CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

NHC-stabilisierte Carbenanaloga und Kationen der Elemente der Gruppe 14 für Bindungsaktivierungen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels einer

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

M.Sc. Wiebke Marie Wohltmann

geboren am 15. Juli 1992 in Bremen

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Zeitraum von September 2017 bis September 2021 angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs 2226 (Aktivierung chemischer Bindungen) unterstützt.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 15.Dezember 2021

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können und für die gute Betreuung während des gesamten Zeitraums bedanken.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt ebenfalls allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Müller: Dr. Zhaowen Dong, Dr. Sandra Künzler, Dr. Saskia Rathjen, Dr. Jelte Nimoth, Dr. Anastasia Merk, Dr. Gül Özpinar, Dr. Lena Albers, M.Sc. Marie Würdemann und M.Sc. Lukas Bührmann für die freundschaftliche Atmosphäre und die stets hilfreichen fachlichen Diskussionen. B.Sc. Lina Möllmann und B.Sc. Jakub Behrends danke ich für ihren wissenschaftlichen Beitrag zu dieser Arbeit. Es hat mir viel Spaß gemacht euch zu betreuen.

Zudem bedanke ich mich bei Frau Petra Rösner für die freundliche Unterstützung bei allen organisatorischen Angelegenheiten und bei Frau Maria Ahrnsen für die Bereitstellung von Glasgeräten und Chemikalien.

Außerdem bedanke ich mich bei den Arbeitsgruppen der Organischen und Anorganischen Chemie, insbesondere der AG Beckhaus für die stete Hilfsbereitschaft und freundliche Atmosphäre. Zudem möchte ich mich bei M.Sc. Kerstin Fitschen und B.Sc. Corinna Girschik für die angenehme gemeinsame Betreuung der Praktika bedanken.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Uwe Vehlow, Herrn Rainer Schmidt, Herrn Dieter Neemeyer, Herrn Burghard Stigge und Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabretti für die Durchführung von analytischen Messungen. Frau Andrea Tschirne und Frau Angela Sündermann danke ich herzlich für die Durchführung der NMR Messungen sowie ihrer Bereitschaft alle gewünschten NMR Experimente möglich zu machen. Zudem möchte ich mich bei Dr. Marc Schmidtmann und Dr. Alexander Weiz für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und ihren Ehrgeiz noch messbare Einkristalle in meinen Kolben zu finden bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden- vielen Dank für eure Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich bei meiner Schwester Lea und meinem Schwager Kevin für die Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Mein letzter besonderer Dank gilt meinem Freund Tobi: Vielen Dank für deine liebevolle und geduldige Unterstützung, insbesondere in der Zeit des gemeinsamen Home-Office!

Kurzzusammenfassung

Niedrigvalente Tetrelverbindungen wie Germylene, Silylene oder Germyl- und Silylkationen zeigen großes Potential in Bindungsaktivierungsreaktionen, wie der H_2-Bindungsaktivierung oder als Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, neue Vertreter dieser Verbindungsklassen zu synthetisieren, zu untersuchen und deren Reaktivität zu testen. Daher wurde im ersten Teil versucht, NHC-stabilisierte Germylene über die Carben-induzierte Fragmentierungsreaktion von Dibenzo-7-germanorbornadienen zu erhalten. Stattdessen wurde in der nukleophil-induzierten Fragmentierungsreaktion von alkylsubstituierten Dibenzo-7-germanorbornadienen eine andere Reaktivität beobachtet, bei der sich Digermabicyclooctadiene bildeten. Dieses unerwartete Reaktionsmuster wurde mit Hilfe von quantenchemischen Methoden untersucht. Im Anschluss wurden die Reaktivitäten der alkyl-, aryl- und alkylarylethersubstituierten Benzo-7-germanorbornadiene gegenüber Carbenen untersucht. Die Carben-induzierte Fragmentierungsreaktion dieser Benzo-7-germanorbornadiene führte zu unlöslichen, imidazolinhaltigen, cyclischen Polymeren.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung der Lewis-superaciden Silolyl- und Germolylkationen. Im Laufe dieser Arbeit konnten zwei Germolyltrifluormethansulfonsäureester sowie ein Silolyltrifluormethansulfonsäureester dargestellt werden, wodurch eine gute Abgangsgruppe als Substituent am Tetrelatom eingeführt werden konnte. Diese bieten einen synthetischen Zugang zu den Silolyl- und Germolylimidazoliumtriflaten, den NHC-Addukten der Heterolylkationen. Auf dieser Grundlage konnte die Bindungssituation zwischen den Tetrelatomen und den Imidazoliumsubstituenten experimentell und unterstützend durch quantenmechanische Rechnungen untersucht werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Bindungen einen kovalenten Charakter aufweisen. Die Lewis-Superacidität der Silolyl- und Germolylkationen konnte experimentell mit Hilfe der Gutmann-Beckett-Methode bestätigt werden. Diese Ergebnisse wurden durch quantenchemische Rechnungen, wie der FIC^{Et3B}-Methode unterstützt. Die Reaktivität der Heteroltriflate sowie der Heterolylimidazoliumtriflate wurde in einer Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktion getestet. Eine Korrelation der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen mit den Umsätzen der katalysierten Diels-Alder-Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Dennoch zeigten einige der Lewis-aciden Heterolverbindungen einen höheren katalytischen Umsatz als das häufig als Katalysator in Diels-Alder-Reaktionen genutzte Aluminumtrichlorid. Zudem konnte bestätigt werden, dass eine Substitution am Tetrelatom der neutralen Germole und Silole, der Heteroltriflate und der Heterolylimidazoliumtriflate lediglich einen geringen Einfluss auf die elektronische Lage der Frontorbitale dieser Verbindungen sowie auf deren UV-vis-Absorptionen im langwelligen Bereich hat.

Abstract

Low-valent tetrel compounds such as germylenes, silylenes, as well as germyl and silyl cations demonstrate great potential in bond activation reactions like the H_2 bond activation or as catalysts in Diels-Alder reactions. The aim of the present work was to synthesize and investigate new substrates of this compound class and investigate their reactivity. Therefore, in the first part of this thesis, an attempt was made to obtain carbene stabilized germylenes via the carbene induced fragmentation reaction of dibenzo-7-germanorbornadienes. Instead, a different reactivity in the nucleophile induced fragmentation reaction of alkyl substituted dibenzo-7-germanorbornadienes was observed, in which digermabicyclooctadienes were formed. This unexpected reaction was investigated with DFT-methods. In addition, the reactivity of alkyl, aryl, and alkylarylether substituted benzo-7-germanorbornadienes with carbenes was investigated. The carbene induced fragmentation reaction of these benzo-7-germanorbornadienes resulted in insoluble, imidazoline-containing cyclic polymers.

Furthermore, this thesis deals with the synthesis and investigation of the Lewis superacidic silolyl and germolyl cations. Two germolyl trifluoromethanesulfonic acid esters and one silolyl-trifluoromethanesulfonic acid ester were prepared in the course of this work. Thereby, a good leaving group was introduced as a substituent at the tetrel atom. This offered a synthetic access to the silolyl and germolyl imidazolium triflates, the carbene adducts of the heterolyl cations. On this basis, the bonding situation between the tetrel atoms and the imidazolium substituents was investigated experimentally. The results were supported by quantum mechanical calculations. These bonds were proven to be of covalent character. The Lewis superacidity of the silolyl and germolyl cations were confirmed experimentally using the Gutmann-Beckett method. These results were supported by quantum chemical calculations such as the FIC^{Et3B} method. The reactivity of the heterol triflates and the heterolylimidazolium triflates was tested in a Lewis acid catalyzed Diels-Alder reaction. A correlation of the Lewis acidity of the heterol compounds with the conversion of the catalyzed Diels-Alder reaction could not be established. Nevertheless, some of the Lewis acidic heterol compounds showed a higher catalytic reactivity than aluminum trichloride, which is often used as a catalyst in Diels-Alder reactions

Finally, it was confirmed that a substitution at the tetrel atom of the neutral germols and silols, the heterol triflates and the heterolylimidazolium triflates only has a minor influence on the electronic position of the frontier orbitals of these compounds as well as their UV-vis low energy absorption band.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1 7-Germa- und Silanorbornadiene 1

1.2 Germylene und Silylene 6

1.3 NHC-stabilisierte Germylene und Silylene 10

1.4 Germylium- und Silyliumionen und stabilisierte Germyl- und Silylkationen 14

1.5 Germolyl- und Silolylionen 21

2. Aufgabenstellung und Motivation 27

3 Ergebnisse und Diskussion 31

3.1. Dibenzo-7-germa- und silanorbornadiene 31

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Dibenzo-7-germanorbornadiene 31

3.1.2. Nukeophil-induzierte Fragmentierungsreaktionen der Dibenzo-7-germanorbornadiene 33

3.1.3 Abfangversuche der Germylene 39

3.1.4. Theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der nukleophil-induzierten Reaktion der Germanorbornadiene zu den Digermabicyclooctadienen 44

3.1.5 Nukeophil induzierte Fragmentierungsreaktion des alkylsubstituierten Dibenzo-7-silanorbornadiens 46

3.1.5.1 Synthese und Charakterisierung des alkylsubstituierten Silanorbornadiens 47

3.1.5.2 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion des alkylsubstituierten Silanorbornadiens 49

3.2. Benzo-7-germanorbornadiene 50

3.2.1 Synthese und Funktionalisierung der Germole 50

3.2.2 Charakterisierung der Germole 54

3.2.3 Synthese der Benzo-7-germanorbornadiene 58

3.2.4 Charakterisierung der Benzo-7-germanorbornadiene 60

3.2.5 Studien zur Synthese von Vorstufen der 7-Germanorbornadienylkationen 64

3.2.6 Theoretische Untersuchungen zu den Zerfallsreaktionen der Vorstufen der 7-Germanorbornadienylkationen 71

3.2.7 Reaktivität der Benzo-7-germanorbornadiene 74

3.2.7.1 Nukeophil induzierte Fragmentierungsreaktionen der Benzo-7-germanorbornadiene 74

3.2.7.2 Theoretische Untersuchungen zur Entstehung des Polymers 78

3.2.7.3 Charakterisierung des Polymers 80

3.2.7.4 Abfangversuche des Germylens 83

3.3. Germolyl- und Silolylkationen 85

3.3.1 Studien zur Synthese von Germolylkationen 88

3.3.1.1 Versuchte Synthese von Germolylkationen über eine Hydridtransferreaktion 89
3.3.1.2 Versuchte Synthese von Germolylkationen über eine Germanium-Halogenidtransferreaktion 93
3.3.2.Studien zur Synthese von Silolylkationen 98
3.3.2.1 Versuchte Synthese von Silolylkationen über eine Hydridtransferreaktion 98
3.3.2.2 Versuchte Synthese des Silolylkations über eine Silicium-Kohlenstoff-bindungsspaltung 99
3.3.3 Germolyl- und Silolyltrifluormethansulfonsäureester 100
3.3.3.1 Synthese und Charakterisierung der Germolyl- und Silolyl trifluormethansulfonsäureester 101
3.3.3.2 Synthese eines Germolylkations über die Abstraktion einer Triflatgruppe 107
3.3.4 Synthese und Charakterisierung von Silolyl- und Germolylimidazoliumtriflaten 109
3.3.5 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen 119
3.3.5.1 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen mit der FIC^{Et3B}-Methode 121
3.3.5.2 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolylkationen mit der Gutmann-Beckett-Methode 122
3.3.5.3 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen mit der FBN-Methode 131
3.3.5.4 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion 132
3.3.6. Vergleich der spektroskopischen und kristallographischen Eigenschaften der Heteroltriflate, Heterolylimidazoliumtriflate und Heterolyloxyphosphoniumtriflate 135
3.4 Elektronische Eigenschaften der Heterolverbindungen 138
3.4.1 Elektronische Eigenschaften der neutralen Germole und Silole 140
3.4.2 Elektronische Eigenschaften der Heterolylkationen 146
3.4.3 Elektronische Eigenschaften der Heteroltriflate und Heterolylimidazoliumkationen 149
4. Zusammenfassung und Ausblick 156
5. Experimenteller Teil 164
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken 164
5.1.1.Lösungsmittel und Chemikalien 164
5.1.2 Analysemethoden 164
5.2 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 168
5.2.1 Vorläuferverbindungen 168
5.2.2 Germole 169
5.2.3 Silole 192
5.2.4 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktionen 201
5.2.5 Benzo-7-germanorbornadiene 205
5.2.6 Dibenzo-7-germa(sila)norbornadiene 211

5.2.7 Dibenzo-digermabicyclo[2.2.2]octadiene 213
6. Kristallographischer Anhang 215
6.1 Germole 215
6.2 Silole 229
6.3 Sila- und Germanorbornadiene 234
6.4 Sonstige Kristalle 238
7. Details zu den durchgeführten DFT Rechnungen 239
8. Verbindungsverzeichnis 246
9. Abkürzungsverzeichnis 256
10. Literaturverzeichnis 259

1. Einleitung

Niedrigkoordinierte Tetrelverbindungen wie Germylene, Silylene oder Germyl- und Silylkationen zeigen großes Potential in der Aktivierung von kleineren Molekülen.[1-5] In der Vergangenheit wurden hierzu häufig Übergangsmetallkomplexe benötigt, da diese durch besetzte und unbesetzte energetisch fast entartete d-Orbitale, welche sich zueinander in räumlicher Nähe befinden, sowohl eine oxidative Addition, als auch eine reduktive Eliminierung am Übergangsmetallzentrum ermöglichen.[6] Germylene und Silylene bieten jedoch durch ihr unbesetztes Elektronenpaar und ein freies p-Orbital ähnliche Bedingungen und sind somit ebenfalls in der Lage σ-Bindungen zu spalten.[3] Dies wird anhand der Wechselwirkungen der Frontorbitale von Übergangsmetallen (ÜM) sowie der Tetrylene mit H_2 in Abbildung 1 dargestellt. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass die reduktive Eliminierungsreaktion im Fall der Tetrylene weniger begünstigt abläuft. Ein adäquater Ersatz von Übergangsmetallen in der Katalysechemie wird benötigt, da diese in der Regel selten, teuer, giftig und umweltschädlich sind.[6]

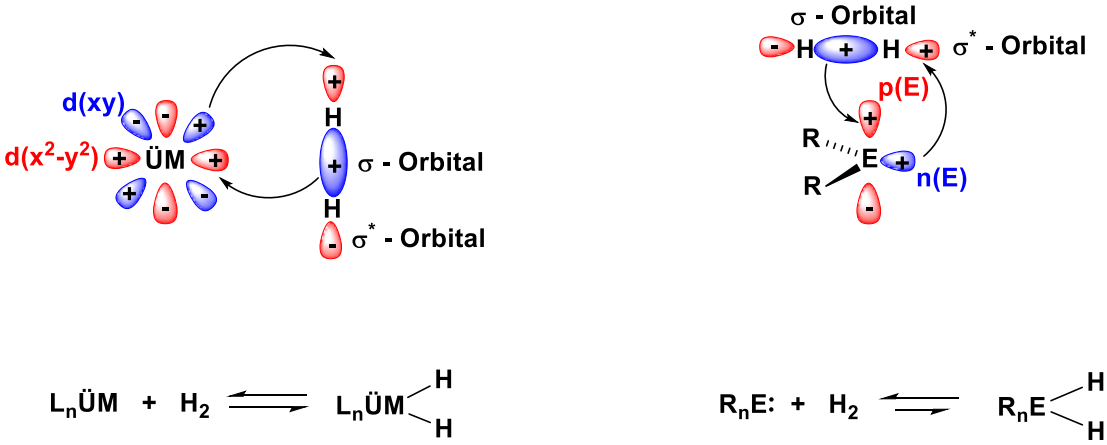


Abbildung 1: Aktivierung von H_2 mit Hilfe von Übergangsmetallen und Tetrylenen.

Auch die hochreaktiven Silyl- und Germylkationen finden aufgrund ihrer starken Lewis-Acidität häufig Anwendung in Bindungsaktivierungsreaktionen wie z.B. der C-F-Bindungsaktivierung, Hydrosilylierungsreaktionen und als Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen.[7-11]

1.1 7-Germa- und Silanorbornadiene

Zur Darstellung der Germylene und Silylene sind mehrere Syntheserouten bekannt. Eine Möglichkeit besteht in der Photolyse und Thermolyse von 7-Germa- und Silanorbornadienen

in einer α-Eliminierungsreaktion unter Abspaltung des jeweiligen aromatischen Grundgerüsts.[12-15]

7-Germa- und Silanorbornadiene sind die schwereren Homologen der bicyclischen Kohlenstoffverbindung Norbornadien (siehe Abbildung 2). Hierbei wird das Brückenkohlenstoffatom formal durch ein Germanium- oder Siliciumatom ersetzt. Das Silanorbornadien wurde erstmals 1964 von Gilman *et al*. synthetisiert, während das Germanorbornadien erstmalig 1968 von Zavistoki *et al*. dargestellt wurde.[16-17]

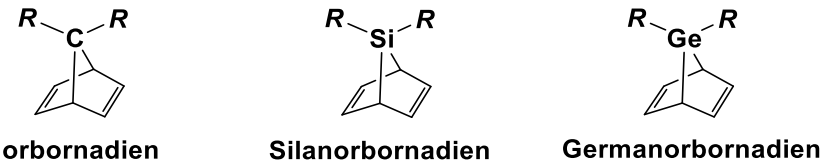
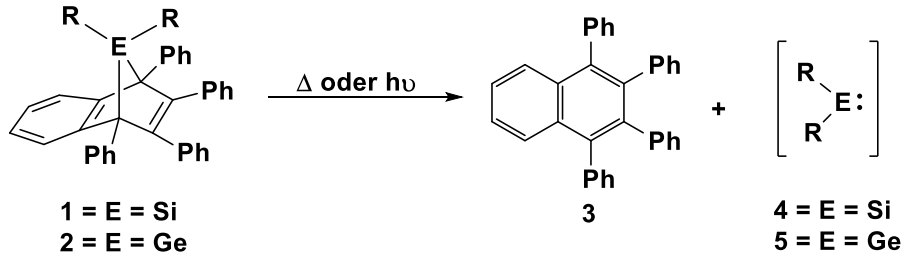


Abbildung 2: Norbornadien, Silanorbornadiene und Germanorbornadien.

Diese Norbornadienderivate weisen aufgrund ihrer ungewöhnlichen Bindungssituation zwischen dem Brückenkopfatom und dem Tetrelbrückenatom einige interessante Eigenschaften auf. Diese resultieren aus einer Hyperkonjugation der Ge/Si-C Bindung zu den Brückenkopfkohlenstoffatomen mit den π^*-Orbitalen der C=C Doppelbindung. Als Folge dessen wird die Germanium/Silicium-Kohlenstoffbindung der Brücke verlängert.[18-19] Die Stärke der Hyperkonjugation nimmt vom Silanorbornadien zum Germanorbornadien zu.[19]

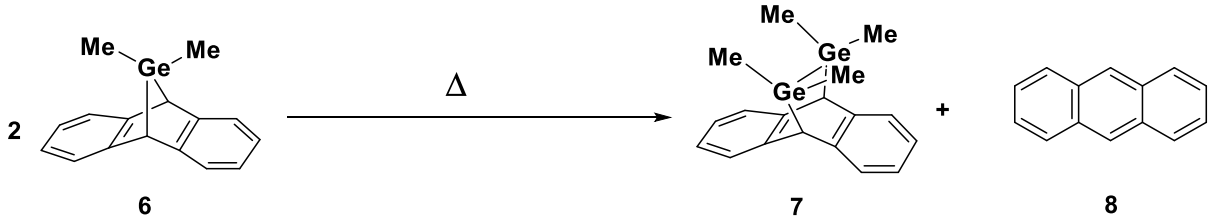
Zudem führt sie im 7-Silanorbornadien zu einer Entschirmung des Siliciumatoms und daher zu einer starken Tieffeld Verschiebung des Signals im ^{29}Si NMR Spektrum.[20-21] Ferner weisen 7-Germa- und Silanorbornadiene einen spitzen Winkel zwischen den Brückenkopfatomen und dem Germanium- oder Siliciumatom auf.[22-23] Diese Eigenschaften machen 7-Germa- und Silanorbornadiene zu wichtigen Vorläuferverbindungen in der Synthese von Germylenen und Silylenen (siehe Schema 1).



Schema 1: Thermolyse- oder Photolysereaktion der Sila- und Germanorbornadiene **1** und **2** zum Silylen/ Germylen **4**/**5** und dem Naphthalinderivat **3**.

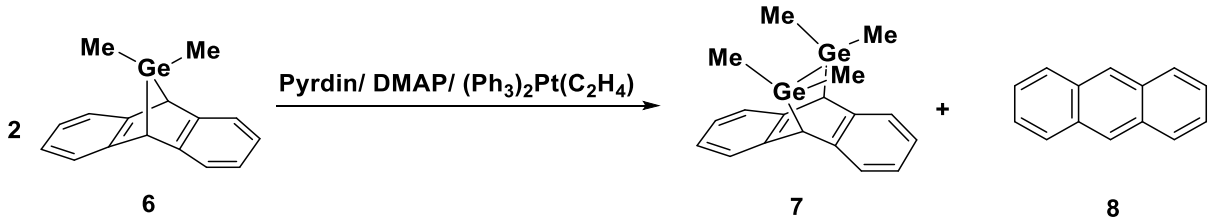
In der Thermolysereaktion des Dibenzo-7-germanorbornadiens **6** fungiert das Germanorbornadien **6** selbst als effizientes Abfangreagenz, sodass kein freies Germylen nachgewiesen werden konnte. Stattdessen konnte das Digermabicyclooctadien **7** und

Anthracen **8** erhalten werden (siehe Schema 2). Auch eine Polymerisationsreaktion des Germylens konnte nicht beobachtet werden.[24]



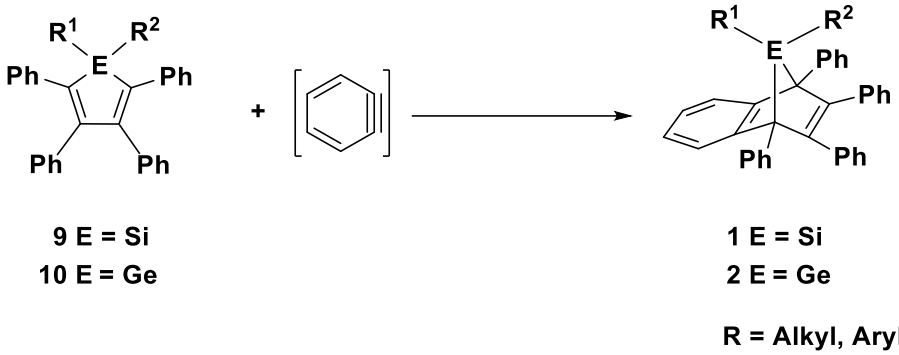
Schema 2: Thermisch-induzierte Fragmentierung des Dibenzo-7-germanorbornadiens **6**.

Zudem konnte von Lutters *et al*. gezeigt werden, dass ebenfalls eine Fragmentierungsreaktion eines Silanorbornadiens durch einen nukleophilen Angriff eines N-heterocyclischen Carbens (NHCs) am Siliciumatom möglich ist. Hierdurch kann ein NHC-stabilisiertes Silylen erhalten werden (siehe 1.3).[25] Die nukleophil-induzierte Fragmentierungsreaktion des Germanorbornadiens **6** konnte ebenfalls durch den Einsatz von Pyridin, 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und einem Platinkomplex ($Ph_3P)_2Pt(C_2H_4$) durchgeführt werden. Analog zur thermisch-induzierten Fragmentierungsreaktion wurde das Digermabicyclooctadien **7** erhalten (siehe Schema 3).[22]



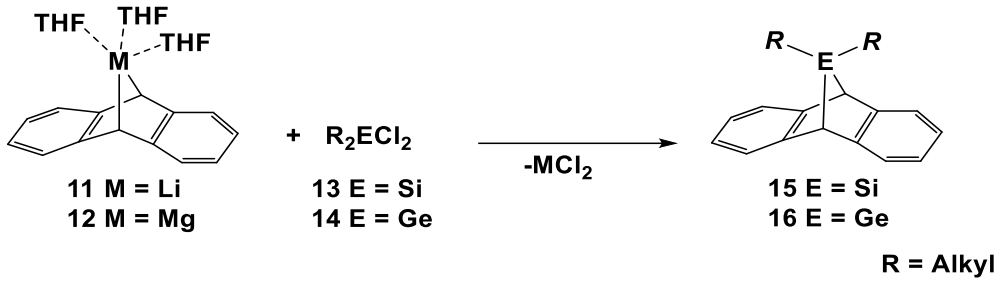
Schema 3: Nukleophil-induzierte Fragmentierungsreaktion des Germanorbornadiens **6** mit anschließender Bildung des Digermabicyclooctadiens **7**.[22]

7-Germa- und Silanorbornadiene können auf unterschiedlichen Routen synthetisiert werden. Eine der wichtigsten Synthesemethoden für diese Norbornadienderivate ist die Diels-Alder-Reaktion der Silole oder Germole mit einem Alkin. Als Alkin wird vielfach *in situ* hergestelltes Arin eingesetzt (für eine Beispielreaktion siehe Schema 4).[12, 16-17, 26] Möglich ist jedoch auch der Einsatz der Alkine Dimethylacetylendicarboxylat oder Diphenylacetylen.[27-28] Diese Synthesemethode ist sehr vielseitig, da diese neben Alkylsubstituenten auch Aryl- oder Hydridosubstituenten am Tetrelatom toleriert.[26, 29]



Schema 4: Diels-Alder-Reaktion des Silols/Germols **9** und **10** mit Arin zum Sila- und Germanorbornadiene **1** und **2**.

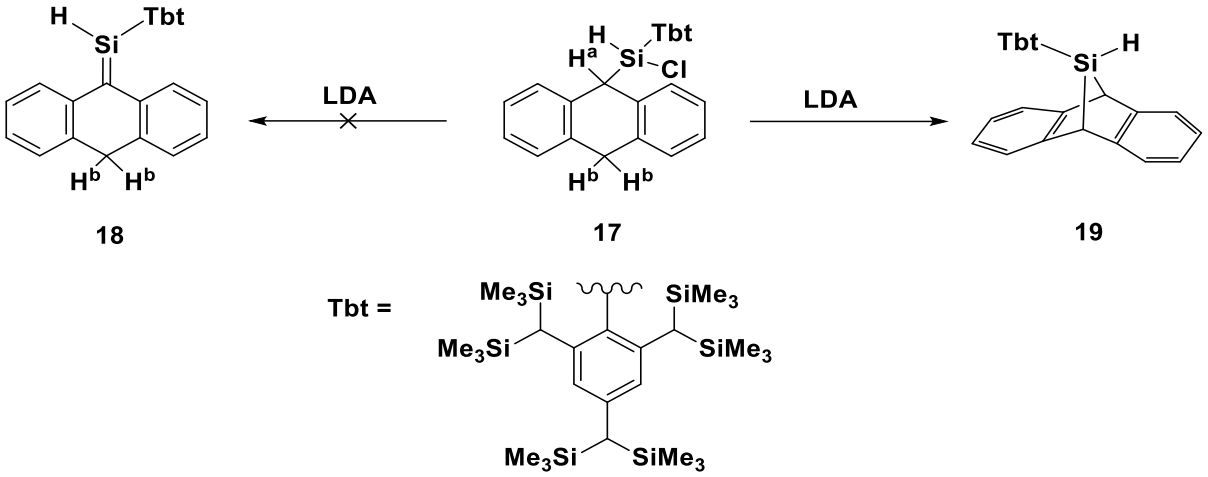
Eine weitere, vor Allem zu Synthese von 7-Germanorbornadienen **6**, genutzte Route ist die intramolekulare Salzmetathesereaktion von Anthracendianionen wie Magnesium- oder Lithiumanthracen **11**/**12** mit einem Tetreldihalogenid **13**/**14** (siehe Schema 5).[24, 30-32]



Schema 5: Reaktion des Magnesium- oder Lithiumanthracens **11** und **12** mit dem Tetrelhalogenid **13**/**14** zum Sila- oder Germanorbornadien **15** und **16**.

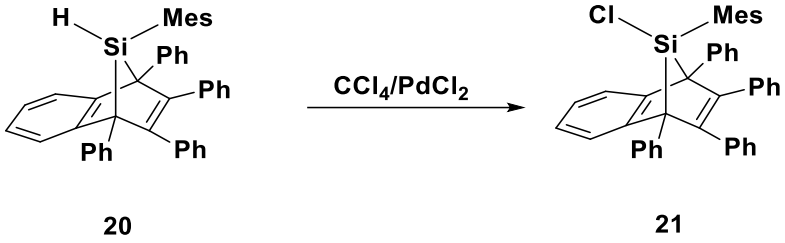
Diese Syntheseroute ist jedoch sehr limitiert und erlaubt nur Alkylsubstituenten am Tetrelatom.[24, 30] Diarylgermaniumdichlorid wird durch das Magnesiumanthracen zu unlöslichen Germaniumspezies wie elementarem Germanium oder $(Ar_2Ge)_n$-Polymeren reduziert. Die gleiche Reaktion kann beim Einsatz von $GeCl_2$*(dioxan) beobachtet werden.[24] Über die Reaktion des Magnesiumanthracens **12** mit einem Phosphordihalogenid kann ebenfalls ein Dibenzo-7-phosphanorbornadien synthetisiert werden.[33]

Zudem existiert eine weitere Methode zur Synthese von Dibenzo-7-silanorbornadienen mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten. Diese wurde von der Arbeitsgruppe Tokitoh 2007 veröffentlicht (siehe Schema 6). Tokitoh und Mitarbeiter beabsichtigten ursprünglich durch die Deprotonierung von H^a der Verbindung **17** das Silaethenderivat **18** darzustellen. Durch den Einsatz von Lithiumdi*iso*propylamid (LDA) wurde jedoch Proton H^b deprotoniert. Dies führte zur Bildung des Silanorbornadiens **19**, welches mit dem 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt) einen sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten aufwies.[34] Gerdes *et al.* gelang zudem die Synthese von terphenylsubstituierten Silanorbornadienen unter Nutzung dieser Syntheseroute.[23]



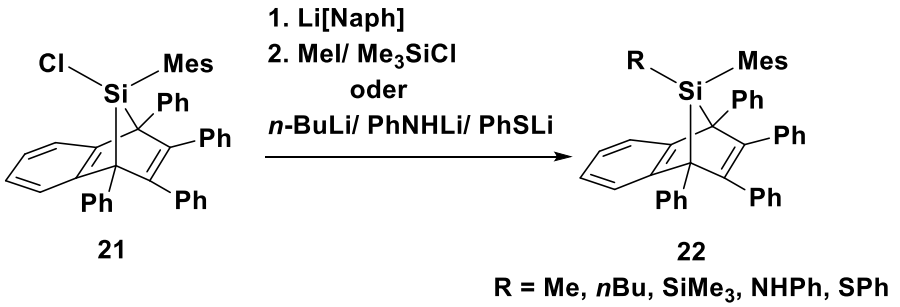
Schema 6: Versuchte Synthese des Silaethenderivats **18** und Synthese des Silanorbornadiens **19**.

Auch eine weitere Funktionalisierung des Hydridosilanorbornadiens **20** ist möglich. Die von Paladiumdichlorid katalysierte Chlorierungsreaktion mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff wurde 2005 von Kawachi und Mitarbeitern veröffentlicht (siehe Schema 7).[28]



Schema 7: Reaktion des Hydridosilanorbornadiens **20** mit Tetrachlorkohlenstoff zum Chlorosilanorbornadien **21**.

Diese Chlorfunktionalität am Silanorbornadien **21** kann genutzt werden, um weitere Substitutionsreaktionen am Siliciumatom des Silanorbornadiens durchzuführen. Über diese Syntheseroute konnten Methyl-, *n*-Butyl-,Trimethylsilyl- und Aminogruppen sowie Sulfide als Substituenten am Silicium eingeführt werden (siehe Schema 8).[29, 35]



Schema 8: Funktionalisierung des Chlorosilanorbornadiens **21** zur Verbindung **22**.

Eine Substitutionsreaktion kann ebenfalls am Phosphanorbornadien durchgeführt werden. Eine Reaktion des 7-(Dimethylamino)-dibenzo-7-phosphanorbornadiens mit Chlorwasserstoff führt zum 7-Chloro-dibenzo-7-phosphanabornadien.[36]

1.2 Germylene und Silylene

Bei den Germylenen und Silylenen handelt es sich um die schwereren Analoga der Carbene. Die Tetrelatome sind zweifach koordiniert und besitzen die Oxidationsstufe +II. Im Gegensatz zu (H_2-substituierten) Carbenen, welche im Triplett-Zustand vorliegen, liegen die Germylene und Silylene im Singulett-Zustand vor. Sie besitzen daher ein unbesetztes p-Orbital (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)), während das freie Elektronenpaar (highest occupied molecular orbital (HOMO)) einen hohen s-Orbitalcharakter aufweist (siehe Abbildung 3).[3]

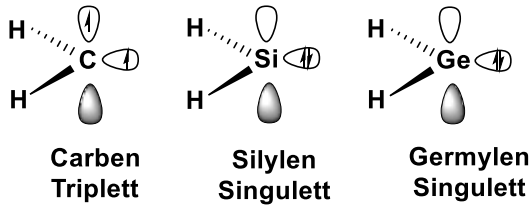


Abbildung 3: Modell-Carben, -Silylen und -Germylen.

Das erste Silylen **23** wurde 1986 von Jutzi synthetisiert, während das erste Germylen **24** 1986 von Lappert dargestellt wurde (siehe Abbildung 4).[1, 37]

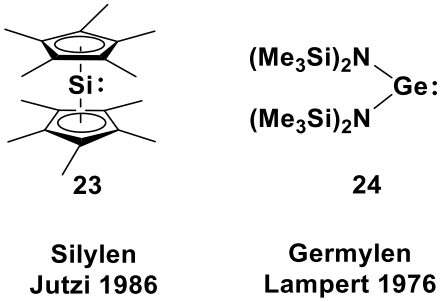


Abbildung 4: Erstes Silylen **23** und erstes Germylen **24**.[1, 37]

Seitdem wurde eine große Zahl von Germylenen und Silylenen synthetisiert und untersucht.[1, 38] Zur Stabilisierung dieser reaktiven Spezies werden generell zwei Methoden genutzt (für Beispielverbindungen siehe Abbildung 5). Zum einen kann die thermodynamische Stabilisierung durch Heteroatomliganden (beispielsweise stickstoff-, phosphor-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Verbindungen) die π-Donoreigenschaften besitzen, oder durch die von Jutzi genutzte η^5-Koordination an pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)-Liganden genutzt werden.[1, 37, 39-40] Die Stabilisierung erfolgt durch eine Wechselwirkung zwischen dem freien

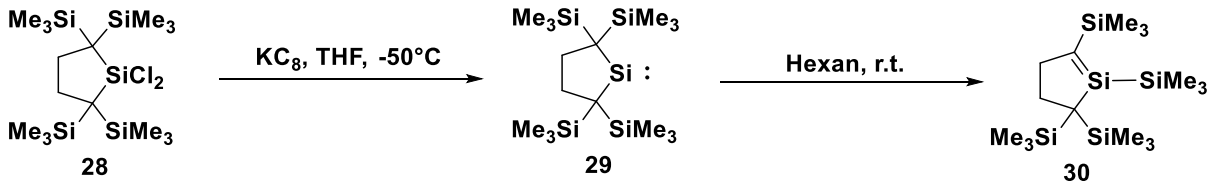
Elektronenpaar des Heteroatoms und dem leeren p-Orbital des Germylens oder Silylens, ein Beispiel hierfür stellen die N-hetero-cyclischen Silylene und Germylene **25** und **26** dar (siehe Abbildung 5). Zum anderen können Germylene und Silylene kinetisch durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (wie einem Terphenylsubstituenten im Germylen **27**) stabilisiert werden. Bei dieser Art der Stabilisierung haben die Substituenten keinen Einfluss auf die elektronische Situation des Tetrelatoms.[41]

25 E = Si
26 E = Ge
π-Donor-Substituent

27
sterisch anspruchsvoller Substituent

Abbildung 5: Beispielverbindungen für eine Stabilisierung eines Silylens oder Germylens über einen π-Donor-Substituenten **24** und **25** und eine Stabilisierung eines Germylens über einen sterisch anspruchsvollen Substituenten **27**.[42-44]

Ein weiteres wichtiges Beispiel für ein sterisch stabilisiertes Silylen wurde 1999 von Kira *et al.* veröffentlicht. Die Synthese des Silylens **29** erfolgt über eine Reduktion mit Hilfe von Kaliumgraphit (siehe Schema 9).[45] Dieses Silylen **29** weist mit einer ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung von δ (^{29}Si) = 567.4 eine sehr starke Tieffeldverschiebung auf. DFT-Rechnungen bestätigten, dass eine solche Entschirmung des Siliciumatoms charakteristisch für sterisch stabilisierte Silylene ist.[45] Das N-hetero-cylische Silylenen **25** weist dahingegen im Vergleich zum Kira-Silylen **29** mit einer chemischen Verschiebung von δ (^{29}Si) = 78.3 eine deutliche Hochfeldverschiebung auf.[42] Das Kira-Silylen **29** ist erwartungsgemäß sehr reaktiv. Dies äußert sich zunächst in seiner Thermolabilität. Verbindung **29** lagert bereits bei Raumtemperatur zum Silen **30** um (siehe Schema 9).[45]

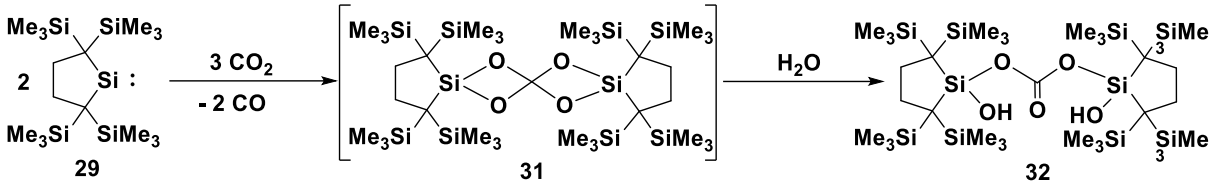


28 **29** **30**

Schema 9: Synthese des Kira-Silylens **29** aus einer Salzmetathesereaktion der Verbindung **28** mit anschließender Umlagerung zum Silen **30** beim Raumtemperatur.[45]

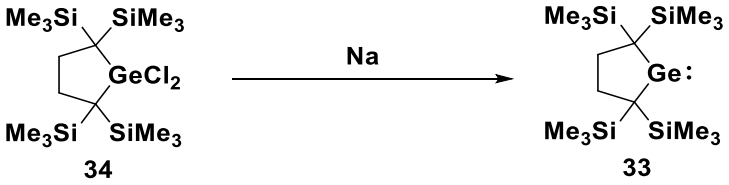
Zudem konnte eine Reaktivität des Silylens **29** mit kleinen Molekülen wie Isocyanat oder Kohlenstoffdioxid festgestellt werden.[46] Eine Reaktion des Silylens **29** mit Kohlenstoffdioxid führt in einem mehrschrittigen Prozess zur postulierten Verbindung **30** (siehe Schema 10).

Diese reagiert mit Wasser zum Bis(silyl)carbonat **32**. Das Entstehen der Verbindung **32** konnte NMR spektroskopisch und röntgenkristallographisch gezeigt werden.[46]



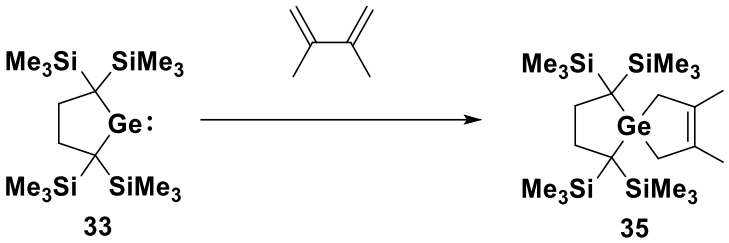
Schema 10: Reaktion des Kira-Silylens **29** mit Kohlenstoffdioxid zum Bis(silyl)carbonat **32.**

Im gleichen Jahr wie das Silylen **29** wurde zudem das analoge Kira-Germylen **33** veröffentlicht. Die Synthese erfolgte durch den Einsatz von elementarem Natrium und bei Raumtemperatur (siehe Schema 11). Im Gegensatz zum Kira-Silylen **29** ist das entsprechende Germylen **33** auch bei Raumtemperatur stabil und zeigt so die häufig größere Stabilität der Germylene im Vergleich zu den Silylenen. Anders als beim ersten von Lappert veröffentlichten Germylen **24** lag das Kira-Germylen **33** auch im Festkörper nicht als Dimer vor.[47]



Schema 11: Synthese des Kira-Germylens **33** aus der Salzmetathesereaktion der Verbindung **32**.

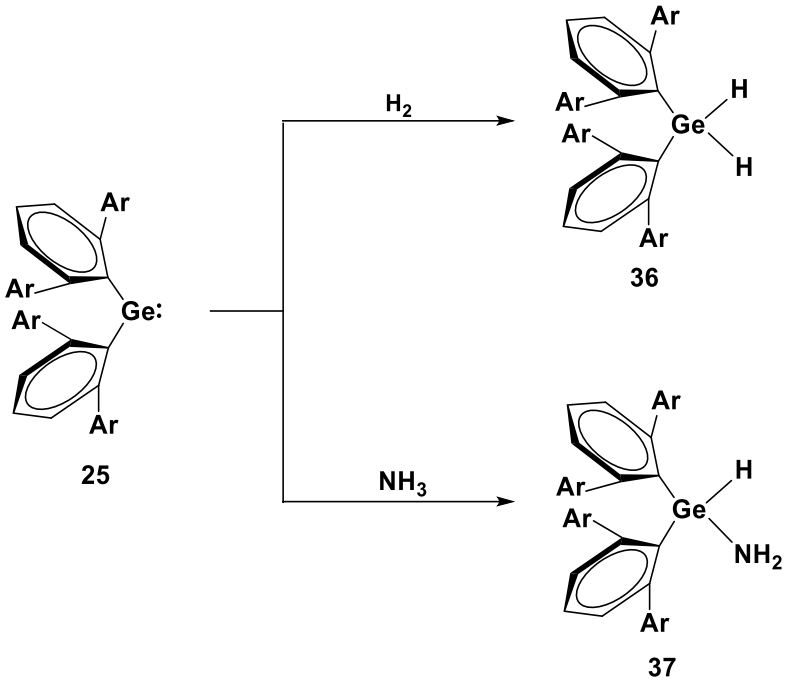
Das Kira-Germylen **33** zeigt die charakteristischen Reaktivitäten eines Germylens. Dies wird durch eine Additionsreaktion von Dimethylbutadien an das Germylen demonstriert (siehe Schema 12).[47]



Schema 12: Reaktion des Kira-Germylens **33** mit Dimethylbutadien zur Verbindung **35**.[47]

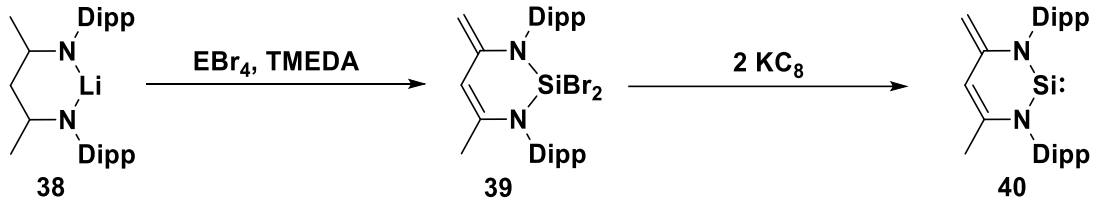
Das von der Arbeitsgruppe Power 2009 publizierte Germylen **27**, welches durch eine Terphenylsubstitution stabilisiert wird, zeigt eine bemerkenswerte Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen. Dies kann anhand einer Bindungsaktivierungsreaktion von Ammoniak bei Raumtemperatur gezeigt werden (siehe Schema 13). Zudem ist das Power-Germylen **27** als eine von wenigen Hauptgruppenverbindungen in der Lage auch H_2 zu aktivieren. Hierzu werden jedoch im Gegensatz zur Aktivierung von Ammoniak höhere Temperaturen benötigt

(siehe Schema 13).[5] Die hohe Reaktivität des Germylens **27** kann mit einer kleinen HOMO-LUMO Lücke von 0.69 eV erklärt werden.[5]



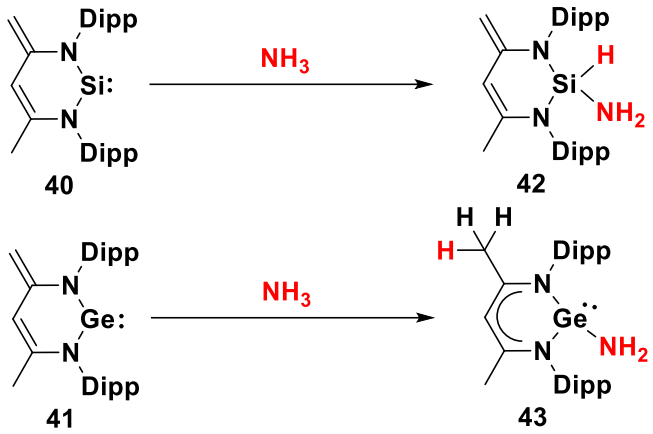
Schema 13: Reaktivität des Power-Germylens **27** gegenüber NH_3 und H_2.

Ein weiteres Beispiel eines Silylens, ähnlich dem N-hetero-cyclischen Silylen **25**, wurde 2009 von der Arbeitsgruppe Driess veröffentlicht. Die Synthese dieses Silylens ist in Schema 14 dargestellt. Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung des Silylens **40** liegt mit δ (^{29}Si) = 88.4 im gleichen Bereich wie jene des N-hetero-cyclischen Silylens **25**.[48]



Schema 14: Synthese des Silylens **40**.

