hs), 1.76 (dsept, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H-13), 1.30-0.80 (m, alkyl-Hs).

¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 221.5 (C-7), 198.9 (C-5), 144.5 (C-2), 130.0 (C-20), 127.4 (C-3), 126.1 (C-1), 120.6 (C-21), 119.4 (C-1), 67.7 (C-8), 49.3 (C-4), 47.1 (C-9), 41.5 (C-10), 37.0 (C-16), 32.7 (C-13).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = -75.5 (s, Al(OR_F)₄), -124.3 (d, ³J_{FF} = 23.4 Hz, *o*-Difluorbenzol), -136.1 (d, ³J_{FF} = 23.2 Hz, *o*-Difluorbenzol).

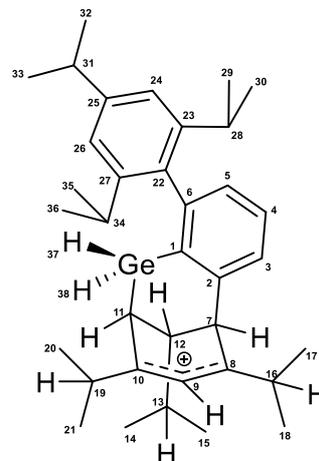
5.2.6 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{CyGeH}_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**6**)

Eine vorgekühlte Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (43.9 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 ml) wird direkt zu einer -35°C vorgekühlten Suspension aus Ar^*GeH_3 (**1**) (20 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) gegeben und mittels flüssigem Stickstoff eingefroren. Danach wird die Argon-Atmosphäre durch 5 bar Wasserstoff ausgetauscht und über Nacht bei Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktionslösung wird ohne weitere Aufreinigung NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind zu 75 % $[\text{Ar}^*\text{CyGeH}_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ **6** und 25 % Ar^*H vorhanden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 298.2 K, $\text{C}_6\text{D}_6/ o\text{-Difluorbenzol}$) δ (ppm) = 7.35 (m, 1H, *H*-4), 7.21 (m, 2H, *H*-3, *H*-5), 6.68 (s, 1H, *H*-9), 4.96 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 22.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, *H*-37), 4.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, *H*-11), 4.23 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 22.0$ Hz, *H*-38), 3.85 (s, 1H, *H*-7), 2.87 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-31), 2.79 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-16), 2.75 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-19), 2.45 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, *H*-12), 2.37 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-34), 2.14 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-28), 1.69 (dsept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-13), 1.16 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-17), 1.15 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-32), 1.14 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-21), 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-36), 1.12 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-33), 1.12 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-20), 0.95 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-30), 0.90 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-35), 0.84 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-29), 0.83 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-14), 0.82 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-18), 0.80 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *H*-15).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, 298.2 K, $\text{C}_6\text{D}_6/ o\text{-Difluorbenzol}$) δ (ppm) = 221.8 (C-8), 198.4 (C-10), 150.9 (C-25), 149.6 (C-22), 146.7 (C-27), 146.4 (C-23), 144.3 (C-2), 132.4 (C-5), 131.9 (C-6), 130.8 (C-4), 127.4 (C-3), 125.6 (C-1), 121.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 293$ Hz, CF_3), 121.4 (C-24), 121.2 (C-36), 119.2 (C-9), 63.1 (C-11), 48.3 (C-12), 48.2 (C-7), 41.0 (C-19), 36.9 (C-16), 34.2 (C-31), 32.8 (C-13), 30.5 (C-28), 30.2 (C-34), 24.8 (C-35), 23.7 (C-29), 22.9 (C-20), 22.9 (C-33), 21.7 (C-30), 21.7 (C-36), 20.7 (C-21), 20.4 (C-17), 20.4 (C-32), 18.8 (C-14), 18.8 (C-18), 18.5 (C-15).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.43 MHz, 298.2 K, $\text{C}_6\text{D}_6/ o\text{-Difluorbenzol}$) δ (ppm) = -75.5 (s, $\text{Al}(\text{ORF})_4$).



5.2.7 Synthese von [(Ar*GeH₂)₂CN][Al(OC(CF₃)₃)₄] (8)

Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (43.4 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) wird direkt zu einer Suspension aus Ar*GeH₃ (1) (20 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus Adamantylisonitril (5.79 mg, 35.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.2 mL) zugegeben. Nach zwei Stunden werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 0.3 mL). Das Produkt [(Ar*GeH₂)₂CN][Al(OC(CF₃)₃)₄] (9) (75.8 mg, 53.9 μmol, 87%) wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden (59.4 mg, 35.9 μmol, 79 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.18-7.00 (m, 14H, *m*-CH_{Trip}, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}), 5.29 (s, 2H, GeH₂), 4.59 (s, 2H, GeH₂), 2.68 (2 x sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.40 (2 x sept, 8H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 24H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.04 (d, 24H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.93 (d, 24H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 150.7 (*p*-C_{Trip}), 146.7 (*o*-C_{Trip}), 145.9 (*i*-Ge-C_{TripPh}), 145.6 (*o*-C_{TripPh}), 135.1 (*i*-C_{Trip}), 131.6 (*p*-C_{TripPh}), 130.7 (br, Ge-CN) 127.7 (*m*-C_{TripPh}), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 293 Hz, CF₃), 121.4 (*m*-C_{Trip}), 33.9 (*p*-CHMe₂), 30.6 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*o*-CHMe₂), 23.4 (*p*-CHMe₂), 22.1 (*o*-CHMe₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 75.5 (s, Al(OR_F)₄).

5.2.8 Synthese von [Ar*GeH₂(NCPh)][Al(OC(CF₃)₃)₄] (9)

Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (65.8 mg, 53.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 ml) wird direkt zu einer Suspension aus Ar*GeH₃ (1) (30 mg, 53.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.50 ml) bei gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus Benzotrinitril (5.61 mg, 53.9 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) zugegeben. Nach zehn Minuten werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 0.30 mL). Das Produkt [Ar*GeH₂(NCPh)][Al(OC(CF₃)₃)₄] (9) (75.8 mg, 53.9 μmol, 87%) wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte *o*-Difluorbenzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden (45.1 mg, 53.9 μmol, 52 %).

¹H-NMR (400.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.20-7.19 (m, 5H, Phenyl) 7.11-6.89 (m, 7H, *m*-CH_{Trip}, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}), 5.56 (s, 2H, GeH₂), 2.57 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.53 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.01 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.00 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 151.7 (*p*-C_{Trip}), 147.2 (*o*-C_{Trip}), 146.3 (*i*-Ge-C_{TripPh}), 137.2 (*i*-C_{Trip}), 133.42 (*p*-C_{Ph}), 133.4 (*o*-C_{Ph}) 131.9 (*o*-C_{TripPh}), 129.7 (*p*-C_{TripPh}), 129.6 (*m*-C_{Ph}), 127.8 (*m*-C_{TripPh}), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 293 Hz, CF₃), 121.5 (*m*-C_{Trip}), 120.0 (NC), 117.1 (*i*-C_{Ph}), 34.1 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*o*-CHMe₂), 22.9 (*p*-CHMe₂), 22.3 (*o*-CHMe₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C₆D₆/ *o*-Difluorbenzol) δ = 74.9 (s, Al(OR_F)₄).

5.2.9 Synthese von [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (11)

Ar*GeH₃ (1) (350 mg, 0.54 mmol) und Methylolithium (18.9 mg, 0.86 mmol) werden jeweils in THF (10.0 mL) gelöst bzw. suspendiert und bei -40 °C gekühlt. Anschließend wird die Ar*GeH₃-Lösung langsam zur Methylolithium-THF-Suspension getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösemittel am unter vermindertem Druck vollständig entfernt und mit *n*-Hexan (15.0 mL) aufgenommen, filtriert und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Es werden 340 mg (0.44 mmol, 81 %) farblose, nadelförmige Kristalle von [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (11) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.28 (m, 1H, *p*-CH_{Tripph}), 7.23 (s, 4H, *m*-CH_{Tripph}), 7.19 (m, 2H, *m*-CH_{Tripph}), 3.40 (koord. THF, 12H), 3.32 (sept, 4H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 3.02 (s, 2H, GeH₂), 2.89 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.54 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.32 (koord. THF, 12H), 1.30 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.27 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 156.1 (Ge-C_{Tripph}), 147.5 (*o*-C_{Tripph}), 146.7 (*o*-C_{Tripph}), 145.9 (*p*-C_{Tripph}), 143.5 (*ipso*-C_{Tripph}), 127.1 (*m*-C_{Tripph}), 123.5 (*p*-C_{Tripph}), 119.9 (*m*-C_{Tripph}), 67.6 (koord. THF), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (koord. THF), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (*o*-CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₇₅LiO₃Ge: C 73.94, H 9.70. Gefunden: C 74.48, 9.30.

IR (KBr, cm⁻¹): 2082 (ν_{Ge-H}).

5.2.10 Synthese von [Li(TMPDA)][Ar*GeH₂] (12)

Zu einer Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (11) (40 mg, 51.0 μmol) in Toluol (0.30 mL) wird eine Lösung aus TMPDA (6.68 mg, 51.0 μmol) in Toluol (0.30 mL) direkt zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck vollständig entfernt. [Li(TMPDA)][Ar*GeH₂] (12) wird als farbloser Feststoff erhalten (35.3 mg, 51.0 μmol, 99 %). Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden (20.3 mg, 51.0 μmol, 57 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.23 (s, 4H, *m*-CH_{Tripph}), 7.22 (m, 1H, *p*-CH_{Tripph}), 7.15 (m, 2H, *m*-CH_{Tripph}), 3.36 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 3.10 (s, 2H, GeH₂), 2.93 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.58 (s, 12H, NMe₂), 1.55 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.45 (m, 4H, N-CH₂), 1.33 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.61 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N).

¹³C-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 155.0 (*i*-GeC_{Tripph}), 147.4 (*o*-C_{Tripph}), 146.5 (*o*-C_{Tripph}), 145.9 (*p*-C_{Tripph}), 143.3 (*i*-C_{Tripph}), 127.9 (*m*-C_{Tripph}), 123.5 (*p*-C_{Tripph}), 119.9 (*m*-C_{Tripph}), 60.2 (N-CH₂), 45.4 (NMe₂), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 22.2 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N).

⁷Li-NMR (194.36 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 1.24 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₄₃H₆₉LiGeN₂: C 74.25, H 10.29, N 4.03. Gefunden: C 74.55, H 10.18, N 3.72

5.2.11 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Ge (13)

Eine -40 °C vorgekühlte Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (50 mg, 64.1 μmol) in THF (0.40 mL) wird zu einer -40 °C vorgekühlten Suspension aus GeCl₂·Dioxan (7.43 mg, 32.1 μmol) in THF (0.40 mL) langsam zutropft und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile vollständig unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 x 0.50 mL) extrahiert. Das Extrakt wird vollständig getrocknet und es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Ge (**13**) (19.0 mg, 32.1 μmol, 50%) als lila Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.11 (s, 4H, *m*-CH_{Trip}), 7.05-7.04 (m, 3H, *p*-CH_{TripPh}, *m*-CH_{TripPh}), 4.61 (s, 2H, GeH₂), 2.89 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.85 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.38 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.32 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.02 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 148.6 (*i*-GeC_{TripPh}), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 138.3 (*o*-C_{TripPh}), 134.6 (*i*-C_{Trip}), 129.3 (*m*-C_{TripPh}), 128.6 (*p*-C_{TripPh}), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂).

5.2.12 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Ge^{Me}NHC (13a)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (20 mg, 25.7 μmol) in THF (0.25 mL) wird direkt zu einer Suspension aus ^{Me}NHCGeCl₂ (3.43 mg, 12.8 μmol) in THF (0.25 mL) gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (0.50 mL) aufgenommen und filtriert. Es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Ge^{Me}NHC (**13a**) (16.5 mg, 12.8 μmol, 98%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.13 (s, 8H, *m*-CH_{Trip}), 7.10-6.98 (m, 6H, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}), 4.05 (s, 2H, GeH₂), 3.78 (s, 2H, GeH₂), 3.02 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.93 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.91 (s, 6H, NCH₃), 2.83 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 6H, NCCH₃), 1.37 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.11 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.05 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 171.6 (Ge-CN₂), 147.7 (*i*-Ge-C_{TripPh}), 146.8 (*p*-C_{Trip}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 146.4 (*o*-C_{Trip}), 143.7 (*m*-C_{TripPh}), 140.5 (*i*-C_{Trip}), 129.1 (*p*-C_{TripPh}), 128.0 (*m*-C_{TripPh}), 124.9 (NCCH₃), 120.5 (*m*-C_{Trip}), 120.0 (*m*-C_{Trip}), 35.1 (NCH₃), 34.3 (*p*-CHMe₂), 30.6 (*o*-CHMe₂), 30.5 (*o*-CHMe₂), 25.4 (*o*-CHMe₂), 25.1 (*o*-CHMe₂), 24.2 (*o*-CHMe₂), 24.0 (*o*-CHMe₂), 23.2 (*p*-CHMe₂), 8.1 (NCCH₃).