Die analoge Germaniumverbindung **41** wurde ebenfalls synthetisiert und untersucht.[49] Hierbei konnten erneut unterschiedliche Reaktivitäten eines Silylens und eines Germylens festgestellt werden. So zeigen das Silylen **40** und das Germylen **41** unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber Ammoniak (siehe Schema 15). Die Aktivierung des Ammoniaks mit Hilfe des Silylens **40** zum 1,1-Additionsprodukt **42** verläuft erwartungsgemäß. In der Reaktion des Germylens **41** mit Ammoniak bei Raumtemperatur kann hingegen das 1,4-Additionsprodukt **43** als Hauptprodukt isoliert werden.[50] DFT- Rechnungen zeigten, dass diese 1,4-Addition im Fall des Germylens begünstigt ist.[51]



Schema 15: Reaktionen des Silylens **40** und des Germylens **41** mit Ammoniak.[50]

Zudem ist das Germylen **41** analog zu einem Übergangsmetallkomplex in der Lage eine Hydroborierung von Carbonylverbindungen zu katalysieren.[52]

1.3 NHC-stabilisierte Germylene und Silylene

Die Stabilisierung von niedrigvalenten Verbindungen mit NHCs ist ein viel angewandtes Konzept in der Hauptgruppenchemie.[53] Über den entweder dativen oder kovalenten Charakter der Bindung zum Carben wurde lange kontrovers diskutiert.[54-56] 2016 wurde diese Bindungssituation anhand des NHC-stabilisierten Silylens **44** von Lutters *et al.* untersucht.[25] Die Bindung des NHCs an das Silylen kann mit Hilfe von zwei Resonanzstrukturen (siehe Abbildung 6) beschrieben werden. Bei der Resonanzstruktur **44A** handelt es sich um das dativ am Silylen gebundene NHC, während das NHC in der Resonanzstruktur **44B** kovalent an das Silicium gebunden ist. Hierdurch entsteht das neutrale Äquivalent eines Silylanions. Anhand der Daten einer Röntgenstrukturanalyse konnte bereits gezeigt werden, dass die Si-C_{NHC} und Si-C_{Ter} Bindungen im Silylen **44** beinahe gleich lang sind. Ein Vergleich der Wiberg Bond Indices (WBI) zeigte ebenfalls eine große Ähnlichkeit dieser Bindungen, welche daher auch nicht unterschiedlich beschrieben werden sollten. Hieraus ergibt sich eine größere Übereinstimmung mit der Resonanzstruktur **44B**.[25]

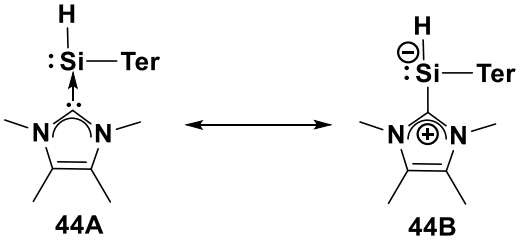
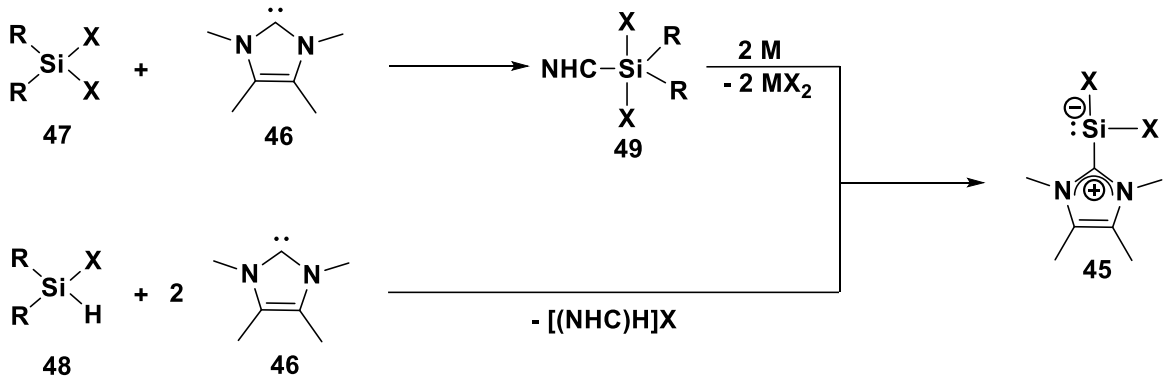


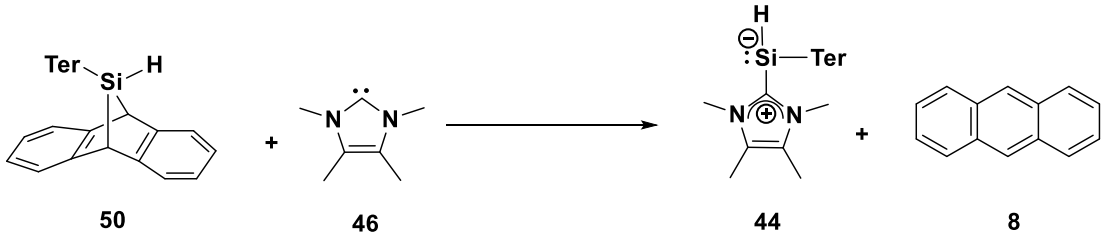
Abbildung 6: Resonanzstrukturen **44A** und **44B** des Silylens **44**.[25]

NHC-stabilisierte Silylene **45** werden im Allgemeinen über zwei Hauptrouten synthetisiert (siehe Schema 16). Zum einen kann die Darstellung dieser Silylene über die Reduktion eines zunächst an NHC **46** koordinierten Siliciumhalogenids **47** erfolgen. Zum anderen ist eine Synthese über die α-Eliminierung von HX aus dem Hydridosilylhalogenid **48** möglich.[53]



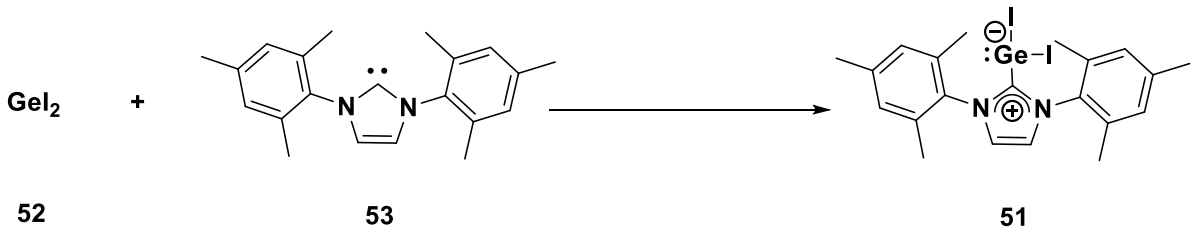
Schema 16: Häufig genutzte Syntheserouten zur Darstellung der NHC-stabilisierten Silylene **45**.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von NHC-stabilisierten Silylenen besteht in der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von Silanorbornadienen (siehe Schema 17). Das Silanorbornadien besitzt ein niedrig liegendes LUMO, welches hauptsächlich am Siliciumatom lokalisiert ist. Dieses Molekülorbital (MO) besitzt einen antibindenden Charakter für beide Si-C-Bindungen des Silanorbornadiens. Daher führt eine Wechselwirkung mit diesem Orbital durch ein Nukleophil wie z. B. dem NHC zu einer Fragmentierung des Silanorbornadiens **50** in Anthracen und das NHC-stabilisierte Silylen **44**.



Schema 17: Reaktion des Hydridosilanorbornadiens **50** mit ^{Me4}NHC zum NHC-stabilisierten Silylen **44** und Anthracen **8**.[25]

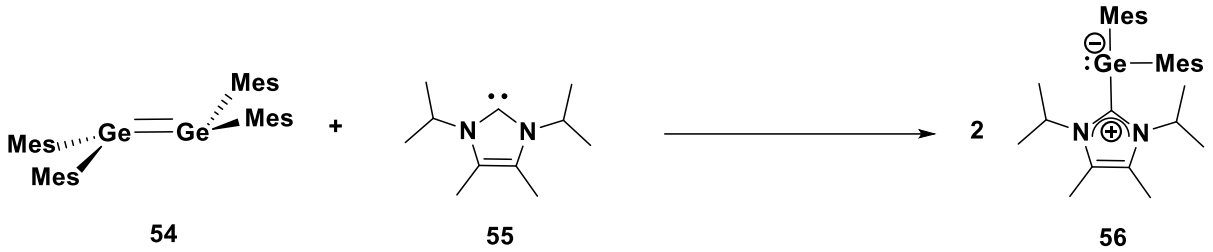
Das erste NHC-stabilisierte Germylen **51** wurde bereits 1993 von der Arbeitsgruppe Arduengo über eine Reaktion des Germaniumdiiodids **52** mit dem di*iso*propylphenylsubstituierten NHC (^{DIPP}NHC) **53** dargestellt (siehe Schema 18). Da das an das Germanium gebundene Kohlenstoffatom der Verbindung **51** im Vergleich zum Carbenkohlenstoffatom einen Verschiebungsunterschied im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR von $\Delta\delta$ (^{13}C) = 60.9 aufwies, wurde auch hier auf eine sehr polarisierte kovalente Bindung zwischen dem Germylen und dem NHC geschlossen. Ferner konnte anhand der Bindungslänge zwischen dem Germaniumatom und dem Carben eine C=Ge-Doppelbindung ausgeschlossen werden.[57]



52 53 51

Schema 18: Reaktion des Germaniumdiiodids **52** mit dem ^{Dipp}NHC **53** zum ersten NHC-stabilisierten Germylen **51**.

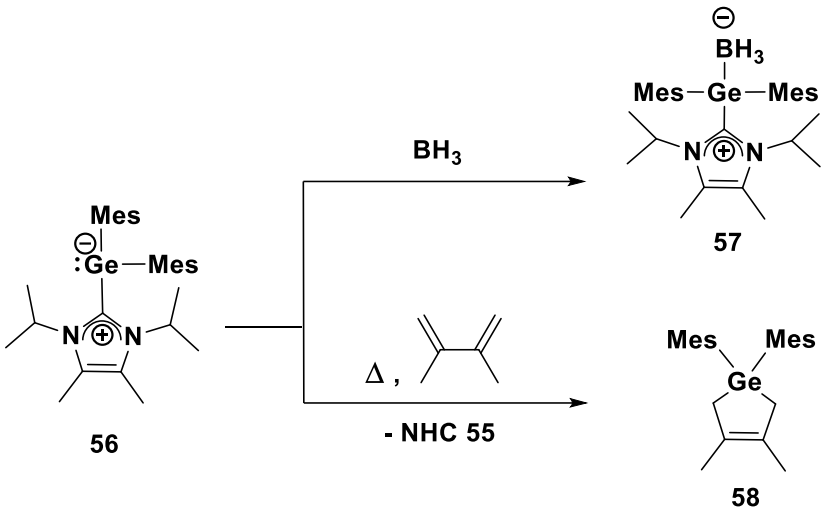
Über eine Reaktion des tetramesitylsubstituierten Digermens **54** mit dem *iso*proylsubstituierten Carben (^{iPr}NHC) **55** konnten Rupar *et al.* das NHC-stabilisierte diorganosubstituierte Germylen **56** darstellen (siehe Schema 19).[58]



54 55 56

Schema 19: Reaktion des tetramesitylensubstituierten Digermens **54** mit ^{iPr}NHC **55** zum NHC-stabilisierten Germylen **56**.[58]

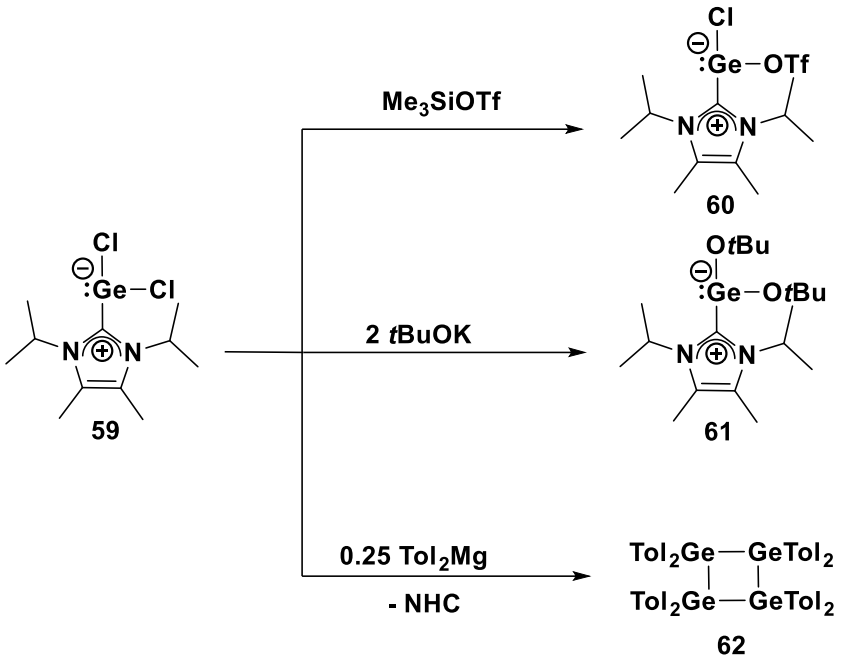
Das Germylen **56** ist analog zum neutralen Äquivalent des Silylanions **44** isolobal zu Phosphanen. Daher reagiert es mit einem Boran als Base zur Verbindung **57**, welche als Carben-Germylen-Boran-Komplex bezeichnet werden kann (siehe Schema 20). In diesem Komplex agiert das Germylen gleichzeitig als Elektronenpaarspender und Elektronenpaarempfänger. Eine thermisch-induzierte Bindungsdissoziationsreaktion des NHC-stabilisierten Germylens **56** resultiert in Germylen und freiem NHC. Ersteres kann mit Hilfe des Germylenabfangreagenzes Dimethylbutadien in einer [4+2] Cycloaddition zur Verbindung **58** reagieren (siehe Schema 20).[58] Diese Cycloadditionsreaktion läuft jedoch lediglich mit größeren, organischen Substituenten wie Mesitylen und *tert*-Butylether ab, während eine Reaktion des dichlorsubstituierten Germylens mit Dimethylbutadien nicht beobachtet werden konnte.[59]



Schema 20: Reaktion des NHC-stabilisierten Germylens **56** mit BH_3 und thermisch-induzierte Fragmentierung des NHC-stabilisierten Germylens **56** mit anschließender Reaktion des freiwerdenden Germylens mit Dimethylbutadien **34**.

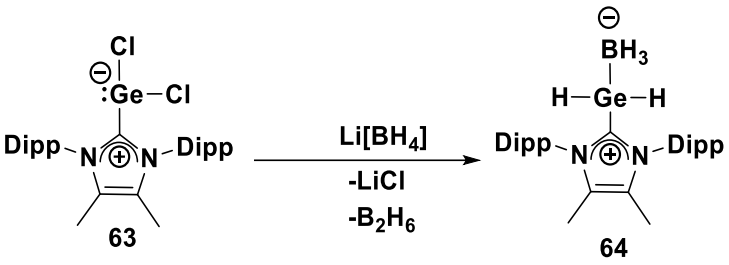
Über das dichlorsubstituierte NHC-stabilisierte Germylen **59** war es zudem möglich, weitere Substituenten einzuführen (siehe Schema 21). So resultierte die Reaktion des Germylens **59** mit Trimethylsilyltriflat in dem triflatsubstituierten Germylen **60**. Auch die Einführung von weiteren größeren Substituenten wie einer *tert*-Buthylethergruppe im Germylen **61** war über eine Reaktion des Germylens **59** mit Kalium-*tert*-butanolat möglich. Eine Substitution mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten war jedoch nicht möglich. Die Reaktion des Toluolgrignardreagenzes mit dem Germylen **59** resultierte nicht in einem toluolsubstituierten Germylen. Stattdessen wurde das Oligomer **62** als Hauptprodukt dieser Reaktion isoliert. Die NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung lieferte zudem Hinweise auf eine weitere Polymerisationsreaktion des Germylens.[60]

Die $Ge\text{-}C_{NHC}$ Bindungslänge der NHC-stabilisierten Germylene hängt nicht von den verschiedenen elektronischen Eigenschaften der Substituenten ab. DFT-Rechnungen bestätigten hierbei das Fehlen eines Substituenteneffektes. Dennoch beeinflusst die Substitution des Germylens die Bindungsenergie des NHC-Germylen Komplexes.[61]



Schema 21: Einführung einer Triflat und einer *tert*-butylether Substitution über die Reaktion des dichlorsubstituierten Germylens **59** mit trimethylsilyltriflat und Kalium-*tert*-butanolat. Die Reaktion des Germylens **59** mit dem Toluolgringnard führte zu einer Oligomerisierung zur Verbindung **62**.[60]

Der Arbeitsgruppe Rivard war es 2009 zudem gelungen über eine Donor/Akzeptor Stabilisierung durch ^{Dipp}NHC **53** und Borhydrid das Hydridogermylen **64** zu stabilisieren (siehe Schema 22).[62]



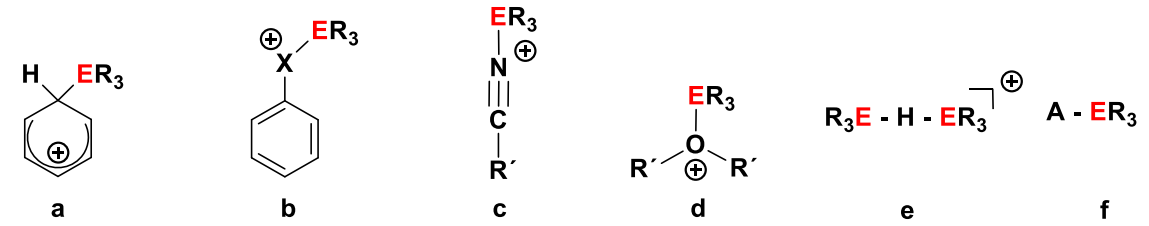
Schema 22: Synthese eines ^{Dipp}NHC- und Borhydrid-stabilisierten Hydridogermylens **64**.

1.4 Germylium- und Silyliumionen und stabilisierte Germyl- und Silylkationen

Bei den Germylium- und Silyliumkationen handelt es sich um dreifach koordinierte Silicium- bzw. Germaniumverbindungen, welche eine positive Ladung am Tetrelatom besitzen. Sie sind im Idealfall trigonal planar koordiniert. Die Germylium- und Silyliumkationen bilden die schweren Homologen der Carbeniumionen und gehören zur Gruppe der Germyl- bzw. Silylkationen. Sie weisen eine deutlich höhere Reaktivität als die bereits 1901 dargestellten

Carbeniumionen auf.[63-65] Das erste Silyliumkationen wurde 1997 synthetisiert, während das erste Germyliumkation ebenfalls 1997 dargestellt wurde.[66-67] Ein Grund für die hohe Reaktivität der schwereren Homologen ist die geringere Elektronegativität von Silicium und Germanium im Vergleich zum Kohlenstoff. Hierdurch wird die positive Ladung zu einem größeren Teil am Silicium- bzw. Germaniumatom akkumuliert. Gleichzeitig ist das Siliciumatom und vor allem auch das Germaniumatom wesentlich größer als ein Kohlenstoffatom. Dies führt im Vergleich zu den Carbeniumionen zu geringeren Orbitalüberlappungen mit den Orbitalen der Substituenten. Daher kann die positive Ladung am Tetrelatom weder durch Hyperkonjugation, noch durch π-Konjugation ausgeglichen werden. Dies führt zu einer höheren Lewis-Acidität und hierdurch zu einer hohen Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Zudem können größere Atome schwieriger sterisch abgeschirmt werden. Um die Germyl- und Silylkationen dennoch handhaben zu können, kann neben der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten oder der Stabilisierung durch die Bildung eines aromatischen Systems eine Vielzahl von inter- und intramolekularen Stabilisierungsmethoden verwendet werden.[63, 65] In Abbildung 7 sind die gängigsten intermolekularen Stabilisierungsmethoden zusammengefasst. Oftmals werden diese Kationen von Lösungsmittelmolekülen stabilisiert (**a**-**d**). Daher ist die Wahl des Lösungsmittels bei der Synthese der Germyl- und Silylkationen entscheidend. Am häufigsten werden aromatische Kohlenwasserstoffe oder halogenierte, aromatische Verbindungen als Lösungsmittel verwendet. Hierdurch bilden sich Silylareniumionen (**a**) oder silylierte Haloniumionen (**b**) als Lösungsmittelkomplexe. Durch den Einsatz von Organonitrilen oder Ethern als Lösungsmitteln können Nitriliumionen (**c**) oder Oxoniumionen (**d**) entstehen. Durch die Zugabe von Hydridosilanen kann zudem ein verbrücktes Silylkation (**e**) entstehen. Dieses Molekül weist eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung auf. Bei besonders reaktiven Verbindungen ist zudem eine Reaktion mit dem Gegenanion möglich (**f**).[63, 65]

Des Weiteren können die Germyl- und Silylkationen auch intramolekular beispielsweise durch π-Wechselwirkungen mit den Arylsubstituenten, durch H-verbrückte Silylkationen oder durch benachbarte Donorgruppen stabilisiert werden. [8, 68-72]



E = Si, Ge
R = Alkyl, Silyl
R´ = Alkyl
X = Cl, Br
A = Anion

Abbildung 7: Intermolekulare Stabilisierungsmethoden von Silyl- und Germylkationen.

Um eine Wechselwirkung der Germyl- und Silylkationen mit den Gegenanionen möglichst zu vermeiden, werden in ihrer Synthese sogenannte schwach koordinierende Anionen (weakly coordinating anions (WCAs)) eingesetzt. Eine Auswahl von Beispielen der wichtigsten Vertreter dieser Spezies ist in Abbildung 8 zusammengefasst. Es handelt sich um *closo*-Borate, Carborate, perfluorierte Borate und Aluminate. Die WCAs zeichnen sich durch eine effektive Verteilung ihrer anionischen Ladung aus.[73]

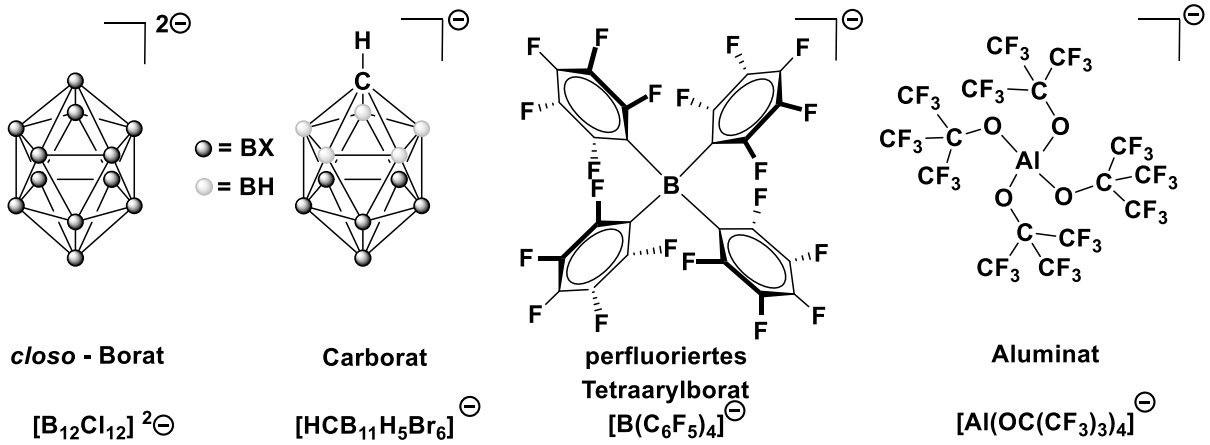


Abbildung 8: Beispiele für schwach koordinierende Anionen.

Die Germyl- und Silylkationen können über eine Vielzahl an Syntheserouten dargestellt werden. Die gängigsten Syntheserouten sind in der Abbildung 9 zusammengefasst. Hierbei werden viele Konzepte der Siliciumchemie erfolgreich auf die Germaniumchemie übertragen. Bei den Syntheserouten **a** und **b** handelt es sich um Hydridtransferreaktion. In den Reaktionen **c** und **d** finden Silicium- bzw. Germanium- Kohlenstoff- und Siliciumbindungsspaltungen statt. Zudem können Germyl- und Silylkationen über die Oxidation eines Radikals (**e**) oder die Addition eines Elektrophils an ein Tetrylen (**f**) dargestellt werden. Eine Synthese dieser Kationen über einen Halogenidtransfer (**g**) ist ebenfalls möglich.[63, 65]

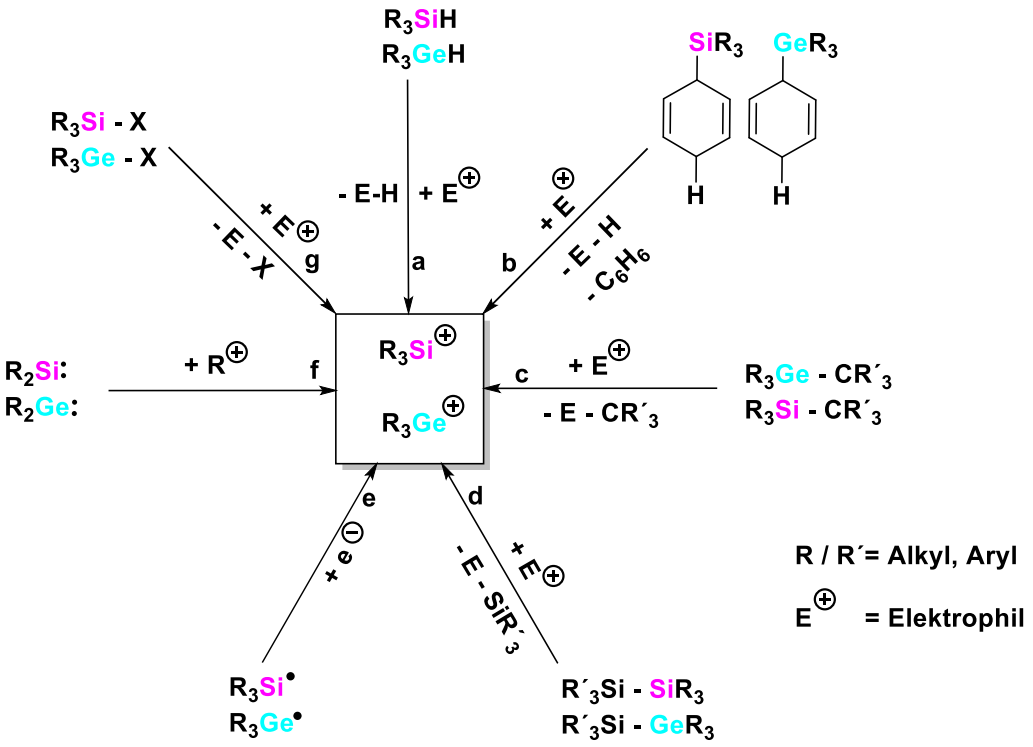
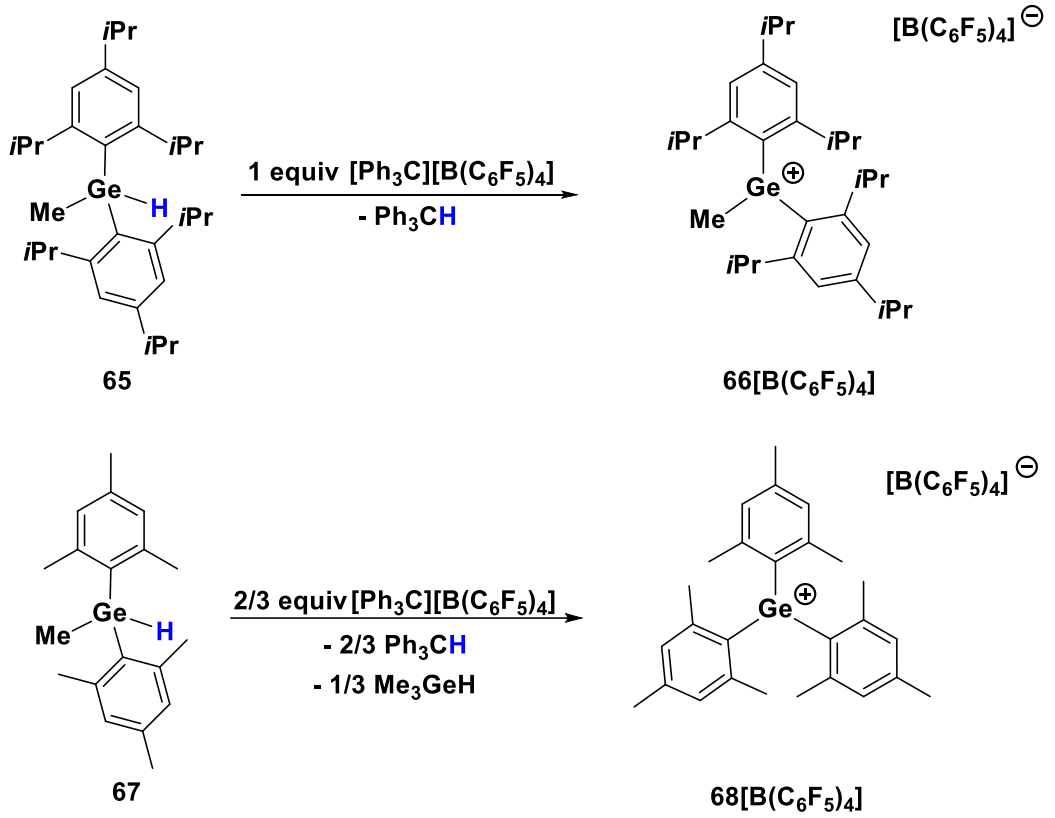


Abbildung 9: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von Silylium- und Germyliumkation.[63, 65]

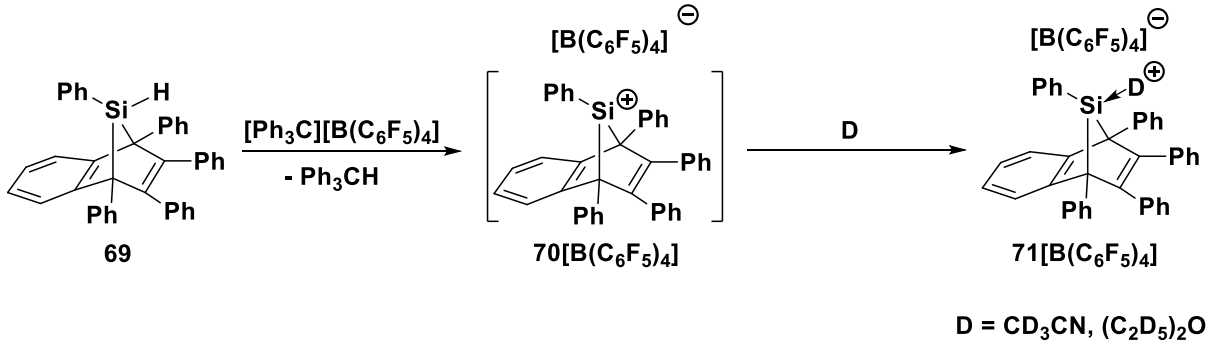
Auf die Hydridtransferreaktion, die Silicium- bzw. Germanium- Kohlenstoffbindungsspaltung, sowie auf die Halogenidtransferreaktion wird im Folgenden genauer eingegangen.

Die Hydridtransferreaktion wird auch als Corey-Reaktion bezeichnet. Es handelt sich um eine Variante der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion.[74-75] Als Hydridtransferreagenz wird das Triphenylcarbenium (Tritylkation) eingesetzt, das Gegenanion bildet ein WCA. Eine Beispielreaktion ist in Schema 23 dargestellt. Hierbei handelt es sich um die Synthese des Bis-tri*iso*propylphenyl-methylgermyliumkations **66**. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die großen Substituenten läuft diese Reaktion recht langsam ab. Für das trimesitylsubstituierte German kann keine Hydridabstraktion beobachtet werden. Das strukturell sehr ähnliche Bis-mesityl-methylgerman **67** zeigt hingegen eine schnell ablaufende Reaktion mit dem Tritylkation. Anschließend kommt es jedoch zu einer Umlagerung der Substituenten, sodass statt dem analogen Bis-mesitylmethylgermyliumkations das Trimesitylgermyliumkation **68** sowie Trimethylgerman erhalten wird (siehe Schema 23).[76]



Schema 23: Synthese der Germyliumborate **66[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** und **68[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** über eine Hydridtransferreaktion der Germane **65** und **67**.[76]

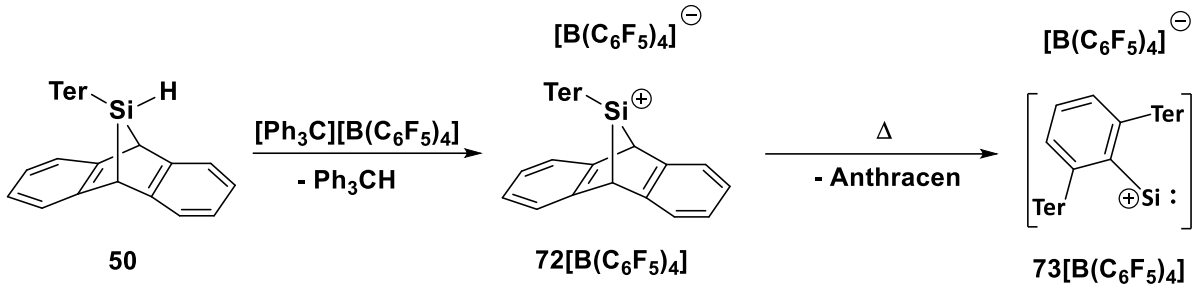
Eine Hydridtransferreaktion wurde ebenfalls eingesetzt, um das Silanorbornadienylkation **70** darzustellen (siehe Schema 24). Dieses Silylkation benötigte jedoch eine Stabilisierung durch Ether- oder Organonitrilverbindungen als Nitrilium- oder Oxoniumion in der Verbindung **71**.[26]



Schema 24: Hydridtransferreaktion des Hydridosilanorbornadiens **69** zum Silanorbornadienylborat **70[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** mit anschließender Stabilisierung als Nitrilium- oder Oxoniumionen **71[B(C$_6$F$_5$)$_4$]**.[26]

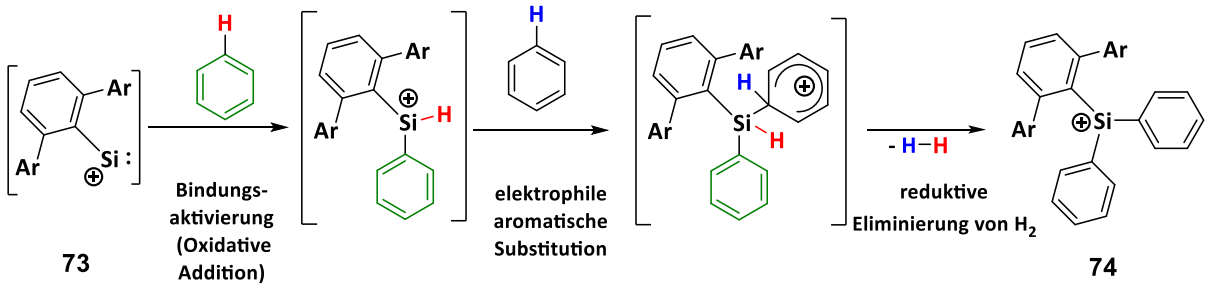
Durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Terphenylsubstituenten kann aus der Hydridtransferreaktion des Hydridosilanorbornadiens **50** das stabile Silanorbornadienylkation **72** dargestellt und NMR spektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Schema 25). Das Nitriliumion dieser Verbindung konnte zudem auch röntgenkristallographisch nachgewiesen

werden. Dieses Silanorbornadienylkation eignet sich als Vorläuferverbindung zur Darstellung eines Silyliumylidens **73** durch thermisch-induzierte Fragmentierung des Silanorbornadienylkations **72** unter Abspaltung von Anthracen.[23]



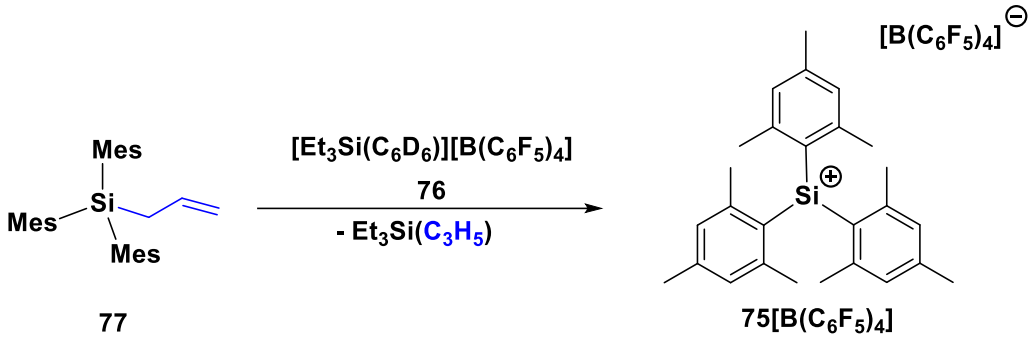
Schema 25: Synthese des Silanorbornadienylborats **72[B(C₆F₅)₄]** mit anschließender Fragmentierungsreaktion zum Silyliumylidenborats **73[B(C₆F₅)₄]**.[23]

Das Silyliumyliden **73** konnte nicht isoliert werden. Stattdessen ermöglichte die Verbindung **73** die Aktivierung einer C-H-Bindung in Benzol. Daher wurde im Anschluss der thermisch-induzierten Fragmentierung des Silanorbornadienylkations **72** das diphenylsubstituierte Silylkation **74** nachgewiesen. Dieses entstand aus einer C-H-Bindungsaktivierungsreaktion des Silyliumylidens **73** am Benzol mit einer darauffolgenden elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion und einer reduktiven Eliminierung von H_2 (siehe Schema 26).[23, 77]



Schema 26: Reaktion des Silyliumylidens **73** zum diphenylsubstituierten Silylkation **74**.[23, 77]

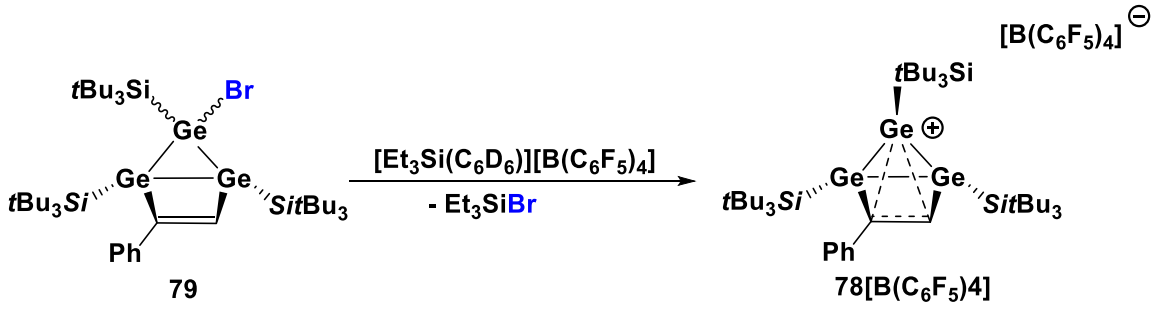
Die Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung wurde hingegen von Lambert *et al.* genutzt, um das erste freie Silyliumkation **75** zu synthetisieren (siehe Schema 27). Eine Hydridabstraktion war aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten nicht möglich. Daher wurde eine Allylgruppe wie eine Art Reißleine als Abgangsgruppe genutzt. Hierbei wird das benzolstabilisierte Triethylsilylkation **76** als starkes Elektrophil genutzt. Bei der Reaktion des Trimesitylallylsilans **77** mit dem Triethylsilylkation entsteht daher unter Abspaltung von Triethylallylsilan das Trimesitylsilyliumion **75**.[66]



Schema 27: Synthese des Silyliumborats **75[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** über eine Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung.[78]

In einer analogen Reaktion konnte auch das trimesitylsubstituierte Germyliumborat **68[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** dargestellt werden, welches ebenfalls aus einer Reaktion des Bis-mesityl-methylgermans mit Tritylborat synthetisiert werden konnte.[76, 78]

Der Halogenidtransfer ist eine nur wenig genutzte Syntheseroute zur Darstellung von Germyl- und Silylkationen. Dennoch gibt es zwei literaturbekannte über diesen Weg synthetisierte Germylkationen. Eines davon ist das von der Arbeitsgruppe Sekiguchi dargestellte Germylkation **78**. Analog zur heterolytischen Si-C-Bindungsspaltungsreaktion des Allylsilans **77** wurde auch in diesem Fall das benzolstabilisierte Triethylsilylkation **76** als starkes Elektrophil eingesetzt. Unter Abspaltung von Triethylsilylbromid aus dem German **79** entstand das Germyliumkation **78**, welches über Homokonjugation zur Doppelbindung des bicyclischen Systems stabilisiert wird (siehe Schema 28).[79]



Schema 28: Synthese des Germylborats **78[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** über eine Halogenidtransferreaktion.[79]

Die Arbeitsgruppe Schnepf nutzte zur Synthese eines Germyliumkations eine Halogenidabstraktionsreaktion mit Hilfe eines Silbersalzes.[80]

Silyliumkationen lassen sich ebenfalls über eine Halogenidtransferreaktion über die Reaktion eines Chlor- bzw. Bromsilans mit dem Triethylsilylkation **76** oder einem Silbersalz darstellen.[81-82]

1.5 Germolyl- und Silolylionen

Silole und Germole sind die schweren Homolgen des Cyclopentadiens, in welchen das sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatom formal durch ein Silicium- oder Germaniumatom ersetzt wurde (siehe Abbildung 10). Sie gehören zur Gruppe der Heterole.

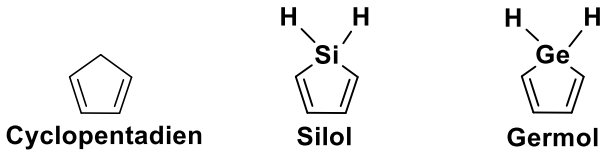


Abbildung 10: Cyclopentadien, Silol und Germol.

Aufgrund ihres im Vergleich zum Cyclopentadien niedrig liegenden LUMOs können sowohl Silole als auch Germole leicht reduziert werden. Zudem ist ebenfalls eine einfache Reduktion eines Halogenheterols zum Heterolmonoanion sowie eine zweifache Reduktion eines Dihalogenheterols zu einem Heteroldianion möglich.[83-86]

Aus der einfachen Reduktion der Halogengermole oder Halogensilole entstehen die Germolyl- oder Silolylmonoanionen (siehe Abbildung 11). Diese bilden die schweren Homolgen des Cyclopentadienylanions. Bei diesem handelt es sich aufgrund seiner sechs delokalisierten π-Elektronen in einem planaren Ring mit gleichlangen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen nach der Hückelregel um eine aromatische Verbindung.[87] Die Aromatizität der Germolyl- und Silolylanionen wurde daher umfassend untersucht. Aufgrund der Lokalisierung der negativen Ladung am Germanium- oder Siliciumatom kann jedoch nicht von aromatischen Verbindungen ausgegangen werden. Dies kann durch Hinweise einer röntgenkristallographischen Untersuchung dieser Verbindungen durch klar lokalisierte C=C-Doppelbindungen zwischen Cα und Cβ (für Beschriftung der Kohlenstoffatome siehe Abbildung 11), sowie durch eine Pyramidalisierung der Substituenten um das Tetrelatom nachgewiesen werden. Die Lokalisierung der anionischen Ladung wird ebenfalls durch die $^{13}C\{^1H\}$ und $^{29}Si\{^1H\}$ NMR chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen belegt. Diese Ergebnisse wurden durch quantenchemische Rechnungen unterstützt.[84, 88]

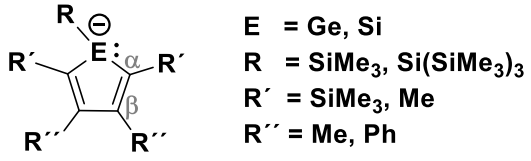
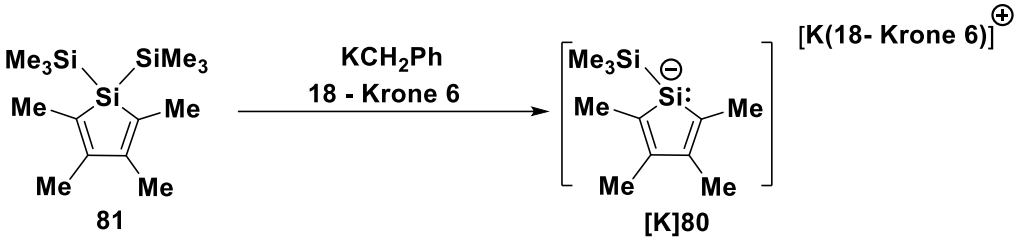


Abbildung 11: Nicht aromatisches Germolyl- und Silolylmonoanion.

Werden die Germolyl- und Silolylmonoanionen jedoch als Liganden η^5 an Übergangsmetalle koordiniert, weisen diese Anionen durch ähnlich lange Cα-Cβ und Cβ-Cβ Bindungen und einer planaren Anordnung des Fünfringes eine größere Delokalisierung der Elektronen und einen

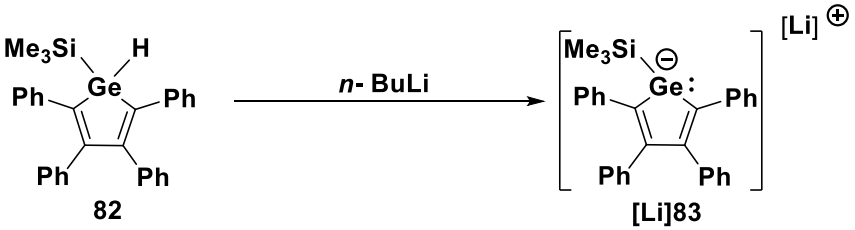
gewissen aromatischen Charakter auf.[84, 89] Dieser Effekt kann ebenfalls am Germolylanion oder Silylanion, welches η^5 am Kaliumatom koordiniert ist, beobachtet werden.[90-91]

Diese Heterolylmonoanionen können über verschiedene Synthesewege dargestellt werden. Die Synthese des Silolylmonoanions **80** erfolgt über eine nukleophile Bindungsspaltung der Silicium-Siliciumbindung des Silols **81** mit Hilfe von Benzylkalium (siehe Schema 29). Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung dieser Verbindung zeigt erwartungsgemäß mit δ (^{29}Si) = -41.5 eine Hochfeldverschiebung zum Silol **81** mit δ (^{29}Si) = -34.3.[92-93]



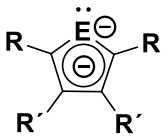
Schema 29: Synthese des Silolylmonoanions **80** über eine Si-Si-Bindungsspaltung des Silols **81**.[92]

Die Deprotonierung des Hydridogermols **82** führt zum Germolylmonoanion **83** (siehe Schema 30).[94] Auch diese Verbindung weist einen nicht aromatischen Charakter mit einer Lokalisierung der anionischen Ladung am Germaniumatom auf. Dies kann NMR spektroskopisch über eine leichte Tieffeldverschiebung der Cα- und Cβ-Signale im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum von Δδ (^{13}C) = 10.5 und 3.6 sowie einer deutlichen Tieffeldverschiebung des C_{ipso}-Kohlenstoffatoms des Phenylsubstituenten von Δδ (^{13}C) = 29.6 nachgewiesen werden. Zudem weist auch röntgenkristallographisch eine Pyramidalisierung der Substituenten am Germaniumatom und lokalisiert vorliegende Doppelbindungen zwischen Cα und Cβ auf den nicht aromatischen Charakter dieser Verbindung hin.[95]



Schema 30: Deprotonierungsreaktion des Hydridogermols **82** zum Germolylmonoanion **83**.

Im Gegensatz zu den Monoanionen weisen die Germolyl- und Silolyldianionen mit einer planaren Struktur, ähnlich langen C-C-Bindungslängen im Fünfring einen hohen Grad an Konjugation auf. Ergebnisse von DFT-Rechnungen bestätigen den aromatischen Charakter der Dianionen. Dieses weist sowohl ein am Tetrelatom lokalisiertes, freies Elektronenpaar, als auch ein über den Fünfring delokalisiertes Elektronenpaar auf (siehe Abbildung 12).[84-86, 88, 96]

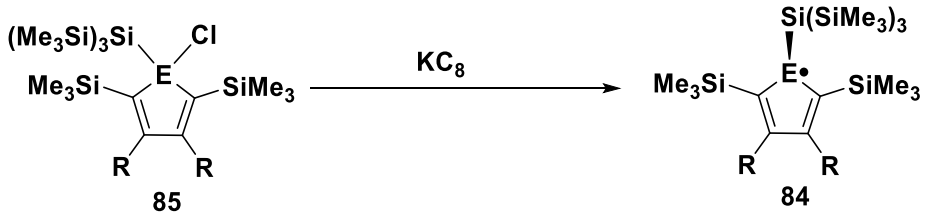


E = Si, Ge, Sn, Pb
R = SiR_3, Me, Et, Ph
R´ = Me, Et, Ph

Abbildung 12: Dianionen der Tetrel-Heterole.

Diese Dianionen besitzen neben dem orthogonal zum π-System lokalisierten, freien Elektronenpaar am Tetrelatom auch ein unbesetztes π-Orbital im cyclischen Kohlenstoffsystem, welches eine Polarisation in Richtung des Tetrelatoms aufweist. Hierdurch gleichen die Dianionen elektronisch den N-heterocyclischen Tetrylenen.[1, 97] Durch die Einführung von Trimethylsilylgruppen in der Cα Position des Heterols kann dieser Tetrylencharakter verstärkt werden. Dies konnte ebenfalls für die Stannolyl- und Plumbolyldianionen gezeigt werden.[98-100]

Bei den neutralen Heterolylradikalen handelt es sich um eine weitere reaktive Heterolspezies. Die Siloyl- und Germolylradikale **84** können über eine Reduktion der Chlorheterole **85** mit stöchiometrisch eingesetztem Kaliumgraphit dargestellt werden (siehe Schema 31). Die Reduktion von Chlorheterolen mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten wie einer Phenyl- oder einer *tert*-Butylgruppe führte zur Bildung von Heteroldimeren.[91]



E = Si, Ge
R = Me, Ph

Schema 31: Synthese der Silolyl- und Germolylradikale **84**.[91]

Die Heterolylradikale **84** wurden mittels EPR(Elektronenspinresonanz)-Spektroskopie untersucht. Zudem wurden die entsprechenden Abfangprodukte der Radikale vollständig charakterisiert.[91] Weitere neutrale Silolylradikale wurden von West und Mitarbeitern dargestellt und mittels EPR- und UV-vis Spektroskopie untersucht.[101-102]

Ein weitaus weniger untersuchtes Feld sind die Heterolylkationen. Bei ihnen handelt es sich um die schwereren homologen Verbindungen zum Cyclopentadienylkation. Nach der Breslowschen 4π Elektronen Erweiterung der Hückeltheorie wird das Cyclopentadienylkation als typisches Beispiel für eine anti-aromatische Verbindung bezeichnet. Diese Anti-

Aromatizität liegt jedoch nur im nicht Jahn-Teller-verzerrten Singulett-Zustand vor. Befindet sich das Heterolylkation im Triplett-Zustand handelt es sich nach der Baird-Regel um eine aromatische Verbindung (siehe Abbildung 13).[87, 103-107]

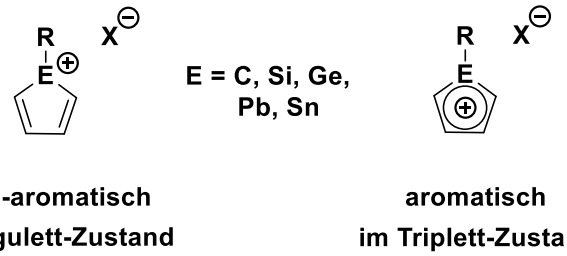
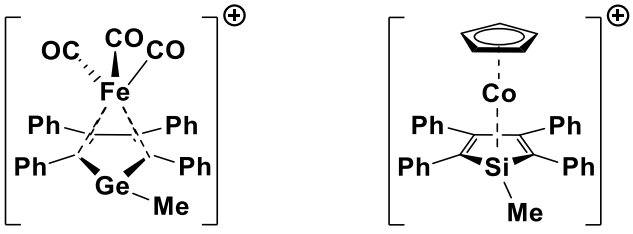


Abbildung 13: Heterolylkation im anti-aromatischen Singulett-Zustand und im aromatischen Triplett-Zustand.

Anhand quantenchemischer Berechnungen konnte gezeigt werden, dass der anti-aromatische Charakter der Silolyl-, Germolyl-, Plumbolyl-, und Stannolylkationen im Vergleich zum Cyclopentadienylkation stark abnimmt.[88] Die Anti-Aromatizität führt im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen zu einer Destabilisierung der Verbindungen und einer hohen Reaktivität. Daher wurde das anti-aromatische Cyclopentadienylkation lediglich in gefrorenem Dichlormethan, festem Antimonpentafluorid oder in inerten Edelgas-Matrizen untersucht.[105, 108]

Freie Cyclopentadienylkationen konnten bislang nicht dargestellt werden. Ein Bericht über die Synthese eines Cyclopentadienylkations von Lambert *et al.* erwies sich als falsch.[109-112]

Die Germolyl- und Silolylkationen konnten bislang lediglich als Metallkomplexverbindungen dargestellt werden (siehe Abbildung 14). Der Germolyleisenkomplex **86** wurde von der Arbeitsgruppe Jutzi über eine Halogenidtransferreaktion mit Hilfe eines Silbersalzes dargestellt und isoliert. Das Eisentricarbonyl ist in der Verbindung **86** nicht wie in der äquivalenten Cyclopentadienylverbindung η^5, sondern η^4 an die Butadieneinheit des Germolrings gebunden. Die kationische Ladung ist hierbei anders als beim Kohlenstoffäquivalent größtenteils am Germaniumatom lokalisiert. Dies zeigt auch die leichte Tieffeldverschiebung der $^{13}C\{^1H\}$ NMR chemischen Signale der Ringkohlenstoffatome.[113]



86 **87**

Abbildung 14: Eisen- und Kobaltkomplexe des Germolyl- und Silolylkations **86** und **87**.[113-114]

Der Kobaltkomplex des Silolylkations **87** konnte lediglich massenspektrometrisch als einziges Fragmentierungsprodukt eines dimethylsubstituierten Silolylkobaltkomplexes nachgewiesen werden.[114]

Eine weitere interessante Verbindungsklasse bilden die NHC-Addukte der Heterolylionen. Sindlinger und Mitarbeiter stellten 2020 das NHC-stabilisierte Borolkation **88** über eine Salzmetathesereaktion des chlorsubstituierten Borol-NHC-Addukts dar (siehe Abbildung 15). Diese Verbindung zeigt Anzeichen einer Lokalisierung der kationischen Ladung am Boratom wie sie in Resonanzstruktur **88A** gezeigt ist. Dennoch zeigte eine NRT-Analyse (natural resonanz theory), dass die Resonanzstruktur **88B**, in dem die kationische Ladung im Imidazoliumsubstituenten lokalisiert ist, mit knapp 50% Beteiligung am Resonanzhybrid dominiert. Dessen ungeachtet weist das Kation **88** im Vergleich zum Chlorborol eine deutliche Absenkung der LUMO-Energie und dadurch eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke auf. Zudem konnte mit Hilfe der Gutmann-Beckett-Methode eine im Vergleich zu den neutralen Borolen größere Lewis-Acidität festgestellt werden.[108]

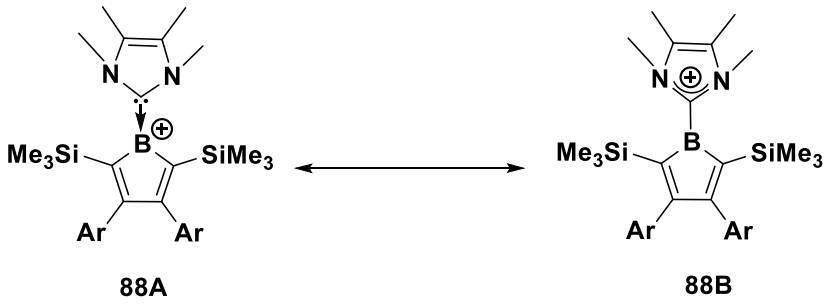


Abbildung 15: Resonanzstrukturen des NHC-stabilisierten Borolkations **88**.[108]

Zudem wurde von der Arbeitsgruppe Cui das NHC-stabilisierte Silolylen **89** über eine Dehydrohalogenierungsreaktion des chlorsubstituierten Hydridosilols dargestellt. Bei dieser Struktur handelt es sich um ein Silylen, dessen Resonanzstruktur analog zu den NHC-stabilisierten Silylenen **44** von Lutters *et al*. als imidazoliumsubstituiertes Silolanion oder neutrales Silylanion-Äquivalent **89B** beschrieben werden kann (siehe Abbildung 16).[25, 115]

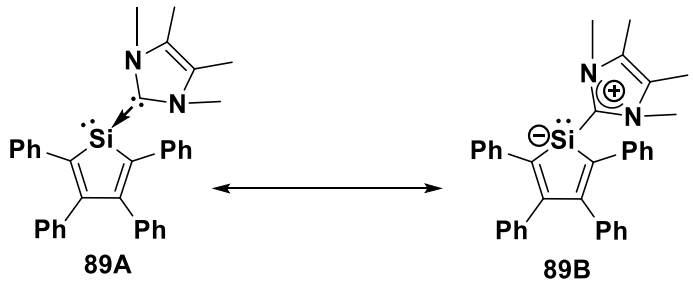


Abbildung 16: Resonanzstrukturen des NHC-stabilisierten Silolylens **89**.

Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung der Verbindung **89** liegt bei δ (^{29}Si) = -43.6 und somit im gleichen Bereich, wie die siliciumchemische Verschiebung des Silolylanions **80** (δ (^{29}Si) = -41.5). Zudem kann röntgenkristallographisch sowohl im Silolylanion **80** als auch im neutralen Silolylanion **89** eine pyramidale Anordnung der Substituenten um die Siliciumatome festgestellt werden.[92, 115]

2. Aufgabenstellung und Motivation

Niedrigkoordinierte Tetrelverbindungen wie Germylene und Silylene oder Germyl- und Silylkationen spielen in übergangsmetallfreien Bindungsaktivierungsreaktionen eine große Rolle.[1-11] Daher werden Beispiele dieser Verbindungsklassen in der folgenden Arbeit untersucht.

Von Lutters *et al.* konnte bereits 2016 mit der nukleophil induzierten Fragmentierung von Silanorbornadien **50** eine bisher unbekannte Route zur Darstellung von NHC-stabilisierten Silylenen untersucht werden.[25] Anknüpfend an diese Arbeit soll dieses Konzept auf die Germaniumchemie übertragen werden (siehe Abbildung 17). Hierzu sollen zunächst Germanorbornadiene dargestellt und ihre Reaktivität gegenüber Carbenen getestet werden.

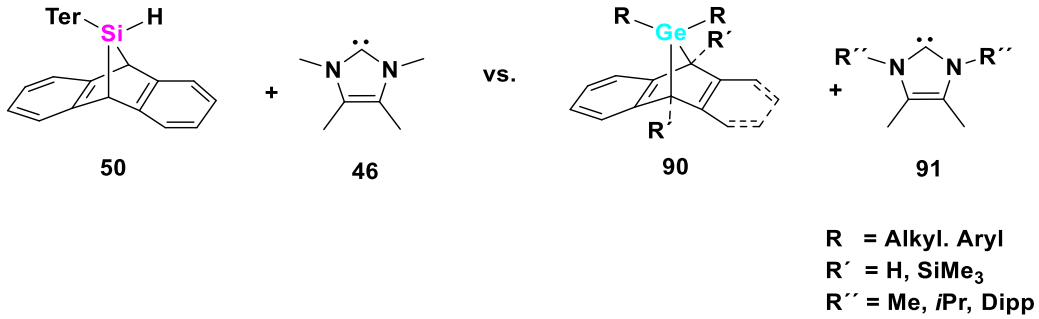


Abbildung 17: Vergleich der Reaktivitäten von Silanorbornadien **50** und Germanorbornadienen **90** gegenüber Carbenen **91**.

Quantenchemisch konnte bereits für Silanorbornadiene gezeigt werden, dass die Reaktionsenergie der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion, welche im Fall des Anthracengrundgerüsts (siehe Schema 17) fast thermoneutral ist, mit kleiner werdender aromatischer Abgangsgruppe jedoch zunimmt.[116] Daher bieten Germanorbornadiene mit verschiedenen aromatischen Grundgerüsten eine gute Grundlage zur Untersuchung des Einflusses der aromatischen Abgangsgruppen. Entsprechend sollen die Reaktivitäten der verschiedenen Germanorbornadiene **16** und **92** gegenüber Carbenen zunächst experimentell untersucht werden. Ferner soll der Einfluss der Substituenten am Germaniumatom der Germanorbornadiene sowie der Einfluss verschiedener Carbene auf diese Fragmentierungsreaktion ebenfalls untersucht werden (siehe Abbildung 18).

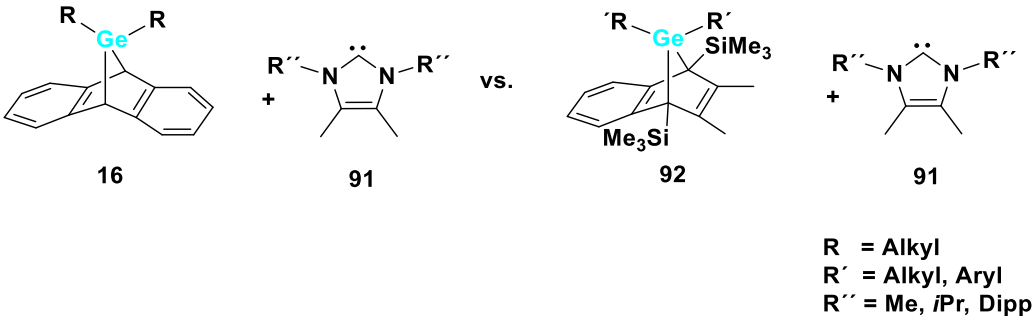
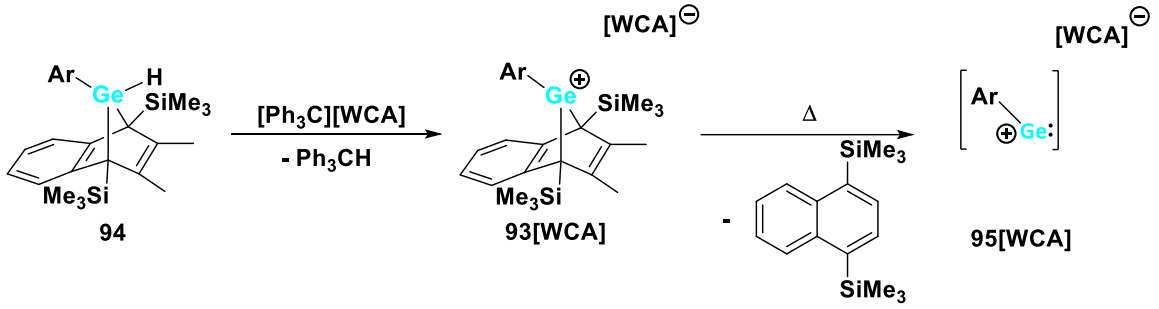


Abbildung 18: Vergleich der Reaktivitäten der Germanorbornadiene **16** und **92** mit unterschiedlichen Grundgerüsten und Substituenten am Germaniumatom gegenüber unterschiedlichen Carbenen.

Zudem konnte von Gerdes *et al.* eine Bindungsaktivierung der C-H-Bindung im Benzol mit Hilfe des Silyliumylidens **73** beobachtet werden, welches aus der thermisch-induzierten Fragmentierungsreaktion des Silanorbornadienylkations **72** dargestellt werden konnte (siehe Schema 25 und 26).[23] Auch dieses Konzept sollte auf die Germaniumchemie übertragen werden, insbesondere da sich das Silyliumyliden **73** als sehr reaktive Spezies erwies.[77] Germaniumverbindungen in der Oxidationsstufe +II sind generell stabiler als Siliciumverbindungen in dieser Oxidationsstufe. Daher sollte das entsprechende Germyliumyliden weniger reaktiv und demzufolge einfacher in Bindungsaktivierungsreaktionen einzusetzen sein. Hierzu sollte zunächst das Germanorbornadienylkation **93** über eine Hydridtransferreaktion des entsprechenden Hydridogermanorbornadiens **94** dargestellt werden (siehe Schema 32).

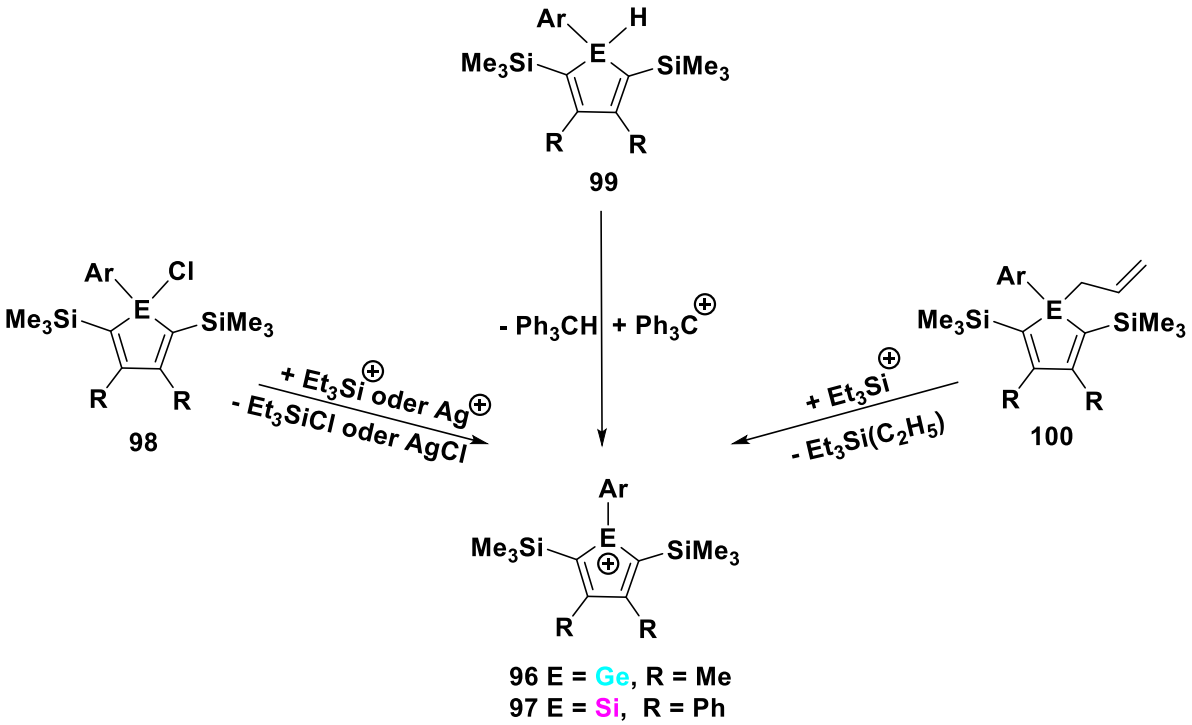


Schema 32: Mögliche Syntheseroute des Germanorbornadienylkations **93** über eine Hydridtransferreaktion des Hydridogermanorbornadiens **94** mit anschließender möglicher Fragmentierungsreaktion zum Germyliumyliden **95**.

Aufgrund ihrer analog zum Germyliumyliden **95** ebenfalls sehr hohen Reaktivität sind Germolyl- und Silolylkationen ebenfalls interessante Verbindungen, deren Eigenschaften genauer untersucht werden sollten. Die Heterolylkationen werden voraussichtlich durch ihre Lewis-Acidität eine sehr hohe Reaktivität aufweisen. Daher ist zudem sowohl eine experimentelle als auch eine quantenchemische Bestimmung der Stärke der Lewis-Aciditäten dieser Verbindungen sinnvoll. Experimentell kann hierfür die Gutmann-Beckett-Methode

genutzt werden. In diesem Verfahren führt die Adduktbildung der Lewis-Säure mit einem Phosphanoxid zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals im ^{31}P NMR. Diese kann zur Abschätzung der Lewis-Acidität einer Lewis-Säure herangezogen werden. Diese Methode bietet eine gute Grundlage zum Vergleich der Lewis-Acidität der Heterolylkationen mit weiteren Hauptgruppenverbindungen wie den Germyl- und Silylkationen.[117]

Die Germolyl- und Silolylkationen **96** und **97** könnten analog zu Silyl- und Germylkationen über eine Hydridtransferreaktion, eine Halogenidtransferreaktion oder eine Tetrel-Kohlenstoffbindungsspaltungsreaktion dargestellt werden (siehe Schema 33).



Schema 33: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung der Silolyl- und Germolylkationen **96** und **97**.

Um diese reaktiven Spezies stabilisieren und untersuchen zu können, sollten analog zum Borolylkation **88** der Arbeitsgruppe Sindlinger die NHC-Addukte dieser Verbindungen dargestellt werden.[108] Eine Untersuchung der Bindungssituation des Carbens am Tetrelatom und der Lokalisierung der kationischen Ladung dieser Verbindung steht hier im Vordergrund. Die Ladung kann analog der Resonanzstruktur **101A** am Tetrelatom lokalisiert sein (siehe Abbildung 19). Eine weitere mögliche Lokalisierung der kationischen Ladung wird durch die Resonanzstruktur **101B** beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein kovalent an das Tetrelatom gebundenes Imidazoliumkation.

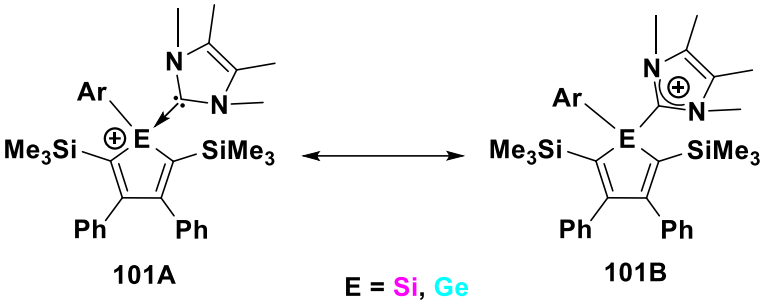


Abbildung 19: Resonanzstrukturen der NHC-stabilisierten Heterolylkationen **98**.

3 Ergebnisse und Diskussion

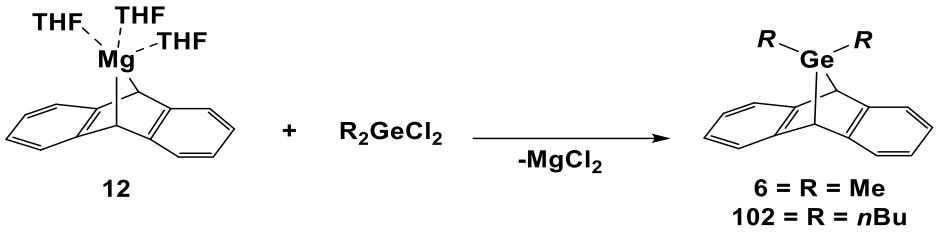
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in den ersten zwei Kapiteln mit der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion von Dibenzo-7-germanorbornadienen und Benzo-7-germanorbornadienen. Anschließend werden Silolyl- und Germolylkationen untersucht. Zunächst wird auf eine mögliche Synthese eingegangen. Anschließend wird die Synthese und Charakterisierung von Silolyl- und Germolyltrifluormethansulfonsäureestern behandelt. Diese werden als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Heterolylimidazoliumkationen genutzt, deren Eigenschaften genauer untersucht werden sollen. Zudem wird auf die Lewis-Acidität der Silolyl- und Germolylkationen sowie der Heteroltriflate und Heterolylimidazoliumkationen eingegangen. In einem letzten Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften dieser drei Verbindungstypen untersucht. Zudem wird ebenfalls auf den Einfluss einer 1,1-Substitution der neutralen Germole und Silole auf deren optische und elektronische Eigenschaften eingegangen.

3.1. Dibenzo-7-germa- und silanorbornadiene

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die Synthese und Charakterisierung der alkylsubstituierten Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** eingegangen. Anschließend wird die Reaktivität dieser Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit einem Carben untersucht. Diese wird mit der Reaktivität des methylsubstituierten Dibenzo-7-silanorbornadiens **103** gegenüber NHCs verglichen.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Dibenzo-7-germanorbornadiene

Die Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** konnten in einem Schritt aus Magnesiumanthracen **12** mit dem jeweiligen Dialkylgermaniumdichlorid in THF bei T = -35°C in moderaten Ausbeuten synthetisiert werden (siehe Schema 34). Die Synthese der Verbindung **6** wurde bereits 2015 von Cummins *et al*. publiziert.



Schema 34: Reaktion des Magnesiumanthracens **12** zum Dibenzo-7-germanorbornadien **6** und **102**, Ausbeute **6** = 69% und **102** = 61%.

Diese Syntheseroute ist jedoch sehr limitiert und erlaubt nur Alkylsubstituenten am Germaniumbrückenatom. Diarylgermaniumdichlorid wird durch das Magnesiumanthracen zu unlöslichen Germaniumspezies wie Ge(0) oder $(Ar_2Ge)_n$ reduziert. Die gleiche Reaktion kann beim Einsatz von $GeCl_2$*(dioxan) beobachtet werden.[24] Auch der Einsatz von *tert*-Butylgermaniumtrichlorid führte nicht zum gewünschten 1-Chlor,1-*tert*-butylgermanorbornadien. Stattdessen konnten Anthracen und ein unlöslicher schwarzer Feststoff, bei dem es sich mutmaßlich um Ge(0) handelt, nachgewiesen werden. Daher wurden nur dialkylsubstituierten Dibenzo-7-germanorbornadiene untersucht. Neben dem bereits bekannten Dibenzo-7-dimethylgermanorbornadien **6** wurde auch das Dibenzo-7-di-*n*-butylgermanorbornadien **102** synthetisiert. Die Synthese des Magnesiumanthracenes **12** ist ebenfalls literaturbekannt.[118-119]

Im Folgenden wird nur auf die noch nicht literaturbekannte Verbindung **102** eingegangen. Diese zeigt im ^1H sowie im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum die für (Germa)-Norbornadien typischen Tieffeld-Verschiebungen der Brückenkopf-Methingruppe von δ (^1H) = 3.85 und δ (^{13}C) = 48.3 (siehe Abbildung 20). Erkennbar ist zudem eine Verunreinigung des Produktes mit Anthracen.

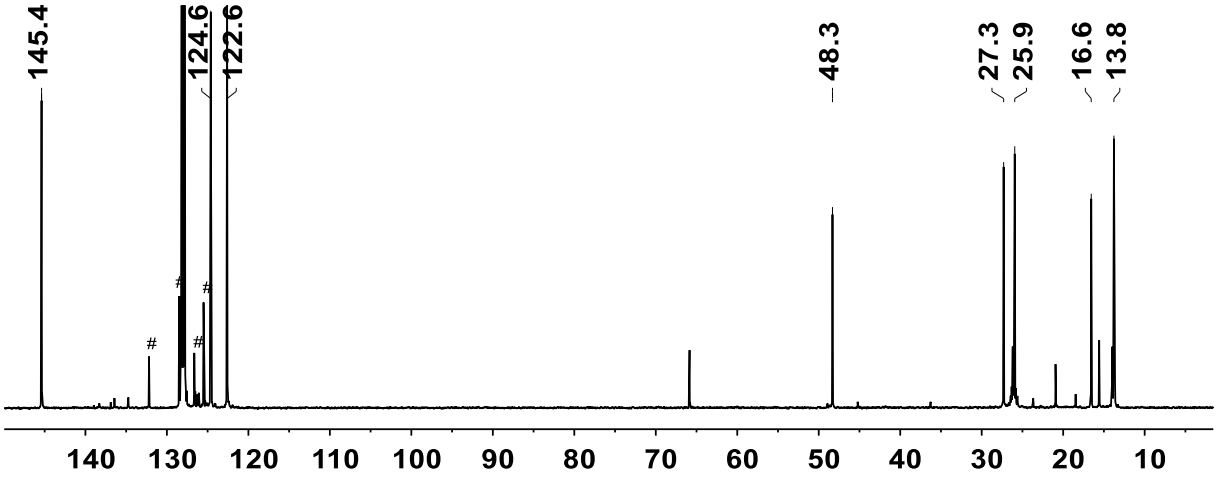


Abbildung 20: $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germanorbornadiens **102** (# = Anthracen **8**) weitere Verunreinigungen durch THF und Di-*n*-butylgermaniumdichlorid.

Das mutmaßlich aus dem Magnesiumanthracen **12** stammende Anthracen **8** konnte weder durch Kristallisation noch durch das Filtrieren über Aktivkohle entfernt werden. Auch eine Sublimation ist nicht möglich, da sich das Germanorbornadien **102** schon bei Temperaturen über T = 100°C langsam zersetzt.

3.1.2. Nukeophil-induzierte Fragmentierungsreaktionen der Dibenzo-7-germanorbornadiene

Für Silanorbornadiene konnte gezeigt werden, dass das LUMO am Siliciumatom den größten Koeffizienten besitzt und eine Knotenebene zwischen dem Siliciumatom und den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen beobachtet werden kann.[18-19] Ein nukleophiler Angriff erfolgt daher zumeist am Siliciumatom. Die daraus resultierende Fragmentierungsreaktion vom terphenylsubstituierten Silanorbornadien **50** mit NHC wurde 2016 von Lutters *et al.* untersucht.[25]

Diese Lokalisation des LUMO auf dem Germaniumatom kann auch bei dem Germanorbornadien **102** durch Dichtefunktionalrechnungen gezeigt werden (siehe Abbildung 21).

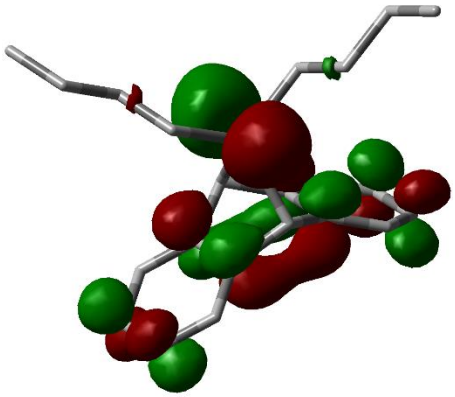
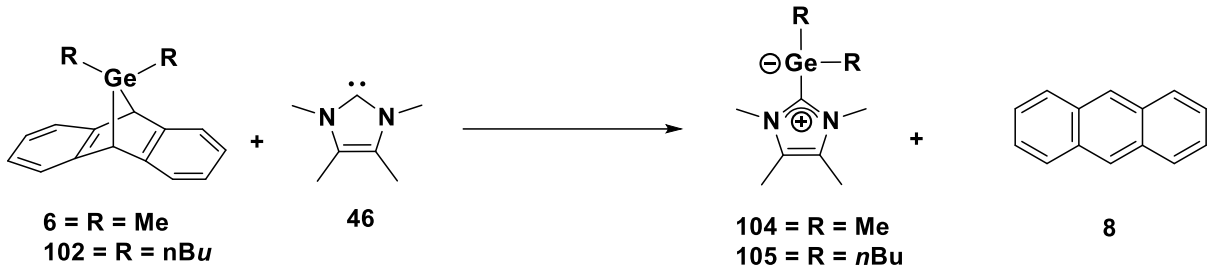


Abbildung 21: Berechnetes Oberflächendiagramm des LUMOs des Germanorbornadienes **102** (M06-2X/def2-TVZP; *isodensity*-Wert 0.04).

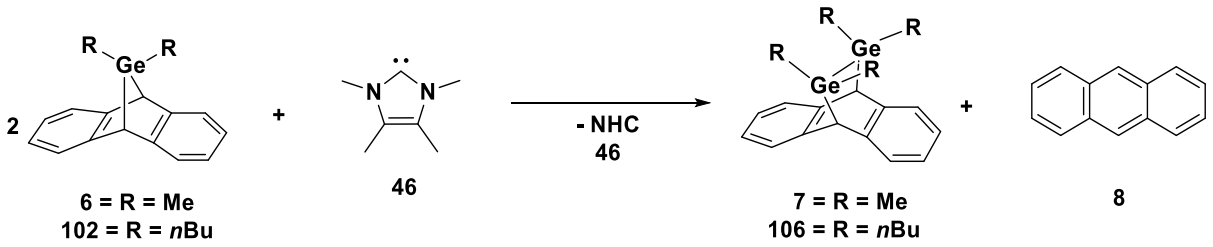
Daher kann auch hier eine Fragmentierungsreaktion durch den Einsatz von Nukleophilen wie NHCs erwartet werden. Eine analoge Fragmentierungsreaktion würde zu den NHC-stabilisierten Germylenen **104** und **105** führen (siehe Schema 35). Zunächst wurde mit dem ^{Me4}NHC **46** das sterisch am wenigsten anspruchsvolle NHC eingesetzt.



Schema 35: Mögliche Reaktion der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit ^{Me4}NHC **46** zu den NHC-stabilisierten Germylen **104** und **105**.

Im Gegensatz zu dem von Lutters *et al.* untersuchten Silanorbornadien **50**, welches eine Terphenylsubstitution am Siliciumatom aufwies, wurden in dieser Arbeit Germanorbornadiene mit Alkylsubstitution untersucht. Häufig werden Germylene durch sterisch anspruchsvolle Gruppen wie dem Terphenyl stabilisiert. Jedoch sind auch NHC-stabilisierte Germylene mit kleineren Substituenten wie Halogenen oder *tert*-Butylethern bekannt.[120]

Die Germanorbornadiene **6** und **102** zeigen jedoch ein unerwartetes Reaktionsmuster. Die Reaktion der Germanorbornadiene mit ^{Me4}NHC **46** führt zunächst zur vorhergesagten Bindungsspaltung des Germaniums und dem Kohlenstoffgrundgerüst. Anschließend folgt jedoch eine Insertion des Germylens in die Germanium-Kohlenstoff-Bindung des noch nicht umgesetzten Germanorbornadiens **6** und **102**. Daher werden bei der Reaktion der Germanorbornadiene **6** und **102** mit NHC **46** nicht die NHC-stabilisierten Germylen **104** und **105**, sondern in quantitativer Ausbeute die Digermabicyclooctadiene **7** und **106** erhalten (siehe Schema 36).



Schema 36: Reaktion der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit ^{Me4}NHC **46** zu den Digermabicyclooctadienen **7** und **106**.

Folgerichtig lässt sich im ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum dieser Reaktionsmischung neben Anthracen auch freies NHC **46** nachweisen (siehe Abbildung 22). Der Carbenkohlenstoff mit einer Verschiebung von δ (^{13}C) = 212.8 ist im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum nicht erkennbar, kann jedoch über ein ^{1}H^{13}C HMBC NMR Spektrum nachgewiesen werden (siehe Abbildung 23).

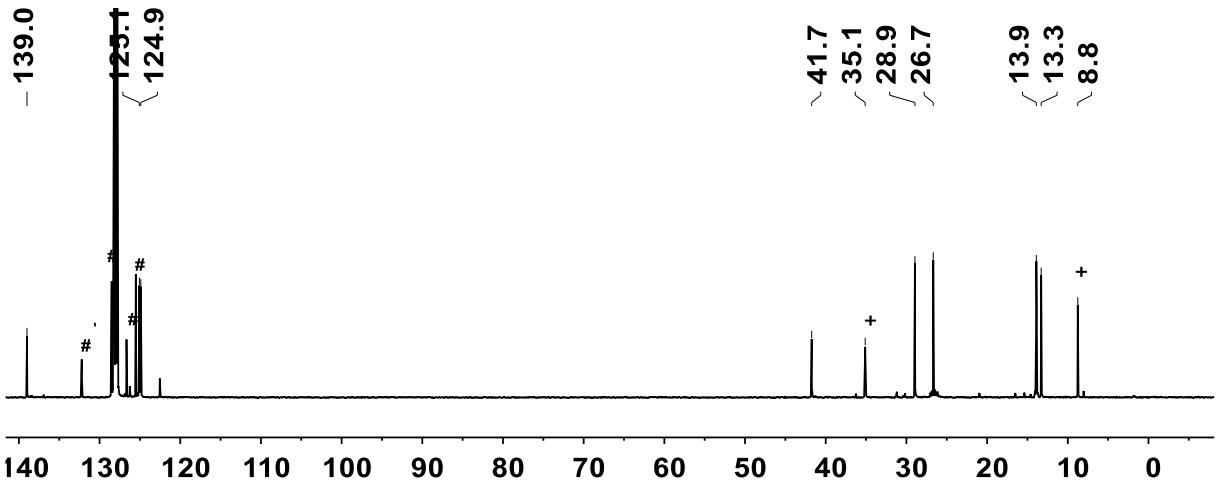


Abbildung 22: $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Digermabicyclooctadiens **106** (+ = ^{Me4}NHC **46**, # = Anthracen **8**).

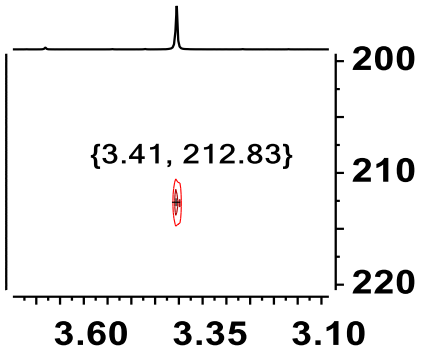


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem $^{1}H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Digermabicyclooctadiens **106** mit ^{Me4}NHC **46**.

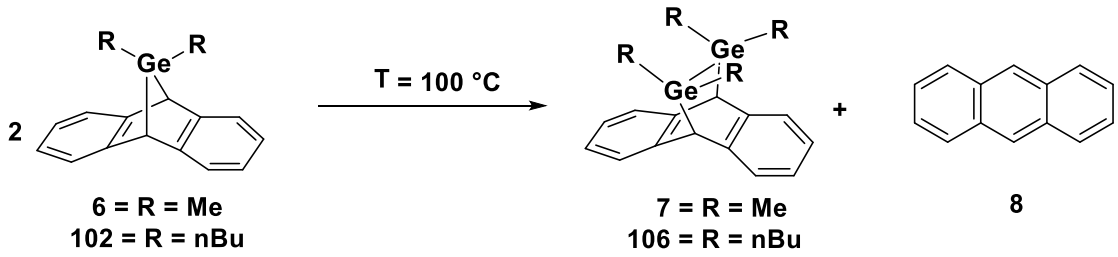
Zudem zeigen die Kohlenstoff-Brückenkopfatome im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Germanorbornadienen, während sich bei den Brückenkopfprotonen eine Tieffeldverschiebung feststellen lässt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: ^{1}H und ^{13}C chemische Verschiebungen der Brückenkopf-Methingruppe der Germanorbornadiene **6** und **102** sowie der Digermabicyclooctadien **7** und **106**.

	δ (^{1}H)	δ (^{13}C)
Germanorbornadien **6**	3.73	48.6
Germanorbornadien **102**	3.85	48.3
Digermabicyclooctadien **7**	3.93	43.0
Digermabicyclooctadien **106**	4.28	41.7

Das Digermabicyclooctadien **106** kann auch durch Erhitzen des Germanorbornadiens über mehrere Stunden auf mindestens T = 100°C erhalten werden (siehe Schema 37). Ein Vergleich der NMR spektroskopischen Daten des bereits bekannten Digermabicyclooctadiens **7** und der ebenfalls über die thermische Route synthetisierten Verbindung **106** bestätigte die

Bildung des [2.2.2] Digerma-Bicycluses **106** in einer Reaktion der Dibenzo-7-germanorbornadiene mit NHC **46**.[24] Die nukleophil induzierte Fragmentierung führt innerhalb einer Stunde zu einer quantitativen Umsetzung der Germanorbornadiene **6** und **102**. Auf der thermischen Route hingegen wurde das Germanorbornadien **102** nach 16 Stunden nur zu einem Drittel umgesetzt.



Schema 37: Fragmentierung der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** bei 100°C.

Da bei den Fragmentierungsreaktionen der Germanorbornadiene mit NHC das Carben wiedererhalten werden konnte, wurde in einem weiteren Versuch das ^{Me4}NHC **46** in katalytischen Mengen (10 mol%) eingesetzt. Es zeigte sich, dass sich das Digermabicyclooctadien **106** ebenfalls quantitativ bildete.

Ergänzend wurde der Einfluss weiterer Nukleophile auf diese Fragmentierungsreaktion untersucht. Hierzu wurde das Germanorbornadien **102** mit ^{Dipp}NHC **53** umgesetzt. Der Einsatz des sterisch wesentlich anspruchsvolleren ^{Dipp}Carbens **53** sollte zu einer möglichen Stabilisierung des intermediär entstehenden Germylens beitragen. Daher wurden in einer Testreaktion das Germanorbornadien **102** und das ^{Dipp}NHC **53** in C_6D_6 gelöst. Die Lösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend NMR spektroskopisch untersucht. Sowohl das ^{1}H als auch das ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum zeigten die Signale des Anthracens **8**, des freiem ^{Dipp}NHCs **53** und des Digermabicyclooctadiens **106** (siehe Abbildung 24).

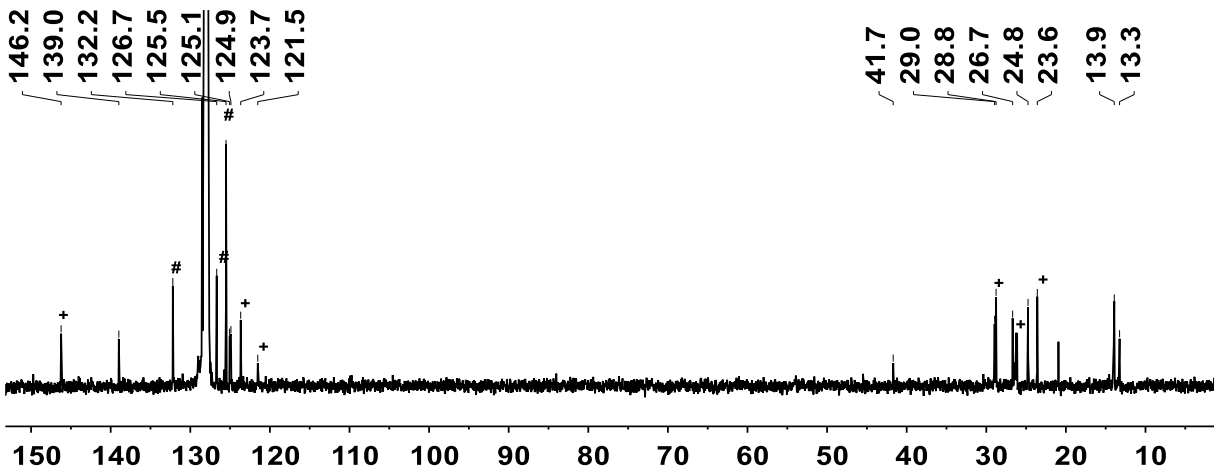
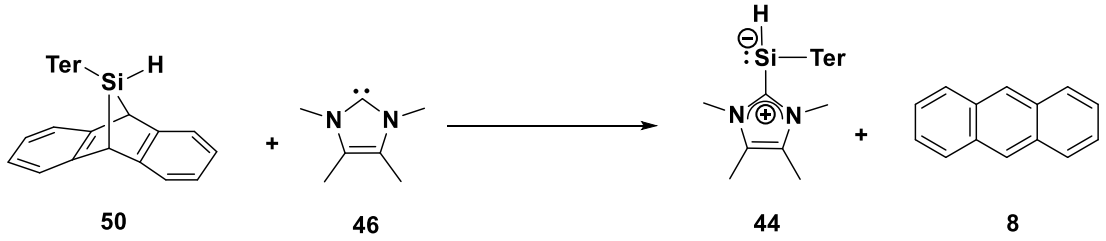


Abbildung 24: $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Digermabicyclooctadiens **106** (+ = ^{Dipp}NHC **53**, # = Anthracen **8**).