5.2.13 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Sn (14)

Eine bei -40 °C gekühlte Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (29.6 mg, 38.0 μmol) in THF (0.40 mL) wird zu einer bei -40 °C vorgekühlten Lösung aus SnCl₂ (3.60 mg, 19.0 μmol) in THF (0.40 mL) langsam zugetropft und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile vollständig unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 x 0.25 mL) extrahiert. Das Extrakt wird vollständig getrocknet und es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Sn (**14**) (23.1 mg, 19.0 μmol, 99%) als dunkelroter Feststoff.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.12 (s, 4H, *m*-CH_{TriPh}), 7.08–7.04 (m, 7H, *m*-CH_{TriPh}, *p*-CH_{TriPh}), 5.70 (s, 2H, GeH₂), 2.93 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.86 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.40 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.30 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.06 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 147.8 (Ge-C_{TriPh}), 147.5 (*p*-C_{TriPh}), 145.9 (*o*-C_{TriPh}), 145.6 (*o*-C_{TriPh}), 140.2 (*i*-C_{TriPh}), 128.4 (*m*-C_{TriPh}), 126.8 (*p*-C_{TriPh}), 121.1 (*m*-C_{TriPh}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.7 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR [93.27, 298.2 K, C₆D₆]: δ (ppm) 2010

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₁₀₂Ge₂Sn × C₇H₈ (1 Toluol): C 71.68, H 8.38. Gefunden: C 72.18, H 7.81.

5.2.14 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Sn^{Me}NHC (14a)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (20.0 mg, 25.7 μmol) in THF (0.25 mL) wird direkt zu einer Suspension aus ^{Me}NHCSnCl₂ (5.02 mg, 12.8 μmol) in THF (0.25 mL) gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (0.50 mL) aufgenommen und über einen Spritzenfilter filtriert. Es verbleibt (Ar*GeH₂)₂SnMeNHC (**14a**) (17.1mg, 12.8 μmol, 98%) als dunkelgelbes Öl.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.16–7.04 (m, 14H, *m*-CH_{TriPh}, *m*-CH_{TriPh}, *p*-CH_{TriPh}), 4.34 (s + sat, 2H, ²J_{119SnH} = 23.4 Hz, GeH₂), 3.91 (s + sat, 2H, ²J_{119SnH} = 27.8 Hz, GeH₂), 3.02 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.86 (s, 6H, NCH₃), 2.95 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.86 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.41 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.39 (s, 6H, NCCH₃), 1.38 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.12 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.05 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 169.8 (Sn-CN₂), 147.5 (*i*-Ge-C_{TriPh}), 146.8 (*p*-C_{TriPh}), 146.3 (*o*-C_{TriPh}), 146.3 (*o*-C_{TriPh}), 143.6 (*m*-C_{TriPh}), 140.5 (*i*-C_{TriPh}), 128.6 (*p*-C_{TriPh}), 128.2 (*m*-C_{TriPh}), 125.1 (NCCH₃), 120.5 (*m*-C_{TriPh}), 120.1 (*m*-C_{TriPh}), 36.02 (NCH₃), 34.4 (*p*-CHMe₂), 30.6 (*o*-CHMe₂), 30.5 (*o*-CHMe₂), 25.4 (*o*-CHMe₂), 25.0 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*p*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 23.7 (*o*-CHMe₂), 23.4 (*o*-CHMe₂), 8.0 (NCCH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = -370 (s).

5.2.15 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Pb (15)

Eine bei -40 °C gekühlte Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (30.2 mg, 38.7 μmol) in THF (0.40 mL) wird zu einer bei -40 °C vorgekühlten Suspension aus PbBr₂ (7.10 mg, 19.3 μmol) in THF (0.40 mL) langsam zutropft und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile vollständig unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 x 0.3 mL) extrahiert. Das Extrakt wird vollständig getrocknet und es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Pb (**15**) (25.4 mg, 19.3 μmol, 99%) als dunkelblauer Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 11.72 (s, 2H, GeH₂), 7.18 (m, 2H, *m*-CH_{Tripph}), 7.10 (s, 4H, *m*-CH_{Tripph}), 7.06 (m, 1H, *p*-CH_{Tripph}), 2.93 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.88 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.38 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.30 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.08 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 152.1 (Ge-C_{Tripph}), 149.8 (*o*-C_{Tripph}), 147.7 (*p*-C_{Tripph}), 146.2 (*o*-C_{Tripph}), 140.0 (*i*-C_{Tripph}), 128.5 (*m*-C_{Tripph}), 126.9 (*p*-C_{Tripph}), 120.9 (*m*-C_{Tripph}), 34.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 25.1 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂).

²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 8477 (s, PbGe₂).

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₁₀₂Ge₂Pb × C₇H₈ (1 Toluol):C 67.19, H 7.85. Gefunden: C 67.63, H 7.58.

5.2.16 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Pb^{Me}NHC (15a)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (20.0 mg, 25.7 μmol) in THF (0.25 mL) wird direkt zu einer Suspension aus ^{Me}NHCPbBr₂ (6.3 mg, 12.8 μmol) in THF (0.25 mL) gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (0.5mL) aufgenommen und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wird vollständig getrocknet und es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Pb^{Me}NHC (**15a**) (17.9 mg, 12.8 μmol, 97%) als hellgrünes Öl.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.45–7.28 (m, 14H, *m*-CH_{Tripph}, *m*-CH_{Tripph}, *p*-CH_{Tripph}), 7.01 (s + sat, 2H, ²J_{207PbH} = 66.9 Hz, GeH₂), 5.80 (s + s at, 2H, ²J_{207PbH} = 22.8 Hz, GeH₂), 3.26 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 3.17 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 3.14 (s, 6H, NCH₃), 3.09 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.65 (s, 6H, NCCH₃), 1.61 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.60 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.54 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.35 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 171.7 (Pb-CN₂), 147.4 (*i*-Ge-C_{Tripph}), 146.7 (*p*-C_{Tripph}), 146.4 (*o*-C_{Tripph}), 146.3 (*o*-C_{Tripph}), 143.7 (*o*-C_{Tripph}), 140.4 (*i*-C_{Tripph}), 128.9 (*m*-C_{Tripph}), 128.2 (*p*-C_{Tripph}), 124.9 (N-CCH₃), 120.5 (*m*-C_{Tripph}), 120.0 (*m*-C_{Tripph}), 35.1 (NCH₃), 34.4 (*p*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 30.6 (*o*-CHMe₂), 25.4 (*o*-CHMe₂), 25.1 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*p*-CHMe₂), 23.0 (*p*-CHMe₂), 23.2 (*o*-CHMe₂), 8.2 (NCCH₃).

²⁰⁷Pb-NMR (104.63 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 1024(s).

5.2.17 Synthese von Ar*GeH₂^{iPr}NHCGeCl (16)

Eine bei -40 °C vorgekühlten Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (100 mg, 0.13 mmol) in Et₂O (0.60 mL) wird langsam zu einer bei -40 °C vorgekühlten Suspension aus ^{iPr}NHCGeCl₂ (41.5 mg, 0.13 mmol) in Et₂O (0.60 mL) getropft und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (3 x 0.50 mL) extrahiert, vollständig unter vermindertem Druck getrocknet und es verbleibt Ar*GeH₂^{iPr}NHCGeCl (**16**) (105.8 mg, 0.13 mmol, 98%) als farbloser Feststoff. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -40 °C erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.29 (s, 4H, *m*-CH_{Triip}), 7.25 (m, 3H, *m*-CH_{TriipPh}, *p*-CH_{TriipPh}), 5.28 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 4.46 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.7 Hz, GeH₂), 4.04 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.7 Hz, GeH₂), 3.22 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 3.12 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.93 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.59 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.55 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.35 (s, 6H, NCCH₃), 1.34 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.22 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.97 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 172.5 (Ge-CN₂), 147.7 (*i*-Ge-C_{TriipPh}), 147.3 (*p*-C_{Triip}), 146.8 (*o*-C_{Triip}), 146.4 (*o*-C_{Triip}), 141.8 (*o*-C_{TriipPh}), 140.2 (*i*-C_{Triip}), 128.8 (*m*-C_{TriipPh}), 126.4 (*p*-C_{TriipPh}), 125.9 (N-CCH₃), 120.8 (*m*-C_{Triip}), 120.1 (*m*-C_{Triip}), 51.1 (NCHCH₃), 34.6 (*p*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 30.5 (*o*-CHMe₂), 25.8 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*p*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 23.5 (*o*-CHMe₂), 23.3 (*o*-CHMe₂), 51.1 (NCHCH₃), 22.1 (NCHCH₃), 21.5 (NCHCH₃), 9.3 (NCCH₃).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₇₁ClGe₂N₂: C 66.83, H 8.47, N 3.32. Gefunden: C 66.79, H 8.27, N 3.30.

5.2.18 Synthese von Ar*GeH₂^{iPr}NHCSnCl (17)

Eine bei -40 °C vorgekühlte Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (24.2 mg, 31.0 μmol) in Et₂O (0.25 mL) wird langsam zu einer bei -40 °C vorgekühlten Suspension aus SnCl₂ (5.89 mg, 31.0 μmol) in Et₂O (0.25 mL) getropft und nach 30 Minuten wird eine Lösung aus ^{iPr}NHC (5.6 mg, 31 μmol) in Et₂O (0.25 mL) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (3 x 0.50 mL) extrahiert und das Extrakt wird vollständig unter vermindertem Druck getrocknet. Es verbleibt Ar*GeH₂^{iPr}NHCSnCl (**17**) (25.3 mg, 31.0 μmol, 92%) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.30–7.22 (m, 7H, *m*-CH_{Triip}, *m*-CH_{TriipPh}, *p*-CH_{TriipPh}), 5.14 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 5.13 (s, 1H, GeH₂), 4.55 (s, 1H, GeH₂), 3.18 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 3.09 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.92 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.55 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.52 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.37 (s, 6H, NCCH₃), 1.36 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.34 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.99 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 176.33 (Sn-CN₂), 148.0 (*i*-Ge-C_{TriipPh}), 147.5 (*p*-C_{Triip}), 146.7 (*o*-C_{Triip}), 146.5 (*o*-C_{Triip}), 142.6 (*o*-C_{TriipPh}), 140.5 (*i*-C_{Triip}), 128.5 (*m*-C_{TriipPh}), 126.5 (*p*-C_{TriipPh}), 126.3 (N-CCH₃), 121.2 (*m*-C_{Triip}), 120.5 (*m*-C_{Triip}), 52.5 (NCHCH₃), 34.7 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂),

25.5 (*o*-CHMe₂), 25.4 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*p*-CHMe₂), 24.2 (*p*-CHMe₂), 23.7 (*o*-CHMe₂), 23.6 (*o*-CHMe₂), 22.3 (NCHCH₃), 21.8 (NCHCH₃), 9.40 (NCCH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 76.9 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₇₁ClGeSnN₂: C 63.37, H 8.03, N 3.14. Gefunden: C 62.99, H 8.01, N 3.15.

5.2.19 Synthese von Ar*GeH₂^{iPr}NHCPbBr (18)

Eine bei -40 °C vorgekühlte Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (22.6 mg, 29.0 μmol) in Et₂O (0.25 mL) wird langsam zu einer bei -40 °C vorgekühlten Suspension aus PbBr₂ (10.6 mg, 29.0 μmol) in Et₂O (0.25 mL) getropft. Nach 30 min wird eine Lösung aus ^{iPr}NHC (5.23 mg, 29.0 μmol) in Et₂O (0.25 mL) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (3 x 0.50 mL) extrahiert und das Extrakt wird vollständig unter vermindertem Druck getrocknet und es verbleibt Ar*GeH₂^{iPr}NHCPbBr (**18**) (27.3 mg, 29.0 μmol, 92 %) als hellgelber Feststoff. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -40 °C erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 9.70 (br s, 1H, GeH₂), 7.92 (br. s, 1H, GeH₂), 7.30–7.18 (m, 7H, *m*-CH_{TriPh}, *m*-CH_{TriPh}, *p*-CH_{TriPh}), 4.79 (sept, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 3.11 (br m, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.90 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.53 (br m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 6H, NCCH₃), 1.33 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.18 (br d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.99 (br m, 12H, NCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = (Pb-CN₂ nicht detektierbar), 148.9 (*i*-Ge-C_{TriPh}), 147.6 (*p*-C_{TriPh}), 146.9 (*o*-C_{TriPh}), 140.5 (*i*-C_{TriPh}), 128.5 (*m*-C_{TriPh}), 126.7 (*p*-C_{TriPh}), 125.9 (N-CCH₃), 120.8 (*m*-C_{TriPh}), 54.6 (NCHCH₃), 34.6 (*p*-CHMe₂), 30.9 (*o*-CHMe₂), 25.9 (*o*-CHMe₂), 24.0 (*p*-CHMe₂), 23.9 (*o*-CHMe₂), 22.6 (NCHCH₃), 9.31 (NCCH₃).

²⁰⁷Pb{¹H}-NMR (104.63 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 2779 (s).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₇₁ClGePbN₂: C 55.14, H 6.99, N 2.74. Gefunden: C 55.48, H 7.16, N 3.41.