Somit ist eine stabilisierende Wirkung des ^{Dipp}NHCs **53** nicht ausreichend. Zu beachten ist, dass eine Fragmentierungsreaktion auch mit diesem Carben möglich war. Das terphenylsubstituierte Silanorbornadien **50** reagierte hingegen nur mit dem ^{Me4}NHC **46** (siehe Schema 38). Eine Reaktion mit dem sterisch etwas anspruchsvolleren ^{iPr}NHC **55** konnte nicht beobachtet werden.[116]



Schema 38: Reaktion des Hydridosilanorbornadiens **50** mit ^{Me4}NHC zum NHC-stabilisierten Silylen **44** und Anthracen **8**.[25]

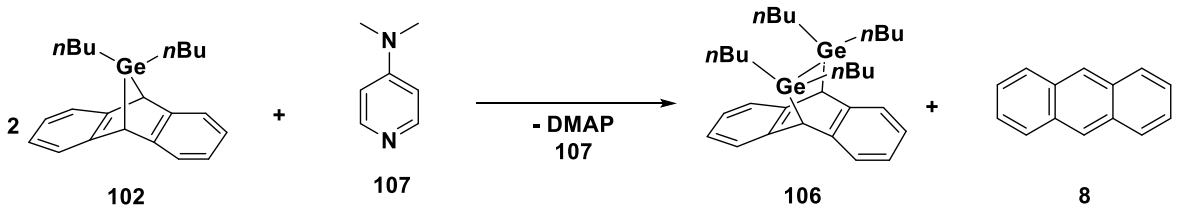
Da auch ein sterisch anspruchsvolleres Carben das in der Fragmentierungsreaktion von Germanorbornadien **6** und **102** entstehende Germylen nicht stabilisieren kann, stellt sich die Frage, ob ein cyclisches-alkyl-amino-Carben (cAAC) durch seine höheren Akzeptoreigenschaften in der Lage wäre, zu einer Stabilisierung des Germylens beizutragen. Hierfür werden die Bindungsdissoziationsenergien der NHC-stabilisierten Germylene verglichen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der stabilisierten Germylene (M06-2x/def2-TZVP).

Stabilisiertes Germylen	BDE [kJ mol^{-1}]
*n*Bu$_2$Ge-^{Me4}NHC	155
Me$_2$Ge-^{Me4}NHC	154
*n*Bu$_2$Ge-^{Dipp}NHC	175
*n*Bu$_2$Ge-cAAC	122
*n*Bu$_2$Ge-DMAP	107

Das cAAC-stabilisierte Germylen weist mit 122 kJ mol^{-1} eine geringere BDE als ^{Me4}NHC- oder ^{Dipp}NHC-stabilisierte Germylene (154-175 kJ mol^{-1}) auf. Daher kann nicht von einer besseren Stabilisierung durch das cAAC ausgegangen werden. Des Weiteren weisen die stabilisierten Germylene auffallend hohe Bindungsenergien auf. Von einer spontanen Bindungsspaltung ist daher nicht auszugehen. Der Mechanismus der Germyleninsertion in die Ge-C-Bindung des Germanorbornadiens sollte hiernach mutmaßlich ohne die vorherige Bindungsspaltung des Germylens und des Carbens ablaufen. Eine alleinige Stabilisierung durch die Lewis-Base ist demnach nicht möglich. Daher ist es fraglich, ob für die Fragmentierungsreaktion der Germanorbornadiene **6** und **102** der Einsatz von Carben notwendig ist, oder ob die gleiche Reaktion auch mit dem Einsatz schwächerer Lewis-Basen ablaufen kann.

Um den Einfluss der Lewis-Basenstärke auf die Fragmentierungsreaktion zu untersuchen, wird Dimethylaminopyridin (DMAP) **107** als schwächere Lewis-Base eingesetzt (siehe Schema 39).



Schema 39: Reaktion des Dibenzo-7-germanorbornadiens **102** mit DMAP **107** zum Digermabicyclooctadien **106**.

Analog zu den Fragmentierungsreaktionen mit einem Carben wurde das Germanorbornadien **102** in einem Testversuch in C_6D_6 gelöst und DMAP **107** zugegeben. Die Lösung wurde für zwei Stunden gerührt und anschließen NMR spektroskopisch untersucht. Sowohl das ^{1}H als auch das ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum zeigten die Signale des Anthracens **8**, des freiem DMAPs **107** und des Digermabicyclooctadiens **106** (siehe Abbildung 25).

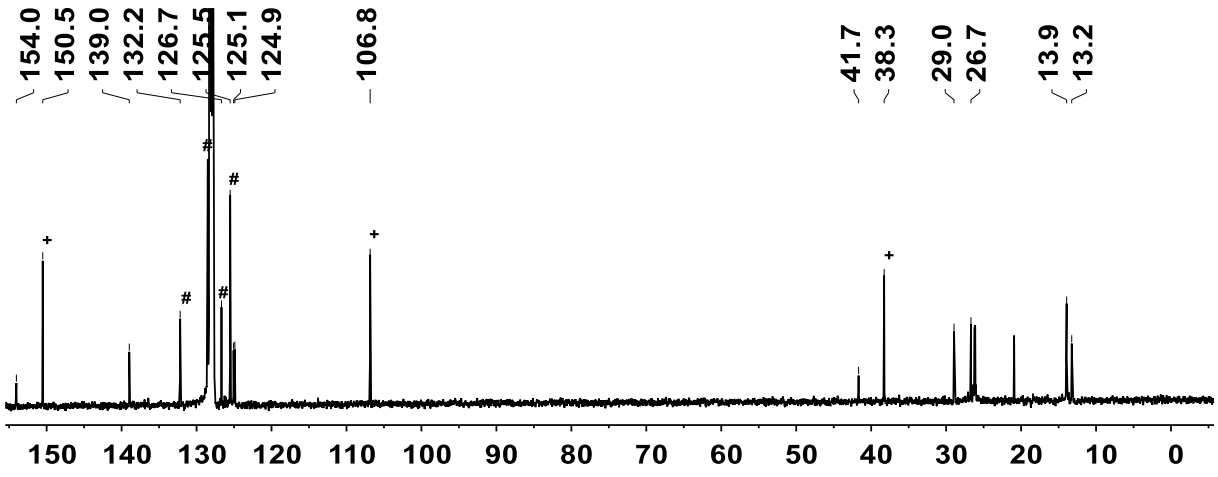


Abbildung 25: $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Digermabicyclooctadiens **106** (+ = DMAP **107**, # = Anthracen **8**).

Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass auch schwächere Lewis-Basen die Fragmentierungsreaktion des Germanorbornadiens initiieren.

3.1.3 Abfangversuche der Germylene

Die Digermabicyclooctadiene **7** und **106** waren nicht die Zielprodukte der Fragmentierungsreaktion der Germanorbornadiene **6** und **102**. Da es über diese Syntheseroute nicht möglich ist, die NHC-stabilisierten Germylene **104** und **105** zu erhalten, sollten diese Germylene auf anderem Wege abgefangen werden. In der Literatur sind verschiedene Abfangreagenzien beschrieben. Eine allgemeine Übersicht der in der Literatur beschriebenen Abfangreaktionen ist in Abbildung 26 gezeigt.

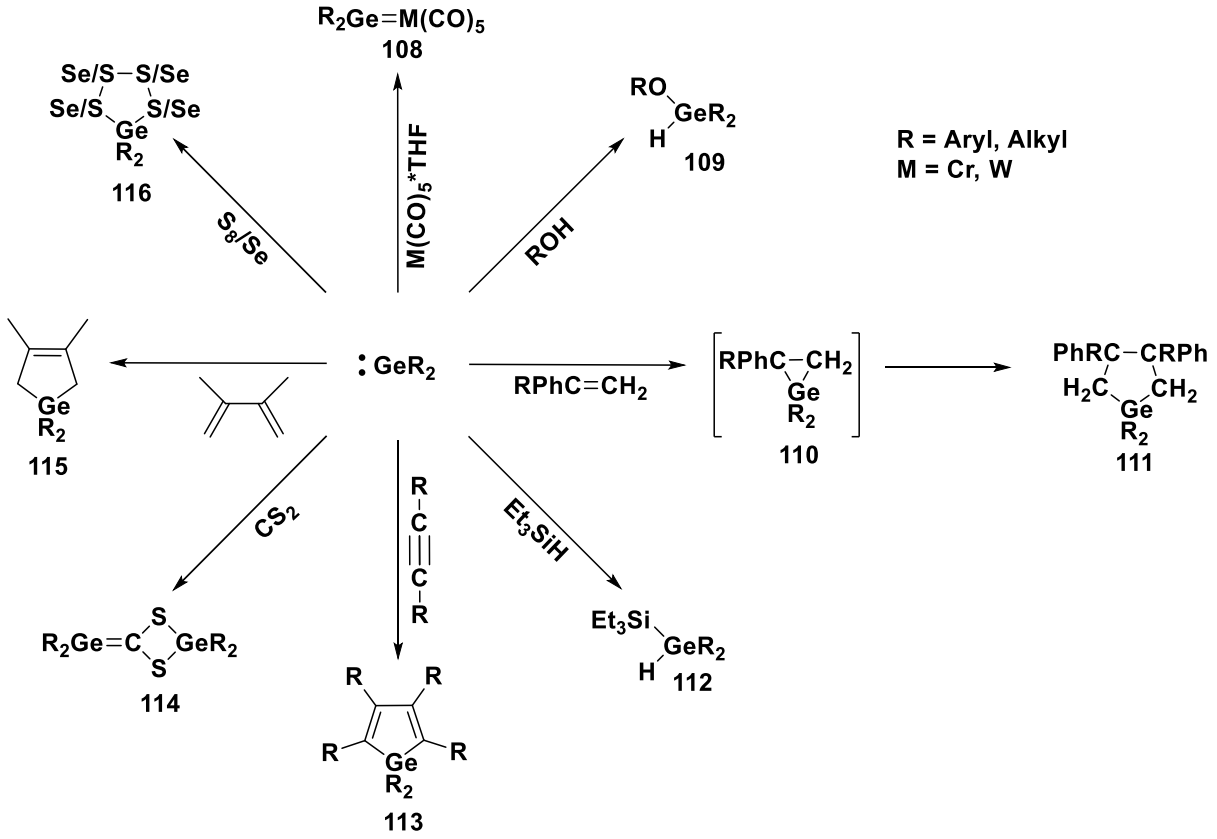
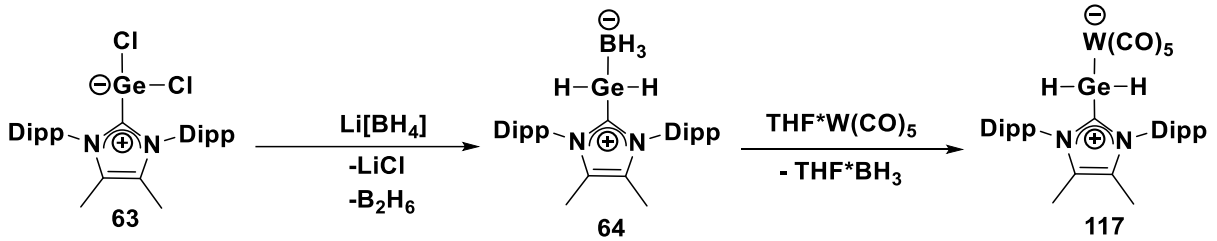


Abbildung 26: Mögliche Abfangreaktionen von Germylenen.[38, 121-125]

In all diesen Reaktionen werden die Germylene jedoch durch Wärme oder Licht freigesetzt. Entsprechend ist die einzige Konkurrenzreaktion der Abfangreagenzien eine Polymerisation der Germylene. Im Falle der Fragmentierungsreaktion der Germanorbornadiene mit Hilfe von Nukleophilen kann es jedoch zudem zu einer Konkurrenzreaktion der Nukleophile mit dem jeweiligen Abfangreagenz kommen. Daher wurde zunächst versucht, das Germylen als NHC-stabilisiertes Germylen mit einer Lewis-Säure abzufangen. Der Arbeitsgruppe Rivard war es 2009 gelungen über eine Donor/Akzeptor Stabilisierung durch ^{Dipp}NHC und Borhydrid das Dihydrogermylen zu stabilisieren[62, 126] (siehe Schema 40).

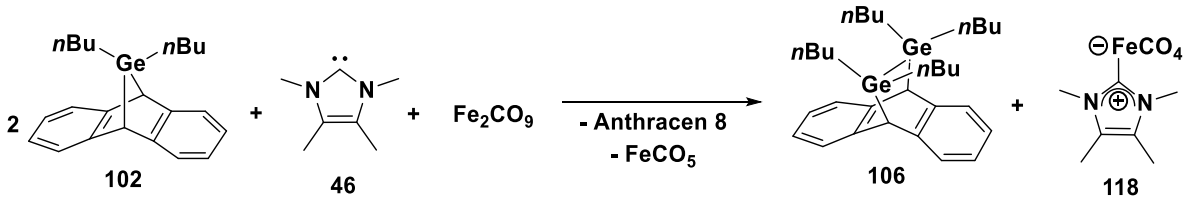


Schema 40: Synthese von ^{Dipp}NHC und Lewis-Säuren (LAs) stabilisierten Hydridogermylenen **64** und **117**.

Folglich wurde in einer Testreaktion das Germanorbornadien **102**, sowie Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) in C_6D_6 gelöst. Zur Initiierung der Fragmentierungsreaktion

wurde ^{Me4}NHC **46** zugegeben. Die Lösung wird für eine Stunde gerührt. Hierbei konnte das Ausfallen eines schwarzen Feststoffes beobachtet werden. Die Probe wurde anschließend NMR spektroskopisch untersucht. Sowohl das ^{1}H als auch das ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum zeigten die Signale von Anthracen **8** und dem Digermabicyclooctadien **106**, jedoch keine Signale die sich dem ^{Me4}NHC **46** oder dem BCF zuordnen ließen. Im ^{11}B NMR Spektrum war kein Signal erkennbar. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei dem schwarzen Feststoff um ein Zersetzungsprodukt handelt. Das stabile ^{Me4}NHC-BCF Addukt konnte nicht nachgewiesen werden. [127]

In einem weiteren Versuch wurde anstelle des BCFs ein Eisencarbonyl als Lewis-Säure eingesetzt. In einem Kontrollversuch konnte zuvor gezeigt werden, dass das Germanorbornadien **102** nicht mit dem Dieisennonacarbonyl (Fe_2CO_9) reagiert. Nach der Zugabe von ^{Me4}NHC **46** konnten jedoch erneut im ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum nur Signale des Digermabicyclooctadiens **106** sowie Anthracen **8** nachgewiesen werden. Zudem konnten die Signale der neu entstandenen NHC-Spezies dem Eisencarbonyl-^{Me4}NHC Addukt **118** zugeordnet werden (siehe Schema 41).[128]



Schema 41: Reaktion des Dibenzo-7-germanorbornadiens **102** mit NHC **46** und der Lewis-Säure Dieisennonacarbonyl zum Digermabicyclooctadien **106** und dem Eisencarbonyl-^{Me4}NHC Addukt **118**.

Zu beachten ist die Verschiebung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum. Dies ist mit einer Verschiebung von δ (^{13}C) = 177.1 deutlich hochfeldverschoben (siehe Abbildung 27).

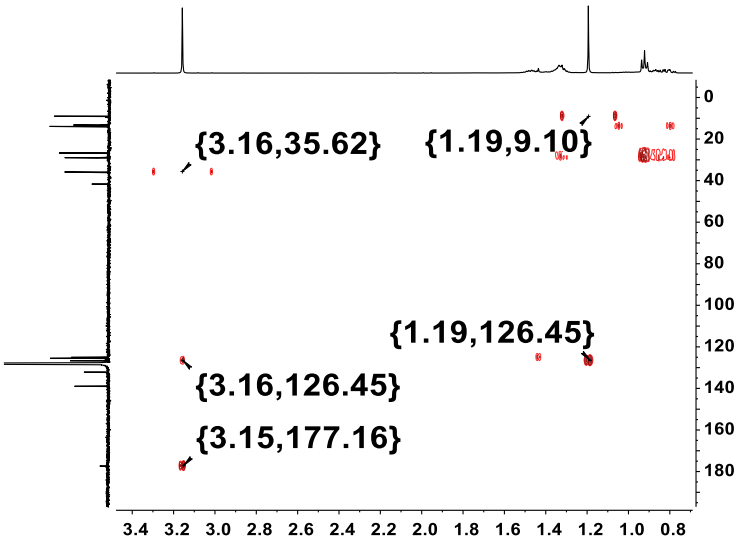
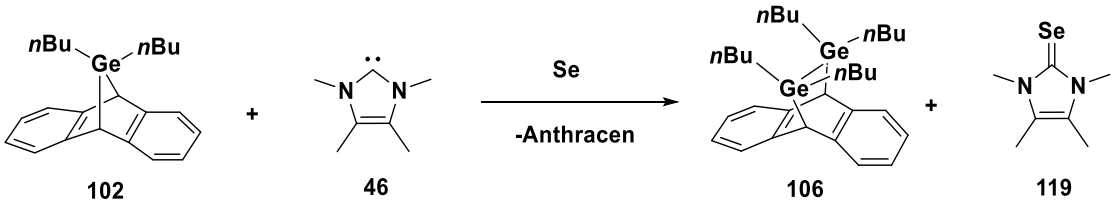


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem $^{1}H^{13}C$ HMBC NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Digermabicyclooctadiens **106** mit ^{Me4}NHC-Fe(CO)$_4$.

Da sich auch durch die Zugabe einer Lewis-Säure zum Fragmentierungsreaktionsgemisch kein Donor/Akzeptor stabilisiertes Germylen darstellen lässt, wurde stattdessen versucht das Germylen direkt abzufangen. Hierfür wurde elementares Selen eingesetzt und analog zu den vorherigen Versuchen mit dem Germanorbornadien **102** und ^{Me4}NHC **46** in C_6D_6 gelöst und für zwei Stunden gerührt. Auch in diesem Versuch ließ sich das Germylen nicht abfangen, sondern insertierte in die Ge-C-Bindung des Germanorbornadiens **102**. Anhand der ^{1}H und $^{13}C\{^{1}H\}$, sowie der $^{77}Se\{^{1}H\}$ NMR chemischen Verschiebung von δ (^{77}Se) = 34.2 ließ sich zudem das Selenimidazolin **119** als Nebenprodukt charakterisieren[129] (siehe Schema 42 und Abbildung 28).



Schema 42: Reaktion des Dibenzo-7-germanorbornadiens **102** mit ^{Me4}NHC **46** und Se zum Digermabicyclooctadien **106** und Selenimidazolin **119**.

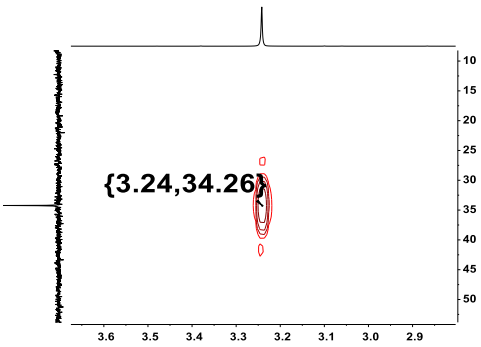
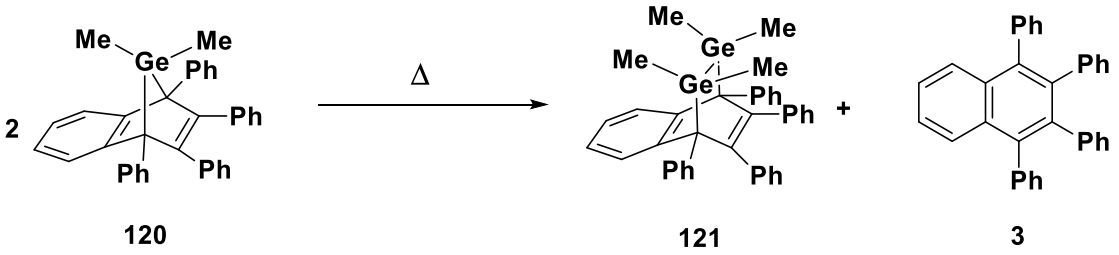


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem ^{1}H ^{77}Se HMBC NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) des Selenimidazolin **119**.

Ein Abfangversuch mit trockenem Methanol konnte die Insertion des Germylens in den Germanorbornadienbrückenkopf unterbinden. Jedoch führte dieser Abfangversuch nicht zum in Abbildung 26 beschriebenen Germaniumhydrid **109**, sondern zu diversen Zersetzungsprodukten. Bei einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnten lediglich Anthracen **8** und Imidazolin charakterisiert werden. Weitere Zersetzungsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Um Nebenreaktionen mit dem ^{Me4}NHC **46** auszuschließen wurde die Fragmentierung des Germanorbornadiens **102** durch Erhitzen initiiert. Als Abfangreagenz wurde elementarer Schwefel eingesetzt. Das Germanorbornadien **102** wurde in Toluol gelöst und in Gegenwart von elementarem Schwefel über mehrere Stunden auf 100°C erhitzt. In diesem Versuch konnte die Insertion des Germylens ebenfalls unterbunden werden. Das Germylen reagierte jedoch nicht zum in Abbildung 26 dargestellten Digermadithietan **116**. Stattdessen ließen sich in einem GC-MS Spektrum eine Vielzahl von germaniumhaltigen Spezies nachweisen. Daher scheinen die Germanorbornadiene **6** und **102** die besten Abfangreagenzien für die entstandenen Germylenen zu sein. Die Triebkraft dieser Reaktion ist wahrscheinlich die Verringerung der Ringspannung des Germanorbornadiens.

Das von der Arbeitsgruppe Neumann untersuchte methylsubstituierte Benzo-7-germanorbornadien **120** (siehe Schema 43) wird ebenfalls als effizientes Abfangreagenz beschrieben.[130]



Schema 43: Methylsubstituiertes Benzo-7-germanorbornadien **120** als Germylenabfangreagenz.

3.1.4. Theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der nukleophil-induzierten Reaktion der Germanorbornadiene zu den Digermabicyclooctadienen

Für die Fragmentierungsreaktion von Silanorbornadien **50** mit NHC **46** ist bereits ein Mechanismus zur Entstehung des NHC-stabilisierten Silylens vorgeschlagen worden.[25] Dieser konnte auf Germanorbornadiene übertragen werden (siehe Abbildung 29). Die Reaktion beginnt mit dem nukleophilen Angriff des NHCs **46** an das Germaniumatom des Germanorbornadiens **122** (Begegnungskomplex **123**). Dieser Schritt ist exotherm (und leicht endergon). Der erste Germanium-Kohlenstoffbindungsbruch in der Modellverbindung **124** ist leicht exotherm, während der zweite Bindungsbruch unter Aromatisierung des Kohlenstoffgerüstes stark exotherm ist. Die Aromatisierung ist daher die Triebkraft dieser Reaktion.

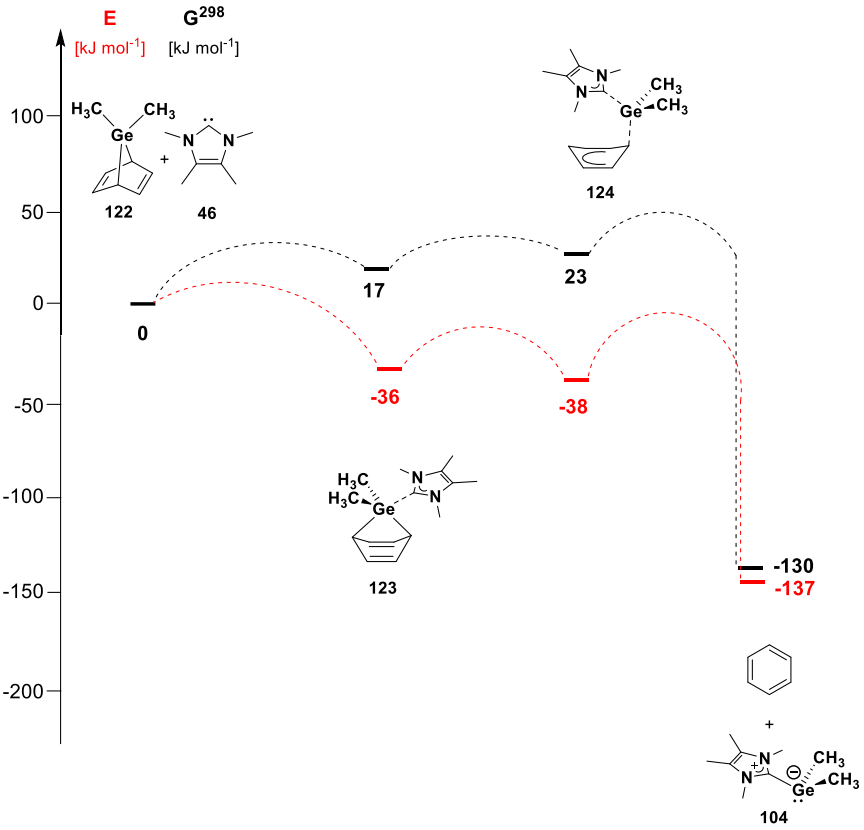
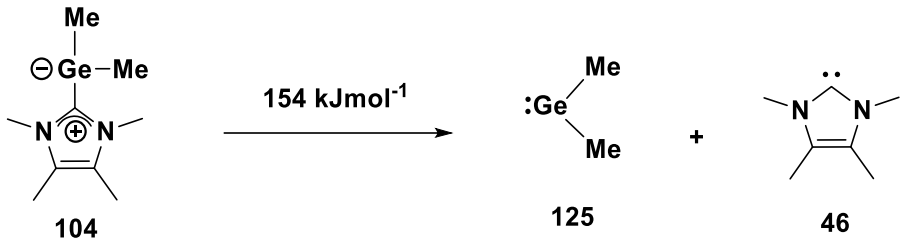


Abbildung 29: Berechnete Reaktionskoordinaten der Reaktion der Modellverbindung **122** mit ^{Me4}NHC **46**. Die Hartree-Fock Energien (E) sind rot und die freie Enthalpie G^{298} sind schwarz gekennzeichnet (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Der nächste vorstellbare Schritt ist die Spaltung des NHC-stabilisierten Germylenes **104** in freies ^{Me4}NHC **46** und Dimethylgermylen **125** (siehe Schema 44).



Schema 44: Spaltung des NHC-stabilisierten Dimethylgermylens **104**.

Die Bindungsdissoziationsenergie dieser Germanium-Kohlenstoffbindung ist jedoch mit 154 kJ mol^{-1} sehr hoch und schließt einen solchen Reaktionspfad aus. Wahrscheinlicher ist daher ein direkter Angriff des NHC-stabilisierten Germylenes **104** an das Germaniumatom des zweiten Germanorbornadiens **122** (siehe Abbildung 30). Dieser Schritt unter Ausbildung des Begegnungskomplexes **126** ist exotherm.

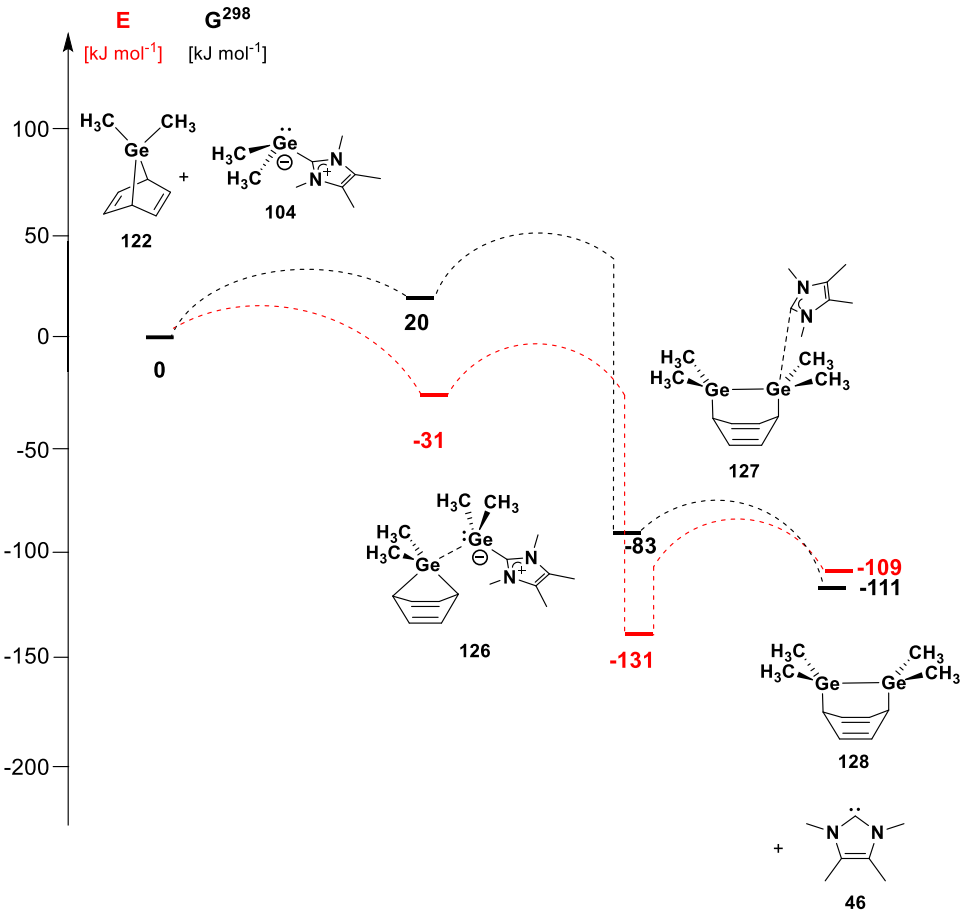
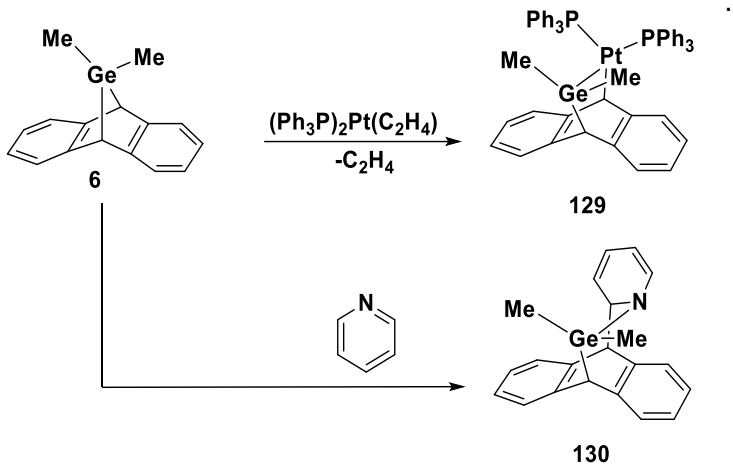


Abbildung 30: Berechnete Reaktionskoordinaten der Reaktion des Model-Germanorbornadiens **122** mit dem NHC-stabilisierten Germylen **104**. Die Hartree-Fock Energien (E) sind rot und die freie Enthalpie G^{298} sind schwarz gekennzeichnet (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Die Insertion des Germylens in die Ge-C-Bindung des Germanorbornadiens ist, wie erwartet, stark exotherm, da sie die Ringspannung verringert. Der C-Ge-C Winkel der Germanorbornadienbrücke der Verbindung **122** liegt bei 75.9°. Im Digermabicyclooctadien

128 ist der entsprechende C-Ge-Ge Innenwinkel mit 94.8° deutlich vergrößert. Der letzte Reaktionsschritt ist leicht endotherm.

Diese Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit von September 2017 bis Oktober 2018 erzielt. Im Juni 2019 publizierte die Arbeitsgruppe Cummins eine nukleophil induzierte Fragmentierung des Germanorbornadiens **6** mit anschließender Insertion des Germylenes in die Germanium-Kohlenstoffbindung des Germanorbornadiens. Die Reaktion wurde durch Pyridin und DMAP **107**, sowie einem Platinkomplex $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ initiiert.[22] Sowohl die Pyridin- als auch die Platin- induzierte Fragmentierung liefen wesentlich langsamer ab, sodass in beiden Fällen ein Zwischenschritt charakterisiert werden konnte. Hierbei handelt es sich um die Insertion des Nukleophil in die Germanium-Kohlenstoffbindung des Germanorbornadiens (siehe Schema 45).



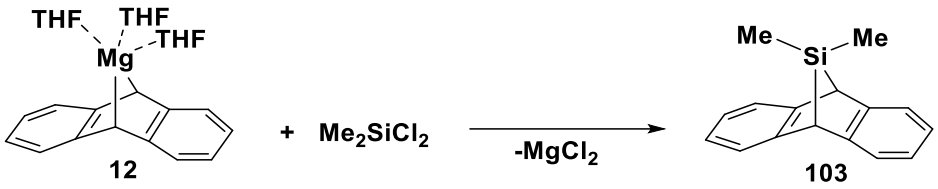
Schema 45: Zwischenprodukte der Pyridin und Platin induzierten Fragmentierung von Dibenzo-7-germanorbornadien **6**.[22]

3.1.5 Nukeophil induzierte Fragmentierungsreaktion des alkylsubstituierten Dibenzo-7-silanorbornadiens

Um den Effekt einer Alkylsubstitution besser untersuchen zu können, wurde analog zum Germanorbornadien **6** das Dibenzo-7-dimethylsilanorbornadien **103** synthetisiert. Im Anschluss sollte dessen Reaktivität mit Nukleophilen untersucht und mit den bereits untersuchten NHC-stabilisierten terphenylsubstituierten Silylenen **44** verglichen werden.[25]

3.1.5.1 Synthese und Charakterisierung des alkylsubstituierten Silanorbornadiens

Zur Synthese des Silanorbornadiens **103** konnte ebenfalls die Salzmetathesereaktion des Magnesiumanthracens **12** mit Dimethyldichlorsilan genutzt werden (siehe Schema 46).



Schema 46: Reaktion des Magnesiumanthracens **12** zum Silanorbornadien **103**.

Dieses Silanorbornadien wurde bereits 1985 von der Arbeitsgruppe Neumann über eine sehr ähnliche Reaktion mit Lithiumanthracen und Dimethyldichlorsilan synthetisiert. Die Ausbeute dieser Reaktion lag jedoch bei lediglich 9%.[30] Während das Silanorbornadien **103** in der oben beschriebenen Reaktion mit Magnesiumanthracen in THF bei T = -35°C in einer Ausbeute von 80% synthetisiert werden konnte. Zudem konnten von der Verbindung **103** Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten.

Auch das Silanorbornadien **103** zeigt die für Norbornadiene typischen Verschiebungen der Atome der Brückenkopf-Methingruppe von δ (^{1}H) = 3.51 und δ (^{13}C) = 45.4 (siehe Abbildung 31). Beide Methylsubstituenten des Siliciums sind, genau wie im Germanorbornadien **6** und **102**, magnetisch äquivalent.

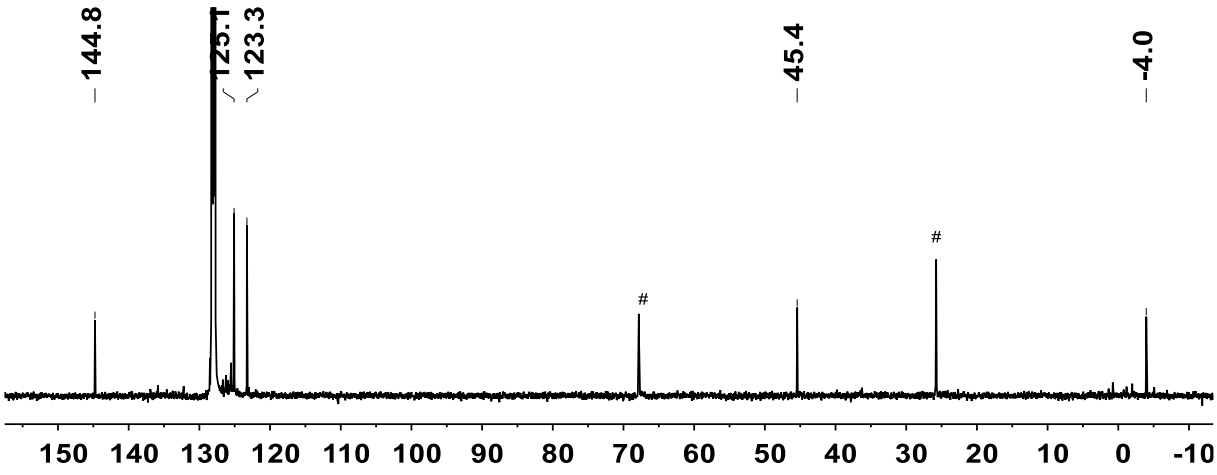


Abbildung 31: ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Dibenzo-7-silanorbornadiens **103** (# = THF).

Zudem weist das Silanorbornadien **103** mit dem Siliciumatom als Brückenatom einen weiteren NMR aktiven Kern auf. Im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum des Silanorbornadiens **103** ist ein Signal bei δ (^{29}Si) = 67.7. zu erkennen (siehe Abbildung 32). Im Vergleich zum Dimethyldiphenylsilan

welches ein Signal bei δ (^{29}Si) = -8.0 zeigt, handelt es sich also um eine deutliche Tieffeldverschiebung.[20, 29, 131]

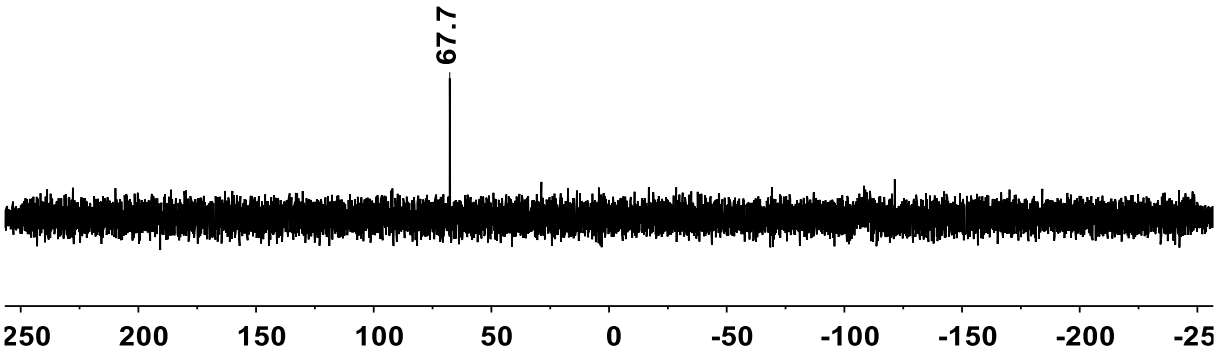


Abbildung 32: ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) des Dibenzo-7-silanorbornadiens **103**.

Eine solche Tieffeldverschiebung ist charakteristisch für Silanorbornadiene. Andere Vertreter dieses Verbindungstyps zeigen je nach Substitutionsmuster Verschiebungen im ^{29}Si{^{1}H} NMR im Bereich von δ (^{29}Si) = 20.9 bis 97.7 [20-21], wobei hier vor allem die weitere Substitution am Siliciumatom relevant ist. Die strukturell sehr ähnliche Verbindung 7-Dimethyl-benzo-7-silanorbornadien weist mit δ (^{29}Si) = 65.6 eine fast identische Verschiebung zum Silanorbornadien **103** auf.[30] Die Tieffeldverschiebung des Signals im ^{29}Si{^{1}H} NMR ist eine Folge der ungewöhnlichen Bindungssituation des Siliciums. Sie resultiert aus einer Hyperkonjugation der SiC-σ-Bindung und der π*-Orbitale der C-C-Doppelbindung des Norbornadien-Grundgerüstes. Diese führt ebenfalls zu einem energetisch tiefliegendem LUMO.[20] Eine weitere Folge dieser Wechselwirkung lässt sich in der Kristallstruktur des Silanorbornadiens **103** erkennen (siehe Abbildung 33).

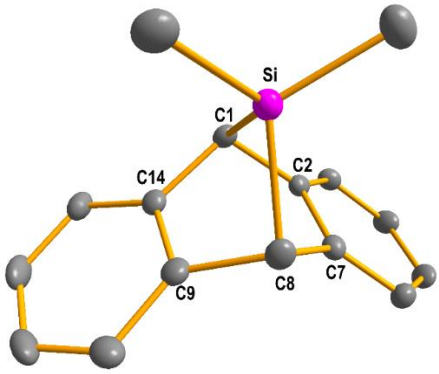
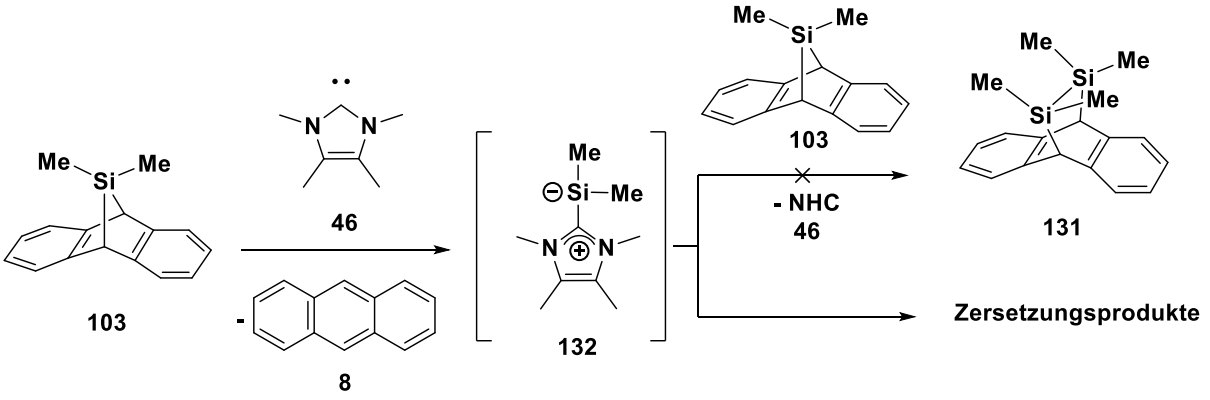


Abbildung 33: Molekülstruktur des Silanorbornadiens **103** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet), Wichtige Bindungslängen [pm]:
Si-C1 193.0(2); Si-C8 194.2(2); C2-C7 140.40(26); C9-C14 141.09;
Wichtige Winkel [°]: C1-Si-C8 81.0(8).

Hier ist ein mit 193.0 pm deutlich vergrößerter Abstand zwischen dem Siliciumatom und den Kohlenstoffatomen C1 und C8 zu beobachten. Ein Vergleich mit anderen Silicium-Kohlenstoffeinfachbindungen wie der Bindungslänge zwischen dem Siliciumatom und den Methylgruppen C15 oder C16 (185.2 und 185.7 pm) zeigt diesen Effekt. Auch der C1-Si-C8 Winkel des Silanorbornadiens ist mit 81.0° im Vergleich zu einem idealen Tetraederwinkel von 109.5° sehr spitz. Zudem sind die Bindungen zwischen C2 und C7, sowie zwischen C9 und C14 mit 140.4 pm und 141.1 pm gegenüber den durchschnittlichen C-C-Bindungen des Anthracens (138.6 pm) leicht verlängert.

3.1.5.2 NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion des alkylsubstituierten Silanorbornadiens

Die Reaktion des Silanorbornadiens **103** mit ^{Me4}NHC **46** in C_6D_6 führte nicht zur Bildung des analogen Disilaoctadiens **131** (siehe Schema 47). Stattdessen lässt sich im ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum nur eine Zersetzung des vermutlich entstandenen ^{Me4}NHC-Dimethylsilylen Addukts **132** beobachten. In der photolytisch-induzierten Fragmentierungsreaktion eines 7-Dimethyl-benzo-7-silanorbornadiens konnte hingegen die Insertion des Silylens in die Silicium-Kohlenstoffbindung des Silanorbornadiens beobachtet werden.[14]



Schema 47: Reaktion des Silanorbornadiens **103** mit ^{Me4}NHC **46**.

Zudem belegt das Vorhandensein von Anthracen, dass eine Fragmentierung des Silanorbornadiens **103** stattgefunden hat. Die Reaktion zum ^{Me4}NHC-Dimethylsilylen Addukt **132** ist jedoch mit 179 kJ mol^{-1} deutlich endotherm. Dies deutet auf eine geringe Stabilität des NHC-Silylenaddukts **132** hin.

Die Reaktion der Dialkylgermanorbornadiene mit NHC zu den NHC-stabilisierten Germylenen **104** und **105**, sowie die Bildung des terphenylsubstituierten NHC-stabilisierten Silylen **44** sind hingegen leicht exotherm (-15.4 kJ mol^{-1} (**104**), -12.8 kJ mol^{-1} (**105**), -6.5 kJ mol^{-1} (**44**)). Daher

kann das terphenylsubstituierte Silylen als NHC Addukt dargestellt werden. Die alkylsubstituierten Germylen-NHC Addukte sind ebenfalls stabil, lassen sich jedoch bevorzugt vom Germanorbornadien abfangen. Zusammenfassend lässt sich die Reaktivität der alkylsubstituierten Germanorbornadiene **6** und **102** mit der Reaktivität ihres Silicium-Analogon **103,** aufgrund der Instabilität der Verbindung **132**, nicht vergleichen.