5.2.20 Synthese von (Ar*GeH)₂ (19)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (20.0 mg, 0.026 mmol) in Benzol (0.25 mL) wird direkt zu einer Lösung aus Ar*GeCl (15.1 mg, 0.026 mmol) in Benzol (0.25 mL) gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich intensiv grün. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Es wird (Ar*GeH)₂ (**19**) als grüner Feststoff (28.0 mg, 0,026 mmol, 98 %) erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.11 (s, 8H, *m*-CH_{TriPh}), 7.02–7.01 (m, 6H, *m*-, *p*-CH_{TriPh}), 6.30 (s, 2H, GeH₂), 2.89 (sept, 4H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.81 (sept, 8H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.32 (d, 24H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.14 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.04 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 148.0 (*p*-C_{TriPh}), 146.2 (*o*-C_{TriPh}), 145.8 (*o*-C_{TriPh}), 138.4 (*i*-C_{TriPh}), 129.3 (*m*-C_{TriPh}), 128.2 (Ge-C_{TriPh}), 127.2 (*p*-C_{TriPh}), 121.2 (*m*-C_{TriPh}), 34.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.0 (*o*-CH(CH₃)₂).

5.2.21 Synthese von Ar*GeH₂PbAr' (20)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (56.7 mg, 0.073 mmol) in Benzol (0.30 mL) wird direkt zu einer Suspension aus Ar'PbBr (43.7 mg, 0.073 mmol) in Benzol (0.30 mL) gegeben. Die türkise Suspension wird über einen Spritzenfilter filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Es wird Ar*GeH₂PbAr' (**20**) (77.8 mg, 0,072 mmol, 99 %) als türkiser Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -40 °C erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 13.73 (s, 2H, GeH₂), 7.52 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, m-C₆H₃(Mes)₂), 7.34 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, p-C₆H₃(Mes)₂), 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, m-C₆H₃(Trip)₂), 7.16 (t, unter Lösemittel, 1H, p-C₆H₃(Trip)₂), 7.11 (s, 4H, (C₆H₂)_{Trip}), 6.76 (s, 4H, (C₆H₂)_{Mes}), 2.88–2.77 (m, 6H, o,p-CHMe₂), 2.16 (s, 6H, p-CH₃), 2.19 (s, 12H, o-CH₃), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, p-CHMe₂), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, o-CHMe₂), 0.98 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12 H, o-CHMe₂),

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 270.5 (i-C_{Ph}(Mes)₂), 151.2 (o-C_{Ph}(Trip)₂), 150.8 (i-C_{Ph}(Trip)₂), 148.5 (p-C_{Trip}), 148.3 (o-C_{Ph}(Mes)₂), 147.0 (o-C_{Trip}), 140.7 (i-C_{Trip}), 137.0 (m-C_{Ph}(Mes)₂), 136.6 (o-C_{Mes}), 136.4 (p-C_{Mes}), 135.6 (i-C_{Mes}), 129.6 (m-C_{Mes}), 129.0 (m-C_{Ph}(Trip)₂), 127.3 (p-C_{Ph}(Trip)₂), 126.0 (p-C_{Ph}(Mes)₂), 121.3 (m-C_{Trip}), 34.9 (p-CHMe₂), 31.0 (o-CHMe₂), 25.2 (o-CHMe₂), 24.5 (p-CHMe₂), 23.8 (o-CHMe₂), 21.6 (o-CH₃), 21.2 (p-CH₃).

²⁰⁷PbNMR (52.33 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 9183 (s).

IR (KBr, cm⁻¹) = 2014 (ν_{Ge-H}).

Elementaranalyse berechnet für C₆₀H₇₆GePb: C 66.91, H 7.11. Gefunden: C 67.13, H 7.10.

5.2.22 Synthese von Ar*GeH₂SnAr' (21)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (50.0 mg, 0.064 mmol) in Benzol (0.30 mL) wird direkt zu einer Suspension aus Ar'SnCl (30.0 mg, 0.064 mmol) in Benzol (0.30 mL) gegeben. Die violette Suspension wird über einen Spritzenfilter filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und es wird Ar*GeH₂SnAr' (**21**) (63.1 mg, 0.064 mmol, 99 %) als violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.19 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, p-C₆H₃(Mes)₂), 7.16 (s, 3H, m-, p-C₆H₃(Trip)₂), 7.09 (s, 4H, m-CH_{Trip}), 6.88 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, m-C₆H₃(Mes)₂), 6.73 (s, 4H, m-CH_{Mes}), 5.87 (s, 2H, GeH₂), 2.85–2.87 (m, 6H, o-, p-CH(CH₃)₂), 2.17 (s, 12H, o-CH₃), 2.15 (s, 6H, p-CH₃), 1.26 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, p-CH(CH₃)₂), 1.12 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, o-CH(CH₃)₂), 0.97 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, o-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 180.7 (C-Sn), 148.4 (C-Ge), 147.9 (p-C_{Trip}), 146.3 (o-C_{Trip}), 145.5 (o-C_{Ph}(Mes)₂), 142.8 (o-C_{Ph}(Trip)₂), 140.2 (i-C_{Trip}), 136.8 (p-C_{Mes}), 135.7 (o-C_{Mes}), 135.4 (i-C_{Mes}), 129.3 (m-C_{Mes}), 128.9 (m-C_{Ph}(Mes)₂), 128.4 (m-C_{Ph}(Trip)₂), 127.7 (p-C_{Ph}(Mes)₂), 126.8 (p-C_{Ph}(Trip)₂), 121.1 (m-C_{Trip}), 34.5 (p-CH(CH₃)₂), 30.5 (o-CH(CH₃)₂), 24.9 (o-CH(CH₃)₂), 24.0 (p-CH(CH₃)₂), 23.5 (o-CH(CH₃)₂), 21.2 (o-CH₃), 20.8 (p-CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 2250 (s).

IR (KBr, cm⁻¹) = 2016 (ν_{Ge-H}).

Elementaranalyse für C₆₀H₇₆GeSn: C 72.90, H 7.75. Gefunden: C 72.89, H 7.61.

5.2.23 Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2(\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{Ph})_2\text{Sn}$ (**22**)

Zur Lösung aus $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Sn}$ (**14**) (33.8 mg, 25.8 μmol) in Benzol (0.25 mL) wird eine Lösung aus Phenylacetylen (5.38 mg, 51.6 μmol) in Benzol (0.25 mL) direkt zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich von intensiv lila zu hellrot. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile vollständig am Vakuum entfernt. Es verbleibt $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2(\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{Ph})_2\text{Sn}$ (**22**) (35.0 mg, 25.8 μmol , 95 %) als roter Feststoff. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (0.70 mL) aufgenommen, konzentriert und bei -40°C zur Kristallisation gelagert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 283.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 7.14 (s, 8H, *m-CH*_{Triph}), 7.11–7.09 (m, 6H, *m-CH*_{TriphPh}, *p-CH*_{TriphPh}), 7.00 (m, 4H, *m-CH*_{Ph}), 6.98 (m, 4H, *p-CH*_{Ph}), 6.75 (m, 4H, *o-CH*_{Ph}), 6.63 (t, 4H, GeCH, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz), 3.36 (d, 4H, GeH₂, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz), 2.88 (sept, 4H, *p-CH*(CH₃)₂), 2.75 (sept, 8H, *o-CH*(CH₃)₂), 1.31 (d, 24H, *p-CH*(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.26 (d, 24H, *o-CH*(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.07 (d, 24H, *o-CH*(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, 283.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 200.4 (*C*(Ph)-Sn), 148.9 (*i-C*_{Ph}), 148.5 (*p-C*_{Triph}), 147.1 (Ge-*C*_{TriphPh}), 146.2 (*o-C*_{Triph}), 137.7 (*i-C*_{Triph}), 136.2 (*o-C*_{TriphPh}), 133.9 (GeCH), 128.8 (*m-C*_{TriphPh}), 128.2 (*p-C*_{TriphPh}), 127.9 (*o-C*_{Ph}), 126.0 (*m-C*_{Ph}), 125.3 (*p-C*_{Ph}), 120.7 (*m-C*_{Triph}), 34.5 (*p-CH*(CH₃)₂), 30.7 (*o-CH*(CH₃)₂), 25.5 (*o-CH*(CH₃)₂), 24.1 (*p-CH*(CH₃)₂), 22.9 (*o-CH*(CH₃)₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (186.50 MHz, 283.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 1090 (s).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{88}\text{H}_{114}\text{Ge}_2\text{Sn}$: C 73.62, H 8.00. Gefunden: C 74.30, H 7.91.

5.2.24 Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2(\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{Ph})_2\text{Pb}$ (**23**)

Zur Lösung aus $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{Pb}$ (**13**) (34.2 mg, 25.9 μmol) in C_6D_6 (0.25 mL) wird eine Lösung aus Phenylacetylen (24.3 mg, 233 μmol) in C_6D_6 (0.25 mL) direkt zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von sechs Stunden von blau zu rot. Es erfolgt nach sechs Stunden die NMR-spektroskopische Untersuchung für $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2(\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{Ph})_2\text{Pb}$ (**23**) bei 0°C , da direkt eine Folgereaktion stattfindet.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 273.15 K, C_6D_6) δ (ppm) = 13.1 (t, 2H, GeCH, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz), 7.24–7.08 (m, 24H, *m-CH*_{Triph}, *m-CH*_{TriphPh}, *p-CH*_{TriphPh}, *m-CH*_{Ph}, *p-CH*_{Ph}, *o-CH*_{Ph}), 3.26 (d, 4H, GeH₂, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz), 2.89 (sept, 4H, *p-CH*(CH₃)₂), 2.77 (sept, 8H, *o-CH*(CH₃)₂), 1.34 (d, 24H, *p-CH*(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.25 (d, 24H, *o-CH*(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.08 (d, 24H, *o-CH*(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, 273.15 K, C_6D_6) δ (ppm) = 264.1 (*C*(Ph)-Pb), 154.2 (*i-C*_{Ph}), 147.3 (*p-C*_{Triph}), 147.1 (Ge-*C*_{TriphPh}), 146.3 (*o-C*_{Triph}), 137.7 (*i-C*_{Triph}), 136.2 (*o-C*_{TriphPh}), 135.9 (GeCH), 128.8 (*m-C*_{TriphPh}), 128.2 (*p-C*_{TriphPh}), 127.9 (*o-C*_{Ph}), 126.5 (*m-C*_{Ph}), 125.3 (*p-C*_{Ph}), 120.7 (*m-C*_{Triph}), 34.4 (*p-CH*(CH₃)₂), 30.7 (*o-CH*(CH₃)₂), 25.4 (*o-CH*(CH₃)₂), 24.0 (*p-CH*(CH₃)₂), 22.7 (*o-CH*(CH₃)₂).

$^{207}\text{Pb-NMR}$ (104.63 MHz, 273.15 K, C_6D_6) δ (ppm) = 5992 (s).

5.2.25 Reaktion von Ar*GeH₂PbAr' (20) mit Phenylacetylen

Eine Lösung aus Phenylacetylen (48.4 mg, 0.460 mmol) in Benzol (0.30 mL) wird direkt zu einer Lösung aus Ar*GeH₂PbAr' (20) (20.0 mg, 0.180 mmol) in Benzol (0.30 mL) zugegeben und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden allen flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen (0.3 mL), über einen Spritzenfilter filtriert und bei -40 °C zur Kristallisation gelagert. Das Produkt (Ar'PbCCPh)₂ (28) (4.60 mg, 0.180 mmol, 40 %) wird in Form von hellgelben Kristallen erhalten. In der Mutterlösung ist (Ar*GeH₂C(H)C(H)Ph) (24) enthalten, die zugehörigen NMR-Daten sind ebenfalls aufgelistet.

(Ar*GeH₂C(H)C(H)Ph) (24):

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.24–7.08 (m, 12H, *m*-CH_{TriPh}, *m*-CH_{TriPhPh}, *p*-CH_{TriPhPh}, *m*-CH_{Ph}, *p*-CH_{Ph}, *o*-CH_{Ph}), 3.26 (d, 1H, CHCHPh, ³J_{HH} = 18.4 Hz), 5.40 (dt, 1H, CHCHPh, ³J_{HH} = 18.4 Hz, ³J_{HH} = 4.4 Hz), 3.26 (d, 2H, GeH₂, ³J_{HH} = 4.4 Hz), 2.94 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.89 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.32 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.30 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.13 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 146.9 (Ge-C_{TriPh}), 148.5 (*p*-C_{TriPh}), 146.5 (*o*-C_{TriPh}), 146.3 (*o*-C_{TriPhPh}), 144.6 (CHCHPh), 137.9 (*i*-C_{Ph}), 137.6 (*i*-C_{TriPh}), 128.7 (*m*-C_{TriPhPh}), 128.2 (*p*-C_{TriPhPh}), 127.9 (*m*-C_{Ph}), 127.7 (*p*-C_{Ph}), 126.3 (*o*-C_{Ph}), 123.7 (CHCHPh), 120.7 (*m*-C_{TriPh}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (*p*-CH(CH₃)₂), 22.6 (*o*-CH(CH₃)₂).

(Ar'PbCCPh)₂ (28):

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.40–6.90 (m, 8H, *m*-CH_{Mes}, *p*-CH_{Mes}, CH_{Ph}), 7.11 (s, 4H, (C₆H₂)_{TriPh}), 6.81 (s, 4H, *m*-CH_{Mes}), 2.26 (s, 6H, *p*-CMe₂), 2.15 (s, 12 H, *o*-Me).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 156.6 (Pb-CCPh), 150.2 (*o*-C_{PhMes}), 141.3 (*i*-C_{Ph}), 136.9 (*o*-C_{Mes}), 135.8 (*p*-C_{Mes}), 131.9 (*ipso*-C_{Mes}), 131.8 (*m*-C_{PhMes}), 131.7 (*p*-C_{PhMes}), 131.0 (*m*-C_{Ph}), 127.8 (*p*-C_{Ph}), 128.1 (*o*-C_{Ph}), 124.3 (*p*-C_{PhMes}), 120.1 (*m*-C_{Mes}), 21.5 (*p*-CH₃), 20.8 (*o*-CH₃). Die Kohlenstoffatome von (Pb-CCPh) und (*i*-C_{PhMes}) konnten nicht gefunden werden.

²⁰⁷PbNMR (52.33 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 2730 (s).

5.2.26 Synthese von [(Ar*GeH₂)^{iPr}NHCGeClCPh₃][Al(OC{CF₃}₃)₄] (30)

Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (21.5 mg, 17.8 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) und Benzol (0.25 mL) wird direkt zu einer Lösung aus Ar*GeH₂^{iPr}NHCGeCl (16) (15.0 mg, 17.8 μmol) in Benzol (0.25 mL) gegeben. Nach zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und es wird [(Ar*GeH₂)^{iPr}NHCGeClCPh₃][Al(OC{CF₃}₃)₄] (30) (36.4 mg, 17.8 μmol, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆/*o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 7.24–7.10(m, 7H, *m*-CH_{TriPh}, *m*-CH_{TriPhPh}, *p*-CH_{TriPhPh}), 7.02-6.91 (m, 15H, C(Ph)₃), 4.96 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.22 Hz, GeH₂), 4.75 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.22 Hz, GeH₂), 4.07 (m, 1H, NCH(CH₃)₂), 3.77 (m, 1H, NCH(CH₃)₂), 2.87 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.77 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.73 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.68 (s, 3H, NCCCH₃), 1.63 (s, 3H, NCCCH₃), 1.29 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.10 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.98 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.85 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.92 (br d, 3H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.87 (br d, 3H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.60 (br d, 3H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂), 0.23 (br d, 3H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C_6D_6 /*o*-Difluorbenzol) δ (ppm) = 149.5 (*p*- C_{Trip}), 148.1 (*i*-Ge- C_{TripPh}), 147.4 (*o*- C_{Trip}), 145.7 (*o*- C_{Trip}), 145.6 (Ge-CN₂), 141.8 (*o*- C_{TripPh}), 141.6 (*i*-CPh₃), 137.9 (*i*- C_{Trip}), 128.8 (N-CCH₃), 125.2 (N-CCH₃), 132.8 (*m*- C_{TripPh}), 130.0 (*o*-CPh₃), 128.9 (*p*- C_{TripPh}), 128.8 (*m*-CPh₃), 127.5 (*p*-CPh₃), 121.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 293$ Hz, CF₃), 120.3 (*m*-CH $_{\text{Trip}}$), 120.0 (*m*-CH $_{\text{Trip}}$), 68.1 (CPh₃), 56.1 (NCHCH₃), 52.2 (NCHCH₃), 34.4 (*p*-CHMe₂), 31.1 (*o*-CHMe₂), 31.0 (*o*-CHMe₂), 25.9 (*o*-CHMe₂), 25.8 (*o*-CHMe₂), 23.8 (*p*-CHMe₂), 23.5 (*p*-CHMe₂), 22.6 (*o*-CHMe₂), 21.8 (*o*-CHMe₂), 22.9 (NCHCH₃), 22.1 (NCHCH₃), 20.4 (NCHCH₃), 19.6 (NCHCH₃), 9.9 (NCCH₃), 9.5 (NCCH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.43 MHz, 298.2 K, C_6D_6 /*o*-Difluorbenzol) $\delta = -75.0$ (s).

5.2.27 Reaktion von Ar*GeH₂^{iPr}NHCGeCl (16) mit Lithiumnaphthalid zu 32

Eine Lösung aus Ar*GeH₂^{iPr}NHCGeCl (**16**) (20.0 mg, 23.7 μmol) in THF (0.25 mL) wird direkt zu einer Lösung aus Lithiumnaphthalid (6.40 mg, 47.4 μmol) in THF (0.25 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit C_6D_6 (0.50 mL) aufgenommen, über einen Spritzenfilter filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. (Naphthalin ist ebenfalls in der Lösung vorhanden). Einkristalle von (Ar*GeH₂)^{iPr}NHCGe)₂ (**32**) (15.0 mg, 23.7 μmol , 39 %) konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten werden.

^1H -NMR (300.13 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 7.61 (m, 4H, Naphthalin-*H*), 7.23 (m, 4H, Naphthalin-*H*), 7.22 (s, 4H, *m*-CH $_{\text{Trip}}$), 7.21–7.14 (m, 3H, *p*-CH $_{\text{TripPh}}$, *m*-CH $_{\text{TripPh}}$), 3.92 (br m, 2H, NCH(CH₃)₂), 3.38 (sept, 4H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 3.07 (s, 2H, GeH₂), 2.94 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.59 (s, 6H, NCCH₃), 1.55 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.35 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.29 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.25 (br. d, 12H, NCH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.46 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 174.3 (CN₂), 156.1 (Ge- C_{TripPh}), 147.2 (*o*- C_{TripPh}), 146.7 (*o*- C_{Trip}), 145.9 (*p*- C_{Trip}), 143.5 (*i*- C_{Trip}), 128.1 (*m*- C_{TripPh}), 123.0 (*p*- C_{TripPh}), 122.4 (N-CCH₃), 119.9 (*m*- C_{Trip}), 49.4 (NCHCH₃), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.6 (NCHCH₃), 8.5 (NCCH₃).

5.2.28 Reaktion von Ar*GeH₂EAr' (E = Sn; **21** / E = Pb; **20**) mit [Ph₃C][Al(OR_F)₄]

Ar*GeH₂SnAr' **21**: Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (30.6 mg, 25.3 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.05 ml) und Benzol (0.25 mL) wird direkt zu einer aus Lösung aus Ar*GeH₂SnAr' (**21**) (25.0 mg, 25.3 μmol) in Benzol (0.25 ml) gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 1.00 mL) gewaschen. Sowohl die Waschlösung als auch die unlöslichen Bestandteile werden unter vermindertem Druck vollständig getrocknet. Der unlösliche Bestandteil enthält das bereits bekannte [Ar'Sn][Al(OC{CF₃}₃)₄] ^[1, 5] und der lösliche Bestandteil enthält Ar*GeH₂CPh₃ (**33**).

Ar*GeH₂PbAr' **20**: Eine Lösung aus [Ph₃C][Al(OC{CF₃}₃)₄] (28.1 mg, 23.2 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.05 ml) und Benzol (0.25 mL) wird direkt zu einer aus Lösung aus Ar*GeH₂SnAr' (**21**) (25.0 mg, 23.2 μmol) in Benzol (0.25 ml) gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 1.00 mL) gewaschen. Sowohl die Waschlösung als auch die unlöslichen Bestandteile werden unter vermindertem Druck vollständig getrocknet. Der unlösliche Bestandteil enthält das bereits bekannte [Ar'Pb][Al(OC{CF₃}₃)₄] ^[239] und der lösliche Bestandteil enthält Ar*GeH₂CPh₃ (**33**). Die NMR-Daten sind für Ar*GeH₂CPh₃ (**33**) aufgelistet.

¹H-NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.13 (s, 4H, *m*-CH_{Trip}), 7.10–6.90 (m, 17H, *m*-CH_{TripPh}, *p*-CH_{TripPh}, CHCPh₃), 3.40 (s, 2H, GeH₂), 2.90 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.69 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.17 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.15 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.34 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.03 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 147.8 (*p*-C_{Trip}), 147.4 (Ge-C_{TripPh}), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 138.6 (*o*-C_{TripPh}), 138.4 (*i*-C_{Trip}), 136.9 (*i*-CPh₃), 129.5 (*m*-C_{TripPh}), 129.5 (*m*-CPh₃), 128.2 (*o*-CPh₃), 128.1 (*p*-C_{TripPh}), 126.1 (*p*-CPh₃), 120.8 (*m*-C_{Trip}), 34.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (*o*-CH₃), 24.0 (*p*-CH₃), 23.6 (*o*-CH₃).

5.2.29 Synthese von Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (**34**)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (100 mg, 0.128 mmol) in Et₂O (1.50 mL) wird zu einer Suspension aus GaCl₃ (22.5 mg, 0.128 mmol) in Et₂O (1.50 mL) unter Rühren langsam zu getropft. Nach zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2.00 mL) extrahiert. Das Extrakt wird unter vermindertem Druck konzentriert und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (**34**) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (78.6 mg, 0.128 mmol, 80 %).

¹H-NMR (300.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.25 (s, *m*-CH_{Trip}), 7.23– 7.16 (m, 7H, *p*-CH_{TripPh}, *m*-CH_{TripPh}), 3.93 (s, 2H, GeH₂), 3.35 (koord. THF, 4H), 3.00 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.87 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.53 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.14 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.94 (koord. THF, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 148.6 (*p*-C_{Trip}), 147.8 (Ge-C_{TripPh}), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 138.9 (*i*-C_{Trip}), 135.2 (*o*-C_{TripPh}), 129.6 (*m*-C_{TripPh}), 127.7 (*p*-C_{TripPh}), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 70.5 (koord. THF), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (koord. THF), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse für C₄₀H₅₉GaCl₂GeO: C 62.46, H 7.73. Gefunden: C 62.80, H 7.34.

5.2.30 Synthese von Ar*GeH₂GaCl₂(CAAC) (35)

Eine Lösung aus Ar*GeH₂GaCl₂(thf) (**34**) (81.9 mg, 0.106 mmol) in Benzol (1.00 mL) wird zu einer Lösung aus CAAC (30.4 mg, 0.106 mmol) in Benzol (1.00 mL) direkt zugegeben. Nach zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt Ar*GeH₂GaCl₂(CAAC) (**35**) wird als farbloser Feststoff erhalten (104.2 mg, 0.106 mmol, 96 %). Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.25 (s, 4H, *m*-CH_{Trip}), 7.20–7.16 (m, 3H, *p*-CH_{TripPh}, *m*-CH_{TripPh}), 7.06–7.03 (m, 1H, *p*-CH_{Dipp}), 6.90–6.88 (m, 2H, *m*-CH_{Dipp}), 3.09–2.92 (m, 8H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂, GeH₂), 2.47 (sept, 2H, DippPh-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.60 (s, 6H, NCM₂), 1.58 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.43 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.14 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.24 (s, 2H, CMe₂CH₂CMe₂), 0.98 (d, 6H, DippPh-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.94 (d, 6H, DippPh-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.71 (s, 6H, Ga-CCMe₂)

¹³C{¹H}-NMR (75.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 147.7 (Ge-C_{TripPh}), 147.1 (*p*-C_{Trip}), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 144.4 (*o*-Dipp), 139.9 (*i*-C_{Trip}), 138.4 (*o*-C_{TripPh}), 133.1 (*i*-C_{Dipp}), 130.4 (*p*-C_{Dipp}), 129.7 (*m*-C_{TripPh}), 127.9 (*p*-C_{TripPh}), 126.0 (*m*-C_{Dipp}), 120.6 (*m*-C_{Trip}), 80.9 (NCMe₂), 56.3 (CCMe₂), 51.2 (CMe₂CH₂CMe₂), 34.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 28.9 (Dipp-CH(CH₃)₂), 27.8 (Ga-CCMe₂), 26.5 (N-CCMe₂), 26.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.7 (Dipp-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse für C₅₆H₈₃Cl₂GaGeN: C 68.39, H 8.51; N 1.42. Gefunden: C 68.84, H 8.48, N 1.34

5.2.31 Synthese von Ar*GeH₂AlCl₂(thf) (36)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (100 mg, 0.128 mmol) in Et₂O (1.50 mL) wird zu einer Suspension aus AlCl₃ (17.1 mg, 0.128 mmol) in Et₂O (1.50 mL) unter Rühren langsam zugetropft. Nach zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2.00 mL) extrahiert. Das Extrakt wird unter vermindertem Druck konzentriert und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt Ar*GeH₂AlCl₂(thf) (**36**) wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (80.1 mg, 0.128 mmol, 86 %).

¹H-NMR (300.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.25 (*m*-CH_{Trip}), 7.22–7.17 (m, 7H, *p*-CH_{TripPh}, *m*-CH_{TripPh}), 3.48 (br s, 2H, GeH₂), 3.31 (koord. THF, 4H), 3.08 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.88 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.57 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.18 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.70 (koord. THF, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 148.0 (*p*-C_{Trip}), 147.6 (Ge-C_{TripPh}), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 140.1 (*i*-C_{Trip}), 137.9 (*o*-C_{TripPh}), 129.4 (*m*-C_{TripPh}), 126.7 (*p*-C_{TripPh}), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 72.5 (koord. THF), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (koord. THF), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (*o*-CH(CH₃)₂).

²⁷Al-NMR (78.20 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 71.0 (AlCl₂)

Elementaranalyse für C₄₀H₅₉AlCl₂GeO: C 66.14, H 8.19. Gefunden: C 66.36, H 7.77.