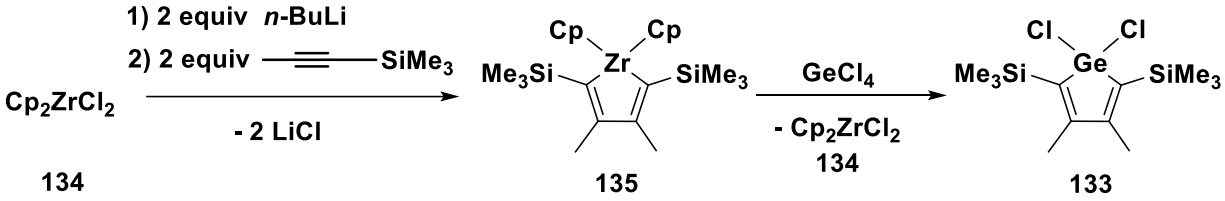
3.2. Benzo-7-germanorbornadiene

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, sind Germanorbornadiene über mehrere Syntheserouten zugänglich. Neben der einstufigen Salzmetathesereaktion über Magnesiumanthracen ist eine viel genutzte Syntheseroute die Diels-Alder-Reaktion von Germolen mit einem Alkin.[12] Der Vorteil dieser Route besteht in der Möglichkeit, Germanorbornadiene mit einer asymmetrisch substituierten oder arylsubstituierten Germaniumbrücke synthetisieren zu können. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Synthese und Charakterisierung von disubstituierten Germolen eingegangen. Um die Reaktivität der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit den Benzo-7-germanorbornadienen vergleichen zu können, wurde eine Reihe von alkylsubstituierten Germolen synthetisiert. Zudem wurden arylsubstituierte Germole synthetisiert, um anschließend mögliche Abgangsgruppen wie Hydride oder Allylgruppen am Germaniumatom des Germols einzuführen. Ferner wurden zwei phenylethersubstituierte Germole dargestellt um gegebenenfalls ein Löslichkeitsproblem in der Folgechemie der Benzo-7-germanorbornadiene zu beheben.

3.2.1 Synthese und Funktionalisierung der Germole

Die Germole wurden nach einer zuerst von Fagan und Nugent beschriebenen Methode synthetisiert [132-133] (siehe Schema 48). Hierbei handelt es sich um eine der möglichen Syntheserouten zur Darstellung von Germolen, weitere mögliche Routen sind z.B. in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel zusammengefasst.[134] Das Dichlorgermol **133** wurde nach einer bekannten Synthesevorschrift präpariert.[135-136] Im ersten Schritt reagiert das in Pentan suspendierte Zirconocendichlorid **134** bei T = -90°C mit zwei äquivalenten *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) zum Negishi-Reagenz. Eine anschließende Reaktion des Negishi-Reagenzes mit Trimethylsilylpropin führt zum Zirconacyclopentadien **135** als Zwischenprodukt. Dieses kann in einer Elementaustauschreaktion mit einer Vielzahl von Hauptgruppenhalogeniden umgesetzt werden.[137] Für die Synthese von Dichlorgermol **133**

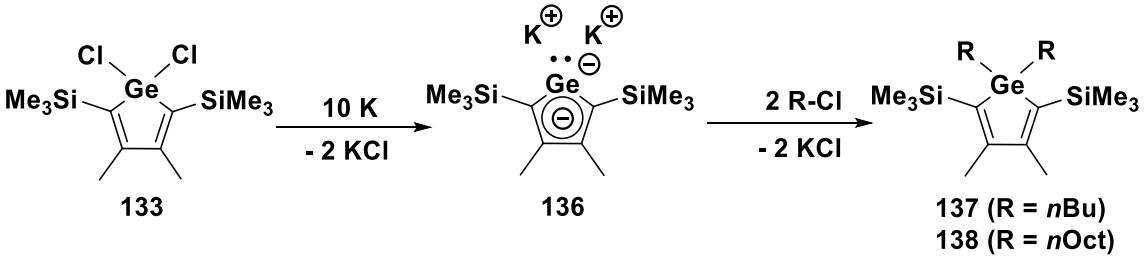
wird das Zirconacyclopentadien **135** *in situ* mit Germaniumtetrachlorid umgesetzt. Durch eine Filtration der Reaktionslösung über wenig Kieselgel kann auf eine Kristallisation zur Aufreinigung des Produktes verzichtet werden. Das Germol **133** konnte in einer Ausbeute von 62% erhalten werden



Schema 48: Syntheseroute des Germols **133** über das Zirconacyclopentadien **135** als Zwischenstufe.

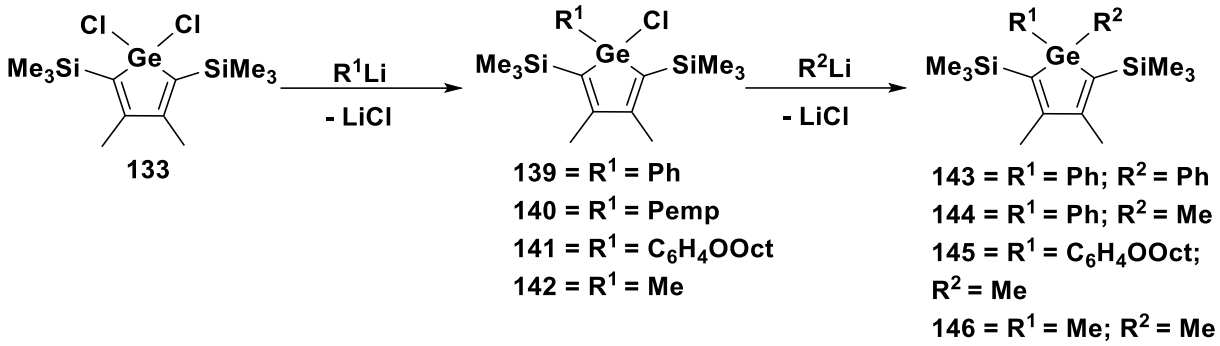
Eine symmetrische Alkylsubstitution in der 1,1-Position des Germols kann über eine Salzmetathesereaktion von Germoldianion **136** ablaufen (siehe Schema 49).[85] Hierzu wird das Germoldianion nach einer Literaturvorschrift von Dong *et al.* synthetisiert.[98] Das Dichlorgermol **133** wird mit einem zehnfachen Überschuss Kalium in THF umgesetzt. Nach einer Separation des überschüssigen Kaliums wird die Germoldianion-Lösung direkt mit zwei äquivalenten Alkylchlorid umgesetzt. Die Germole **137** und **138** konnten in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Durch den Einsatz von *tert*-Butylchlorid als Alkylhalogenid konnte kein di-*tert*-Butyl substituiertes Germol erhalten werden. Mit Hilfe einer GC-MS Messung konnten Bestandteile der Reaktionsmischung nachgewiesen werden, welche den Massen des monosubstituierten Produkts, sowie des Dihydridogermols zugeordnet werden können.



Schema 49: Syntheseroute der Germole **137** und **138** über das Germoldianion **136** als Zwischenstufe.

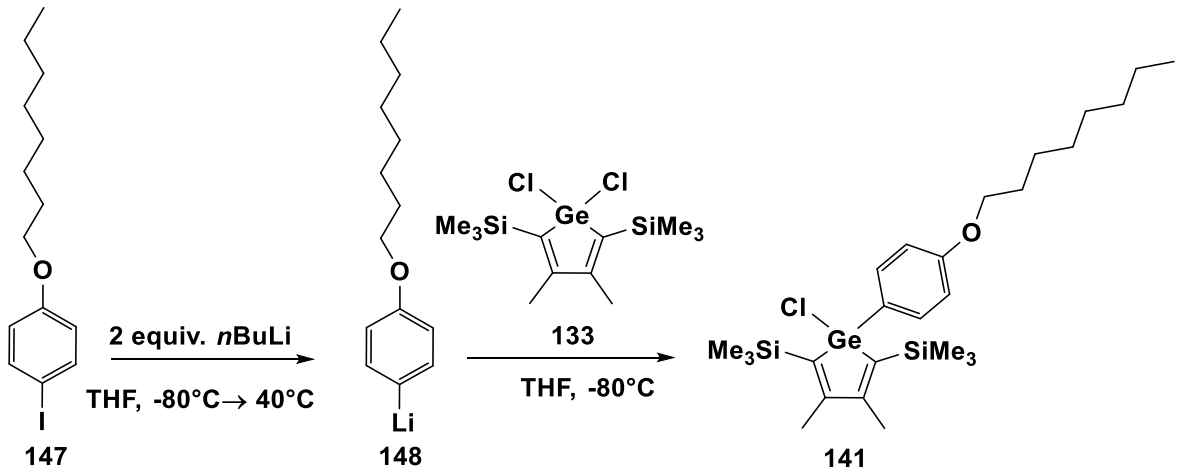
Zur Synthese von einfach substituierten, asymmetrisch substituierten oder arylsubstituierten Germolen ist die Syntheseroute über Germoldianion **136** ungeeignet. Daher wurden diese über eine Salzmetathesereaktion des Germols mit der entsprechenden lithiierten Verbindung synthetisiert (siehe Schema 50).



Schema 50: Syntheseroute der Germole **139**-**146** über eine einfache oder zweifache Salzmetathesereaktion (Pemp = Pentamethylphenyl; C_6H_4OOct = 4-(octyloxy)phenyl).

Die Synthese der Germole **139**-**146** wurde (wenn nicht anders beschrieben) in Diethylether bei T = -90°C durchgeführt. Das phenylsubstituierte Chlorgermol **139** konnte durch den direkten Einsatz von einem Äquivalent Phenyllithium (PhLi) in einer Ausbeute von 81% als kristalliner Feststoff erhalten werden.[91] Der Einsatz von zwei Äquivalenten Phenyllithium führte zum diphenylsubstituierten Germol **143**.

Das Pentamethylphenyl (pemp)-substituierte Chlorgermol **140** wurde nach einer Vorschrift von Reinhold *et al.* synthetisiert.[135] Das als Nebenprodukt entstandene Pentamethylbenzol konnte durch eine Kugelrohrdestillation entfernt werden. Daher konnte auf eine Kristallisation zur Aufreinigung des Germols **140** verzichtet werden. Hierdurch wurde die Ausbeute von 48% auf 67% erhöht. Zur Synthese des Germols **141** wurde 1-Lithium-4-(octyloxy)benzol **147** *in situ* aus 1-Iod-4-(octyloxy)benzol **148** hergestellt (siehe Schema 51) und bei T = -80°C zum Germol **133** gegeben. Zur Unterdrückung einer Wurtz-Kupplung wurden zwei Äquivalente *n*-Butyllithium eingesetzt. Das Germol **141** konnte in einer Ausbeute von 55% erhalten werden. Eine Verunreinigung durch (Octyloxy)benzol (im Verhältnis 1:3 (Verunreinigung: Produkt)) konnte nicht entfernt werden.[138]



Schema 51: Synthese des Germols **141**.

Im ^{1}H NMR und im ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum des ethersubstituierten Germols **141** konnte nur ein Signalsatz gefunden werden, der einem Germol zugeordnet werden kann. Im EI-MS Spektrum wurde die Masse des chlorsubstituierten Germols **141** nachgewiesen. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei dem chlorsubstituierten Germol **141** um das Hauptprodukt handelt. Bei den aus diesem Ansatz erhaltenen Einkristallen, welche sich für eine XRD-Analyse eigneten, handelte es sich jedoch um das iodsubstituierte Germol **149** (siehe Abbildung 36) und nicht um das erwartete Chlorgermol **141**. Das Iod stammt aus der lichtinduzierten Zerfallsreaktion des 1-Iod-4-(octyloxy)benzols **147**. Eine Halogenaustauschreaktion führte zu kleinen Mengen des iodsubstituierten Germols **149**.

Das einfach methylsubstituierte Germol **142** konnte durch eine Reaktion des Germols **133** mit einem Äquivalent Methyllithium nur in Spuren erhalten werden. Das Hauptprodukt dieser Reaktion war das dimethylsubstituierte Germol **146**. Zudem lag noch unreagiertes Germol **133** vor. Daher wurde durch den Einsatz eines weiteren Äquivalents Methyllithium das Germol **146** ohne weitere Nebenprodukte in einer Ausbeute von 77% erhalten. Dieses hätte auch über eine Reaktion des Germoldianions **136** mit Methyliodid erhalten werden können (siehe Schema 49). Hierauf wurde jedoch aufgrund des Vorhandenseins alternativer Syntheserouten verzichtet.

Das methyl-phenylsubstituierte Germol **144** wurde in einer Reaktion des phenylsubstituierten Chlorgermols **139** mit einem Äquivalent Methyllithium in einer Ausbeute von 81% synthetisiert. Auch das phenylethersubstituierte Chlorgermol **141** konnte in einer Ausbeute von 49% methyliert werden (Verbindung **145**). Eine Einführung von größeren aromatischen Substituenten wie z.B. der *meta*-Terphenylgruppe am Germol war nicht möglich.

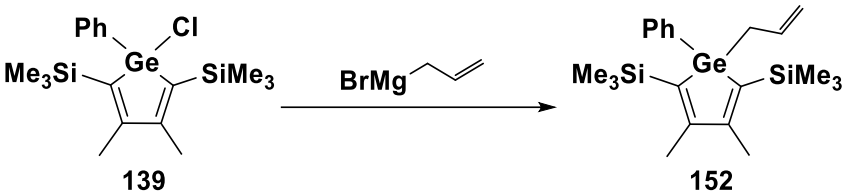
Zur Einführung einer Hydridofunktion am Germaniumatom des Germols wurden die Chlorgermole **139** und **140** in THF bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt (siehe Schema 52). Die Germolhydride konnten nach einer wässrigen Aufarbeitung in moderaten Ausbeuten von 73% (**150**) und 56% (**151**) erhalten werden. Vom Germol **150** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse (XRD-Analyse) erhalten werden.

139 = R^{1} = Ph
140 = R^{1} = Pemp

150 = R^{1} = Ph
151 = R^{1} = Pemp

Schema 52: Synthese der Hydridogermole **150** und **151**.

Die Einführung einer Allylgruppe erfolgte über eine Reaktion der Allylgrignardverbindung mit dem Chlorgermol **139** (siehe Schema 53). Die Reaktion wurde in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Allylgermol **152** konnte mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden. Zudem konnten von dem Germol **152** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhalten werden.



139 **152**

Schema 53: Synthese des Allylgermols **152**.

3.2.2 Charakterisierung der Germole

Im Verlauf dieser Arbeit konnten zehn neue (**137**, **138**, **141**, **143**-**145**, **150**-**152**) und drei literaturbekannte Germole (**133**, **139** und **140**) synthetisiert werden. Die literaturunbekannten Germole wurden vollständig NMR spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalysen charakterisiert. Von den Germolhydriden **150** und **151** wurden ebenfalls IR-Spektren gemessen. Zudem konnten von den Germolen **139**, **140**, **149**, **150** und **152** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhalten werden.

Die charakteristischen NMR spektroskopischen Daten der Germole **133**, **137**-**146** und **149**-**152** sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es wurden keine größeren Abweichungen zum literaturbekannten Dichlorgermol **133** festgestellt.[135-136]

Tabelle 3: Übersicht der charakteristischen NMR spektroskopischen Verschiebungen der Germole **133**, **137**-**146** und **149**-**152.**

		δ (^{1}H)		δ (^{13}C)		δ (^{29}Si)
	R^1; R^2	Si<u>Me</u>$_3$	C-<u>Me</u>	<u>C</u>-SiMe$_3$	<u>C</u>-Me	SiMe$_3$
133	Cl; Cl	0.35	1.68	132.8	160.9	-7.7
146	Me; Me	0.29	2.01	142.4	161.6	-10.2
137	*n*Bu; *n*Bu	0.34	2.03	140.9	163.2	-10.5
138	*n*Oct; *n*Oct	0.38	2.07	140.8	162.8	-10.5
139	Ph; Cl	0.23	1.93	136.8	163.9	-8.4
140	Pemp; Cl	0.30	2.01	142.7	159.9	-8.6
141	C_6H_4OOct; Cl	0.31	1.98	138.7	162.3	-8.6
143	Ph; Ph	0.19	2.12	141.7	164.5	-9.2
144	Ph; Me	0.18	2.09	142.0	163.0	-9.6
145	C_6H_4OOct; Me	0.21	2.11	142.4	162.8	-9.7
150	Ph; H	0.21	2.07	140.1	163.9	-9.1
151	Pemp; H	0.24	2.11	144.1	161.3	-9.5
152	Ph; Allyl	0.21	2.06	140.1	164.0	-9.7

Interessanterweise konnte im Fall der Germolhydride **150** und **151** eine ungewöhnliche $^{5}J_{HH}$-Kopplung zwischen dem Hydrid und der Methylgruppe des Germolrings beobachtet werden. Diese führte zu einer Aufspaltung der Methylsignale zu einem Duplett, während die Hydridosignale zu einem Pentett aufgespalten wurden (siehe Abbildung 34). Das theoretisch erwartete Septett konnte aufgrund des ungenügenden Signal zu Rauschverhältnisses nicht gefunden werden. Die $^{5}J_{HH}$-Kopplungskonstante ist erwartungsgemäß mit 0.8 Hz (**150**) bzw. 1.2 Hz (**151**) recht klein.

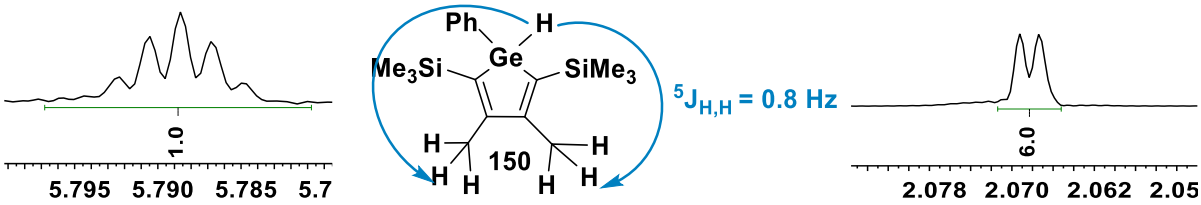


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem ^{1}H NMR Spektrum (499 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germolhydrides **150**.

Die Molekülstrukturen der Germole **139**, **140**, **149**, **150** und **152**, wie sie sich aus den XRD-Analysen geeigneter Einkristalle ergeben, sind in den Abbildungen 35 und 36 gezeigt. Die phenylsubstituierten Germole **139** und **150** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe

P2₁/n und das allylsubstituierte Germol **152** in der Raumgruppe *C2*, während die pemp-und phenylethersubstituierten Germole **140** und **149** in der triklinen Raumgruppe *P-1* kristallisierten.[138]

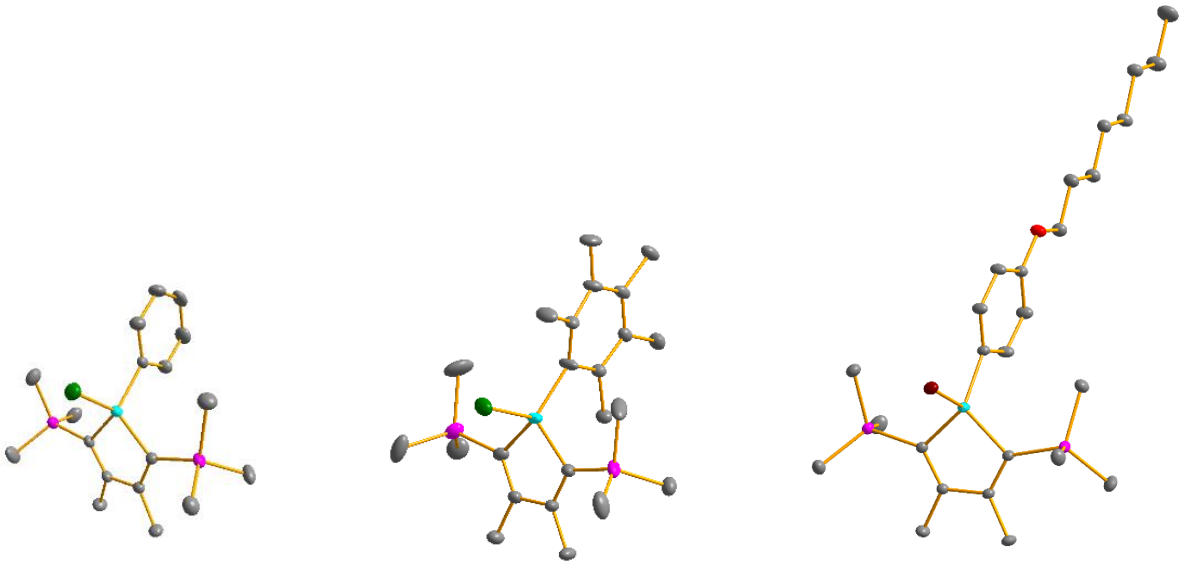


Abbildung 35: Molekülstrukturen der Germole **139**, **140** und **149** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Bindungslängen und -winkel, die für die weitere Diskussion relevant sind, sind in Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

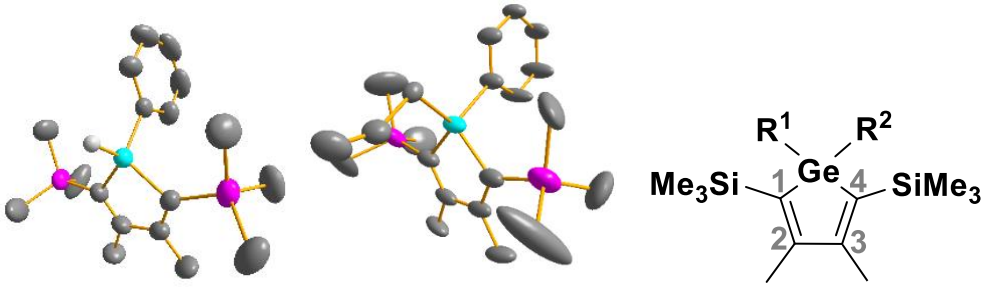


Abbildung 36: Molekülstrukturen der Germole **150** und **152** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet), sowie eine Übersicht der Nummerierung der Kohlenstoffatome des Germolrings (R^1 = Arylsubstituent). Bindungslängen und -winkel, die für die weitere Diskussion relevant sind, sind in Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome ist der Abbildung 36 zu entnehmen.

Tabelle 4: Relevante Bindungslängen der Germole **139, 140, 149, 150 und 152** [pm].

	R^1; R^2	Ge-C1	Ge-C4	C1-C2	C2-C3	C3-C4
139	Ph, Cl	193.09 (43)	193.35 (34)	134.55 (56)	152.06 (54)	134.88 (62)
140	Pemp, Cl	194.42 (11)	194.57 (11)	135.35 (15)	151.41 (16)	135.28 (15)
149	C_6H_4OOct, I	194.1 (8)	193.9 (9)	135.64 (12)	151.78 (10)	135.72 (11)
150	Ph, H	194.04 (19)	193.65 (15)	134.68 (24)	152.00 (25)	134.37 (24)
152	Ph, Allyl	194.45 (40)	194.45 (40)	135.45 (47)	150.80 (64)	135.45 (47)

Bei der Betrachtung der Bindungslängen aller kristallisierten Germole sind keine größeren Auffälligkeiten festzustellen. Bei den C1-C2- sowie C3-C4-Bindungen handelt es sich um Doppelbindungen, während es sich bei der C2-C3-Bindung um eine Kohlenstoffeinfachbindung handelt. Die C-C-Doppelbindungen sind mit 134.4-135.7 pm etwas länger als typische Kohlenstoffdoppelbindungen (132 pm), während die Kohlenstoffeinfachbindungen mit 150.8-152.1 pm etwas verkürzt sind (154 pm).[139] Dies ist ein Effekt der konjugierten Butadieneinheit. In dieser beträgt die Bindungslänge der Doppelbindung 137 pm, während die Einfachbindung mit 148 pm ebenfalls verkürzt ist.[139] Dieser Effekt tritt üblicherweise in Heterolen und ebenfalls im Dichlorgermol **133** auf.[136] Auch bei den Germanium-Kohlenstoffbindungen handelt es sich um typische Einfachbindungen.[140] Auffällig ist dennoch, dass allein das allylsubstituierte Germol **152** mit gleichlangen Ge-C- und C-C-Bindungen im Fünfring spiegelsymmetrisch ist.

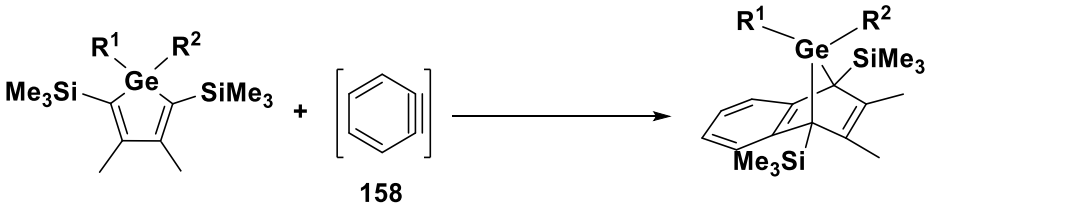
Tabelle 5: Relevante Winkel der Germole **139, 140, 149, 150 und 152** [°] R^1 = Arylsubstituent.

	R^1; R^2	R^1-Ge-C1(α)	R^1-Ge-C4(β)	C1-Ge-C4(γ)	$\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$
139	Ph; Cl	117.371 (170)	118.555 (190)	93.517 (171)	329.4
140	Pemp; Cl	118.25 (38)	121.69 (53)	92.56 (50)	332.5
149	C_6H_4OOct; I	118.77 (33)	120.72 (35)	93.18 (34)	332.7
150	Ph; H	114.06 (76)	112.65 (73)	92.22 (74)	318.9
152	Ph; Allyl	111.461 (106)	111.461 (106)	91.854 (173)	314.8

Das Germaniumatom ist in den Germolen **139**, **140** und **149** erwartungsgemäß annähernd tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die Summe der Bindungswinkel $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ weicht nur wenig von einer idealen tetraedrischen Koordination mit einer Summe der Bindungswinkel von 328.5° (3 x 109.5°) ab. Eine Ausnahme bilden hier das allylsubstituierte Germol **152** und das Hydridogermol **150**, welche mit $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 314.8° und $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 318.9° von einer ideal tetraedrischen Verbindung abweichen.

3.2.3 Synthese der Benzo-7-germanorbornadiene

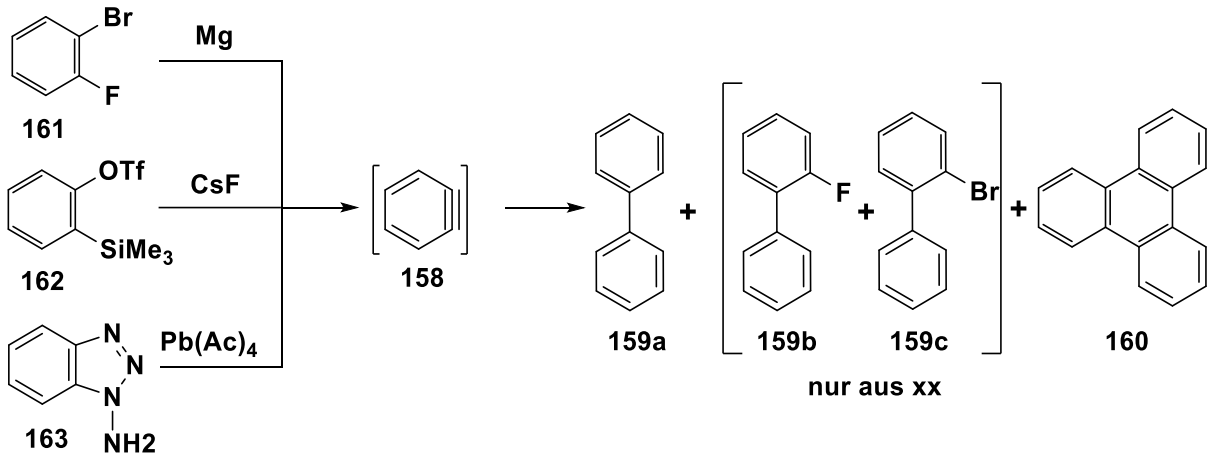
Die Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**156** konnten über eine Diels-Alder-Reaktion der entsprechenden Germole mit einem *in situ* hergestellten Arin **158** in sehr guten Ausbeuten von 90-95% erhalten werden (siehe Schema 54). Eine Ausnahme bildet das Germanorbornadien **157**, welches in einer Ausbeute von 46% erhalten wurde. Zudem konnten von den Germanorbornadienen **153**, **154** und **156** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhalten werden. Die Bildung von Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160** als Nebenprodukte konnte durch die Erwärmung der Reaktionslösung auf T = 60°C nach der Zugabe der Germole unterdrückt werden. Das Arin **158** wurde aus einer Reaktion des *ortho*-Fluor-brombenzols **161** mit elementarem Magnesium erhalten. Daher konnten keine halogensubstituierten Germole als Reaktionspartner eingesetzt werden. Der Einsatz anderer gängiger Arinvorstufen wie 2-(Trimethylsilyl)-phenyl-trifluormethansulfonsäure **162** oder 1-Aminobenzotrizaol **163** (siehe Schema 55), welche einen Einsatz von halogensubstituierten Germolen ermöglichen sollte, führte nicht zu einer Bildung der Germanorbornadiene, sondern nur zur weiteren Reaktion des Arins zu Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160**.



146 = R ^{1}= R^2 = Me
137 = R^1 = R^2 = *n*Bu
138 = R^1 = R^2 = *n*Oct
144 = R^1 = Ph; R^2 = Me
145 = R^1 = C_6H_4OOct; R^2 = Me

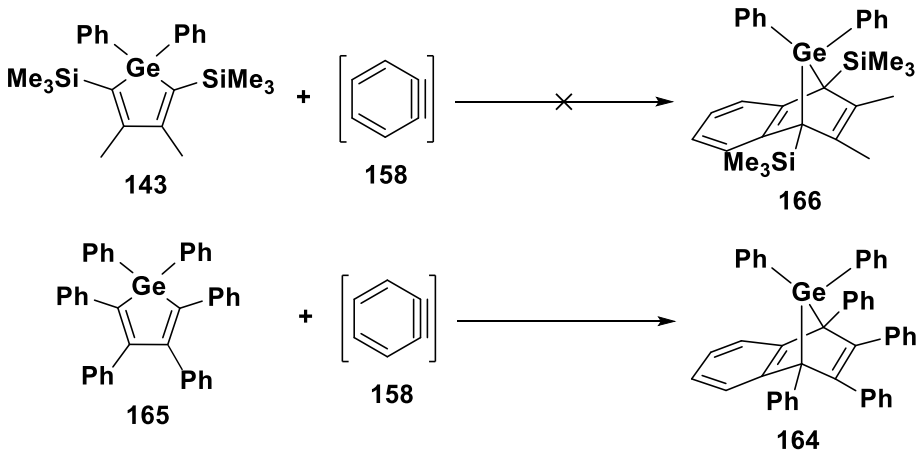
153 = R^1 = R^2 = Me
154 = R^1 = R^2 = *n*Bu
155 = R^1 = R^2 = *n*Oct
156 = R^1 = Ph; R^2 = Me
157 = R^1 = C_6H_4OOct; R^2 = Me

Schema 54: Synthese der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** über eine Diels-Alder-Reaktion der Germole **137**, **138**, **144**-**146**mit *in situ* synthetisiertem Arin **158**.



Schema 55: Übersicht der genutzten Arinvorstufen und ihrer deren weitere Reaktion zu Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160**.

Neumann und Mitarbeiter publizierten bereits zahlreiche Beispiele dieser Synthese.[12, 30] Die in der Literatur verwendeten Germole wiesen jedoch alle Phenylsubstituenten in der 1,4-Position des Germols auf. Diese reagierten in einer Cycloadditionsreaktion zu den Germanorbornadienen**.** In dieser Arbeit wurden trimethylsilylsubstituierte Germole verwendet. Diese kleine Änderung im Grundgerüst des Germols **143** führt zu einer im Vergleich zum Germol **165** veränderten Reaktivität. So führte eine von der Arbeitsgruppe Neumann durchgeführte Diels-Alder-Reaktion des diphenylsubstituierten Germols **165** zum Germanorbornadien **164**, während das Germanorbornadien **166** im Rahmen dieser Arbeit, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht über eine Cycloaddition des Germols **143** erhalten werden konnte (siehe Schema 56).



Schema 56: Synthese bzw. versuchte Synthese der Benzo-7-germanorbornadiene **164** und **166** über eine Diels-Alder-Reaktion der Germole **143** und **165** mit *in situ* synthetisiertem Arin.

3.2.4 Charakterisierung der Benzo-7-germanorbornadiene

Im Verlauf dieser Arbeit konnten insgesamt fünf neue Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** synthetisiert werden. Die Germanorbornadiene **153**-**157** wurden vollständig NMR spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalysen charakterisiert. Von den Germanorbornadienen **156** und **157** konnten jedoch sowohl im ESI, als auch in einem LIFDI Massenspektrum weder ein Molekülionenpeak, noch das Naphthalinderivat **167** als Zersetzungsprodukt gefunden werden.[138] Das Naphthalinderivat **167** konnte im GC-MS (EI) in beiden Fällen nachgewiesen werden.

NMR spektroskopisch zeigen die Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** im $^{13}C\{H\}$ NMR Spektrum, analog zu den Dibenzo-7-germanorbornadienen **6** und **102**, die für (Germa)-Norbornadiene typischen Tieffeld-Verschiebungen der Kohlenstoffatome in der Brückenkopfposition (C1 und C4, siehe Abbildung 38). Die chemischen Verschiebungen im $^{13}C\{^1H\}$ NMR von C1 und C4 sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die asymmetrisch substituierten Germanorbornadiene **156** und **157** weisen im $^{13}C\{H\}$ NMR jeweils nur ein Signal für das Brückenkopfkohlenstoffatom auf. Daher kann von diesen Verbindungen nur ein Konformer vorliegen. Aus sterischen Gründen könnte die *anti*-Konformation bevorzugt sein, diese wird ebenfalls in analogen Siliciumverbindungen gefunden.[26]

Tabelle 6: ^{13}C chemische Verschiebungen der Brückenkopfkohlenstoffatome (C1/C4) und Substituenten (R^1/R^2) der Germanorbornadiene **153**-**157**.

	R^1, R^2	δ (^{13}C) C1 und C4	δ (^{13}C) R^1 und R^2
153	Me, Me	49.0	1.5; 2.1
154	*n*Bu, *n*Bu	49.1	13.4; 13.7;21.0; 21.4; 25.9; 26.8; 27.1; 28.1
155	*n*Oct, *n*Oct	49.1	14.3; 21.2; 21.5; 22.0; 23.0; 23.1; 23.7; 26.0; 29.2; 29.4; 29.6; 32.1; 32.2; 33.5; 34.0; 34.2
156	Ph, Me	50.1	1.0 (Me) 128.4; 130.2; 133.7; 141.5 (Ph)
157	C_6H_4OOct, Me	50.2	1.0(Me) 14.4; 23.1; 26.5; 29.7; 29.7; 29.8; 32.2; 67.7 132.7; 135.2; 151.6; 161.3(C_6H_4OOct)

Zudem sind die Substituenten am Germaniumatom durch das asymmetrische Grundgerüst des Germanorbornadiens **153**-**157** nicht mehr magnetisch äquivalent. Dieser Effekt kann anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Substituentensignale im ^1H

und $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum beobachtet werden. Die $^{13}C\{^1H\}$ chemischen Verschiebungen der Substituenten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Methylsignale des dimethylsubstituierten Germanorbornadienes **153** liegen bei δ ^{13}C = 1.5 (*anti*-Stellung) und δ ^{13}C = 2.1 (*syn*-Stellung). Beispielhaft wird dieser Effekt ebenfalls im ^1H NMR Spektrum des Germanorbornadiens **153** gezeigt. Die Methylgruppen zeigen im ^1H NMR Spektrum Signale bei δ (^1H) = -0.01 und δ (^1H) = 0.46 (siehe Abbildung 37).

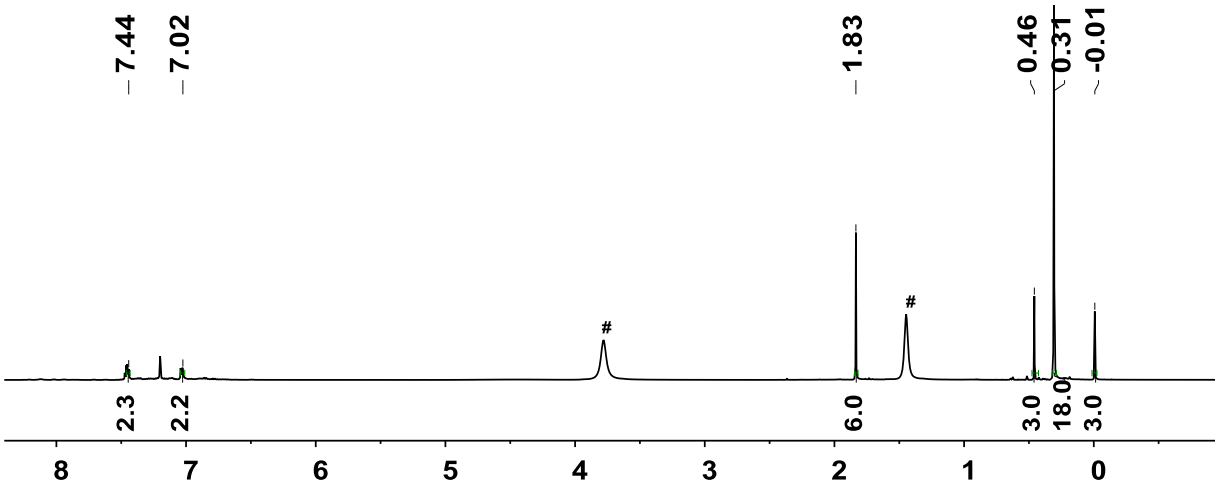


Abbildung 37: ^1H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germanorbornadiens **153** (# = THF).

Die Zuordnung der Methylgruppensignale erfolgte über ein NOE (nuclear Overhauser effect) NMR Experiment. Hier führte die Absättigung der ^1H Resonanz der Methylgruppe des Grundgerüstes bei δ (^1H) = 1.83 zu einer Verstärkung des Signals der Trimethylsilylgruppe bei δ (^1H) = 0.31 und des Methylgruppensignals bei δ (^1H) = 0.46 (siehe Abbildung 38). Daher befindet sich diese Methylgruppe in der räumlichen Nähe zur Methylgruppe des Grundgerüstes. Dies entspricht der *anti*-Stellung. Die Methylgruppe bei δ (^1H) = -0.01 befindet sich in der *syn*-Stellung und damit in räumlicher Nähe zum aromatischen Teil des Grundgerüstes. Die Lage dieser Methylgruppe innerhalb des Anisotropiekegels des Benzolrings bewirkt eine Hochfeldverschiebung des Signals dieser Methylgruppe im Protonen NMR Spektrum. Diese betrifft nicht das entsprechende Kohlenstoffatom, welches eine Verschiebung von δ ^{13}C = 2.1 aufweist.

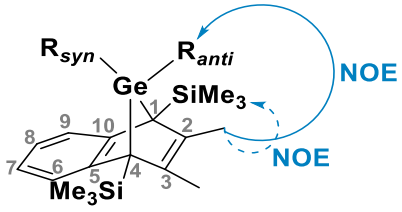


Abbildung 38: Zuordnung der *anti*- und *syn*-Methylgruppen im Germanorbornadien **153** mit Hilfe des NOE Experiments.

Die Molekülstrukturen der Germanorbornadiene **153**, **154** und **156**, wie sie sich aus den XRD-Analysen geeigneter Einkristalle ergeben, sind in den Abbildungen 39 und 40 gezeigt. Beim Germanorbornadien **153** lag eine Fehlordnung des Grundgerüstes mit einer Besetzung von 85:15 vor.

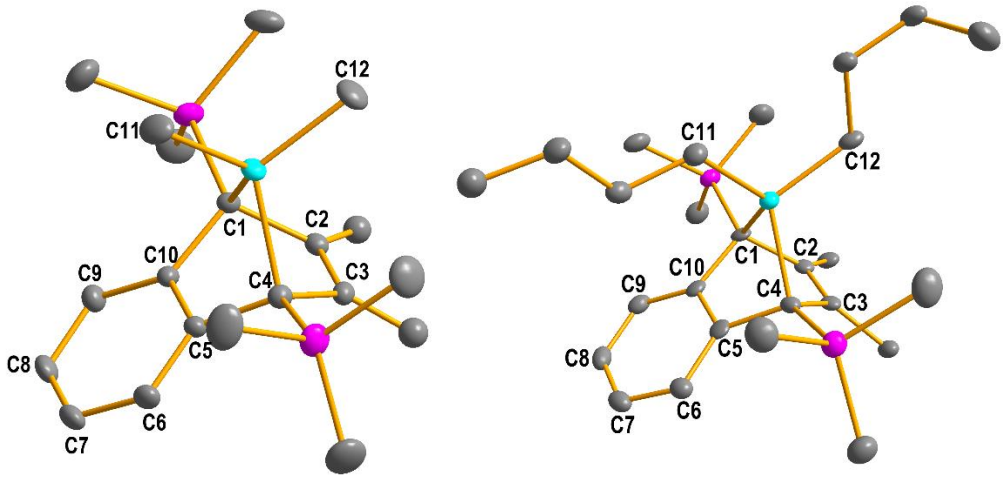


Abbildung 39: Molekülstrukturen der Benzo-7-germanorbornadiene **153** und **154** im Kristall. (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und -winkel, die für die Diskussion relevant sind, wurden in Tabelle 7 zusammengefasst.

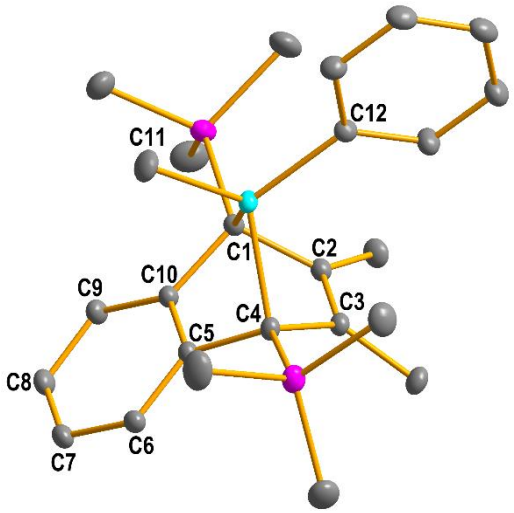


Abbildung 40: Molekülstruktur des Benzo-7-germanorbornadiens ***anti*-156** im Kristall. (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und –winkel, die für die Diskussion relevant sind, wurden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Analog zum Silanorbornadien **103** können die typischen Charakteristika der 7-Sila- und Germanorbornadiene, wie einem verlängerten Bindungsabstand zwischen den Brückenkopfkohlenstoffatomen (C1 oder C4) und der Germaniumbrücke, sowie einem spitzen Winkel zwischen C1-Ge-C4, in den Molekülstrukturen der Germanorbornadiene **153**, **154** und

156 gefunden werden (wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst). Die Germanorbornadiene **153**, **154** und **156** weisen mit 202.2-203.0 pm eine verlängerte Ge-C1- bzw. Ge-C4-Bindungslänge auf. Typische Ge-C-Bindungslängen liegen bei 195-200 pm.[140] Zudem weisen die Germanorbornadiene **153**, **154** und **156** mit 79.6°-79.7° einen im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel (109.5°C) sehr spitzen C1-Ge-C4-Winkel auf. Auch die Doppelbindungen zwischen C5 und C10 sind mit 141.0-141.8 pm gegenüber den durchschnittlichen C=C-Doppelbindungen (C5-C6; C6-C7; C7-C8; C8-C9; C9-C-10) der Germanorbornadiene **153, 154** und **156** (134.8-139.7 pm) leicht verlängert. Dies ist eine Folge der Hyperkonjugation zwischen den σ-Orbitalen der Ge-C Bindungen und dem π^*-Orbital der C=C-Doppelbindung des Norbornadiengrundgerüsts. Im Gegensatz zum Dibenzo-7-silanorbornadien **103** ist die Folge dieser Wechselwirkung jedoch nur durch die Verlängerung der C=C-Doppelbindungen zwischen C5 und C10 zu sehen. Auf die zweite Doppelbindung zwischen C2 und C3 hat diese Hyperkonjugation keinen Einfluss. Dieser Effekt kann ebenfalls bei den analogen Benzo-7-silanorbornadienen **69** beobachtet werden.[26]

Zudem konnte mit Hilfe der XRD-Analysen die Stereochemie des asymmetrisch substituierten Germanorbornadiens **156** aufgeklärt werden. Es handelt sich um das *anti*-Konformer. Die geringe sterische Hinderung des Phenylrings in *anti*-Position scheint ausschlaggebend für die selektive Bildung des *anti*-Konformeres zu sein. Die Stellung des Phenylrings würde auch in *syn*-Position eine mögliche π-π Wechselwirkung des Phenylrings und des aromatischen Grundgerüstes nicht ermöglichen. Da in den NMR spektroskopischen Untersuchungen des strukturähnlichen Germanorbornadiens **157** ebenfalls nur ein Stereoisomer festgestellt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Verbindung ebenfalls um das *anti*-Konformer handelt.

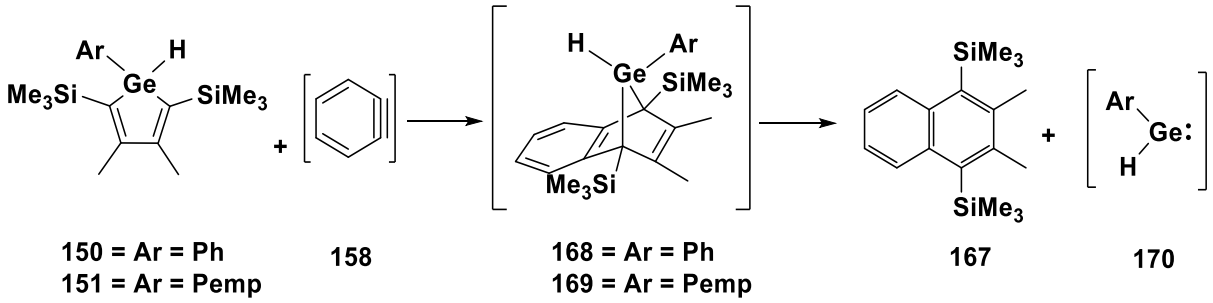
Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und Winkel der Germanorbornadiene **153, 154** und **156**.