5.2.32 Synthese von $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**37**)

Eine Lösung aus $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) (100 mg, 0.128 mmol) in Benzol (1.00 mL) wird direkt zu einer Lösung aus $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ (0.13 mL, 0.128 mmol) in Benzol (1.00 mL) gegeben. Nach einer Stunde werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan (4.00 mL) aufgenommen und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Das Produkt $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{BH}_3][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**37**) wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (87.8 mg, 0.128 mmol, 95 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 7.28 (m, 7H, *p-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}), 3.48 (br s, 2H, *GeH*₂), 3.40 (koord. THF, 8H), 3.15 (sept, 4H, *o-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.89 (sept, 2H, *p-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.47 (d, 12H, *o-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.36 (koord. THF, 8H), 1.30 (d, 12H, *p-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.22 (d, 12H, *o-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), -0.62 (m, 3H, BH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.46 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 147.3 (*Ge-C*_{Tripph}), 146.7 (*p-C*_{Tripph}), 146.6 (*o-C*_{Tripph}), 144.4 (*o-C*_{Tripph}), 141.0 (*i-C*_{Tripph}), 128.8 (*m-C*_{Tripph}), 125.6 (*p-C*_{Tripph}), 119.9 (*m-C*_{Tripph}), 68.1 (koord. THF), 34.3 (*p-CH*(CH_3)₂), 30.6 (*o-CH*(CH_3)₂), 25.6 (koord. THF), 25.1 (*o-CH*(CH_3)₂), 24.2 (*p-CH*(CH_3)₂), 23.2 (*o-CH*(CH_3)₂).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (96.29 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = -40.7 (s, BH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{BGeLiO}_2$: C 73.26, H 9.78. Gefunden: C 73.86, H 9.35.

5.2.33 Synthese von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**38**)

Methode 1: Eine Lösung aus $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ (**38**) (27.1 mg, 35.2 μmol) in Benzol (0.25 mL) wird zu einer Suspension aus Kaliumgraphit (9.52 mg, 70.4 μmol) in Benzol (0.25 mL) direkt zugegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Einkristalle von $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**38**) für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Methode 2: Eine Lösung aus $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{GeH}_2]$ (**11**) (20.0 mg, 25.7 μmol) in Et_2O (0.25 mL) wird zu einer Suspension aus GaCl_3 (2.26 mg, 12.8 μmol) in Et_2O (0.25 mL) unter Rühren langsam zugetropft. Nach zwei Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2.00 mL) extrahiert. Das Extrakt wird vollständig von allen flüchtigen Bestandteilen unter vermindertem Druck entfernt und es verbleibt $(\text{Ar}^*\text{GeH}_2)_2\text{GaCl}$ (**38**) (14.3 mg, 12.8 μmol , 92 %) als farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 7.16–7.04 (m, 14H, *p-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}, *m-CH*_{Tripph}), 3.91 (d, 4H, *GeH*₂), 2.85 (m, 8H, *o-CH*(CH_3)₂, *p-CH*(CH_3)₂), 1.42 (d, 24H, *o-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.29 (d, 24H, *p-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.05 (d, 24H, *o-CH*(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.60 MHz, 298.2 K, C_6D_6) δ (ppm) = 148.4 (*p-C*_{Tripph}), 147.2 (*Ge-C*_{Tripph}), 145.7 (*o-C*_{Tripph}), 139.4 (*o-C*_{Tripph}), 139.0 (*i-C*_{Tripph}), 129.0 (*p-C*_{Tripph}), 128.2 (*m-C*_{Tripph}), 121.6 (*m-C*_{Tripph}), 34.0 (*p-CH*(CH_3)₂), 30.8 (*o-CH*(CH_3)₂), 25.4 (*o-CH*(CH_3)₂), 24.0 (*p-CH*(CH_3)₂), 23.2 (*o-CH*(CH_3)₂).

5.2.34 Synthese von (Ar*GeH₂)₂GaH (39)

Methode 1: Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (20.0 mg, 25.7 μmol) in Benzol (0.25 mL) wird zu einer Suspension aus Gallium(Iodid) (10.1 mg, 51.3 μmol) in Benzol (0.25 mL) zugegeben. Nach 30 Minuten wird die Reaktionslösung über einen Spritzenfilter filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (0.30 mL) aufgenommen und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen farblosen Kristalle konnten als (Ar*GeH₂)₂GaH (**39**) identifiziert werden

Methode 2: Eine bei -40 °C vorgekühlte Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid (9.36 μL, 9.36 μmol, 1.0 M in *n*-Hexan) in Et₂O (0.25 mL) wird direkt zu einer -40°C vorgekühlten Lösung aus (Ar*GeH₂)₂GaCl (**38**) (11.4 mg, 9.36 μmol) in Et₂O (0.25 mL) gegeben. Nach 15 Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und es verbleibt (Ar*GeH₂)₂GaH (**39**) (10.9 mg, 9.36 μmol, 99 %) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.13 (s, 8H, *m*-CH_{TriP}), 7.08–7.01 (m, 6H, *p*-CH_{TriP}, *m*-CH_{TriP}), 6.60 (quint, 1H, GaH, ³J_{HH} = 6.3 Hz), 3.72 (d, 4H, GeH₂, ³J_{HH} = 6.3 Hz), 2.88 (sept, 4H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.84 (sept, 8H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.37 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.30 (d, 24H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.04 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 148.1 (*p*-C_{TriP}), 147.2 (Ge-C_{TriP}), 145.6 (*o*-C_{TriP}), 139.9 (*o*-C_{TriP}), 141.0 (*i*-C_{TriP}), 128.6 (*p*-C_{TriP}), 128.1 (*m*-C_{TriP}), 121.4 (*m*-C_{TriP}), 34.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂).

5.2.35 Synthese von (Ar*GeH₂)₂HfCp₂ (41)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (30.0 mg, 38.0 μmol) in Toluol (0.25 mL) wird direkt zu einer Suspension Cp₂HfCl₂ (7.30 mg, 19.0 μmol) in Toluol (0.25 mL) gegeben. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (Ar*GeH₂)₂HfCp₂ (**41**) (26.3 mg, 19.0 μmol, 96 %) wird als dunkelorangener Feststoff erhalten.

¹H-NMR(400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.25 (s, 4H, *m*-CH_{TriP}), 7.19-7.10 (m, 3H, *m*-, *p*- CH_{TriP}), 5.24 (s, 5H, C₅H₅), 4.05 (s, 2H, GeH₂), 2.97 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.85 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.38 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.35 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.09 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 151.2 (*i*-GeC_{TriP}), 148.1 (*p*-C_{TriP}), 147.0 (*o*-C_{TriP}), 146.5 (*o*-C_{TriP}), 140.2 (*i*-C_{TriP}), 129.0 (*p*-C_{TriP}), 125.3 (*m*-C_{TriP}), 120.7 (*m*-C_{TriP}), 106.9 (C₅H₅), 34.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 31.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse für C₈₂H₁₁₂Ge₂Hf × C₇H₈ (1 Toluol). C 70.62, H 7.99. Gefunden: C 70.47, H 7.87.

5.2.36 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Pt(COD) (42)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (100 mg, 128 μmol) in Benzol (1.20 mL) wird zu einer Suspension aus Pt(COD)Cl₂ (24.0 mg, 64.1 μmol) in Benzol (1.20 mL) unter Rühren zugegeben. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen (3.00 mL), filtriert und zur Kristallisation bei -40 °C gelagert. Es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Pt(COD) (**42**) (70.0 mg, 64.1 μmol, 77 %) als hellgelber, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.16 (s, 4H, *m*-CH_{Tripp}), 7.12-7.04(m, 3H, *m*-, *p*-CH_{Tripp}), 4.77 (s + sat., 2H, COD-CH, ²J_{HPt} = 45 Hz), 4.19 (s + sat., 2H, GeH₂, ²J_{HPt} = 99 Hz), 2.98 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.90 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.57 (m, 4H, COD-CH₂), 1.38 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.31 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.15 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 147.4 (*p*-C_{Tripp}), 147.1 (*o*-C_{Tripp}), 146.5 (*o*-C_{Tripp}), 144.9(*i*-GeC_{Tripp}), 140.4 (*i*-C_{Tripp}), 130.1 (*m*-C_{Tripp}), 125.6 (*p*-C_{Tripp}), 120.3 (*m*-C_{Tripp}), 102.6 (COD-CH), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 29.5 (COD-CH₂), 26.3 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.1 (*o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (107.51 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = -4222 (s).

Elementaranalyse für C₈₀H₁₁₄Ge₂Pt: C 67.85, H 8.11. Gefunden: C 67.89, H 7.94.

5.2.37 Synthese von (Ar*GeCl)₂Pt (43)

Eine Lösung aus [Li(thf)₃][Ar*GeH₂] (**11**) (50.0 mg, 64.1 μmol) in THF (0.60 mL) wird zu einer Suspension aus Pt(COD)Cl₂ (24.0 mg, 64.1 μmol) in THF (0.60 mL) unter Rühren zugegeben. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan aufgenommen (3.00 mL), über einen Spritzenfilter filtriert und vollständig vom Lösemittel befreit. Es verbleibt (Ar*GeCl)₂Pt (**43**) (48.4 mg, 64.1 μmol, 96 %) als orangebrauner Feststoff. Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -40 °C konnten orangene Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Eine vollständige NMR-spektroskopische Auswertung war nicht möglich, da die Signale sehr verarbeitet sind.

¹H-NMR(400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.37-6.71 (m, 14H, *m*-CH_{Tripp}, *m*-, *p*-CH_{Tripp}), 3.10-2.58 (m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.36-0.92 (m, 72 H, *p*-CH(CH₃)₂, *o*-CH(CH₃)₂, *o*-CH(CH₃)₂).

5.2.38 Synthese von (Ar*GeH₂)(Ar*GeH^{Me}NHC)PtH^(MeNHC) (44)

Eine Lösung aus ^{Me}NHC (3.98 mg, 32.1 μmol) in Benzol (0.25 mL) wird zu einer Lösung aus (Ar*GeH₂)₂Pt(COD) (**42**) (22.7 mg, 16.0 μmol) in Benzol (0.25 mL) gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan aufgenommen (2.00 mL), filtriert und zur Kristallisation bei -40 °C gelagert. Es verbleibt (Ar*GeH₂)(Ar*GeH^{Me}NHC)PtH^(MeNHC) (**44**) (19.1 mg, 16.0 μmol, 77 %) als hellgelber kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.23-6.99 (m, 14H, *m*-CH_{Tripp}, *m*-CH_{Tripp}, *p*-CH_{Tripp}), 4.92 (s + sat, 1H, NHC-GeH, ²J_{HPt} = 57 Hz), 4.34 (s + sat, 1H, GeH₂, ²J_{HPt} = 67 Hz), 3.78 (s + sat, 1H, GeH₂, ²J_{HPt} = 59 Hz), 3.33 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 3.19 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 3.02 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 2.99 (s, 6H, Ge-NCH₃), 2.87 (sept, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 2.55 (s, 3H, Pt-NCH₃), 2.37 (s, 3H, Pt-NCH₃), 1.53 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.50 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.44 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.43 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.42 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.29 (s, 3H, Pt-NCH(CH₃)₂), 1.33 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *p*-CH(CH₃)₂), 1.29 (s, 3H, Pt-NCH(CH₃)₂),

1.27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 1.20 (br s, überlagert von Signalen, 6H, Ge-NCH(CH₃)₂), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o*-CH(CH₃)₂), 0.97 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *o*-CH(CH₃)₂), -7.36 (s + sat, 1H, PtH, $^2J_{\text{HPt}} = 672$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.67 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 189.1 (Pt-CN₂), 165.6 (Ge-CN₂), 147.7 (*o*-C_{Tripph}), 147.5 (*i*-GeC_{Tripph}), 147.3 (Pt-N-CCH₃), 47.2 (*p*-C_{Tripph}), 146.1 (*o*-C_{Tripph}), 142.6 (*o*-C_{Tripph}), 141.6 (*o*-C_{Tripph}), 131.2 (*m*-C_{Tripph}), 129.3 (*m*-C_{Tripph}), 123.0 (Ge-N-CCH₃), 122.1 (Ge-N-CCH₃), 120.6 (*m*-C_{Tripph}), 120.4 (*m*-C_{Tripph}), 120.1 (*m*-C_{Tripph}), 34.9 (*p*-CH(Me)₂), 34.8 (*o*-CH(Me)₂), 33.6 (Ge-N-CH₃), 33.1 (Ge-N-CH₃), 31.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 31.1 (Ge-N-CH₃), 31.0 (*p*-CHMe₂), 26.2 (*o*-CHMe₂), 25.9 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 24.4 (*o*-CHMe₂), 24.4 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*o*-CHMe₂), 24.2 (*o*-CHMe₂), 24.2 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 22.9 (Pt-NCH₃), 22.6 (Pt-NCH₃), 8.2 (Pt-NC(CH₃)), 8.1 (Pt-NC(CH₃)), 7.7 (Ge-NCH(CH₃)₂).

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.51 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = -4982 (s).

Elementaranalyse für C₈₆H₁₂₅Ge₂N₄Pt: C 66.42, H 8.1, N 3.60. Gefunden: C 66.94, H 7.75, N 3.66.

5.2.39 Synthese von (Ar*GeH₂)₂Pt(MeNHC)₂ (45)

Eine Lösung aus (Ar*GeH₂)(Ar*GeH^{Me}NHC)PtH^(Me)NHC (44) (19.1 mg, 16.0 μmol) in Benzol (0.50 mL) wird für 24 Stunden bei 80 °C erhitzt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile unter das unter vermindertem Druck entfernt. Es verbleibt (Ar*GeH₂)₂Pt(MeNHC)₂ (45) (19.1 mg, 16.0 μmol , 100%) als hellgelber Feststoff.

^1H -NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 7.05 (s, 8H, *m*-CH_{Tripph}), 6.94–6.91 (m, 4H, *p*-CH_{Tripph}), 6.82–6.80 (m, 4H, *m*-CH_{Tripph}), 3.60 (s + sat., 8H, GeH₂, $^2J_{\text{HPt}} = 59$ Hz), 2.95–2.84 (m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.27 (s, 12H, NCCH₃), 1.76 (s, 12H, NCH₃), 1.34 (d, 24H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.13 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.04 (d, 24H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

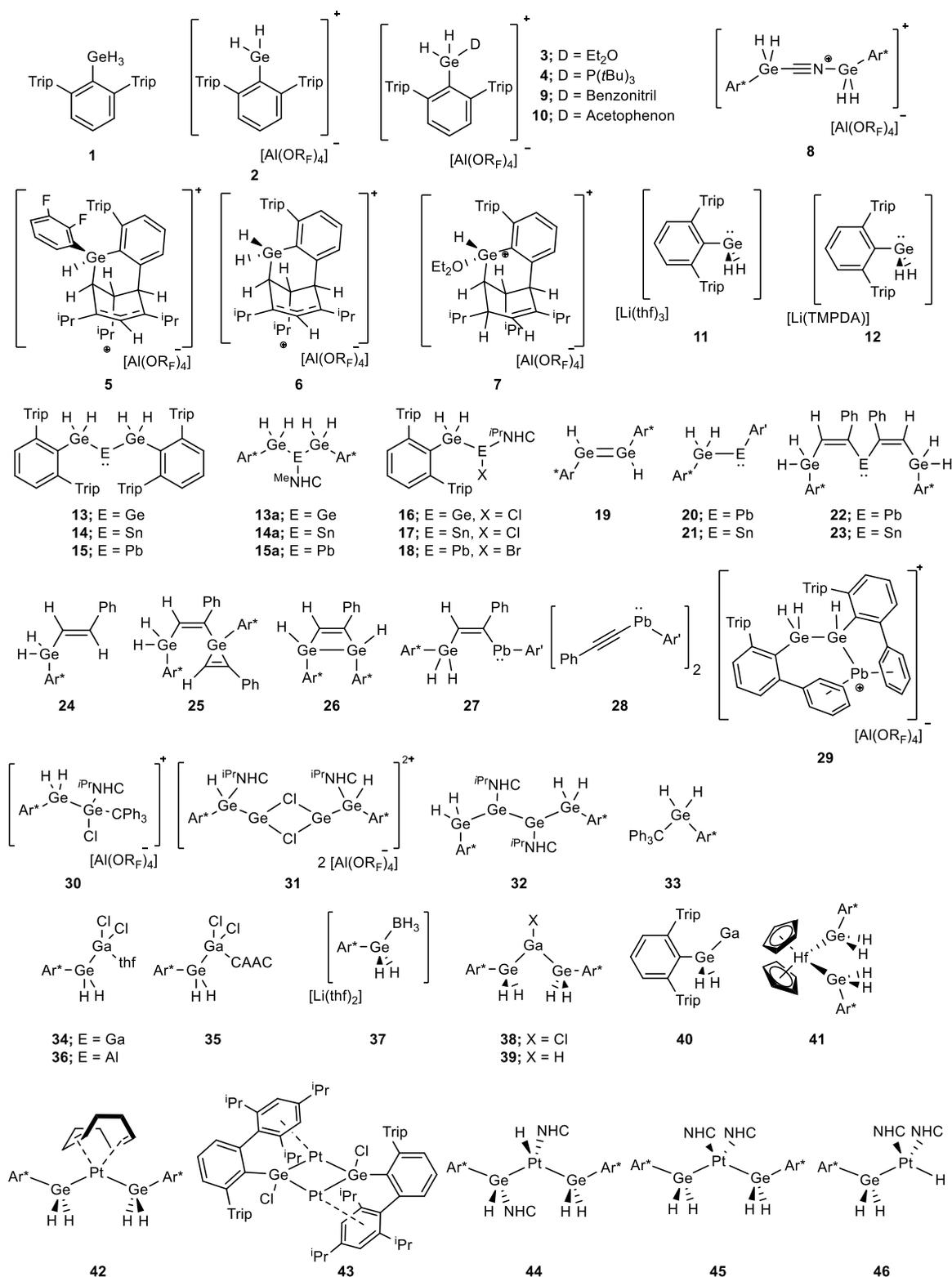
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 174.2 (CN₂), 148.6 (Ge-C_{Tripph}), 147.1 (*o*-C_{Tripph}), 146.9 (*o*-C_{Tripph}), 146.2 (*p*-C_{Tripph}), 141.9 (*i*-C_{Tripph}), 129.4 (*m*-C_{Tripph}), 124.4 (NCCH₃), 124.2 (*p*-C_{Tripph}), 120.4 (*m*-C_{Tripph}), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 33.7 (NCH₃), 30.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 8.5 (NCCH₃).

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.51 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = -4600 (s).

Elementaranalyse für C₈₆H₁₂₅Ge₂N₄Pt: C 66.42, H 8.1, N 3.60. Gefunden: C 67.10, H 8.34, N 3.39.

6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis



6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 3: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
°C	Grad Celsius
Ad	Adamantyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
Ar''	2,6-Bis(2', 6'-dimethylphenyl)phenyl;
Ar'	2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl;
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl
BnK	Benzykalium
BCF	Tri(pentafluorophenyl)boran
br	Breites Signal (NMR)
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
COD	1,5-Cyclooctadien
COE	Cycloocten
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
h	Stunden
HALA	Heavy atom light atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOESY	Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	ipso (NMR-Zuordnung)
<i>i</i> -Pr	Isopropyl-
IR	Infrarotspektroskopie
LDA	Lithiumdiisopropylamid
^{<i>i</i>} PrNHC	1,3-Bis(2,6-diisopropyl)-2-yliden
K	Kelvin

KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i> -	meta (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
^{Me} NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
MeLi	Methylolithium
Mes, mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
Methyl	Methyl
NBO	Natural Bond Orbital
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	ortho (NMR-Zuordnung)
<i>p</i> -	para (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SO	Spin Orbit
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Terphenyl-	1,3-Diphenylphenyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMPDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propandiamin
Trip, trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
δ	Chemische Verschiebung

6.3 Kristallographie

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **2**, **3**, **4** und **7**.

Verbindung	2	3	5	7
Empirische Formel	C ₅₂ H ₅₁ AlF ₃₆ GeO ₄	C ₅₆ H ₆₁ AlF ₃₈ GeO ₅	C ₅₈ H ₅₅ AlF ₃₈ GeO ₄	C ₅₆ H ₆₂ AlF ₃₈ GeO ₅
Mr [g mol ⁻¹]	1523.49	1597.61	1637.59	1599.64
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	orthorhombic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	4	2	4
a [Å]	10.7483(2)	18.2757(13)	13.0190(4)	14.7984(4)
b [Å]	14.7589(3)	18.4045(13)	14.4873(4)	15.0964(4)
c [Å]	20.3263(4)	19.3208(13)	18.7800(5)	16.5866(4)
α [°]	74.2820(10)	90	102.6460(10)	105.279(2)
β [°]	88.7000(10)	90	98.3980(10)	101.053(2)
γ [°]	78.0680(10)	90	104.1290(10)	106.859(2)
V [Å ³]	3034.89(10)	6498.6(8)	3276.28(16)	3273.41(16)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.667	1.633	1660	1.623
μ [mm ⁻¹]	0.674	0.634	0.635	0.630
F(000)	1528	3224	1644	1616
Kristallgröße [mm]	0.2×0.17×0.15	0.18×0.13×0.12	0.19×0.15×0.14	0.19×0.17×0.15
Thetabereich [°]	1.938	1.891	1796	1.503
	-15≤h≤15	-23≤h≤24	-19≤h≤19	-16≤h≤18
Indexbereich	-21≤k≤21	-24≤k≤24	-21≤k≤21	-18≤k≤18
	-29≤l≤29	-25≤l≤24	-27≤l≤27	-20≤l≤20
Gesammelte Reflexe	155684	80432	118843	59134
Unabhängige Reflexe	34970	15555	22107	13338
R _{int}	0.0207	0.0467	0.0233	0.0484
Vollständigkeit	0.990	0.998	0.973	0.989
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.6820	0.7456, 0.7110	0.7463, 0.6906	0.7454, 0.6588
Parameter/Restraints	1993/3	967/6	1212/5	929/37
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0413, 0.1040	0.0552, 0.1429	0.0583, 0.1497	0.0639, 0.1459
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0472, 0.1077	0.0709, 0.1550	0.0717, 0.1603	0.0892, 0.1607
GooF bezogen auf F ²	1.026	1.063	1033	1.049
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.500, -0.958	0.962, -0.635	2207, -2.025	1.973, -2.025
CCDC				

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **9**, **10**, **11** und **16**.

Verbindung	9	10	11	16 × 2 C ₇ H ₈ (Toluol)
Empirische Formel	C ₆₂ H ₆₂ AlF ₃₆ GeNO ₄	C ₄₈ H ₇₅ GeLiO ₃	C ₄₆ H ₇₆ GeLiN ₂	C ₆₁ H ₈₇ ClGeN ₂
Mr [g mol ⁻¹]	1668.7	779.61	736.64	1028.95
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	4	4	4
a [Å]	14.4226(3)	12.7936(4)	12.7253(4)	14.3779(3)
b [Å]	16.5404(3)	16.6815(6)	16.1856(5)	16.5683(3)
c [Å]	17.0359(3)	21.4906(8)	21.8152(6)	25.1096(4)
α [°]	94.0980(10)	90	90	90
β [°]	108.7680(10)	100.487(2)	96.7190(10)	106.0090(10)
γ [°]	110.0270(10)	90	90	90
V [Å ³]	3539.07(12)	4509.8(3)	4462.3(2)	5749.57(19)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.566	1.148	1.096	1.189
μ [mm ⁻¹]	0.586	0.717	0.717	1.129
F(000)	1684	1688	1604	2192
Kristallgröße [mm]	0.18×0.13×0.12	0.36×0.28×0.20	0.22×0.18×0.16	0.24×0.20×0.18
Thetabereich [°]	1.653	2.028	2.687	2.812
	-20 ≤ h ≤ 20	-16 ≤ h ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-23 ≤ k ≤ 23	-19 ≤ k ≤ 21	-20 ≤ k ≤ 20	-21 ≤ k ≤ 21
	-23 ≤ l ≤ 23	-26 ≤ l ≤ 28	-28 ≤ l ≤ 28	-32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte Reflexe	83833	39524	70472	71129
Unabhängige Reflexe	19853	10577	10206	12789
R _{int}	0.0352	0.0275	0.0268	0.0304
Vollständigkeit	0.986	0.980	0.997	0.996
Absorptionskorrektur	multi-scan	?	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.63356	0.7456, 0.6677	0.7456, 0.6811	0.7455, 0.7018
Parameter/Restraints	990/23	498/0	526/0	616/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0785, 0.2307	0.0347, 0.0851	0.0296, 0.0833	0.0433, 0.1069
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.1010, 0.2194	0.0486, 0.0903	0.0342, 0.0860	0.0526, 0.1110
GooF bezogen auf F ²	1.064	1.033	1.062	1.046
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2.355, -2.300	0.728, -0.395	0.605, -0.399	3.380, -0.846
CCDC				

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **18**, **20**, **22** und **25**.

Verbindung	18	20	22× C ₆ H ₁₄ (<i>n</i> -Hexan)	25× C ₆ H ₁₄ (<i>n</i> -Hexan)
Empirische Formel	C ₄₇ H ₇₁ BrGeN ₂ Pb	C ₆₀ H ₇₆ GePb	C ₉₄ H ₁₂₈ Ge ₂ Sn	C ₁₀₀ H ₁₄₀ Ge ₂
Mr [g mol ⁻¹]	1023.74	1076.98	1521.83	1487.29
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 _{ac} 2 _{ab}	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	4	2
a [Å]	22.0557(4)	12.3652(2)	14.3894(3)	15.0509(6)
b [Å]	9.4241(2)	18.5588(3)	21.4989(4)	15.4484(6)
c [Å]	24.6968(5)	23.2112(4)	27.8983(5)	20.1029(8)
α [°]	90	90	90	81.368(3)
β [°]	96.0450(10)	90.0420(10)	90	82.941(2)
γ [°]	90	90	90	74.176(2)
V [Å ³]	5104.81(18)	5326.58(15)	8630.5(3)	4429.6(3)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.332	1.343	1.171	1.115
μ [mm ⁻¹]	4.694	3.756	1.021	0.722
F(000)	2064	2200	3224	1608
Kristallgröße [mm]	0.18×0.15×0.12	0.10×0.10×0.10	0.21×0.18×0.14	0.21×0.18×0.14
Thetabereich [°]	2.461	1.755	2896	1.380
	-28≤h≤28	-16≤h≤16	-18≤h≤18	-19≤h≤19
Indexbereich	-12≤k≤12	-24≤h≤24	-28≤k≤28	-19≤k≤19
	-32≤l≤32	-29≤h≤30	-36≤l≤36	-25≤l≤25
Gesammelte Reflexe	81079	87427	142861	101952
Unabhängige Reflexe	12050	12734	20545	19589
R _{int}	0.0640	0.0445	0.0451	0.0647
Vollständigkeit	0.993	0.998	0.996	0.988
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6010	0.7456, 0.6412	0.7456, 0.6760	0.7455, 0.6238
Parameter/Restraints	479/0	585/0	937/6	963/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0375, 0.0807	0.0288, 0.0580	0.0284, 0.0609	0.0389, 0.0874
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0522, 0.0880	0.0394, 0.0609	0.0352, 0.0631	0.0639, 0.0994
GooF bezogen auf F ²	1.040	1.036	1.033	1.008
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.281, -1.372	2.770, -1.836	0.393, -0.598	0.656, -0.759
CCDC				

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **27**, **32**, **35** und **36**.