[pm]	Me_2 **153**	nBu_2 **154**	Me, Ph **156**
Ge-C1	203.01 (10)	203.02 (31)	202.2 (7)
Ge-C4	202.11 (10)	201.38 (41)	202.1 (7)
Ge-C11	195.10 (14)	196.67 (47)	194.7 (7)
Ge-C12	195.34 13	195.72 35	196.23 7
C2-C3	135.89 (13)	133.95 (53)	135.4 (8)
C5-C10	140.96 (13)	141.76 (53)	141.5 (8)
Δ $C\text{-}C_{(C5\text{-}C6;\ C6\text{-}C7;\ C7\text{-}C8;\ C8\text{-}C9;\ C9\text{-}C\text{-}10)}$	134.80	138.68	139.65
[°]			
$C^1\text{-}Ge\text{-}C^4$	79.63 (38)	79.650 (134)	79.66 (27)

3.2.5 Studien zur Synthese von Vorstufen der 7-Germanorbornadienylkationen

Zusätzlich zu den alkyl- und arylsubstituierten Germanorbornadienen **153**-**157** sollten auch Germanorbornadiene mit einer Abgangsgruppe synthetisiert werden, um über diesen Weg Germanorbornadienylkationen **93** erhalten und untersuchen zu können. Von den literaturbekannten Siliciumanalogon den Silanorbornadienylkationen **72** ist bereits bekannt, dass aus ihrer thermisch-induzierten Fragmentierung Silyliumylidene **73** dargestellt werden können. Diese sind in der Lage die C-H-Bindung von Benzol zu aktivieren.[23] Daher ist eine Untersuchung der Germanorbornadienylkationen **93** und der Germyliumylidene **95** ebenfalls hoch interessant. Als Abgangsgruppe wird zunächst das Hydrid gewählt, welches in einer Corey-Reaktion mit Hilfe von Tritylkation (Triphenylmethylkation) über einen Hydridtransfer entfernt werden kann.[70, 74, 76, 141]

Aus der Diels-Alder-Reaktion des Hydridogermols **150** mit dem Arin ging jedoch das Naphthalinderivat **167** als Hauptkomponente hervor. Das erwartete Hydridogermanorbornadien **168** konnte nur als Nebenprodukt erhalten werden (siehe Schema 57). Anhand des Protonen NMR Spektrums konnte zwischen den nicht isolierten Verbindungen ein Verhältnis von 1:0.4 (**167**:**168**) ermittelt werden. Das Naphthalinderivat **167** wurde NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert. Zudem konnte vom Naphthalinderivat **167** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhalten werden.



Schema 57: Versuchte Synthese der 7-Aryl-7-Hydridobenzo-7-germanorbornadiene **168** und **169** über eine Diels-Alder-Reaktion der Germole **150** und **151** mit in *situ* synthetisiertem Arin.

Daher ist davon auszugehen, dass die Cycloaddition abläuft, das entstandene Hydridogermanorbornadien **168** jedoch nicht stabil ist. Das aus der Zersetzung des Germanorbornadiens **168** entstehende Germylen **170** konnte nicht isoliert werden. Da in den NMR spektroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf dem Verbleib des Germylens gefunden wurden, muss sich ein unlösliches Polymer gebildet haben (siehe 3.2.7). Dementsprechend wurde versucht, das Produkt schnell zu isolieren, daher lag neben dem Zersetzungsprodukt **167** auch noch nicht umgesetztes Germol vor. Zudem reagierte das Arin nicht nur mit dem Germol **150** zum Germanorbornadien **168**, sondern erneut zu

Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160**. Auch das diphenylsubstituierte Germol **143**, welches über die Insertion des Arins in die Ge-H-Bindung entstanden ist, lässt sich in Spuren NMR spektroskopisch nachweisen (siehe Abbildung 41 und 42). Dies belegt, das die Synthese eines Hydridogermanorbornadiens über eine Diels-Alder-Reaktion eines Hydridogermols mit einem Arin aufgrund der vielen möglichen Reaktionskanäle schwierig durchzuführen ist. Zudem kann sowohl im ^{1}H- als auch im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum der Reaktionsmischung erneut lediglich ein Signalsatz dem Hydridogermanorbornadien **168** zugeordnet werden. Dies weißt auf das Vorhandensein nur eines Stereoisomers der Verbindung hin. In der strukturell sehr ähnlichen Verbindung **156** befindet sich die Phenylgruppe in der *anti*-Position. Es ist anzunehmen, dass auch das Hydridogermanorbornadien **168** dieses Konformer ausbildet.

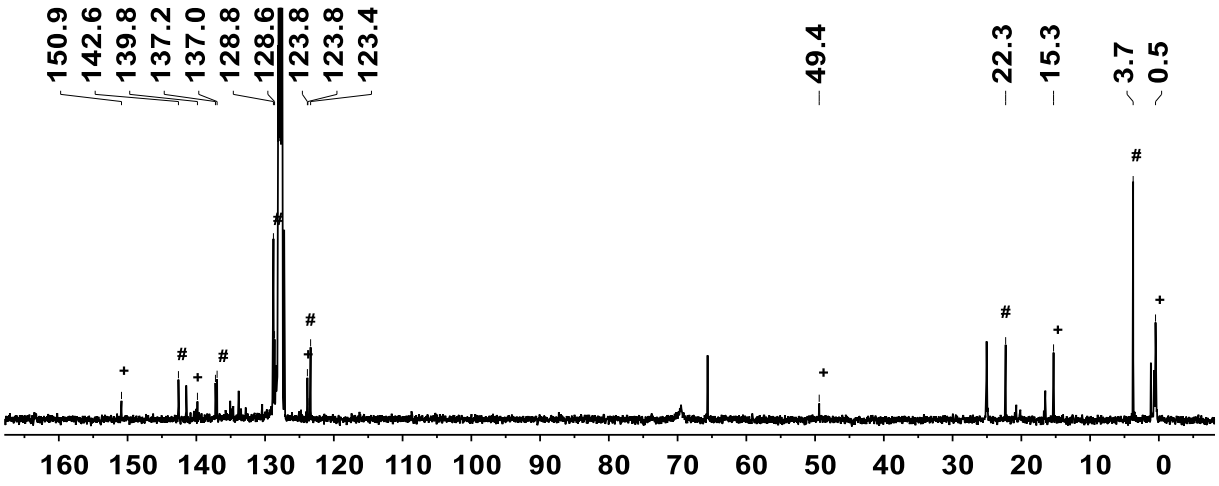


Abbildung 41: $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germanorbornadienes **168** (+) als Nebenprodukt und dem Naphthalinderivats **167** (#) als Hauptprodukt.

Daher wird der Übersichtlichkeit halber im Folgenden das $^{29}Si\{^{1}H\}$ INEPT NMR Spektrum herangezogen (siehe Abbildung 42). Das Signal bei δ (^{29}Si) = -3.8 ist dem Germanorbornadien **168** zuzuordnen, das Signal bei δ (^{29}Si) = -6.2 ist der Trimethylsilylgruppe des Zersetzungsprodukts **167** zuzuordnen, während die Signale bei δ (^{29}Si) = -9.1 und δ (^{29}Si) = -9.2 dem Hydridogermol **150** und dem diphenylsubstituierten Germol **143** zugeordnet werden können. Eine Integration der korrespondierenden Trimethylsilyl-Signale im ^{1}H NMR Spektrum ergibt ein Verhältnis von: 1.0 (**167**): 0.4 (**168**): 0.2 (**150**): 0.1(**143**).

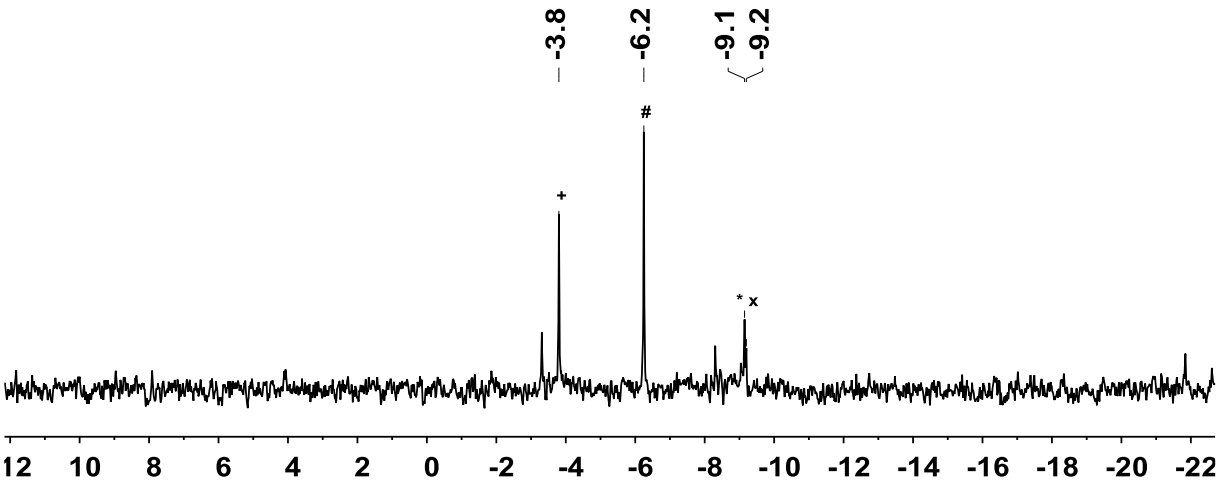


Abbildung 42: ^{29}Si {^{1}H} INEPT-Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germanorbornadiens **168**(+) mit Zersetzungsprodukt **167**(#), Hydridogermol **150**(*); Diphenylsubstituiertes Germol **143**(x).

Auch durch den Wechsel des aromatischen Substituenten von einer Phenyl- zu einer Pempgruppe konnte das Germanorbornadien **169** nicht erhalten werden. Zudem konnte auch das Naphthalingrundgerüst **167** nicht nachgewiesen werden, welches für das Ablaufen einer Cycloaddition des Germols mit dem Arin sprechen würde. Stattdessen konnte neben Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160** das 1,1- pemp-phenylsubstituierte Germol massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dies entsteht erneut durch die Insertion des Arins in die Germaniumwasserstoffbindung des Hydridogermols **151**. Ähnliche Ergebnisse konnten bereits in einer versuchten Cycloaddition von supersilylsubstituiertem Hydridogermol mit einem Arin beobachtet werden.[116]

Zudem wurde mit 2-(Trimethylsilyl)-phenyl-trifluormethansulfonsäure **162** eine andere Arinvorstufe eingesetzt. Nach der Aufarbeitung konnten jedoch erneut vor allem das Zersetzungsprodukt **167** und das diphenylsubstituierte Germol **143** im Verhältnis 1:6 erhalten werden (siehe Abbildung 43). Die Wahl der Arinvorstufe **162** führte daher lediglich zu einer Begünstigung der Insertionsreaktion des Arins in die Ge-H-Bindung.

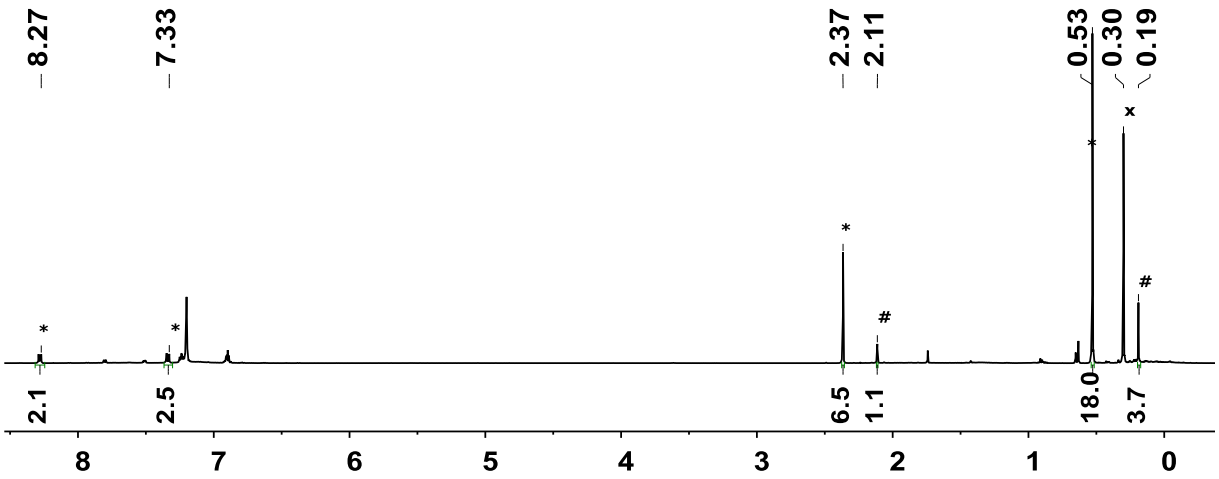
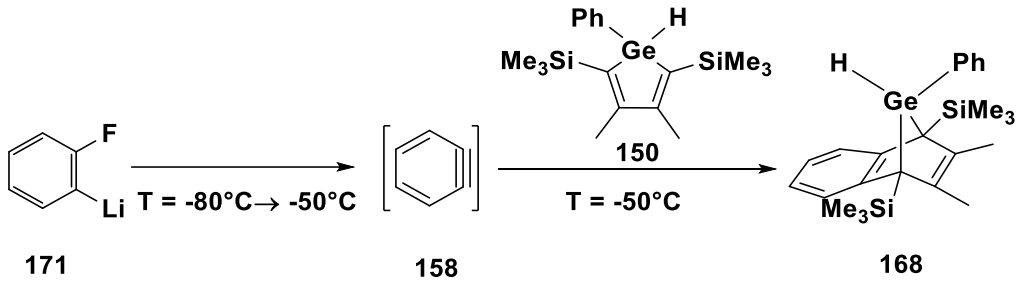


Abbildung 43: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) Naphthalinderivates **167** (*), 1,1- pemp,-phenylsubstituierten Germol **(**#) und nicht umgesetzte Arinvorstufe 2-(trimethylsilyl)-phenyl-trifluormethansulfonsäure **162** (x).

Da die Zersetzung von Germanorbornadienen entweder durch den Einsatz von UV-Strahlung[142] oder durch Wärme[130] induziert werden kann, wurde zunächst die Diels-Alder-Reaktion des Hydridogermols **150** mit einem Arin unter Lichtausschluss durchgeführt. Dies führte jedoch weiterhin zu einer raschen Zersetzung des Germanorbornadiens **168**. Eine UV-vis-induzierte Zersetzung kann daher ausgeschlossen werden.

Folglich kann auf eine thermisch-induzierte Zersetzung des Hydridogermanorbornadiens **168** geschlossen werden. Die Cycloadditionsreaktionen wurden jedoch bereits bei Raumtemperatur durchgeführt. Um einen Wärmeeinfluss untersuchen zu können, musste die Diels-Alder-Reaktion entsprechend bei noch tieferen Temperaturen ablaufen. Daher wurde das 1-Lithio-2-fluorbenzol **171** in Diethylether *in situ* bei -80°C als Arinvorstufe aus 1-Brom-2-fluorbenzol **161** dargestellt. Die Reaktionslösung wurde langsam in Gegenwart des Germols **150** auf -50°C erwärmt, damit das bei dieser Temperatur bekanntlich aus 1-Lithio-2-fluorbenzol entstehende Arin[143] in einer Diels-Alder-Reaktion mit dem Germol **150** reagieren konnte (siehe Schema 58).



Schema 58: Versuchte Synthese des 7-Phenyl- 7-Hydridobenzo-7-germanorbornadiens **168** über eine Diels-Alder-Reaktion des Germols **150** mit *in situ* aus 1-Lithio-2-Fluorbenzol **171** synthetisiertem Arin.

Anschließend wurde der Diethylether bei T = -50°C entfernt und der farblose Feststoff in CD_2Cl_2 gelöst. Wie das ^{1}H NMR Spektrum dieser Reaktionsmischung (siehe Abbildung 44) zeigt, zersetzte sich das Germanorbornadien **168** bei niedrigen Temperaturen nur sehr wenig. Die Reaktion lief jedoch sehr langsam ab, sodass nach 16 Stunden noch zu zwei Dritteln das Hydridogermol **150** vorlag. Eine Integration der Trimethylsilylgruppe des Germols **150**, des Germanorbornadiens **168** und des Zersetzungsproduktes **167** ergab ein Verhältnis von 1.00 Germol **150**: 0.45 Germanorbornadiens **168**: 0.03 Naphthalinderivat **167**. Die Bildung des diphenylsubstituierten Germols **143** durch die Insertion des Arins in die Ge-H-Bindung konnte ebenfalls unterbunden werden. Nebenreaktionen des Arins zu Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160** waren bei dieser Temperatur jedoch begünstigt. Dies erschwerte eine Isolierung des Germanorbornadiens **168**, zumal diese bei T = -50°C erfolgen muss. Dies konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht erreicht werden.

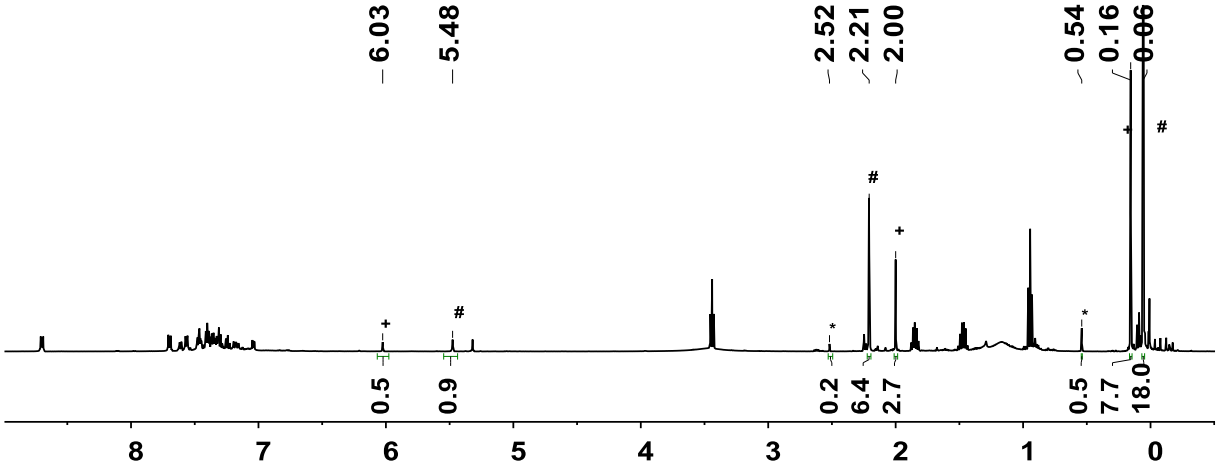


Abbildung 44: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, CD_2Cl_2) des Germols **150** (#), Germanorbornadiens **168** (+) und sehr wenig Zersetzungsprodukt **167** (*).

Dass das Germanorbornadien **168** vorlag, lässt sich im ^{1}H ^{13}C HMBC Spektrum erkennen (siehe Abbildung 45). Hier ist ein Kreuzsignal des charakteristischen Brückenkopfkohlenstoffatoms bei δ (^{13}C) = 49.3 mit dem Hydridosignal bei δ (^{1}H) = 6.07, sowie je einer Methyl- und Trimethylsilylgruppe zu erkennen. Dieses Spektrum wurde in C_6D_6 bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigt daher ebenfalls einen etwas größeren Anteil an Zersetzungsprodukt **167**.

Dass sich das Germanorbornadien **168** tatsächlich bei Raumtemperatur langsam zersetzt, zeigt eine NMR spektroskopische Untersuchung nachdem die Probe 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert wurde. Der Anteil des Naphthalinderivats nahm zu, eine Integration der Trimethylsilylgruppen im ^{1}H NMR Spektrum zeigte nun ein Verhältnis von 1.0 Germol **150**: 0.4 Germanorbornadien **168**: 0.1 Naphthalinderivat **167**.

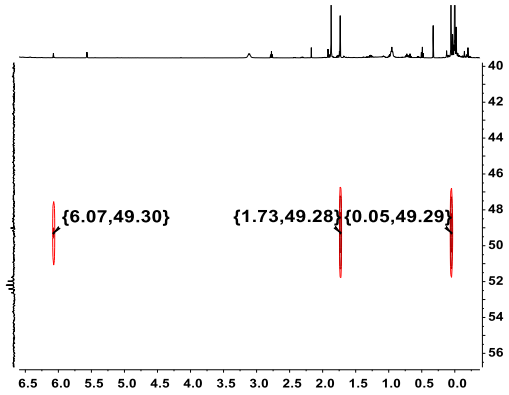
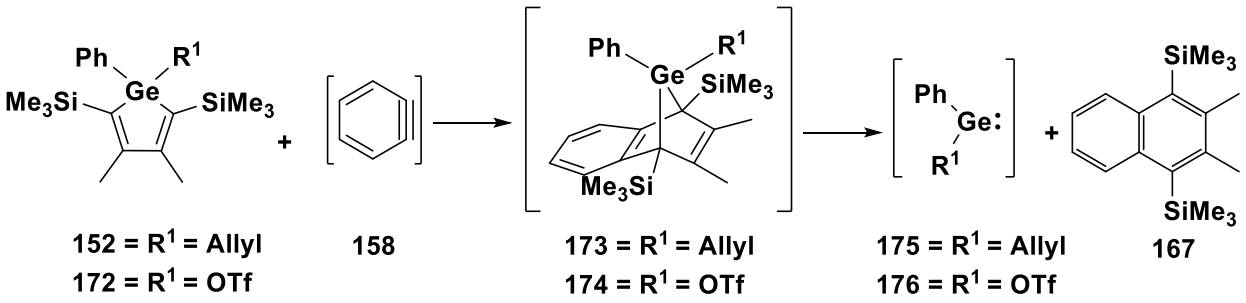


Abbildung 45: ^{1}H ^{13}C HMBC NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germanorbornadiens **168**, des Germols **150** und des Naphthalinderivats **167** sowie weiterer Nebenprodukte.

Da das Hydridogermanorbornadien **168** temperaturlabil ist, wurde versucht Germanorbornadiene mit anderen möglichen Abgangsgruppen, wie einer Allyl- oder Triflatgruppe, darzustellen. Erstere kann durch eine heterolytische Bindungsspaltung der Ge-C-Bindung unter Einsatz eines starken Elektrophils wie einem Triethylsilylkation durchgeführt werden. Die Allylgruppe wird bei dieser Reaktion auf das benzolstabilisierte Triethylsilylkation **76** übertragen.[78, 144] Zur versuchten Darstellung der Germanorbornadiene **173** und **174** wurde ebenfalls die Syntheseroute über eine Cycloaddition der entsprechenden Germole mit Arin genutzt. Diese Germanorbornadiene **173** und **174** erwiesen sich jedoch ebenfalls als instabil (siehe Schema 59).

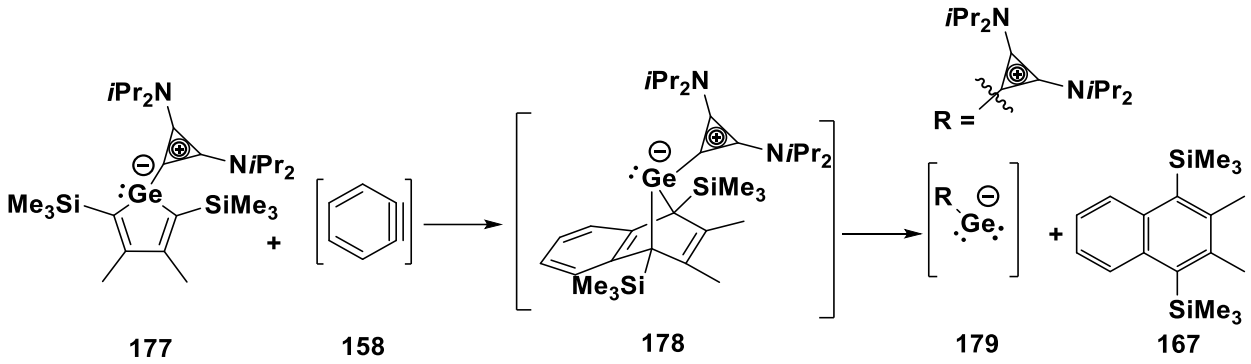


Schema 59: Versuchte Synthese der Allyl-/bzw. Triflatbenzogermanorbornadiene **173** und **174** über eine Diels-Alder-Reaktion der Germole **152** und **172** mit in *situ* synthetisiertem Arin **158**.

Auch das Allylgermanorbornadien **173** konnte nicht über eine Diels-Alder-Reaktion des Allylgermols **152** dargestellt werden. Durch die Nutzung von 1-Brom-1-fluorbenzol **161** als Arinvorstufe ließ sich nur das Naphthalinderivat **167**, sowie die Biphenylderivate **159** und Triphenylen **160** nachweisen. Nachdem die 2-(Trimethylsilyl)-phenyl-trifluormethansulfonsäure **162** als Arinvorstufe eingesetzt wurde, konnten zumindest Spuren des Germanorbornadiens **173** nachgewiesen werden. Das triflatsubstituierte Germanorbornadien **174** konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Hier zeigen NMR spektroskopische Untersuchungen lediglich die bekannte Mischung aus

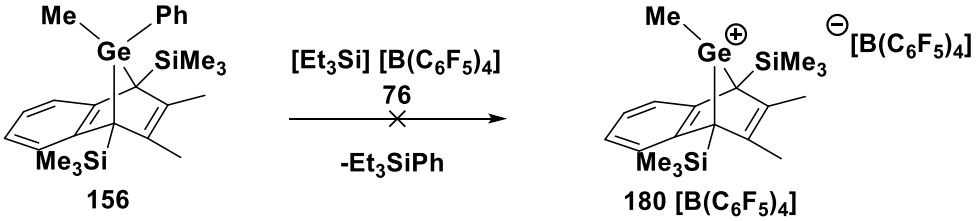
Naphthalinderivat **167**, Biphenylderivaten **159** und Triphenylen **160**. (Für die Synthese und Charakterisierung von Germol **172** siehe Kapitel 3.3.3).

Auch ein Versuch, durch die Cycloaddition von Germacalicen **177** mit dem Arin ein nur dreifach koordiniertes Germanorbornadien **178** darzustellen (siehe Schema 60), welches sich durch Thermolyse in eine phosphinidenanaloge Germaniumverbindung überführen lassen würde, scheiterte. Es konnte lediglich das Naphthalinderivat **167** NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.



Schema 60: Versuchte Synthese des Benzo-7-germanorbornadiens **178** über eine Diels-Alder-Reaktion des Germacalicens **177** mit *in situ* synthetisiertem Arin **158**.

Da das allylsubstituierte Germanorbornadien **173** nicht zugänglich war, sollte die Phenylgruppe des Germanorbornadiens **156** in einer analogen Reaktion als Abgangsgruppe genutzt werden (siehe Schema 61).



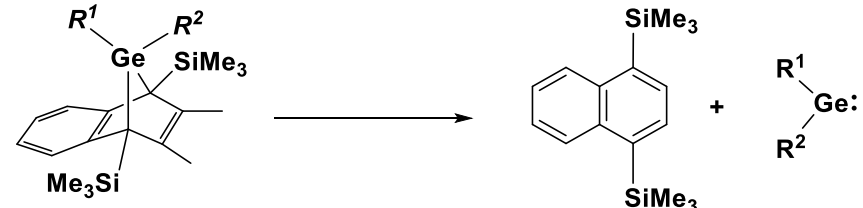
Schema 61: Versuchte Synthese eines Benzo-7-germanorbornadienylkations **180**.

Hierzu wurde zunächst das benzolstabilisierte Triethylsilyliumion **76** nach einem bekannten Protokoll präpariert.[74, 145] Die Reaktion wurde in C_6D_6 durchgeführt, entsprechend bildete sich ein zweiphasiges Reaktionsgemisch, wobei die untere polare Phase das Silylborat **76[B(C_6H_5)$_4$]** enthielt. Diese wurde nach einer NMR spektroskopischen Überprüfung zum in C_6D_6 gelösten Germanorbornadien **156** gegeben. In einer anschließenden NMR spektroskopischen Untersuchung der polaren Phase dieser Reaktionsmischung konnte lediglich das Boratanion neben einigen Signalen eines oder mehrere Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

3.2.6 Theoretische Untersuchungen zu den Zerfallsreaktionen der Vorstufen der 7-Germanorbornadienylkationen

Die geringe Stabilität der Germanorbornadiene **168** und **173** ist ungewöhnlich. Entsprechende Siliciumanaloga, welche über die gleiche Syntheseroute zugänglich waren, konnten ohne weitere Probleme isoliert werden.[20]

Daher wurden in einem ersten Schritt die Reaktionsenergien der Fragmentierungsreaktion der Germanorbornadiene **153**, **156**, **168**, **173**, **174** und **178** in die Germylene **125**, **175**, **176**, **181**-**183** und das Naphthalinderivat **167** berechnet, um einen Einfluss der Substituenten am Germaniumatom auf die Reaktionsenergie der Fragmentierung untersuchen zu können (siehe Schema 62 und Tabelle 8).



153 = R^1 = R^2 = Me
156 = R^1 = Ph; R^2 = Me
168 = R^1 = Ph; R^2 = H
173 = R^1 = Ph; R^2 = Allyl
174 = R^1 = Ph; R^2 = OTf
178 = R^1 = Cyclopropenylium

125 = R^1 = R^2 = Me
181 = R^1 = Ph; R^2 = Me
182 = R^1 = Ph; R^2 = H
175 = R^1 = Ph; R^2 = Allyl
176 = R^1 = Ph; R^2 = OTf
183 = R^1 = Cyclopropenylium

Schema 62: Fragmentierungsreaktion der Benzo-7-germanorbornadiene **153**,**156**,**168**,**173**,**174** und **178** in das Naphthalinderivat **167** und Germylene **125**, **175**, **176**, **181**-**183** (^{1}Ge).

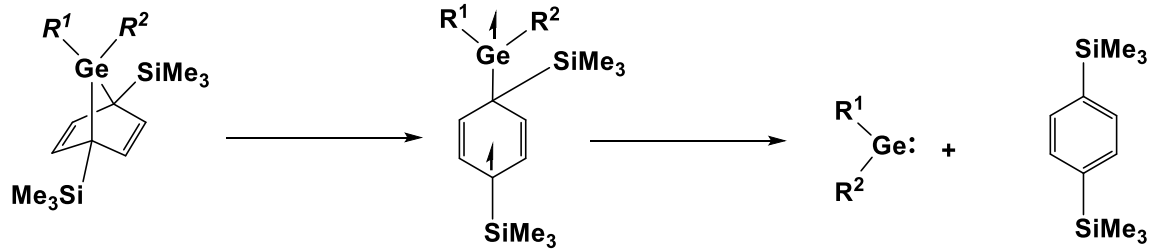
Tabelle 8: Reaktionsenergie der Fragmentierungsreaktion der Germanorbornadiene **153**,**156**,**168**,**173**,**174** und **178** (M06-2X/def2TVZP) [kJ mol^{-1}].

	R^1; R^2	ΔE	ΔG^{298}
153	Me; Me	147	84
156	Ph; Me	139	79
173	Ph; Allyl	135	65
168	Ph; H	134	77
174	Ph; OTf	109	40
178	Cyclopropenylium	107	24

Alle Fragmentierungsreaktionen sind mit ΔE = 107-147 kJ mol^{-1} endotherm, daher sollten alle Germanorbornadiene stabil sein. Anhand der Reaktionsenergien dieser Fragmentierungsreaktionen ist zudem kein eindeutiger Trend erkennbar, der erklären würde,

warum die methyl, phenyl- und dialkylsubstituierten Germanorbornadiene **153** und **156** im Experiment stabil sind, während sich die hydrido- und allylsubstituierten Germanorbornadiene **168** und **173** im Experiment rasch zersetzen. Anhand dieser Reaktionsenergien (ΔE = 134-147 kJ mol^{-1}) sollten die Germanorbornadiene **153**,**156**,**168** und **173** stabil sein. Die Fragmentierungsreaktionen der Germanorbornadiene **174** und **178** sind hingegen mit ΔE = 107-109 kJ mol^{-1} deutlich begünstigter. Dies ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen, da für beide Verbindungen eine Fragmentierungsreaktion beobachtet werden konnte.

Aufgrund dieser unklaren Ergebnisse wurden mögliche Reaktionswege dieses Zersetzungsprozesses genauer betrachtet. Schon 1980 wurde von Neumann *et al*. ein Biradikal als Zwischenstufe der Fragmentierungsreaktion von Germanorbornadien postuliert.[12] Leshina *et al.* konnten über ein ^{1}H CIDNP (chemical induced dynamic nuclear polarization) Experiment das Vorhandensein eines Biradikals in der Fragmentierungsreaktion von Germanorbornadienen nachweisen, welches nicht über ein EPR Experiment nachgewiesen werden konnte.[146] Daher wurde anhand der Modellgermanorbornadiene **184**-**187** der Einfluss der Substituenten am Germanium in einem radikalisch ablaufenden Fragmentierungsprozess über die Biradikale **188**-**191** untersucht (siehe Schema 63 und Abbildung 46). Eine Optimierung der Biradikale **188**-**191** im open shell system des Singulett-Zustands war nicht möglich. Als Näherung wurden die Biradikale daher im Triplett-Zustand berechnet.



^{1}184 = R^1 = R^2 = Me
^{1}185 = R^1 = Ph; R^2 = Me
^{1}186 = R^1 = Ph; R^2 = H
^{1}187 = R^1 = Ph; R^2 = Allyl

^{3}188 = R^1 = R^2 = Me
^{3}189 = R^1 = Ph; R^2 = Me
^{3}190 = R^1 = Ph; R^2 = H
^{3}191 = R^1 = Ph; R^2 = Allyl

^{1}125 = R^1 = R^2 = Me
^{1}181 = R^1 = Ph; R^2 = Me
^{1}182 = R^1 = Ph; R^2 = H
^{1}175 = R^1 = Ph; R^2 = Allyl

192

Schema 63: Fragmentierungsreaktion der Modellgermanorbornadiene **^{1}184-^{1}187** in das Biradikal **^{3}188-^{3}191** mit anschließender Fragmentierungsreaktion des Biradikals **^{3}188-^{3}191** in das Benzolderivat **192** und Germylene **125, 175, 176, 181-183**.

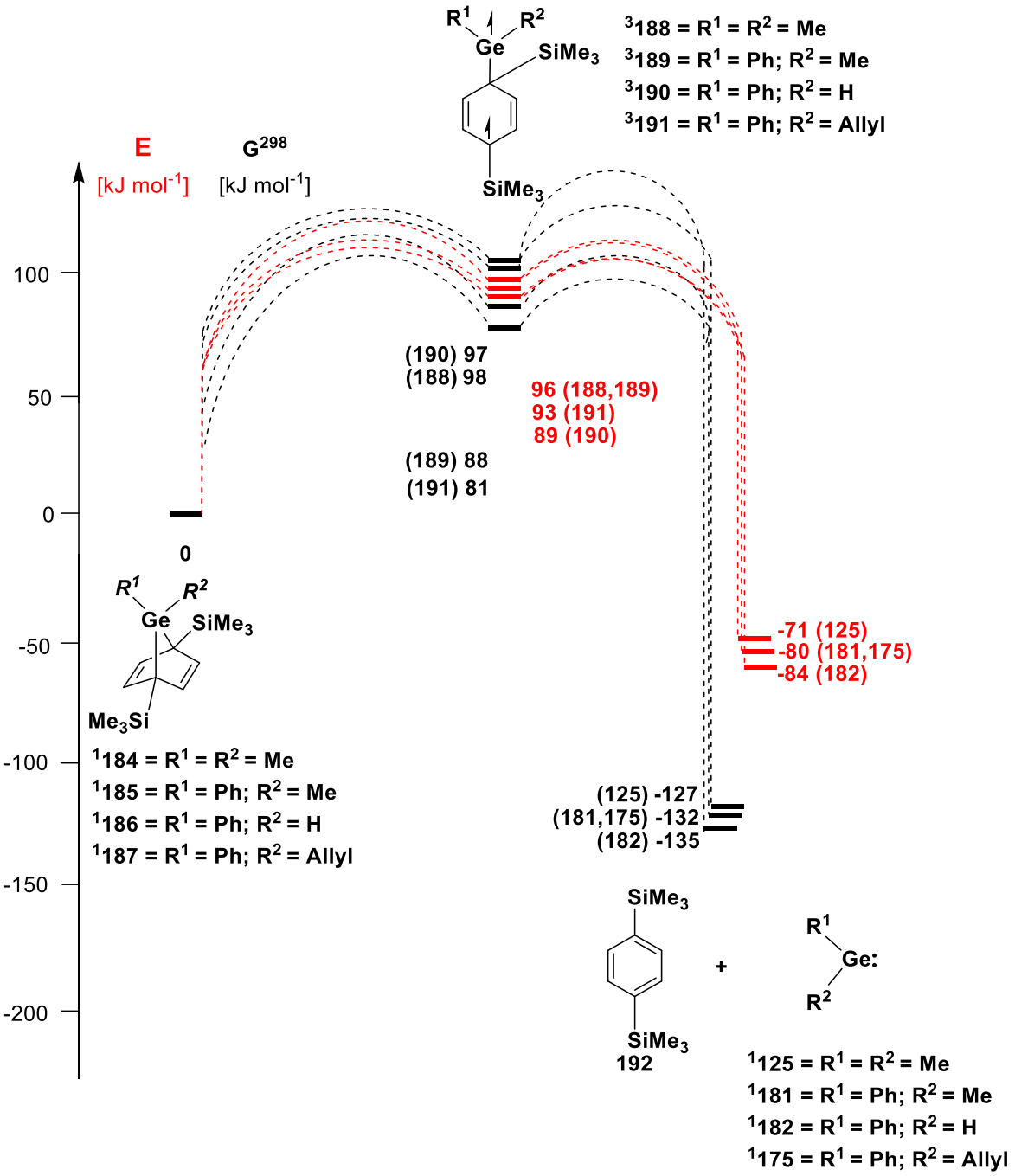


Abbildung 46: Berechnete Reaktionskoordinaten der Zerfallsreaktion der Modell-Germanorbornadiene **^{1}184-^{1}187** zum Germylenen **^{1}125, ^{1}175, ^{1}176, ^{1}181-^{1}183** und Benzolderivat **192** mit dem Biradikal **^{3}188-^{3}191** als Zwischenstufe in Abhängigkeit der Substituenten. Die Hartree-Fock Energien (E) (rot) und die freie Enthalpie G^{298} (schwarz);(M06-2X/def2-TZVP).

Die Reaktion der Modellgermanorbornadiene **^{1}184-^{1}187** zu den Biradikalen **^{3}188-^{3}191** ist unabhängig vom Substituenten am Germanium in allen untersuchten Fällen endotherm (ΔE = 89-96 kJ mol^{-1}) und endergon (ΔG = 81-98 kJ mol^{-1}). Mit ΔE = 89-93 kJ mol^{-1} liegen die hydrido- und allylsubstituierten Biradikale **^{3}190** und **^{3}191** energetisch etwas günstiger, als die methylsubstituierten Verbindungen. Im Experiment waren die methylsubstituierten Germanorbornadiene **153** und **156**, im Gegensatz zu den hydrido- und allylsubstituierten

Germanorbornadienen **168** und **173**, stabil. In einem zweiten Schritt wurde die Fragmentierungsreaktion der Biradikale ^{3}**188**-^{3}**191** in die Germylene ^{1}**125**, ^{1}**175**, ^{1}**176**, ^{1}**181**-^{1}**183** und das Benzolderivat **192** untersucht. Die Fragmentierung der Biradikale ^{3}**188**-^{3}**191** ist in allen untersuchten Fällen exotherm (ΔE = -71-(-84 kJ mol^{-1}) und exergon (ΔG = -127-(-135) kJ mol^{-1}). Die Fragmentierungsreaktion des Hydridobiradikals ^{3}**190** in das Germylen ^{1}**182** und das Benzolderivat **192** ist mit (ΔE = -84 kJ mol^{-1}) gegenüber den anderen untersuchten Verbindungen (ΔE = -71-(-80) kJ mol^{-1}) leicht begünstigt. Dies ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen, wonach das Hydridogermanorbornadien **168** temperaturlabil ist, während die alkylsubstituierten Germanorbornadiene **153** und **156** bei Raumtemperatur isoliert werden können. Jedoch ist die Reaktion aller Biradikale ^{3}**188**-^{3}**191** zu den Germylen ^{1}**125**, ^{1}**175**, ^{1}**176**, ^{1}**181**-^{1}**183** und dem Benzolderivat **192** exotherm und exergon und sollte demnach für alle Verbindungen ablaufen. Die ebenfalls experimentell gezeigte Instabilität der Allylverbindung **173** lässt sich mit Hilfe dieses Modells ebenfalls nicht erklären. Auch die experimentell gezeigte Stabilität der dialkyl- und methyl, phenylsubstituierten Germanorbornadiene **153**-**157** konnte mit diesem Modell nicht erklärt werden.

Zudem sollte beachtet werden, dass es sich bei dem oben beschriebenen Modell lediglich um eine Näherung zur zweistufigen Fragmentierung der Germanorbornadiene ^{1}**184**-^{1}**187** handelt, da die Biradikale ^{3}**188**-^{3}**191** nicht im Singulett-Zustand berechnet werden konnten. Dass die aus einer Fragmentierungsreaktion von Germanorbornadienen entstehenden Germylene wie erwartet im Singulett-Zustand vorliegen, konnte auch experimentell von Neumann und Mitarbeitern belegt werden. [147]. Obwohl Leshina *et al*. auch Hinweise auf ein Biradikal und entsprechend ein Germylen im Triplett-Zustand fanden,[146] erklärt das oben dargestellte Modell die Instabilität der Germanorbornadiene **168** und **173** nicht zufriedenstellend.

3.2.7 Reaktivität der Benzo-7-germanorbornadiene

In einem nächsten Schritt wird die Reaktivität der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** gegenüber Carbenen untersucht und mit der Reaktivität der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit Carbenen verglichen.

3.2.7.1 Nukeophil induzierte Fragmentierungsreaktionen der Benzo-7-germanorbornadiene

Um die Carben-induzierte Fragmentierung von Benzo-7-germanorbornadienen **153**-**157** zu untersuchen, wurde zunächst das dimethylsubstituierte Benzo-7-germanorbornadien **153** in

C_6D_6 gelöst und ein Äquivalent ^{Me4}NHC **46** zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden gerührt. Auffällig war der bei dieser Reaktion entstehende farblose Feststoff, welcher während der Reaktion der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit NHC nicht beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionslösung NMR spektroskopisch untersucht (siehe Abb.47).

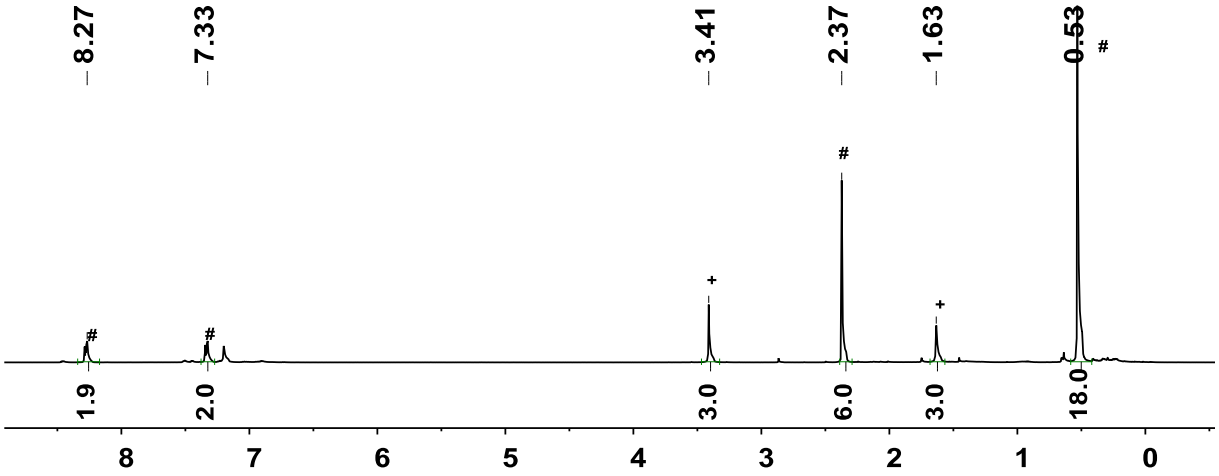
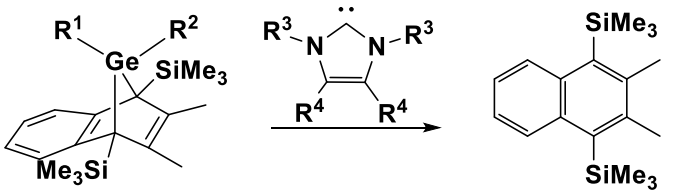


Abbildung 47: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Germanorbornadienes **153** mit ^{Me4}NHC **46**(+), Naphthalinderivat **167** (#).

In der Reaktionslösung lagen lediglich das Naphthalinderivat **167** und ein Teil des freien ^{Me4}NHCs **46** vor. Eine Bildung eines Digermabicyclooctadiens, analog zur Reaktivität der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102**, konnte nicht beobachtet werden. Da sich NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch in der Reaktionslösung keine germaniumhaltigen Spezies nachweisen ließen, muss es sich bei dem farblosen Feststoff um ein unlösliches Dimethylgerman-Polymer handeln (siehe Schema 64). Die Bildung von nicht weiter untersuchten Germaniumpolymeren aus Germylenen ist bereits bekannt.[130] Zudem ist auffällig, dass der Anteil des Carbens in der Reaktionslösung abnimmt. Eingesetzt wurde ein Äquivalent ^{Me4}NHC **46**. Eine Integration der Carben Signale und der Signale des Naphthalinderivats **167** im Protonen NMR Spektrum ergaben jedoch ein Verhältnis von 1:2 (siehe Abbildung 47). Ein ähnliches Verhalten wird in der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion fast aller Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**156** beobachtet (nicht für Germanorbornadien **157**). Dies kann auf einen teilweisen Einbau des Carbens in das entstehende Polymer hindeuten.