Verbindung	27	32	35	36
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₀ Pb	C ₉₄ H ₁₄₂ Ge ₄ N ₄	C ₅₆ H ₈₂ Cl ₂ GaGeN	C ₄₀ H ₅₉ AlCl ₂ GeO
Mr [g mol ⁻¹]	621.75	1618.56	982.43	726.34
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	1	8	4
a [Å]	11.3202(2)	13.0359(13)	38.719(10)	11.7783(2)
b [Å]	22.1569(5)	13.1362(14)	16.704(5)	27.7826(5)
c [Å]	11.5363(2)	14.2114(15)	17.492(5)	12.4204(2)
α [°]	90	79.210(7)	90	90
β [°]	116.5680(10)	75.685(7)	109.212(14)	99.6430(10)
γ [°]	90	72.011(7)	90	90
V [Å ³]	2587.99(9)	2226.5(4)	10683(5)	4006.92(12)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.596	1.207	1.222	1.204
μ [mm ⁻¹]	6.536	1.382	1.202	0.948
F(000)	1216	862	4176	1544
Kristallgröße [mm]	0.14×0.12×0.10	0.15×0.14×0.11	0.18×0.14×0.12	0.22×0.18×0.16
Thetabereich [°]	3.391	2.459	1.114	2.813
	-14≤h≤13	-15≤h≤15	-51≤h≤51	-15≤h≤15
Indexbereich	-29≤k≤27	-15≤k≤15	-22≤k≤22	-34≤k≤35
	-15≤l≤24	-16≤l≤17	-22≤l≤22	-15≤l≤15
Gesammelte Reflexe	29043	22753	100210	44939
Unabhängige Reflexe	6114	8004	12925	8811
R _{int}	0.0385	0.0771	0.0360	0.0506
Vollständigkeit	0.995	0.982	0.976	0.997
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.5926	0.7454, 0.6585	0.7456, 0.6716	0.7455, 0.7165
Parameter/Restraints	317/72	479/0	592/0	422/22
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0397, 0.0621	0.0550, 0.1129	0.0311, 0.0904	0.0372, 0.0920
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0541, 0.0649	0.1077, 0.1319	0.0457, 0.1143	0.0513, 0.0960
GooF bezogen auf F ²	1.172,	1.018	1.118	1.063
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2.691, -2.152	0.605, -0.754	0.996, -1.088	0.732, -1.267
CCDC				

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **42**, **43** und **44**.

Verbindung	42 × 2 C ₇ H ₈ (Toluol)	43 × C ₆ H ₁₄ (<i>n</i> -Hexan)	44 × C ₆ H ₁₄ (<i>n</i> -Hexan)
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₀ Pt	C ₃₉ H ₅₃ ClGePt	C ₉₂ H ₁₄₀ Ge ₂ N ₄ Pt
Mr [g mol ⁻¹]	1554.18	824.94	1642.34
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	4	2
a [Å]	13.0795(5)	15.2433(3)	15.3524(4)
b [Å]	15.7428(6)	12.2651(3)	17.6514(4)
c [Å]	21.4714(8)	19.5391(4)	19.4136(4)
α [°]	87.236(2)	90	94.4940(10)
β [°]	87.477(2)	101.9510(10)	90.0940(10)
γ [°]	65.966(2)	90	113.1560(10)
V [Å ³]	4031.7(3)	3573.86(13)	4819.2(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1280	1.533	1.132
μ [mm ⁻¹]	2514	4.851	2.108
F(000)	1622	1656	1724
Kristallgröße [mm]	0.20×0.18×0.17	0.10×0.10×0.10	0.18×0.15×0.14
Thetabereich [°]	2649	1.973	2545
	-17 ≤ h ≤ 17	-19 ≤ h ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 20
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21	-15 ≤ h ≤ 8	-23 ≤ h ≤ 23
	-29 ≤ h ≤ 27	-24 ≤ h ≤ 25	-23 ≤ h ≤ 25
Gesammelte Reflexe	134338	20536	143069
Unabhängige Reflexe	20837	7684	22365
R _{int}	0.0389	0.0363	0.0389
Vollständigkeit	0.991	0.977	0.993
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.6861	0.7455, 0.6339	0.7456, 0.6770
Parameter/Restraints	866/0	391/0	965/1
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0262, 0.0597	0.0372, 0.1077	0.0306, 0.0712
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0343, 0.0622	0.0545, 0.1204	0.0424, 0.0748
GooF bezogen auf F ²	1067	0.885	1.029
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1111, -0.616	2.068, -1.051	0.976, -0.971
CCDC			

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 4426-4434.
- [2] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**, 58, 15758-15768.
- [3] J.-J. Maudrich, M. Widemann, F. Diab, R. H. Kern, P. Sirsch, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 16081-16087.
- [4] C. P. Sindlinger, *Dissertation*, Tübingen, **2015**.
- [5] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Tübingen, **2018**.
- [6] J.-J. Maudrich, *Dissertation*, Tübingen, **2019**.
- [7] F. Diab, *Masterarbeit*, Tübingen, **2016**.
- [8] C. Breitenstein, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2018**.
- [9] L. Holzapfel, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2019**.
- [10] A. Boborzi, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2019**.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [12] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2011**.
- [13] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [14] C. Winkler, *Journal für Praktische Chemie* **1887**, 36, 177-209.
- [15] O. H. Johnson, *Chemical Reviews* **1951**, 48, 259-297.
- [16] D. Quane, R. S. Bottei, *Chemical Reviews* **1963**, 63, 403-442.
- [17] L. M. Dennis, F. E. Hance, *Journal of the American Chemical Society* **1925**, 47, 370-379.
- [18] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 353-357.
- [19] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1061-1073.
- [20] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 7518-7527.
- [21] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 3479-3511.
- [22] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 39-92.
- [23] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 2387-2394.

- [24] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, 261-262.
- [25] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2268-2274.
- [26] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 317a-317a.
- [27] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 1551-1556.
- [28] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 480-482.
- [29] W. P. Neumann, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 311-334.
- [30] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
- [31] D. Paul, F. Heins, S. Krupski, A. Hepp, C. G. Daniliuc, K. Klahr, J. Neugebauer, F. Glorius, F. E. Hahn, *Organometallics* **2017**, *36*, 1001-1008.
- [32] P. A. Rupar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
- [33] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 639-641.
- [34] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 895-896.
- [35] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 2088-2089.
- [36] C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Transactions* **2008**, 2871-2878.
- [37] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.
- [38] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1485-1488.
- [39] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [40] K. Mitsuo, I. Shintaro, I. Takeaki, I. Masaaki, K. Chizuko, I. Lubov, S. Hideki, *Chemistry Letters* **1999**, *28*, 263-264.
- [41] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
- [42] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648.
- [43] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741-746.
- [44] E. Voegelen, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1902**, *30*, 325-330.
- [45] M. Unno, Y. Kawai, H. Matsumoto, *Heteroatom Chemistry* **2001**, *12*, 238-243.

- [46] F. Riedmiller, G. L. Wegner, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1999**, *18*, 4317-4324.
- [47] Y. Takeuchi, H. Yamamoto, K. Tanaka, K. Ogawa, J. Harada, T. Iwamoto, H. Yuge, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9811-9822.
- [48] S. M. Katz, J. A. Reichl, D. H. Berry, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9844-9849.
- [49] J. B. Lambert, W. Schilf, *Organometallics* **1988**, *7*, 1659-1660.
- [50] O. H. Johnson, D. M. Harris, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5566-5568.
- [51] H. Gilman, C. W. Gerow, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 5435-5438.
- [52] H. Arai, M. Nanjo, K. Mochida, *Organometallics* **2008**, *27*, 4147-4151.
- [53] Y. Ichinose, H. Oda, K. Oshima, K. Utimoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, *60*, 3468-3470.
- [54] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, *28*, 5082-5089.
- [55] C. Chatgililoglu, M. Ballestri, *Organometallics* **1995**, *14*, 5017-5018.
- [56] F. Wada, S. Abe, N. Yonemaru, K. Kikukawa, T. Matsuda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1991**, *64*, 1701-1703.
- [57] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 4176-4197.
- [58] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 298-307.
- [59] G. R. Smith, W. A. Guillory, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 1423-1430.
- [60] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 777-779.
- [61] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemical Communications* **2009**, 7119-7121.
- [62] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2130-2137.
- [63] P. P. Power, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [64] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [65] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [66] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2664-2667.
- [67] S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 4890-4892.

- [68] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3028-3031.
- [69] Y. Xiong, T. Szilvási, S. Yao, G. Tan, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11300-11303.
- [70] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 10389-10393.
- [71] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1288-1293.
- [72] M. S. Singh, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions*, Wiley, **2014**.
- [73] G. A. Olah, *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 5943-5957.
- [74] E. S. Wallis, F. H. Adams, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 3838-3851.
- [75] W. Schlenk, E. Marcus, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1914**, *47*, 1664-1678.
- [76] M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*, Wiley, **2007**.
- [77] S. Patai, Z. Rappoport, *The chemistry of organic germanium, tin, and lead compounds*, Wiley, **2003**.
- [78] J. F. Norris, *American Chemical Journal* **1901**, 54-63.
- [79] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 3815-3819.
- [80] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 13982-14024.
- [81] I. Krossing, A. Reisinger, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2721-2744.
- [82] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 789-899.
- [83] V. S. V. S. N. Swamy, S. Pal, S. Khan, S. S. Sen, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 12903-12923.
- [84] T. Müller, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 53 (Eds.: R. West, A. F. Hill, F. G. A. Stone), Academic Press, **2005**, pp. 155-215.
- [85] T. A. Kochina, D. L. Myalochkin, V. V. Avrorin, E. N. Sinotova, *Russian Chemical Bulletin* **2016**, *65*, 597-620.
- [86] A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, *275*, 60-61.
- [87] I. Masaaki, F. Hiroshi, S. Akira, *Chemistry Letters* **2000**, *29*, 600-601.
- [88] I. Zharov, T.-C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12033-12046.
- [89] S. Akira, F. Tomohide, L. V. Ya., N. Masaaki, I. Masaaki, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 1175-1177.

- [90] C. Schenk, C. Drost, A. Schnepf, *Dalton Transactions* **2009**, 773-776.
- [91] H. Fang, H. Jing, A. Zhang, H. Ge, Z. Yao, P. J. Brothers, X. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 7705-7710.
- [92] H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammer, W. W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2149-2151.
- [93] R. Brückner, W. Zettlmeier, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [94] C. Janiak, H. J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, E. Riedel, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2018**.
- [95] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, **2011**.
- [96] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *462*, 97-102.
- [97] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y. H. Ko, D. Desor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *397*, 7-15.
- [98] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, in *Comprehensive Organometallic Chemistry (COMC I, Vol. 2, Chap. 10)* ed. (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [99] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, in *Comprehensive Organometallic Chemistry (COMC II, Vol. 2, Chap. 10)* ed. (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**.
- [100] K. M. Baines, R. J. Groh, B. Joseph, U. R. Parshotam, *Organometallics* **1992**, *11*, 2176-2180.
- [101] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *197*, C19-C21.
- [102] A. Kawachi, Y. Tanaka, K. Tamao, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, *1999*, 461-464.
- [103] E. J. Bulten, J. G. Noltes, *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 4389-4392.
- [104] C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore, E. J. Soloski, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 619-621.
- [105] M. Dräger, D. Simon, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *306*, 183-192.
- [106] K. M. Baines, K. A. Mueller, T. K. Sham, *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 2884-2886.
- [107] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, M. Ahbala, C. Abdenadher, *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *212*, 51-55.
- [108] C. Eaborn, R. E. E. Hill, P. Simpson, *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *37*, 251-265.
- [109] E. Matarasso-Tchiroukhine, P. Cadot, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *121*, 155-168.
- [110] B. A. Prezzavento, H. G. Kuivila, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 929-931.
- [111] G. S. Koermer, M. L. Hall, T. G. Traylor, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7205-7206.