167

153 = R^1 = Me; R^2 = Me
154 = R^1 = *n*Bu; R^2 = *n*Bu
155 = R^1 = *n*Oct; R^2 = *n*Oct
156 = R^1 = Me; R^2 = Ph
157 = R^1 = Me; R^2 = C_6H_4OOct

193 = R^1 = Me; R^2 = Me; R^3 = Me; R^4 = Me
194 = R^1 = Me; R^2 = Me; R^3 = Dipp; R^4 = H
195 = R^1 = *n*Bu; R^2 = *n*Bu; R^3 = Me; R^4 = Me
196 = R^1 = *n*Oct; R^2 = *n*Oct; R^3 = Me; R^4 = Me
197 = R^1 = Me; R^2 = Ph; R^3 = Me; R^4 = Me
198 = R^1 = Me; R^2 = C_6H_4OOct; R^3 = Me; R^4 = Me

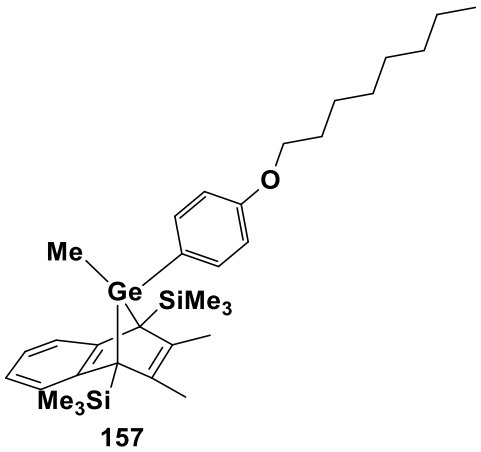
Schema 64: Reaktion der Germanorbornadiene **153**-**157** mit Carbenen zum Naphthalinderivat **167** und Polymeren **193**-**198**.

Trotz des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel (Pentan, Benzol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Pyridin, Ammoniak und Dimethylformamid) konnte der bei der ^{Me4}NHC **46** induzierten Fragmentierungsreaktion des Benzo-7-germanorbornadiens **153** entstandene farblose Feststoff nicht in Lösung gebracht werden. Daher wurde in einer analogen Reaktion das *n*-butylsubstituierte Germanorbornadien **154** eingesetzt, um die Löslichkeit des Polymers **195** durch eine längere Alkylkette am Germaniumatom zu verbessern. Die Verlängerung der Alkylkette führte jedoch nicht zu einer besseren Löslichkeit des entstehenden farblosen Feststoffes. Stattdessen konnten nach einer längeren Reaktionszeit von 16 statt zwei Stunden ebenfalls das Naphthalinderivat **167** und freies ^{Me4}NHC **46** NMR spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch eine weitere Verlängerung der Alkylkette als Substituent des Germaniumatoms im *n*-Octylgermanorbornadien **155** führte nicht zu einer besseren Löslichkeit des in der NHC induzierten Fragmentierungsreaktion entstehenden Polymers **196**.

Das asymmetrisch substituierte Germanorbornadien **156** wurde mit ^{Me4}NHC umgesetzt. Eine asymmetrische Substitution führte ebenfalls nicht zu einer besseren Löslichkeit des aus dieser Reaktion entstehenden Polymers **197**.

Daher wurde das alkylarylethersubstituierte Germanorbornadien **157** synthetisiert (Abbildung 48).[138] Die Einführung eines Phenylethers als Substituent ist eine gängige Methode um die Löslichkeit eines Polymers zu erhöhen.[148] Dennoch führte die Einführung dieses Substituenten nicht zu einer besseren Löslichkeit des in der Reaktion des

Germanorbornadiens **157** mit ^{Me4}NHC **46** entstehenden Polymers **198**. Auch hier zeigte die NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung lediglich Signale des Naphthalinderivats **167** und ^{Me4}NHCs **46**.



157

Abbildung 48: Octyloxy-phenylgermanorbornadien **157**.

Um den Einfluss der verschiedenen Carbene auf die Fragmentierungsreaktion untersuchen zu können, wurde das Germanorbornadien **153** bei Raumtemperatur in C_6D_6 mit ^{Dipp}NHC **53** umgesetzt. Eine Reaktionskontrolle nach zwei Stunden zeigte noch keine Reaktion des Carbens mit dem Germanorbornadien **153**. Daher wurde die Reaktionslösung weitere 72 Stunden gerührt. Hierbei bildeten sich geringe Mengen eines farblosen Feststoffes. Anschließend konnten das Naphthalinderivat **167** neben dem Germanorbornadien **153** NMR spektroskopisch in einem Verhältnis von 1:9 nachgewiesen werden. Zudem war ebenfalls freies ^{Dipp}NHC **53** in der Reaktionsmischung enthalten (siehe Abbildung 49).

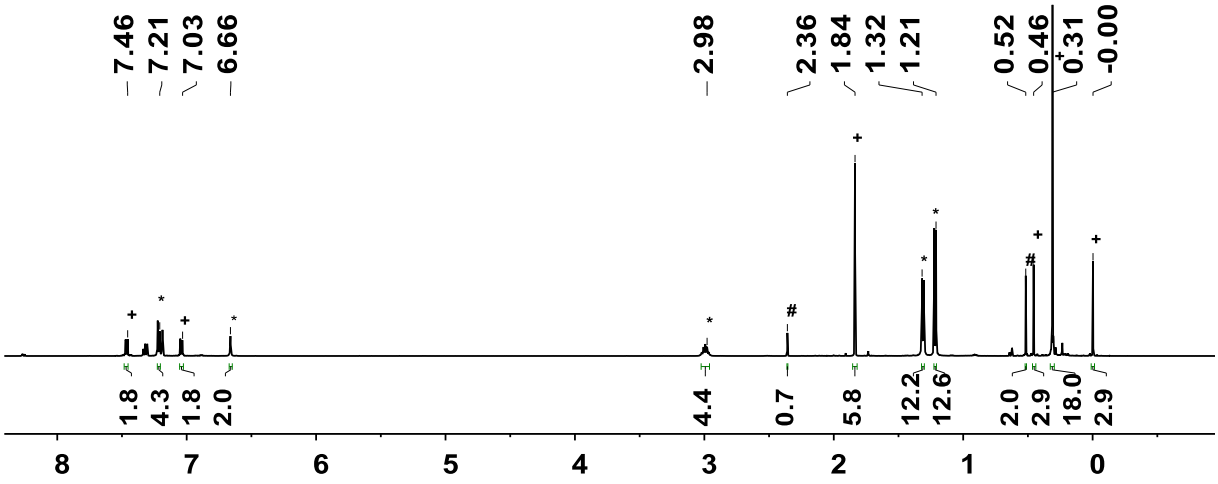


Abbildung 49: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Germanorbornadiens **153** (+) mit ^{Dipp}NHC **53** (*), Naphthalinderivat **167** (#).

Die Reaktion des Benzo-7-germanorbornadiens **153** läuft mit dem sterisch anspruchsvollerem ^{Dipp}Carben **53** wesentlich langsamer als mit dem ^{Me4}NHC **46** ab. Dieser deutliche Unterschied

der Reaktionszeiten konnte in den Reaktionen der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit verschiedenen Carbenen nicht beobachtet werden. Um trotzdem eine Reaktion zu begünstigen, wurde die Reaktionslösung in Toluol gelöst und zunächst auf T = 80°C erhitzt. Trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte kein weiteres ablaufen der Reaktion beobachtet werden. Daher wurde die Lösung auf T = 100°C erhitzt um eine thermisch-induzierte Fragmentierung des Germanorbornadienes **153** hervorzurufen. Hierdurch lässt sich in einer NMR spektroskopischen Untersuchung neben dem freien ^{Dipp}NHC **53** ein wesentlich größerer Anteil des Naphthalinderivats **167** nachweisen, es entsteht jedoch erneut ein unlöslicher Feststoff. Zudem nimmt erneut der Anteil des Carbens deutlich ab (siehe Abbildung 50). Dies lässt darauf schließen, dass auch das ^{Dipp}Carben **53** Teil des unbekannten Polymers ist.

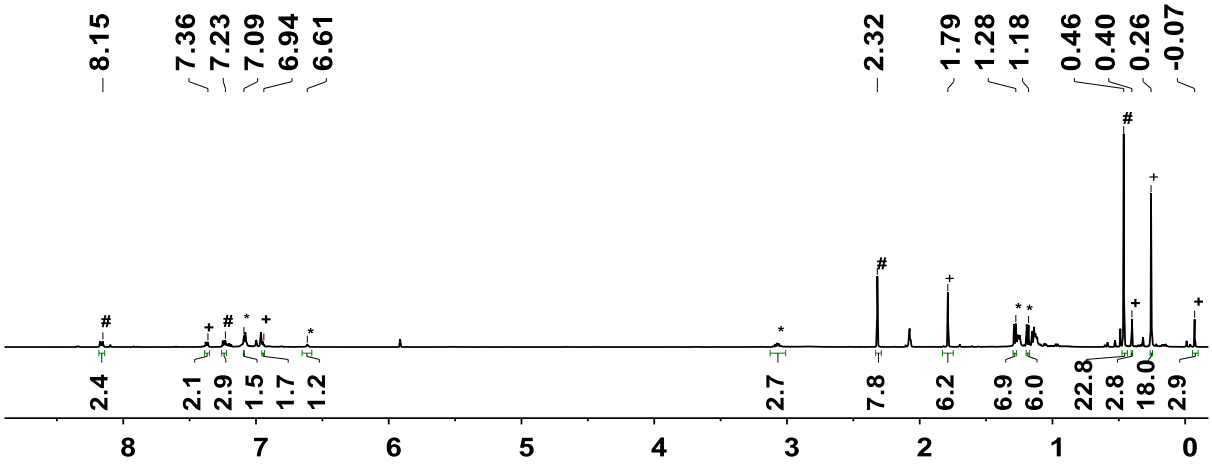


Abbildung 50: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Germanorbornadiens **153** (+) mit ^{Dipp}NHC **53** (*) bei T = 100°C, Naphthalinderivat **167** (#).

In einem separaten Experiment wurde das Germanorbornadien **153** ohne Carbenzusatz in Toluol für 16 Stunden auf T = 100°C erhitzt. Dies führte, analog zum Dibenzo-7-germanorbornadien **6** und **102**, zu einer Fragmentierung des Germanorbornadiens **153** in das Naphthalinderivat **167** und Germylen **125**. Letzteres kann jedoch nicht in die Germaniumkohlenstoffbindung des Germanorbornadiens **153** insertieren. Analog zur Reaktion des Germanorbornadiens **153** mit NHC **46** bildet sich ein unlösliches Polymer.

3.2.7.2 Theoretische Untersuchungen zur Entstehung des Polymers

Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** und Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** finden sehr wahrscheinlich ihren Ursprung in der Trimethylsilylsubstitution am C1/C4 Atom der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157**. Dieser weist eine sterische Hinderung während der Insertion des Germylens in die Ge-C-Bindung der

Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** auf. Daher wurden mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen die möglichen Reaktionswege zu einer Insertion des Germylens bzw. einer Polymerisation verglichen. Zunächst wurde, analog zu den Dibenzo-7-germanorbornadienen **6** und **102**, ein Mechanismus zur Fragmentierung der Germanorbornadiene **153**-**157** anhand der Modellverbindung **184** untersucht (siehe Abbildung 51). Analog zur Fragmentierungsreaktion des Modellgermanorbornadiens **122** ist der erste Schritt des Mechanismus die endotherme (ΔE = 42 kJ mol^{-1}) und exergone (ΔG^{298} = -39 kJ mol^{-1}) Bildung eines Begegnungskomplexes **199**. Die anschließende Fragmentierung ist exotherm (ΔE= -122 kJ mol^{-1}) und exergon (ΔG^{298} = -112 kJ mol^{-1}). Eine weitere Spaltung der Bindung zwischen dem Germylen und dem Carben ist stark endotherm (ΔE = 154 kJ mol^{-1}) und daher unwahrscheinlich.

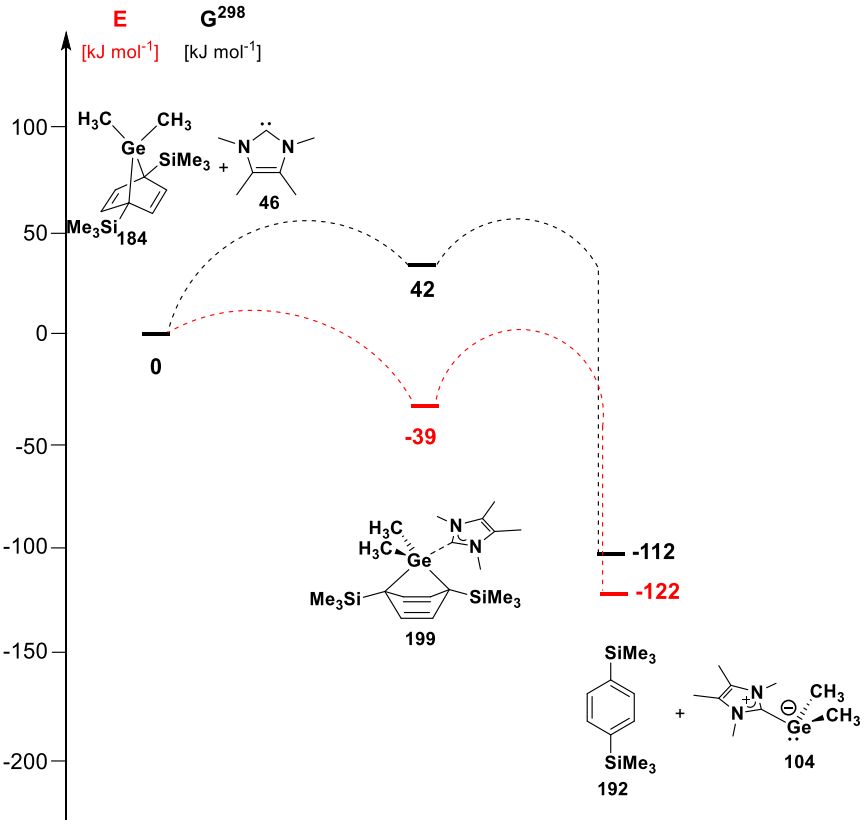


Abbildung 51: Berechnete Reaktionskoordinaten der Reaktion des Modell-Germanorbornadiens **184** mit NHC **46**. Die Hartree-Fock Energien E sind rot und die freien Enthalpien G^{298} sind schwarz gekennzeichnet (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Im nächsten Schritt bildet sich in einem ebenfalls endothermen (ΔE = 17 kJ mol^{-1}) und exergonen (ΔG^{298} = -41 kJ mol^{-1}) Reaktionsschritt der Begegnungskomplex **200** (siehe Abbildung 52). Dieser Komplex kann entlang zweier möglicher Reaktionspfade reagieren. Zum einen ist, analog zur Reaktivität des Dibenzo-7-germanorbornadiens, eine Insertion des Germylens möglich. Ein anderer Reaktionspfad führt zu einer Polymerisation des Germylens, welche im Experiment beobachtet wurde. Wie erwartet handelt es sich bei der Polymerisation

um den begünstigten Reaktionspfad. Hier reagiert der Komplex **200** in einem exothermen (ΔE = -130 kJ mol^{-1}) und einem exergonen (ΔG^{298} = -84 kJ mol^{-1}) Schritt zur Modellverbindung **201**. Eine anschließende Bindungsspaltung zum Benzolderivat **192** und der Polymermodellverbindung **202** ist endotherm (ΔE = -105 kJ mol^{-1}($\Delta\Delta E$ = 25 kJ mol^{-1})) aber exergon (ΔG^{298} = -108 kJ mol^{-1}). Auch die Insertion des Germylens beginnt mit einem exergonen (ΔG^{298} = -66 kJ mol^{-1}) und exothermen (ΔE = -138 kJ mol^{-1}) Reaktionsschritt. Die Entstehung des Digermabicyclooctadiens **203** ist endotherm (ΔE = -105 kJ mol^{-1}), aber exergon (ΔG^{298} = -96 kJ mol^{-1}).

Ein Vergleich der beiden Reaktionsschritte zeigt, dass die Polymerisation mit ΔG^{298} = -108 kJ mol^{-1} gegenüber der Insertion (ΔG^{298} = -96 kJ mol^{-1}) begünstigt ist.

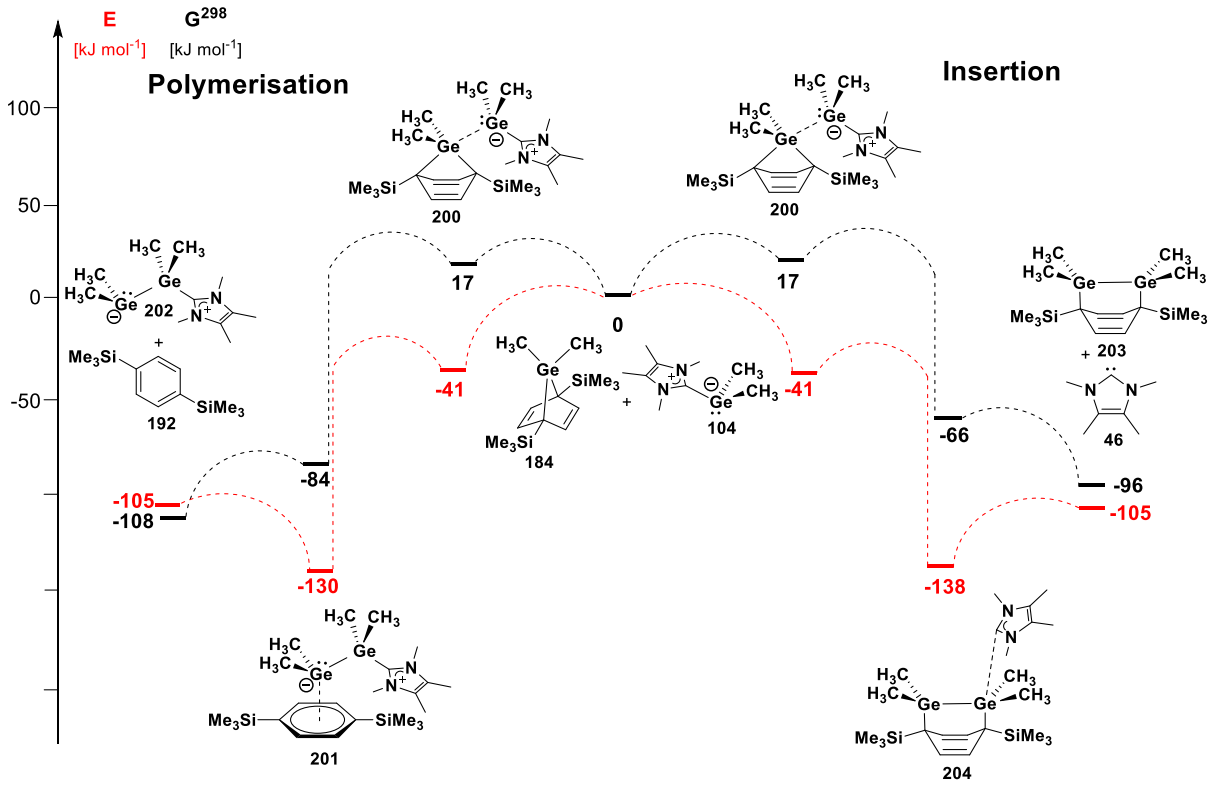


Abbildung 52: Berechnete Reaktionskoordinaten der Reaktion des Modell-Germanorbornadiens **184** mit dem NHC-stabilisierten Germylen **124** in zwei möglichen Reaktionswegen (Polymerisation vs. Insertion). Die Hartree-Fock Energien (E) sind rot und die freien Enthalpien G^{298} sind schwarz gekennzeichnet (M06-2X/6-311+G(d,p)).

3.2.7.3 Charakterisierung des Polymers

Da die germaniumhaltigen Polymere nicht gelöst werden konnten, musste die Zusammensetzung als Feststoff analysiert werden. Hierzu wurde das dimethylgermylhaltige Polymer **193** (aus der Reaktion mit ^{Me4}NHC) als Modell genutzt.

Das Polymer **193** ließ sich nicht sublimieren, daher war eine übliche massenspektroskopische Untersuchung ausgeschlossen. Entsprechend wurde eine MALDI (Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierung) ToF (Flugzeitanalyse) Messung durchgeführt. Auch im MALDI-ToF Massenspektrum konnte keine Signalgruppe mit einem Germaniumisotopenmuster nachgewiesen werden.

Ein IR Spektrum des Feststoffes **193** zeigt im Fingerprintbereich einige Banden, die sich dem Dimethylgermylen zuordnen lassen (siehe Abbildung 53). Die Bande bei 1231 cm^{-1} entspricht einer Ge-CH_3 Deformationsschwingung (Literatur 1230 cm^{-1}), die zwei Banden bei 825 cm^{-1} und bei 746 cm^{-1} entsprechen einer Ge-CH_3 Schaukelschwingung (Literatur 830 cm^{-1}, 790 cm^{1}). Eine Bande bei 588 cm^{-1} lässt sich zudem einer Wippschwingung der Dimethylgermyleneinheit zuordnen (Literatur: 580 cm^{-1}).[149] Dies weist auf ein dimethylgermylhaltiges Polymer hin. Zudem weisen Banden bei 2968 cm^{-1}, 1641 cm^{-1}, 1448 cm^{-1} und 1099 cm^{-1} auf N-CH_3 Schwingungsbanden hin. (Vergleich Triethylamin [150] 2988 cm^{-1}, 1640 cm^{-1}, 1472 cm^{-1} und 1031 cm^{-1}). Dies deutet darauf hin, dass in dem unlöslichen Polymer auch noch ^{Me4}NHC eingebaut sein kann. Dies würde den geringeren Anteil an Carben in der Reaktionslösung erklären.

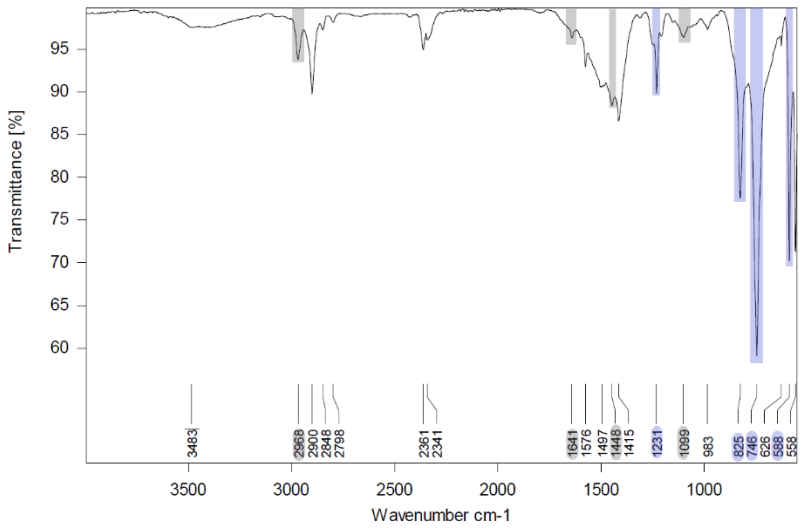


Abbildung 53: IR Spektrum des unlöslichen Polymers, welches nach einer Reaktion des Germanorbornadiens **153** und ^{Me4}NHC **46** isoliert wurde. ($GeMe_2$ Banden = blau, NMe Banden = grau).

Zur Unterstützung dieser These wurde ein $^{13}C\{^1H\}$ Festkörper NMR Spektrum gemessen (siehe Abbildung 54). In diesem Cross Polarization Magic-Angle Spinning (CP-MAS) ^{13}C NMR Spektrum konnte ein Signal bei δ (^{13}C) = -0.4 der Dimethylgermyleneinheit des Polymers zugeordnet werden. Zudem zeigt das ^{13}C CP-MAS NMR Spektrum je einen doppelten Signalsatz bei δ (^{13}C) = 10.6 (11.1) und 34.9 (35.7), welche den Methylgruppen einer ^{Me4}NHC-Spezies zugeordnet werden können. Die Signale bei δ (^{13}C) = 129.0(130.2) entsprechen dem

C_β-Kohlenstoffatom des Carbenrings. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms konnte nicht gefunden werden.

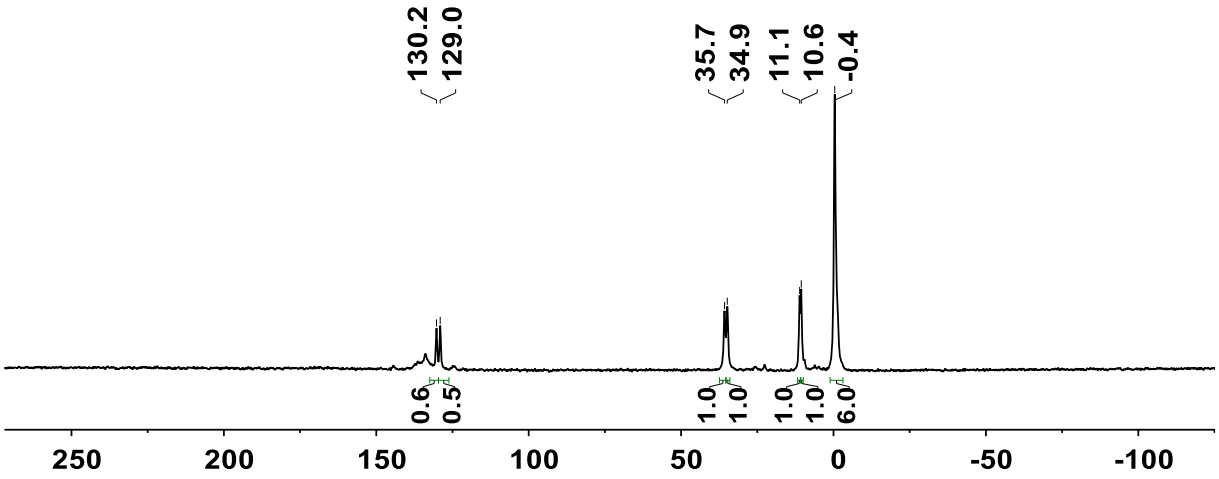


Abbildung 54: $^{13}C\{^1H\}$ CP-MAS NMR Spektrum (125 MHz, 40 kHz, 300 K) des unlöslichen Polymers **193**, welches nach einer Reaktion des Germanorbornadiens **153** und ^{Me4}NHC **46** isoliert wurde.

Dies untermauert die These, dass das Carben Teil des Polymers sein muss und erklärt ebenfalls, warum in der Reaktionslösung immer ein geringerer Anteil an Carben nachgewiesen wurde. Eine Integration der Signale führt zu einem Verhältnis von 3:1 (Dimethyl-germyleneinheit: ^{Me4}NHC-Spezies). Eine Integration der Signale der NHC-Spezies zueinander führt zu einem Verhältnis von 1:1. Die Integration der Signale im CP-MAS ^{13}C NMR Spektrum ist in diesem Fall zulässig, da ^{13}C Festkörper NMR Spektren durch eine Cross Polarisation im Gegensatz zu ^{13}C NMR Spektren in Lösung eine quantitative Auswertung zulassen [151].

Zusammenfassend ist nach diversen Untersuchungen von dem unbekannten Polymer bekannt, dass es sich um ein dimethylgermylenhaltiges Polymer handelt, welches in einem Verhältnis von 3:1 eine ^{Me4}NHC Spezies eingebaut hat. Mögliche Strukturvorschläge sind hieraus entweder eine lineare oder eine cyclische Verbindung (siehe Abbildung 55). Von Dimethylgermyleneinheiten ist bekannt, dass sie beide Typen von Polymeren ausbilden.[152-153].

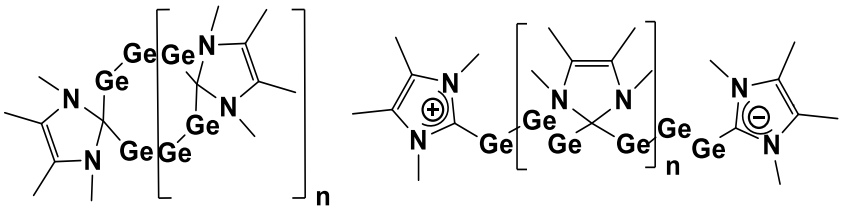
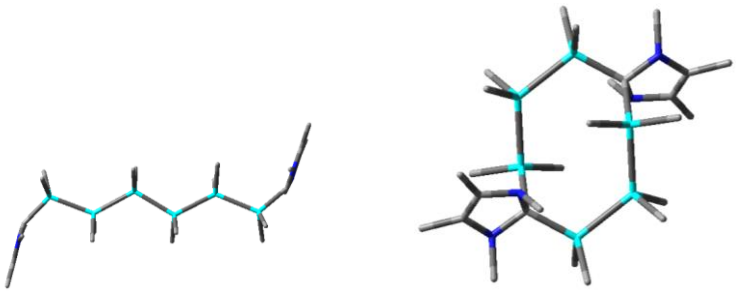


Abbildung 55: Mögliche Polymertypen des unbekannten Polymers aus der Reaktion von Germanorbornadien **153** mit ^{Me4}NHC **46** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Dimethylgermyleneinheiten nur als Ge abgekürzt).

Um besser abschätzen zu können, welcher Verbindungstyp in dem unbekannten Polymer vorliegt, wurden eine cyclische und eine lineare Modellverbindung **205** und **206** verglichen (siehe Abbildung 56). Die lineare Verbindung **206** wurde so gewählt, dass sie dem $GeMe_2$/NHC Verhältnis von 3:1 entspricht. Die cyclische Verbindung **205** wurde entsprechend angepasst.



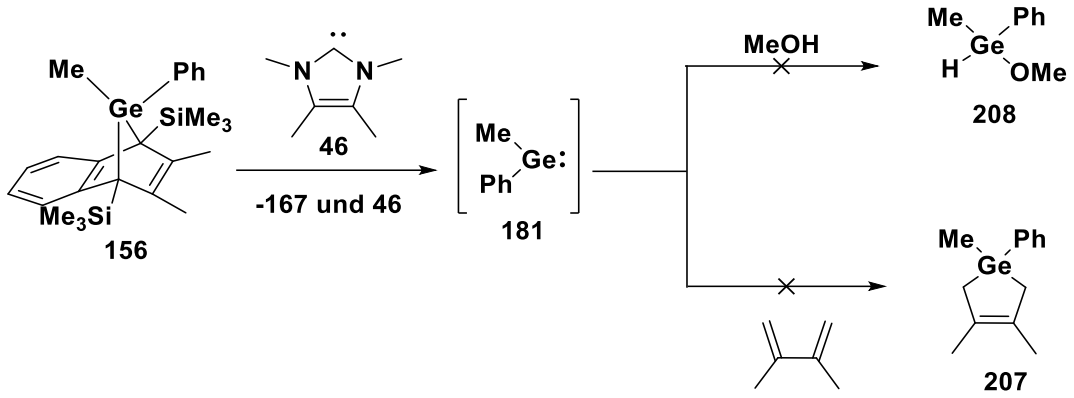
206 **205**

Abbildung 56: Mögliche Oligomere **205** und **206** aus der Reaktion von Germanorbornadien **153** mit ^{Me4}NHC **46** (M06-2X/def2TVZP).

Die cyclische Modellverbindung **205** ist energetisch günstiger als die lineare Modellverbindung **206** (ΔE = 148 kJ mol^{-1} und ΔG^{298} = 63 kJ mol^{-1}). Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei dem unlöslichen Polymer um eine cyclische Verbindung handeln sollte.

3.2.7.4 Abfangversuche des Germylens

Da die aus der Fragmentierungsreaktion der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** entstehenden Germylene auf einem anderen Reaktionspfad weiter reagieren, als die bei der Fragmentierung der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** entstehenden Germylene, wurde erneut versucht, die Germylene abzufangen. Für diese Versuche wurde das methyl-phenylsubstituierte Germanorbornadien **156** gewählt. Als Abfangreagenzien wurden Methanol und Dimethylbutadien genutzt (siehe Schema 65). Beide Abfangreagenzien waren nicht in der Lage das Germylen abzufangen.[138]



Schema 65: Abfangversuche der Germylens **181** mit Dimethylbutadien und Methanol.

Im ersten Abfangversuch des Germylens **182** mit Dimethylbutadien wurden je ein Äquivalent Germanorbornadien **156** und ^{Me4}NHC **46**, sowie drei Äquivalente des Dimethylbutadiens eingesetzt. Eine NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte jedoch lediglich Signale des Naphthalinderivats **167**, sowie des freien ^{Me4}NHCs **46** und des Dimethylbutadiens (siehe Abbildung 38). Die Verbindung **207** konnte nicht nachgewiesen werden.

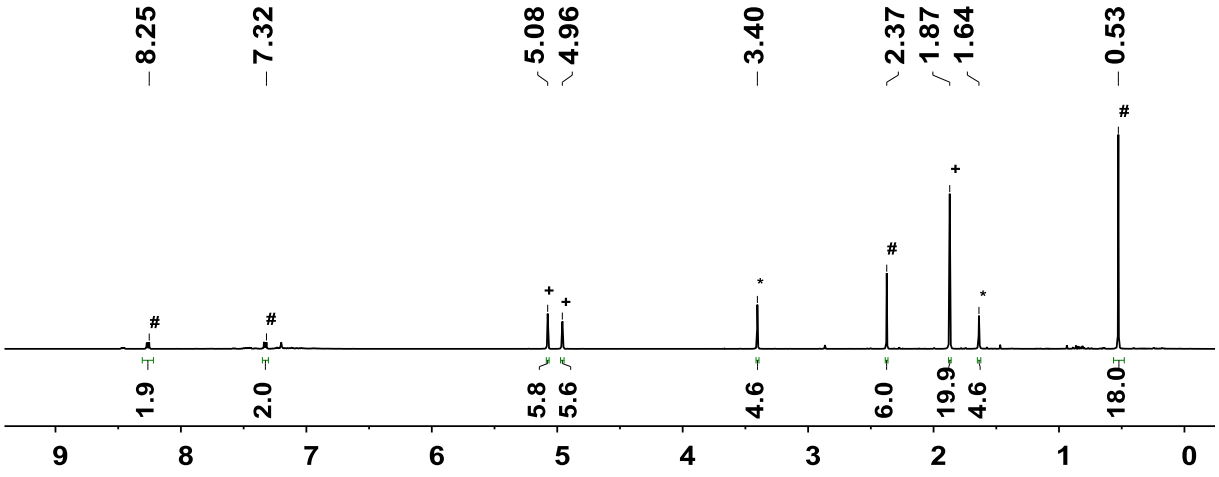


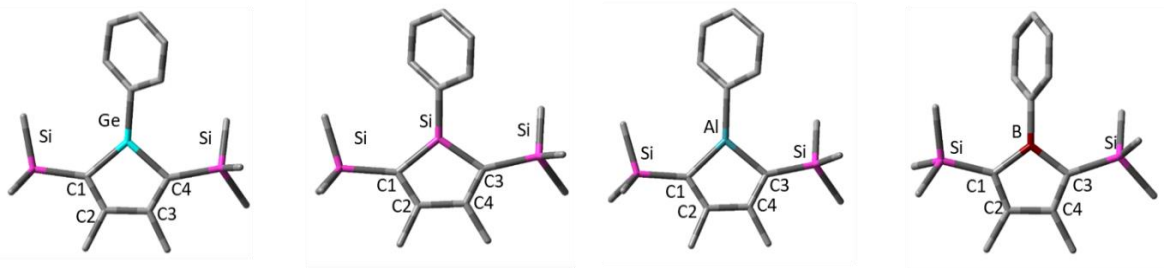
Abbildung 57: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der Reaktionsmischung des Germanorbornadiens **156** mit ^{Me4}NHC **46** (*) und Dimethylbutadien (+), Naphthalinderivat **167** (#).

Bei einem analogen Abfangversuch mit Methanol (siehe Schema 65) wurde lediglich das Naphthalinderivat **167** und kein freies ^{Me4}NHC **46** NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen. Zudem konnte das Methanolabfangprodukt des ^{Me4}NHCs massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Verbindung **208** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Zusammenfassend lassen sich die Germylene weder in der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion vom Dibenzo- (**102**) noch vom Benzo-germanorbornadien **156** abfangen.

3.3. Germolyl- und Silolylkationen

Die Synthese des Germanorbornadienylkations **180** war nicht möglich, da die Vorläuferverbindungen dieses Kations nicht stabil sind. Die Hydridogermole **150** und **151**, sowie das allylsubstituierte Germol **152** sind hingegen stabil und daher ideale Startverbindungen für die entsprechenden Kationen. Daher werden im folgenden Kapitel Germolylkationen und deren Siliciumanaloga, die Silolylkation, genauer betrachtet.

Germolyl- und Silolylkationen sind die schwereren homologen Verbindungen zum Cyclopentadienylkation. Dieses wird nach der Breslowschen 4π-Elektronenerweiterung der Hückeltheorie häufig als typisches Beispiel für eine anti-aromatische Verbindung bezeichnet.[87, 103] Während einige Derivate des Cyclopentadienylkations im Triplett-Grundzustand vorliegen und daher nach der Bairds-Regel aromatische Verbindungen sind, gibt es auch wenige Beispiele von anti-aromatischen Cyclopentadienylkationen im Singulett-Zustand.[104-106] Diese Anti-Aromatizität führt im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen zu einer Destabilisierung der Verbindungen und damit verbunden zu einer hohen Reaktivität.[87] Daher wurde das anti-aromatische Cyclopentadienylkation lediglich in gefrorenem Dichlormethan, festem Antimonpentafluorid oder in inerten Edelgas-Matrizen untersucht.[105, 108, 154] Die isoelektronischen Borole weisen ebenfalls einen schwachen anti-aromatischen Charakter auf. Diese Eigenschaft wird mit ihrer hohen Reaktivität verknüpft.[105, 108, 155-157] Anti-aromatische Germolyl- oder Silolylkationen sollten demnach ebenfalls hoch reaktiv sein. Daher werden im Folgenden die Modellverbindungen der Heterole **209**-**212** im Singulett-Zustand optimiert (siehe Abbildung 58) (M06-2X/def2-TZVP). Alle Verbindungen weisen je zwei lokalisierte C=C-Doppelbindungen mit einer Bindungslänge von 134.6-135.9 pm sowie eine Kohlenstoffeinfachbindung mit einer Bindungslänge von 153.2-154.9 pm auf. Die Bindungslängen dieser formal antiaromatischen Heterole sind in Tabelle 9 zusammengefasst.



209 **210** **211** **212**

Abbildung 58: Berechnete Strukturen der Germolyl **209**-und Silolylkationen **210**, sowie Alumol **211** und Borol **212** im Singulett-Zustand (M06-2x/6-def2-TVZP).

Zudem wurden die Heterole **209**-**212** ebenfalls im Triplett-Zustand optimiert. Hier zeigten alle Verbindungen anhand ihrer delokalisierten C-C-Bindungen einen aromatischen Charakter. Die

Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 sowie C3 und C4 sind mit 143.3-145.1 pm im Vergleich zu den lokalisierten Doppelbindungen des Singulett-Zustandes deutlich verlängert, während die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen C2 und C3 mit 138.7-140.8 pm deutlich verkürzt sind (alle Bindungslängen der Heterole werden in Tabelle 9 zusammengefasst). Die E-C1 Bindungslängen befinden sich sowohl im Triplett-Zustand als auch im Singulett-Zustand im erwarteten Bereich für E–C-Einfachbindungen.[140, 158-159] Die E-C1-Bindungslängen sind im Triplett-Zustand jedoch geringfügig verkürzt.

Tabelle 9: Bindungslängen der berechneten Strukturen der Heterole und Heterolylkationen **209**-**212** [pm] im Singulett- und Triplett-Zustand (M06-2x/def2-TZVP).

	E-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4
Germolylkation(Singulett)	192.0	135.9	154.8	135.8
Germolylkation (Triplett)	190.6	143.3	140.8	143.3
Silolylkation(Singulett)	181.6	135.8	154.9	135.3
Silolylkation (Triplett)	180.7	144.4	140.6	144.4
Alumol (Singulett)	194.3	135.2	154.1	134.9
Alumol (Triplett)	193.2	145.1	138.7	145.5
Borol (Singulett)	158.0	134.6	153.2	134.7
Borol (Triplett)	154.8	144.8	138.9	144.8

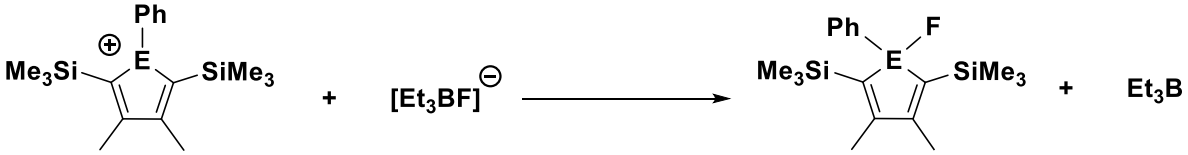
Außerdem wurden die Energieunterschiede zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand, sowie die HOMO-LUMO-Lücken dieser Verbindungen bestimmt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: HOMO und LUMO Energien sowie die HOMO-LUMO-Lücke [eV] und der Energieunterschied der Singulett- und Triplett-Zustände ($\Delta E_{ST(adiabatisch)}$) [eV] der neutralen Heterole und Heterolylkationen (M06-2x/def2-TZVP).

	HOMO	LUMO	$E_{HOMO/LUMO}$	$\Delta E_{ST(adiabatisch)}$
Germolylkation	-11.39	-6.14	5.24	13.77
Silolylkation	-11.50	-6.11	5.37	13.15
Alumol	-7.42	-1.32	6.10	18.45
Borol	-7.32	-1.66	5.66	11.46

Die großen HOMO-LUMO-Lücken von $E_{HOMO/LUMO}$ = 5.2-6.1 eV sowie der sehr große Energieunterschied zwischen den Singulett- und den Triplett-Zuständen (ΔE_{ST} = 11.5-18.5 eV), bei denen der Singulett-Zustand erwartungsgemäß begünstigt ist, legen nahe, dass sich die Heterole im Singulett-Zustand befinden. Der durch eine Jahn-Teller-Verzerrung dann nicht mehr anti-aromatische Singulett-Zustand ist häufig begünstigt und liegt

energetisch tiefer als der Triplett-Zustand.[160] Erwartungsgemäß ist ΔE_{ST} des Modellborols **212** kleiner als ΔE_{ST} der anderen Heterole. Von Borolen mit anderen Substitutionsmustern ist ein anti-aromatischer Charakter bekannt. Der abnehmende anti-aromatische Charakter der Heterole vom Borol zum Silolylkation wurde bereits anhand ihrer positiven NICS Werte (Nucleus-independent chemical shift) nachgewiesen.[161] Daher kann die Reaktivität der Silolyl- und Germolylkationen nicht mit einem anti-aromatischen Charakter begründet werden. Diese Reaktivität kann jedoch durch den starken Lewis-aciden Charakter dieses Verbindungstyps erklärt werden. Um die Lewis-Acidität der Heterole quantifizieren zu können, wurde die Methode der fluoride ion competition (FIC) herangezogen. Hierbei wird die Bindungsenthalpie des Fluorids zu einer Lewis-Säure berechnet. Da das freie Fluoridion sehr schwer zu modellieren ist wird in der Regel ein Fluoridüberberträger, wie das $[COF_3]^-$ [162] oder $[Et_3BF]^-$ [117] in einer isodesmischen Reaktion zu Hilfe genommen. In dieser Arbeit wurde Triethylboran genutzt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Arbeiten von Großekappenberg *et al*.[117] und Künzler *et al*.[68] herzustellen (siehe Schema 66 und Tabelle 11). Hieraus ergibt sich die Fluorid Ionen competition gegenüber Et_3BF (FIC^{Et3B}). Zudem wurden die Lösungsmitteleffekte des Benzols nach dem SCIPCM-Modell mit einbezogen, da in der Gasphase die elektrostatische Anziehung der Ionen und deren Ladungsneutralisation die berechnete FIC^{Et3B} stark beeinflussen.[163]



209 : E = Ge
210 : E = Si
211 : E = Al
212 : E = B

213 : E = Ge
214 : E = Si
215 : E = Al
216 : E = B

Schema 66: Isodesmische Reaktion der Heterole **209**-**212** zur Berechnung der FIC^{Et3B}.

Tabelle 11: Fluoride Ion Competition (FIC^{Et3B}) der Heterole und Heterolylkationen [kJ mol^{-1}] (M06-2X/def2-TZVP).