- [112] W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh, D. Doddrell, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 898-906.
- [113] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y.-H. Ko, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *342*, C1-C4.
- [114] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, L. Párkányi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1996**, *15*, 429-435.
- [115] M. Charissé, M. Mathes, D. Simon, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *445*, 39-48.
- [116] M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2858-2859.
- [117] C. Schneider-Koglin, K. Behrends, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *448*, 29-38.
- [118] H. G. Woo, W. P. Freeman, T. D. Tilley, *Organometallics* **1992**, *11*, 2198-2205.
- [119] K. Mochida, M. Nanba, *Polyhedron* **1994**, *13*, 915-917.
- [120] I. S. Biltueva, D. A. Bravo-Zhivotovskii, I. D. Kalikhman, V. Y. Vitkovskii, S. G. Shevchenko, N. S. Vyazankin, M. G. Voronkov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *368*, 163-165.
- [121] A. Castel, P. Riviere, J. Satge, H. Y. Ko, *Organometallics* **1990**, *9*, 205-210.
- [122] F. Cosledan, A. Castel, P. Riviere, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1997**, *129*, 1-12.
- [123] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1995**, *14*, 1008-1015.
- [124] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, in *Organometallic Reactions*, (Vol. 5, p. 101) ed. (Eds.: I. Becker, M. Tsutsui), Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [125] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 46-76.
- [126] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2016**.
- [127] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490-502.
- [128] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 83-90.
- [129] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [130] Y. Ishida, A. Sekiguchi, Y. Kabe, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11468-11469.
- [131] Y. Yang, R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4847-4853.
- [132] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2158-2168.
- [133] F. Cosledan, A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Veith, V. Huch, *Organometallics* **1998**, *17*, 2222-2227.

- [134] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820-1824.
- [135] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249-7263.
- [136] R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 2459-2469.
- [137] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 190-194.
- [138] Y. Wei, S. Wang, X. Zhu, S. Zhou, X. Mu, Z. Huang, D. Hong, *Organometallics* **2016**, *35*, 2621-2629.
- [139] A. Bismuto, S. P. Thomas, M. J. Cowley, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 15356-15359.
- [140] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5488-5491.
- [141] Z. Janoušek, U. Lehmann, J. Častulík, I. Císařová, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4060-4061.
- [142] S. Duttwyler, Y. Zhang, A. Linden, C. A. Reed, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3787-3790.
- [143] O. Michael, S. David, K. Tsuyoshi, M. M. M., L. J. B., B. Guy, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2275-2276.
- [144] M. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2276-2278.
- [145] K. Ogawa, S. Minegishi, K. Komatsu, T. Kitagawa, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 5248-5254.
- [146] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, F. Glauner, K. Mühle, K. von der Saal, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2017**.
- [147] D. R. Lide, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125-134.
- [148] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 11685-11698.
- [149] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [150] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [151] H. Stefan, S. Wolfram, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 4603-4607.
- [152] P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 627-637.
- [153] Z. Zhongliang, W. Xinping, P. Yang, L. Hao, F. J. C., R. Eric, P. P. P., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2031-2034.
- [154] D. Devarajan, C. E. Doubleday, D. H. Ess, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 8820-8833.
- [155] H.-J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972-5977.

- [156] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6500-6503.
- [157] P. A. V., S. A. D., B. M. P., J. Cameron, K. Nikolas, M. Philip, A. Simon, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 596-599.
- [158] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chemical Communications* **2008**, 6042-6044.
- [159] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18622-18625.
- [160] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8856-8868.
- [161] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 1022.
- [162] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 302-311.
- [163] H. Schuman, *Angewandte Chemie* **1972**, *84*, 687-688.
- [164] N. Y. Tashkandi, E. E. Cook, J. L. Bourque, K. M. Baines, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 14006-14012.
- [165] E. O. Schlemper, D. Britton, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 511-514.
- [166] M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 2226-2228.
- [167] M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 1787-1793.
- [168] M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, *32*, 6725-6735.
- [169] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10530-10531.
- [170] M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 15160-15161.
- [171] A. Sekiguchi, R. Izumi, S. Ihara, M. Ichinohe, V. Y. Lee, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1598-1600.
- [172] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Saito, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 4969-4975.
- [173] M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochida, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 2961-2967.
- [174] C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Klopper, M. Neumaier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2518-2524.
- [175] C. Schenk, A. Schnepf, *Chemical Communications* **2008**, 4643-4645.

- [176] K. Mochida, S. Ogawa, N. Naito, A. E.-A. Gaber, Y. Usui, M. Nanjo, *Chemistry Letters* **2007**, 36, 414-415.
- [177] T. Habereeder, H. Nöth, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 1003-1012.
- [178] T. Iwamoto, J. Okita, N. Yoshida, M. Kira, *Silicon* **2010**, 2, 209-216.
- [179] J.-H. Hong, Y. Pan, P. Boudjouk, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35, 186-188.
- [180] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer, D. Stalke, *Organometallics* **1996**, 15, 2839-2841.
- [181] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 601-604.
- [182] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [183] D. Kurzbach, S. Yao, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 6449-6459.
- [184] M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chemische Berichte* **1996**, 129, 401-404.
- [185] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 16*, (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1985**, pp. 73-186.
- [186] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 38*, (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1999**, pp. 203-264.
- [187] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**, 10.1021/acs.inorgchem.1029b01822.
- [188] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 1770-1781.
- [189] J. Vícha, C. Foroutan-Nejad, T. Pawlak, M. L. Munzarová, M. Straka, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, 11, 1509-1517.
- [190] A. H. Greif, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, A. V. Arbuznikov, J. Autschbach, M. Kaupp, *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 7199-7208.
- [191] J. Vícha, M. Straka, M. L. Munzarová, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, 10, 1489-1499.
- [192] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 5654-5659.
- [193] A. F. Maldonado, G. A. Aucar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 5615-5627.
- [194] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chemistry – A European Journal* **1998**, 4, 118-126.
- [195] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 10302-10309.
- [196] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 6542-6545.

- [197] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25809.
- [198] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin, *International Journal of Quantum Chemistry* **2016**, *116*, 1404-1412.
- [199] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 47*, (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **2002**, pp. 1-37.
- [200] B. Wrackmeyer, K. Horchler, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 47*, (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1990**, pp. 249-306.
- [201] C. P. Sindlinger, W. Grahnis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554-7566.
- [202] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739-2746.
- [203] J.-J. Maudrich, C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2017**, n/a-n/a.
- [204] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 444-456.
- [205] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 2866-2872.
- [206] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [207] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5687-5690.
- [208] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladec, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
- [209] J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, U. Flörke, *Organometallics* **2005**, *24*, 6450-6457.
- [210] M. L. Amadoruge, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 1771-1778.
- [211] M. Dräger, L. Ross, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1980**, *469*, 115-122.
- [212] M. L. Amadoruge, C. S. Weinert, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 4253-4294.
- [213] P. A. Rugar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
- [214] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15138-15139.
- [215] H.-J. Koglin, K. Behrends, M. Draeger, *Organometallics* **1994**, *13*, 2733-2742.
- [216] S. Weiß, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2019**, *38*, 417-423.
- [217] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874-2881.

- [218] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [219] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, *18*, 2999-3007.
- [220] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [221] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7785-7787.
- [222] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. Zhang, T. Ganicz, *Organometallics* **1999**, *18*, 2342-2348.
- [223] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7249-7257.
- [224] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fetting, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, *36*, 3799-3805.
- [225] M. B. Ansell, S. K. Furfari, F. G. N. Cloke, S. M. Roe, J. Spencer, O. Navarro, *Organometallics* **2018**, *37*, 1214-1218.
- [226] T. Y. Lai, K. L. Gullett, C.-Y. Chen, J. C. Fetting, P. P. Power, *Organometallics* **2019**, *38*, 1421-1424.
- [227] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 481-489.
- [228] B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1999**, *18*, 540-545.
- [229] A. V. Protchenko, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Organometallics* **2015**, *34*, 2126-2129.
- [230] S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10238-10240.
- [231] M. E. Vol'pin, V. G. Dulova, Y. T. Struchkov, N. K. Boki, D. N. Kursanov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *8*, 87-96.
- [232] M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, S. V. Sereda, O. M. Nefedov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *290*, c27-c30.
- [233] J. Edrich, *Dissertation*, Tübingen, **2017**.
- [234] F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2821-2822.
- [235] T. Norihiro, K. Kuniyuki, M. Tsuyoshi, O. Renji, *Chemistry Letters* **1995**, *24*, 827-828.
- [236] J. D. Erickson, J. C. Fetting, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1940-1948.
- [237] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7346-7352.
- [238] J. R. Berenguer, J. Fernández, B. Gil, E. Lalinde, S. Sánchez, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 2574-2584.

- [239] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563-2567.
- [240] C. Brouty, P. Spinat, A. Whuler, *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*, 2624-2628.
- [241] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2655-2658.
- [242] S. Weiß, *Dissertation*, Tübingen, **2020**.
- [243] L. Albers, M. Aghazadeh Meshgi, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 3756-3763.
- [244] H. Wagner, J. Baumgartner, T. Müller, C. Marschner, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5022-5023.
- [245] M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4845-4850.
- [246] H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 521-522.
- [247] A. Minato, K. Suzuki, K. Tamao, M. Kumada, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 511-513.
- [248] I. Fernández, E. Martínez-Viviente, F. Breher, P. S. Pregosin, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 1495-1506.
- [249] E. Hupf, F. Kaiser, P. A. Lummis, M. M. D. Roy, R. McDonald, M. J. Ferguson, F. E. Kühn, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2019**.
- [250] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Transactions* **2009**, 7179-7188.
- [251] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3424-3429.
- [252] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12179-12182.
- [253] P. Ghana, M. I. Arz, U. Das, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 9980-9985.
- [254] A. Jana, M. Majumdar, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 5175-5181.
- [255] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 215-217.
- [256] J. Teichmann, C. Kunkel, I. Georg, M. Moxter, T. Santowski, M. Bolte, H.-W. Lerner, S. Bade, M. Wagner, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 2740-2744.
- [257] P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Canadian Journal of Chemistry* **2007**, *85*, 141-147.
- [258] F. Schwan, S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, 4183-4187.

- [259] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 450-454.
- [260] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 4009-4011.
- [261] T. Habereeder, K. Knabel, H. Nöth, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 1127-1129.
- [262] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 1655-1664.
- [263] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 2144-2148.
- [264] H. Li, F. Jäkle, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3448-3453.
- [265] A. K. Swarnakar, S. M. McDonald, K. C. Deutsch, P. Choi, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 8662-8671.
- [266] S. Molitor, V. H. Gessner, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 11858-11862.
- [267] S. Pospiech, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 8229-8236.
- [268] L. Wesemann, J.-J. Maudrich, F. Diab, M. Widemann, R. H. Kern, C. P. Sindlinger, H. Schubert, P. Sirsch, *Chemistry – A European Journal* **2019**, doi:10.1002/chem.201903652.
- [269] N. Nakata, S. Aoki, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2015**, *34*, 2699-2702.
- [270] J. Arnold, D. M. Roddick, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 3510-3514.
- [271] J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 3300-3308.
- [272] K. E. Litz, K. Henderson, R. W. Gourley, M. M. B. Holl, *Organometallics* **1995**, *14*, 5008-5010.
- [273] H. Aarii, N. Watanabe, K. Mochida, T. Kawashima, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 4791-4794.
- [274] Y. Usui, S. Hosotani, A. Ogawa, M. Nanjo, K. Mochida, *Organometallics* **2005**, *24*, 4337-4339.
- [275] R. Herrmann, P. Wittwer, T. Braun, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 4898-4905.
- [276] F. Hupp, M. Ma, F. Kroll, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 16888-16898.
- [277] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *848*, 89-94.
- [278] N. Nakata, S. Fukazawa, A. Ishii, *Organometallics* **2009**, *28*, 534-538.
- [279] J. E. Bender, K. E. Litz, D. Giarikos, N. J. Wells, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 1793-1796.

- [280] O. Rivada-Wheelaghan, M. A. Ortuño, J. Díez, A. Lledós, S. Conejero, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 3936-3939.
- [281] G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1050-1052.
- [282] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964.
- [283] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chemische Berichte* **1993**, *126*, 2047-2049.
- [284] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [285] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [286] T. Azuma, S. Yanagida, H. Sakurai, S. Sasa, K. Yoshino, *Synthetic Communications* **1982**, *12*, 137-140.
- [287] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837-838.
- [288] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [289] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [290] *SHELXL-2014: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, **2014**.
- [291] G. Sheldrick, *Universität Göttingen, Deutschland* **1997**.
- [292] G. Sheldrick, *SADABS, University of Göttingen, Germany* **2008**.
- [293] SAINT, APEX2, *Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA* **2007**.
- [294] *SHELXL-2018: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, **2018**.
- [295] K. Harris Robin, D. Becker Edwin, M. Cabral de Menezes Sonia, R. Goodfellow, P. Granger, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, **2001**, p. 1795.
- [296] M. Schleep, C. Hettich, D. Kratzert, H. Scherer, I. Krossing, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 10914-10917.
- [297] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Wallingford CT, **2009**.
- [298] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215-241.

- [299] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [300] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [301] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica chimica acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [302] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molecular Physics* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [303] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [304] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [305] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735-746.
- [306] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [307] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1429-1437.
- [308] G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (chemcraftprog.com).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, M. Brecht, B. Casu, T. Chassé, D. Christen, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, S. Grond, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, H. G. Mack, C. Maichle-Mössmer, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, A. Schnepf, E. Schweda, S. Slama, B. Speiser, R. Speith, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, Dai Zhang, K.-P. Zeller, T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen sowie dem Institut für Anorganische Chemie