		FIC^{Et3B}	FIC^{Et3B} (SCIPCM-Benzol)
209	Germolylkation	543	353
217	Trimethylgermyliumion	605	374
210	Silolylkation	626	435
218	Trimethylsilyliumion	674	462
211	Alumol	172	152
212	Borol	97	77
219	SbF_5	246	248
220	Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF)	-	155

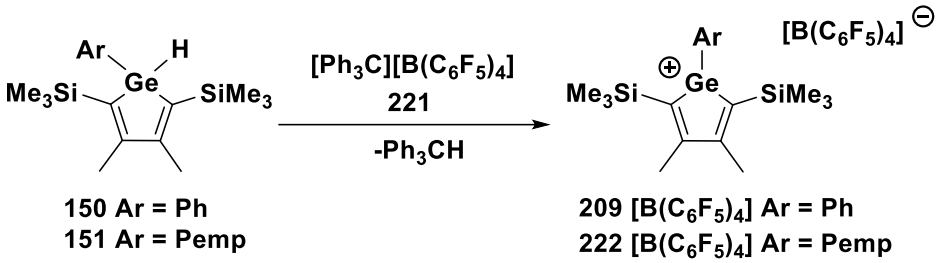
Nach einer Definition von Krossing und Mitarbeitern handelt es sich bei allen molekularen Lewis-Säuren, die in der Gasphase eine höhere Lewis-Acidität aufweisen als das monomere Antimonpentafluorid **219** um Lewis-Supersäuren.[164] Die FIC^{Et3B} des SbF_5 **219** beträgt 248 kJ mol^{-1} (246 kJ mol^{-1} in der Gasphase). Anhand ihrer FIC^{Et3B} können sowohl das Germolylkation **209** als auch das Silolylkation **210** mit einer FIC^{Et3B} von 353 kJ mol^{-1} und 435 kJ mol^{-1}als Lewis-Supersäuren eingeordnet werden. Betrachtet wurden hier nur die $FICs^{Et3B}$ nach dem SCIPCM-Modell, da die $FICs^{Et3B}$ der ionischen Verbindungen in der Gasphase aufgrund der elektrostatischen Anziehung im Gegensatz zum SbF_5 deutlich verfälscht wurden. Auch bei den Trimethyltetryliumkationen **217** und **218** handelt es sich aufgrund ihrer $FICs^{Et3B}$ von 374 kJ mol^{-1} und 462 kJ mol^{-1} um Lewis-Supersäuren, welche in einem sehr ähnlichen Lewis-Aciditätsbereich wie die Germolyl- und Silolylkationen **209** und **210** liegen. Die neutralen Gruppe 13 Heterole weisen mit $FICs^{Et3B}$ von 152 kJ mol^{-1} (Alumol **211**) und 77 kJ mol^{-1} (Borol **212**) eine wesentlich geringere Lewis-Acidität auf. Bei diesen Verbindungen handelt es sich nicht um Lewis-Supersäuren. Ein Vergleich mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran **220** (BCF), dessen FIC^{Et3B} bei 155 kJ mol^{-1} liegt, zeigt, dass das Borol **212** keine starke Lewis-Säure ist. Das Alumol **211** weist eine ähnliche Lewis-Acidität wie das Boran **220** auf. Daher handelt es sich bei dem Alumol **211** um eine starke Lewis-Säure. Aufgrund ihrer sehr hohen Lewis-Superacidität kann von den Germolyl- und Silolylkationen **209** und **210** eine hohe Aktivität in Bindungsaktivierungsreaktionen erwartet werden.[63, 65] Daher soll im folgenden Kapitel die Stärke der Lewis-Acidität dieser Verbindungsklasse untersucht und deren Eigenschaften in Bindungsaktivierungsreaktionen getestet werden. Da es nicht möglich war, die freien Germolyl- und Silolylkation zu isolieren, wurden die Heteroltriflate genutzt, um die Lewis-Acidität der Heterolylkationen auch experimentell zu bestimmen. Zudem wurden die Imidazoliumderivate dieser Verbindungen dargestellt und untersucht.

3.3.1 Studien zur Synthese von Germolylkationen

Es wurden Versuche zur Synthese der freien Germolylkationen über Hydridtransferreaktionen (Corey-Reaktionen[74, 165]) sowie Halogenidtransferreaktionen durchgeführt.

3.3.1.1 Versuchte Synthese von Germolylkationen über eine Hydridtransferreaktion

In einer ersten Testreaktion sollte das Hydridogermol **150** dehydriert werden. Hierzu wurden das Hydridogermol **150** mit dem Tritylborat $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ **221** in C_6D_6 umgesetzt (siehe Schema 67).



150 Ar = Ph
151 Ar = Pemp

209 $[B(C_6F_5)_4]$ Ar = Ph
222 $[B(C_6F_5)_4]$ Ar = Pemp

Schema 67: Versuchte Synthese der Germolylkationen **209** und **222** über eine Corey-Reaktion.

Durch den Einsatz von Benzol als Lösungsmittel bildete sich ein zweiphasiges Reaktionsgemisch. Eine Untersuchung der polaren Phase dieser Reaktionsmischung zeigte lediglich Signale von Zersetzungsprodukten des Germolylkations **209** (siehe Abbildung 59). Der Phenylsubstituent des Hydridogermols **150** gewährleistete daher eine zu geringe sterische Abschirmung des entstehenden Germolylkations.

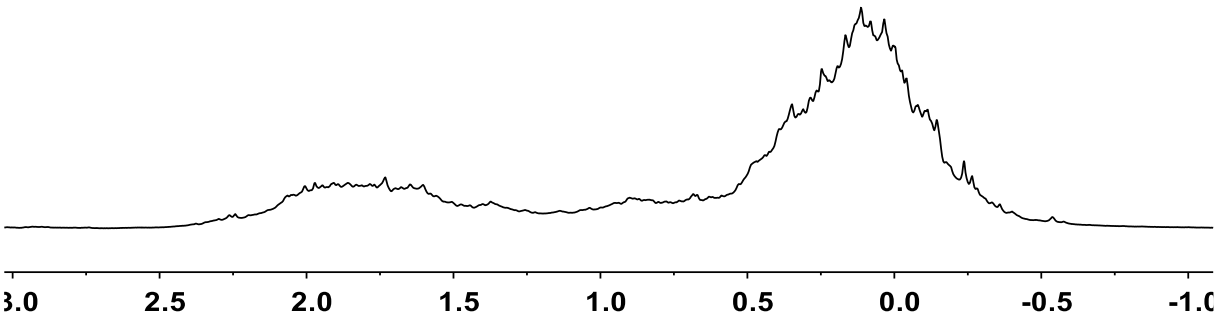


Abbildung 59: Ausschnitt des ^1H NMR Spektrums (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der polaren Phase der Reaktionsmischung aus der Reaktion des Hydridogermols **150** mit $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ **221**.

Auch die unpolare Phase der Reaktionsmischung zeigte lediglich Signale von diversen Zersetzungsprodukten des Germolylkations **209** (siehe Abbildung 60). Das Vorhandensein des Triphenylmethans, welches über sein charakteristisches C-H Signal bei der chemischen Verschiebung von $\delta(^1H)$ = 5.45 identifiziert wurde, bestätigt, dass ein Hydridtransfer stattgefunden hat.

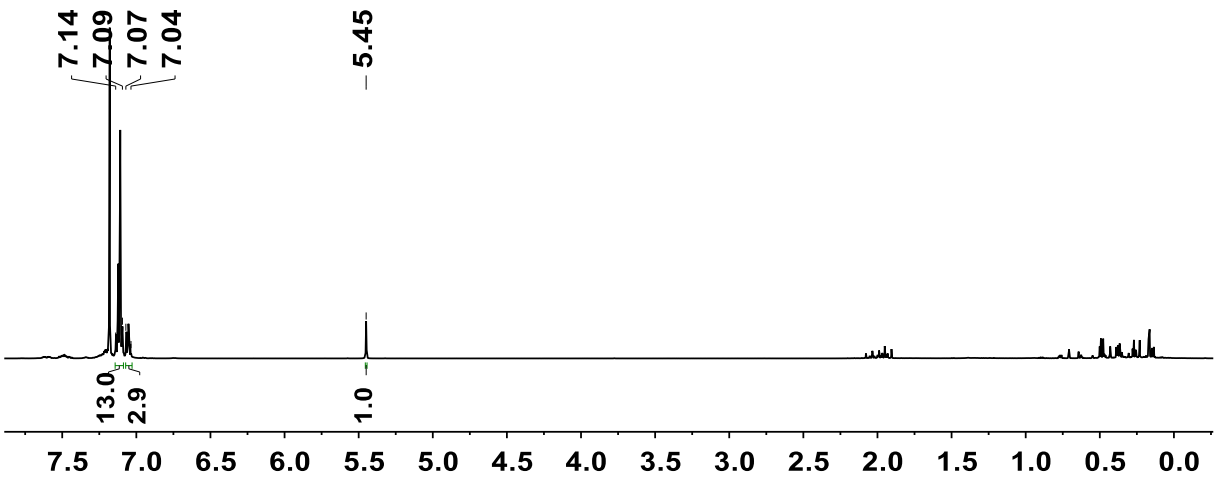


Abbildung 60: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der unpolaren Phase der Reaktionsmischung aus der Reaktion des Hydridogermols **150** mit $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ **221**.

In einem weiteren Versuch wurde ein Äquivalent ^{Me4}NHC **46** zur Reaktionslösung hinzugefügt, um das entstehende Germolylkation **209** als NHC-Addukt abzufangen. Ein solches Addukt des Germolylkations konnte über diesen Syntheseweg jedoch nicht dargestellt werden. Eine NMR spektroskopische Untersuchung beider Phasen des Reaktionsgemisches wies nur Signale mehrerer Zersetzungsprodukte auf.

Um eine bessere Stabilisierung des Kations zu gewährleisten, wurde die Phenylsubstitution des Germols durch eine Pentamethylphenyl(Pemp)-Substitution ersetzt. Diese sollte das entstehende Germolylkation **222** besser vor nukleophilen Angriffen abschirmen. Zudem sind bereits Germylkationen bekannt, die nicht bei Raumtemperatur stabil sind. Ein Beispiel hierfür ist das tris(bi-*tert*-butoxy)-germylkation **223**, welches 2008 von der Arbeitsgruppe Schnepf publiziert wurde.[80] Dieses ist nur bis zu einer Temperatur von T = -20°C stabil. Auch das erst kürzlich von der Arbeitsgruppe Wesemann publizierte intramolekular arylstabilisierte Dihydridogermylkation **224** ist temperaturlabil (siehe Abbildung 61).[69]

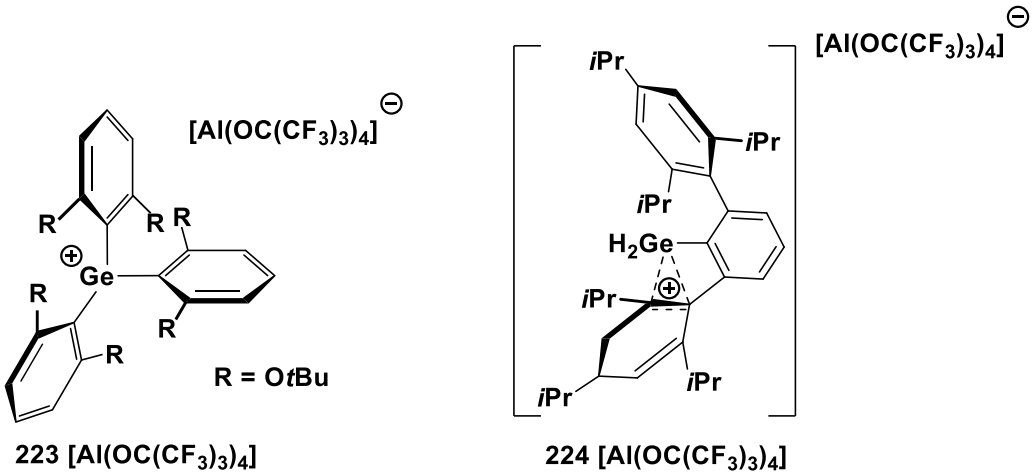
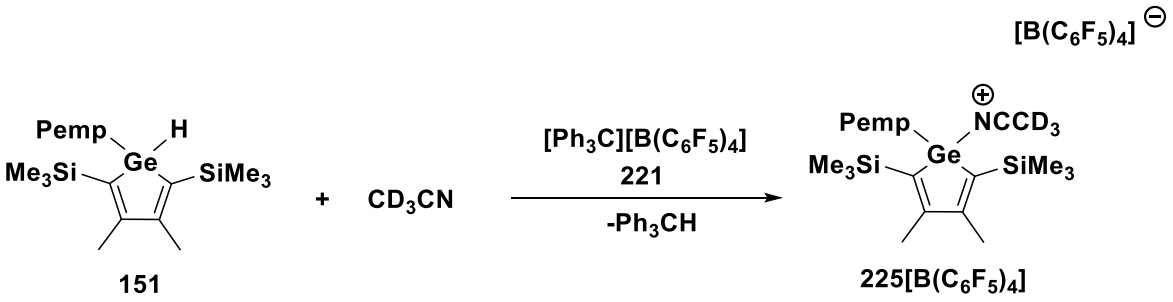


Abbildung 61: Schnepf Germylkation **223** und Wesemann Germylkation **224**.

Daher wurde die Corey-Reaktion des Hydridogermols **151** bei T = -35°C in Chlorbenzol durchgeführt, um ein gegebenenfalls temperaturlabiles Germolylkation **222** besser stabilisieren zu können. Doch auch eine Pempsubstitution des Germols und eine Verringerung der Reaktionstemperatur boten keine ausreichende Stabilisierung des Germolylkations **222**. Erneut konnte durch das vorhandene Triphenylmethan bestätigt werden, dass eine Corey-Reaktion abgelaufen ist. Das entstandene Germolylkation **222** war jedoch nicht stabil. Daher konnten abermals lediglich die Zersetzungsprodukte des Kations NMR spektroskopisch nachgewiesen werden.

Es gibt Hinweise auf eine stabilisierende Wirkung von Acetonitril als Koordinationspartner des pempsubstituierten Germolylkations in der Verbindung **225** (siehe Schema 68).



Schema 68: Versuchte Synthese als Organonitrilium stabilisierten Germolylkations **225**.

Im Anschluss einer Corey-Reaktion unter Einsatz von Hydridogermol **151** und Tritylborat **221** in der Gegenwart von CD_3CN konnte folgendes ^1H NMR Spektrum der polaren Phase des Reaktionsgemisches erhalten werden (siehe Abbildung 62).

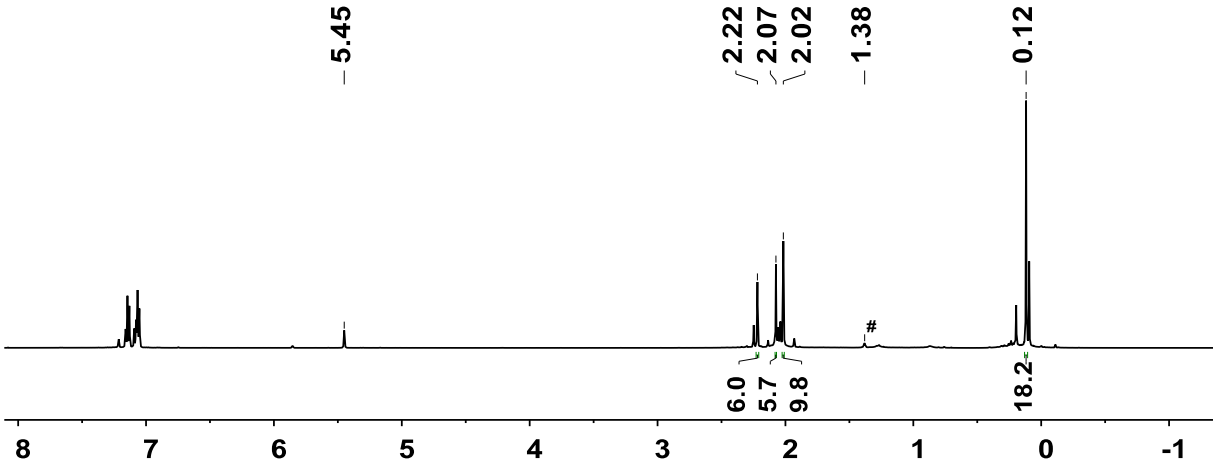


Abbildung 62: ^1H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der polaren Phase der Reaktionsmischung aus der Reaktion des Hydridogermols **151** mit $[Ph_3C]$ $[B(C_6F_5)_4]$ **221** mit CD_3CN (#).

Dieses zeigt neben zwei nicht identifizierbaren Nebenprodukten Signale eines neuen pempsubstituierten Germols. Die Protonensignale der unbekannten Germolverbindung

welches das Hauptprodukt dieser Reaktion ist, und des Hydridogermols **151** werden in Tabelle 12 gegenübergestellt.

Tabelle 12: Übersicht der ^{1}H NMR spektroskopischen Daten des Hydridogermols **151** und des unbekannten Germols (500 MHz, 305 K, C_6D_6).

	Hydridogermol **151**	unbekanntes Germol
Si<u>Me$_3$</u>	0.24	0.12
C-<u>Me$_3$</u>	2.11	2.07
Pemp (*para* Me)	2.05	2.02
Pemp (*meta* Me)	2.06+2.13	2.02
Pemp (*ortho* Me)	2.20+2.76	2.22

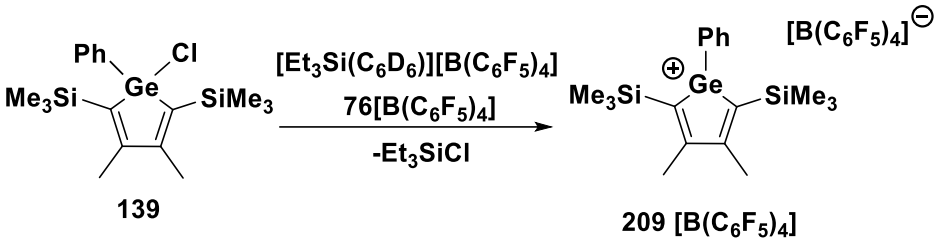
Auffällig ist, dass die Signale der *meta*- und *ortho* Methylgruppen des Pempsubstituenten des neuen Germols, im Gegensatz zum Hydridogermol **151** magnetisch äquivalent sind. Das Hydridogermol **151** weist je zwei nicht magnetisch äquivalente *meta*- und *ortho*-Methylgruppen des Pempsubstituenten bei δ (^{1}H) = 2.06 und 2.13, sowie δ (^{1}H) = 2.20 und 2.76 auf. Die *para* und *meta* Methylgruppen des unbekannten Germols befinden sich vermutlich in der gleichen chemischen Umgebung und weisen lediglich ein Signal bei δ (^{1}H) = 2.02 auf. Auch die *ortho* Methylgruppen dieses Germols sind magnetisch äquivalent und zeigen nur ein Signal bei δ (^{1}H) = 2.22. Die hohe Symmetrie der unbekannten Germolverbindung kann ebenfalls in der berechneten Struktur des pempsubstituierten Germolylkations **222,** jedoch nicht in der berechneten Struktur der Verbindung **225** beobachtet werden. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beweis für das Entstehen eines Germolylkations. Im Fall von Silylkationen kann deren Existenz durch die für die von Silolylkationen charakteristische Tieffeldverschiebung der Signale im ^{29}Si NMR Spektrum bestätigt werden. Da die ^{73}Ge NMR Spektroskopie aufgrund der niedrigen Frequenz und des kleinen gyromagnetischen Verhältnisses nicht praktikabel ist und der Einfluss eines positiv geladenen Germaniumatoms auf die NMR chemischen Verschiebungen der Nachbaratome im ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Spektren gering ist,[65] sollte das Vorhandensein dieses Kations bestenfalls über eine Kristallstruktur belegt werden. Diese konnte jedoch nicht erhalten werden.

Da für die Germolhydride **150** und **151** eine Hydridtransferreaktion möglich war, wurde keine Germanium-Kohlenstoffbindungsspaltung mit dem allylsubstituierten Germol **152** durchgeführt.

3.3.1.2 Versuchte Synthese von Germolylkationen über eine Germanium-Halogenidtransferreaktion

Eine weitere Syntheseroute für Germylkationen ist die weniger bekannte heterolytische Bindungsspaltung von Germanium-Halogenbindungen. Aufgrund der hohen Bindungsstabilität einer Silicium-Halogenbindung eignet sich diese Reaktionsführung jedoch nicht so gut zur Synthese von Silylkationen.[63] Die Germanium-Halogenbindungspaltung kann durch den Einsatz von Silbersalzen schwach koordinierender Anionen durchgeführt werden.[80] Ebenso können Triethylsilylkation für diese Reaktion eingesetzt werden.[79] Hierbei bildet sich Triethylsilylhalogenid.

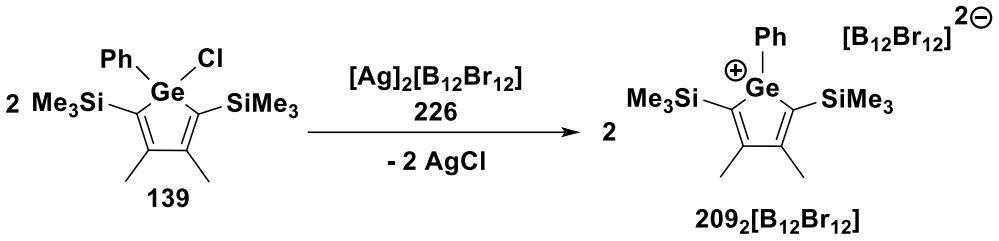
In einem ersten Versuch wurde das phenylsubstituierte Chlorgermol **139** mit Triethylsilylborat **76[B(C$_6$F$_5$)$_4$]** umgesetzt (siehe Schema 69). Auch in diesem Versuch konnten nur Zersetzungsprodukte des Germolylkations **209** erhalten werden.



139 **209 [B(C$_6$F$_5$)$_4$]**

Schema 69: Versuchte Synthese des Germolylkationens **209**.

Daher wurde versucht, das Germolylkation über eine Reaktion mit dem Silbersalz des Dodecabrom-*closo*-dodecaborats ([Ag]$_2$[B$_{12}$Br$_{12}$]) **226** darzustellen (siehe Schema 70).

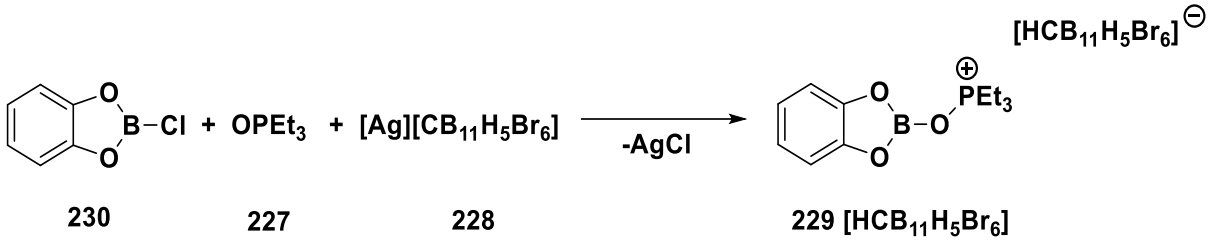


139 **209$_2$[B$_{12}$Br$_{12}$]**

Schema 70: Versuchte Synthese des Germolylkations **209** über eine Ge-Cl-Bindungsspaltung.

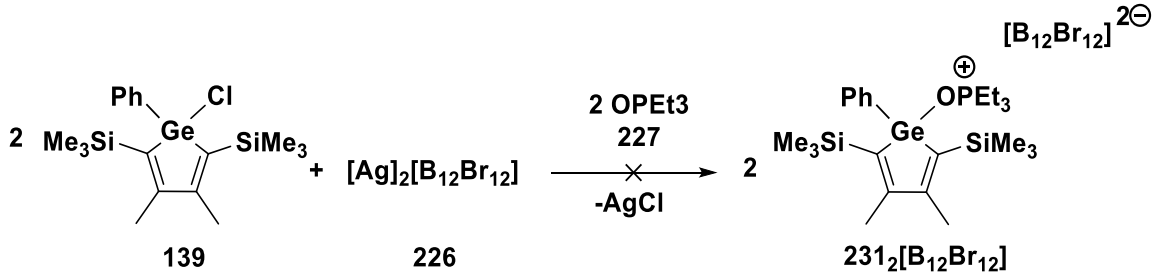
Das phenylsubstituierte Chlorgermol **139** wurde als Ausgangsverbindung gewählt. Dieses wurde zusammen mit dem Silbersalz **226** zunächst in Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde, aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Silbersalzes **226**, unter Lichtausschluss für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung konnte in einer NMR spektroskopischen Untersuchung ausschließlich das Startmaterial nachgewiesen werden. Um zum einen die Löslichkeit des *closo*-borats zu verbessern und zum anderen ein entstehendes Kation besser zu stabilisieren wurde diese Reaktion in Acetonitril wiederholt. Es

konnte jedoch weiterhin keine Reaktion beobachtet werden. Auch durch die Nutzung von Dichlormethan als Lösungsmittel konnte keine Reaktion des Chlorgermols **139** mit dem Silbersalz **226** beobachtet werden. Daher wurden analog zur Untersuchung des Catecholboreniumkations von Ingelson und Mitarbeitern[166] zusätzlich Triethylphosphanoxid (Et_3PO) **227** zur Reaktionslösung gegeben. Bei dieser Reaktion wird nicht das freie Kation erhalten, jedoch konnte der Phosphanoxidkomplex **229** isoliert werden. Mit Hilfe der Verschiebung des Triethylphosphans im $^{31}P\{^1H\}$ NMR Spektrum kann eine experimentelle Abschätzung der Lewis-Säurestärke des Kations vorgenommen werden (Gutmann-Beckett-Methode[167-168]). (siehe Schema 71).



Schema 71: Synthese des Gutmann-Beckett-Addukts **229**.

Es wurde versucht diese Reaktion auf das Germol **139** zu übertragen. Daher wurde das Chlorgermol **139** mit dem Silberborat **226** und Et_3PO **227** zur besseren Löslichkeit in Chlorbenzol gelöst (siehe Schema 72).



Schema 72: Versuchte Synthese des Germolylkations **209** über eine Ge-Cl-Bindungsspaltung mit anschließender Stabilisierung durch Triethylphosphanoxid **227**.

Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss für 16 Stunden gerührt. Eine NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte jedoch erneut lediglich Signale die dem Chlorgermol **139** sowie dem Phosphanoxidkomplex des Silberkations zugeordnet werden können. (siehe Abbildung 63). Die chemische Verschiebung des ^{31}P NMR Signals dieses Produktes wurde durch ein separates Experiment bestätigt.

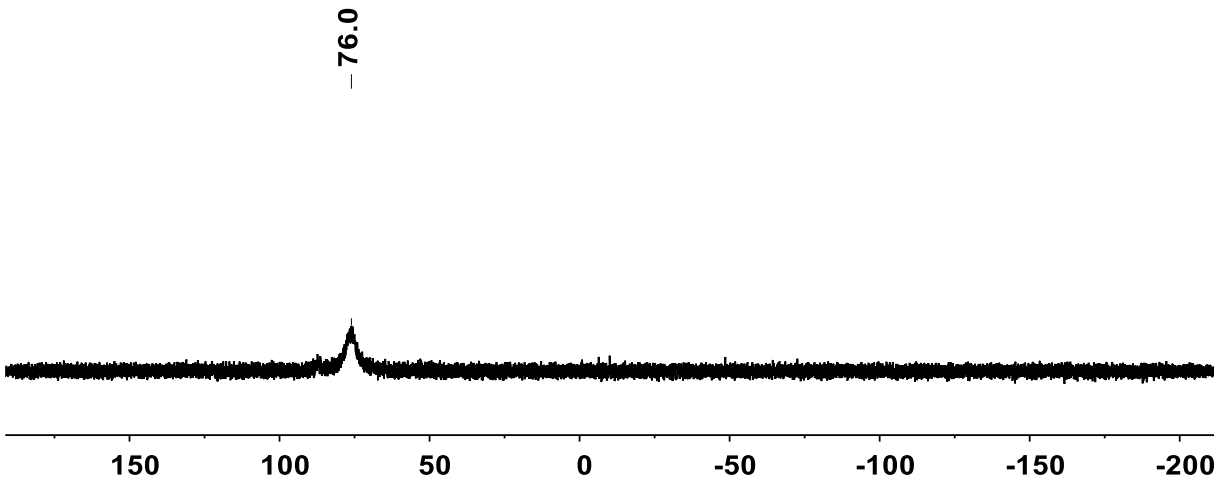
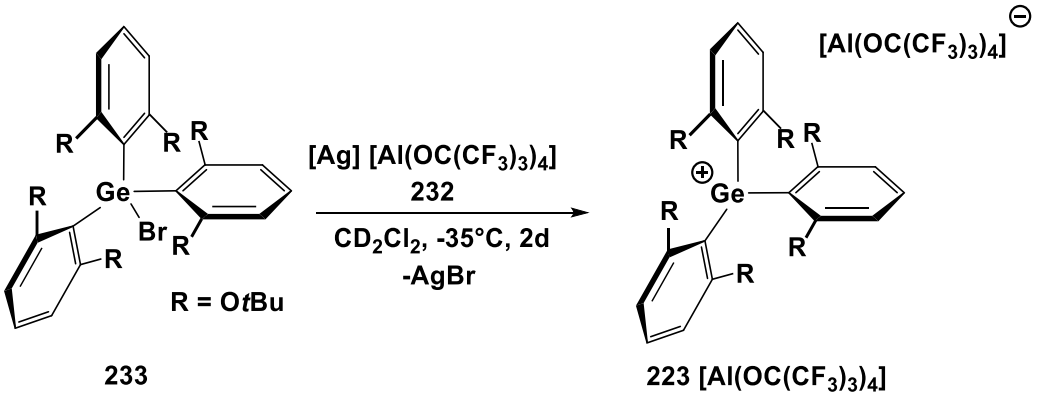


Abbildung 63: $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (202 MHz, 305 K, C_6D_6) Gutmann-Beckett-Addukts des Silberkations.

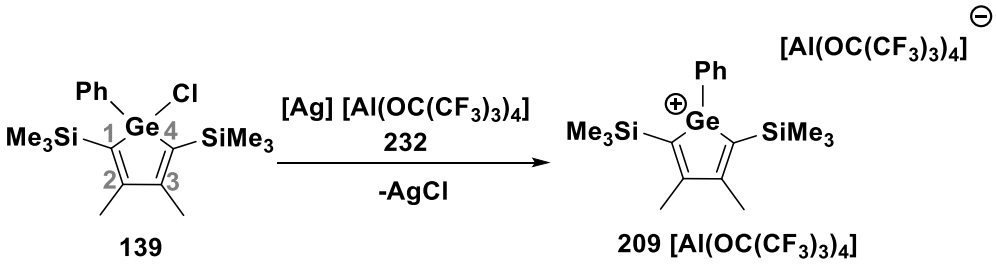
Da unter Einsatz des Silbersalzes **226** keine Salzmetathesereaktion beobachtet werden konnte, wurde ein anderes schwach koordinierendes Anion genutzt. Die Wahl der Anionen und des Lösungsmittels sind entscheidende Faktoren in der Synthese von Germyl- und Silylkationen.[63] Das bis dato einzige Beispiel einer erfolgreichen Germanium-Halogenidbindungspaltung über eine Silbersalzmetathesereaktion mit dem Silbersalz **232** wurde von der Arbeitsgruppe Schnepf veröffentlicht (siehe Schema 73). [80] Sie nutzten das Aluminat als schwach koordiniertes Anion. Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei T = -35°C durchgeführt. Das Germyliumaluminat **223[Al(OC(CF$_3$)$_3$)$_4$)]** ist nur bei Temperaturen bis höchstens T = -20°C stabil.



Schema 73: Synthese des Germyliumaluminats **223[Al(OC(CF$_3$)$_3$)$_4$)]** über eine Silbersalzmetathesereaktion (R = *tert*-Butylether).

Das Germolchlorid **139** wurde daher in einer analogen Reaktion mit dem Silbersalz **232** unter Lichtausschluss umgesetzt (siehe Schema 74). Hierzu wurden das Germolchlorid **139** und das Silbersalz **232** in einem Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurden die Feststoffe sowie das Dichlormethan auf T = -80°C gekühlt. Nach der Zugabe des Lösungsmittels wurde die

Reaktionslösung auf T = -35°C erwärmt und zwei Tage bei dieser Temperatur und unter Lichtausschluss gerührt.



Schema 74: Versuchte Synthese des Germolylaluminats **209[Al(OC(CF$_3$)$_3$)$_4$]**.

In einer anschließenden NMR spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung bei T = -35°C konnten jedoch sowohl im Protonen als auch im ^{13}C NMR Spektrum, lediglich Signale beobachtet werden, die eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wie das Edukt aufwiesen (siehe Abbildung 64). So liegen die charakteristischen Signale der C1/C4 sowie C2/C3 Kohlenstoffatome (siehe Schema 74) des phenylsubstituierten Chlorgermols **139** bei einer chemischen Verschiebung von δ (^{13}C) = 135.9 und δ (^{13}C) = 164.0, während die ^{13}C NMR spektroskopischen Signale der gebildeten, unbekannten Verbindung aus der Reaktionsmischung nur geringfügig verschoben sind (δ (^{13}C) = 134.9 und δ (^{13}C) = 165.2).

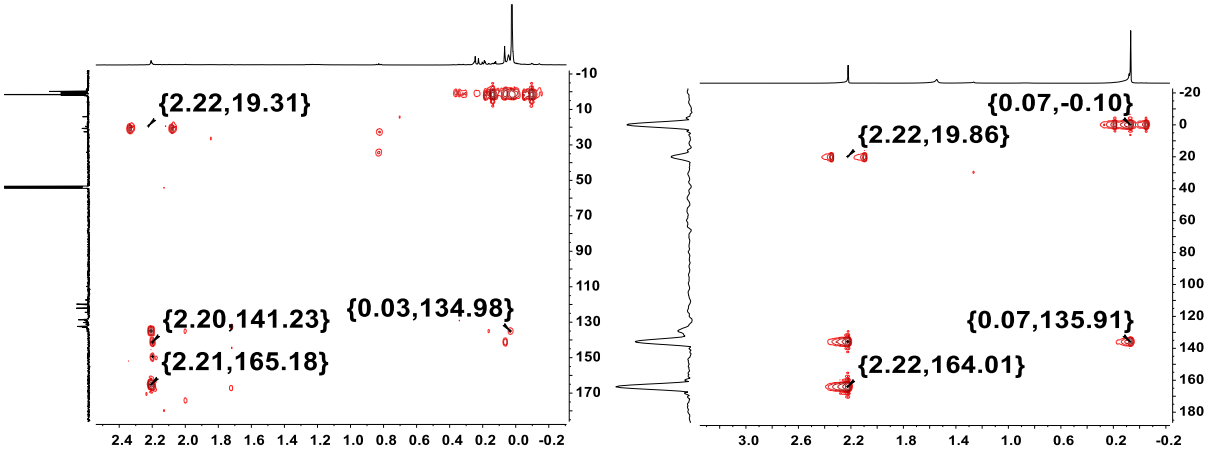


Abbildung 64: Ausschnitte der ^{1}H^{13}C HMBC NMR Spektren (500 MHz, 305 K, CD_2Cl_2) der Reaktionsmischung des Germolchlorids **139** und des Silbersalzes **232** links und des Chlorgermols **139** rechts.

Dementsprechend kann das freie Germolylkation **209** nicht entstanden sein. Eine weitere Möglichkeit besteht prinzipiell in der Koordination des Chlorgermols **139** am Silberkation zur Verbindung **234** (siehe Abbildung 65). Diese Reaktivität konnte bereits für die ähnliche Siliciumverbindung **235** anhand einer Kristallstruktur nachgewiesen werden.[82] Durch die Koordination des tri-*tert*-Butylsiliciumbromids an ein Silberkation konnte im ^{29}Si NMR Spektrum im Vergleich zur unkoordinierten Verbindung ein Verschiebungsunterschied von Δδ (^{29}Si) = 2

beobachtet werden. Eine Verschiebung der Protonen- und Kohlenstoffsignale der Verbindung wurde nicht berichtet.[82] Daher ist es aufgrund dieser Datenlage nicht möglich, zwischen einem nicht reagierten Germolchlorid **139** und einem an das Silberkation koordinierten Germolchlorid **234** zu unterscheiden. Abhilfe würde eine Kristallstruktur dieser Verbindung schaffen. Es konnten farblose Einkristalle aus der Reaktionslösung des Chlorgermols **139** mit dem Silbersalz **231** erhalten werden. Diese zersetzten sich jedoch, bevor sie gemessen werden konnten.

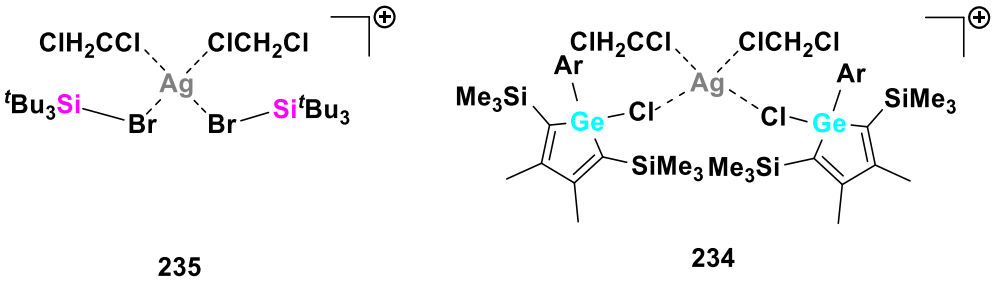


Abbildung 65: Mögliche Koordination des Germolchlorids am Silberkation zur Verbindung **234**, analog zur Verbindung **235**.[82]

Eine weitere aus der Siliciumchemie bekannte Reaktionsmöglichkeit wäre zudem die definierte Zersetzung des Aluminatanions unter Bildung eines Zwitterions **236** (siehe Abbildung 66). Bei dieser Reaktion wird jedoch auch das Epoxid **237** gebildet, wodurch diese Zersetzung anhand weitere Signale im ^{19}F NMR Spektrum bei δ (^{19}F) = -64.4 und δ (^{19}F) = -108.4 detektiert werden kann.[169] Bei der Reaktion des Chlorgermols **139** mit dem Silbersalz **232** wurde jedoch lediglich ein Signal im ^{19}F NMR Spektrum bei δ (^{19}F) = -75.9 beobachtet. Dieses kann dem Anion des Silbersalzes **232** zugeordnet werden.

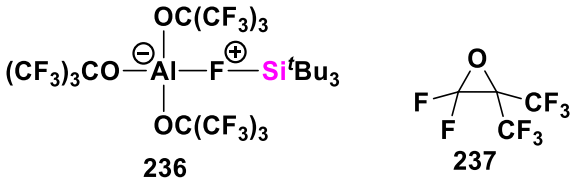


Abbildung 66: Zwitterion **236** und Epoxid **237**.[169]

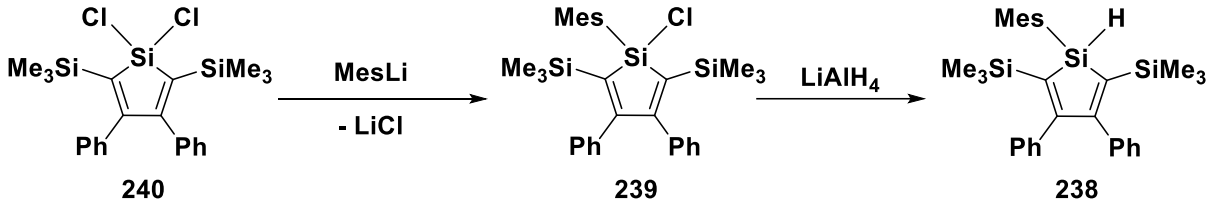
Zusammenfassend wurde auf diversen Syntheserouten versucht, die freien Germolylkationen **209** und **222** darzustellen. Dies scheint jedoch unter Berücksichtigung der untersuchten Synthesewege nicht möglich zu sein. Die Kationen sind in der Regel zu reaktiv und bilden keine stabilen Verbindungen, die untersucht werden könnten. Eine Stabilisierung durch Acetonitril könnte eine Möglichkeit sein, jedoch werden hier noch weitere Untersuchungen benötigt.

3.3.2.Studien zur Synthese von Silolylkationen

Zudem wurde versucht, ein Silolylkation zu synthetisieren. Dieses sollte durch seine starke Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR Spektrum als kationische Spezies identifizierbar sein. Es wurde versucht das Kation über die Corey-Reaktion darzustellen. Das Hydrid wurde jedoch durch den zweiten Substituenten am Silol abgeschirmt, sodass keine Hydridabstraktion beobachtet werden konnte. Eine Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung zwischen dem Silol und einer Allylgruppe führte lediglich zur Bildung von Zersetzungsprodukten des Silolylkations.

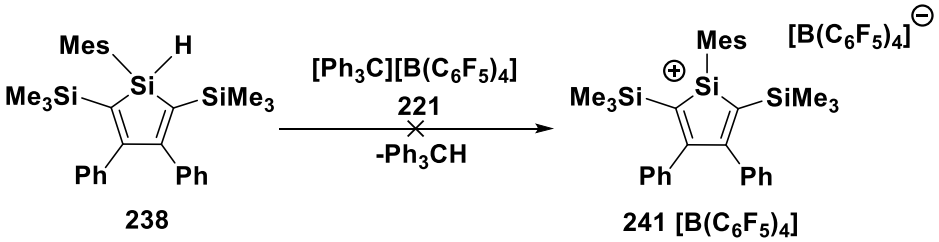
3.3.2.1 Versuchte Synthese von Silolylkationen über eine Hydridtransferreaktion

Um an einem Silol die Corey-Reaktion durchführen zu können, wurde zunächst das Hydridosilol **238** in sehr guter Ausbeute von 94% synthetisiert (siehe Schema 75). Als zweiter Substituent wurde eine Mesitylgruppe gewählt. Die Synthese eines pempsubstituierten Chlorsilols, analog zum pempsubstituierten Chlorgermol **140**, war nur mit sehr geringen Ausbeuten möglich.[170] Daher wurde auf die literaturbekannte Synthese des mesitylsubstituierten Chlorsilols **239** zurückgegriffen.[171] Die Mesitylgruppe sollte ein Silylkation ebenso gut sterisch abschirmen wie eine Pempgruppe.



Schema 75: Syntheseroute des Hydridosilols **238** (Mes = Mesityl).

Das Hydridosilol **238** wurde anschließend in einer Hydridtransferreaktion eingesetzt (siehe Schema 76). Hierzu wurde das Hydridosilol **238** in C_6D_6 gelöst. Das in C_6D_6 gelöste Tritylborat **221** wurde schnell hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die polare Phase des Reaktionsgemisches NMR spektroskopisch untersucht. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden.

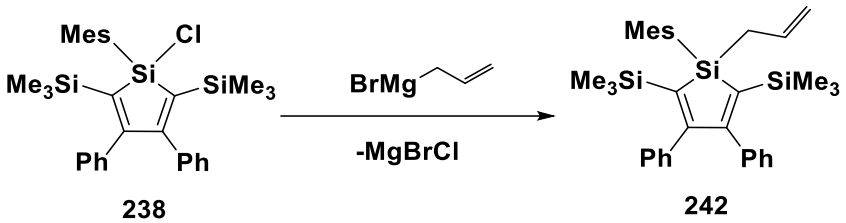


Schema 76: Versuchte Synthese des Silolylkations **241** über eine Hydridtransferreaktion.

Daher wurde die polare Phase erneut in das Reaktionsgefäß überführt. Um die Reaktion zu ermöglichen wurde die Reaktionslösung für mehrere Stunden auf T = 50°C erhitzt. Dies führte jedoch lediglich zur Entstehung unbekannter Zersetzungsprodukte. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Mesitylsubstituent des Silols **238** dessen Hydrid sehr effektiv abschirmt, sodass ein Hydridtransfer nicht möglich ist.

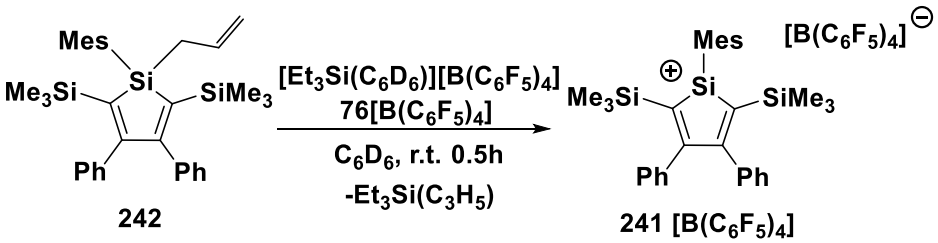
3.3.2.2 Versuchte Synthese des Silolylkations über eine Silicium-Kohlenstoff-bindungsspaltung

Da eine Hydridtransferreaktion für das Hydridosilol **238** nicht möglich war, wurde eine Allylfunktion eingeführt, um anschließend analog zur Synthese des ersten Silyliumions **75** von Lambert *et al.* eine Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung durchführen zu können.[66] Eine Allylgruppe sollte einen besseren Angriffspunkt für ein starkes Elektrophil, wie Triethylsilylkation, bieten, während die Mesitylgruppe das entstehende Silylkation abschirmt. Die Synthese des Allylsilols **242** ist in Schema 77 dargestellt. Im Gegensatz zum Germaniumanalogon **152** konnte die Synthese des Allylsilols **242** nicht bei Raumtemperatur unter Einsatz eines Äquivalentes Allylgrignard durchgeführt werden. Die Synthese des Allylsilols **242** gelang stattdessen in sehr guter Ausbeute von 98% unter Einsatz von sechs Äquivalenten Allylgrignard in Tetrahydrofuran und bei T = 60°C.



Schema 77: Synthese des Allylsilols **242** (Ausbeute 98%).

Das Allylsilol **242** wurde anschließend mit dem zuvor nach einer bekannten Synthesevorschrift präparierten benzolstabilisierten Triethylsilylkation **76** umgesetzt (siehe Schema 78). [74, 145]



Schema 78: Versuchte Synthese des Silolylkations **241**.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde zunächst die polare Phase des Reaktionsgemisches NMR spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 67). Da das Edukt

nicht mehr vorhanden war, ist davon auszugehen, dass der Allyltransfer auf das Triethylsilylkation stattgefunden hat. Die Reaktionslösung wies jedoch kein für Silylkationen charakteristisches stark ins Tieffeld verschobene Signal im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum auf. Dies sollte nach quantenchemischen Rechnungen (M06L/def2-TZVP) bei δ (^{29}Si) = 248 liegen. Stattdessen ließ sich das Vorhandensein von Mesitylen als Zersetzungsprodukt des Silolylkations in der polaren und unpolaren Phase des Reaktionsgemisches NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch nachweisen (siehe Abbildung 67). Das Triethylallylsilan ließ sich jedoch weder in der polaren noch in der unpolaren Phase nachweisen.

Diese Reaktion wurde unter Verwendung eines Protonenschwamms (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin) wiederholt. Dennoch konnte auch in diesem Experiment nur das Mesitylen als Zersetzungsprodukt des Silolylkations nachgewiesen werden.

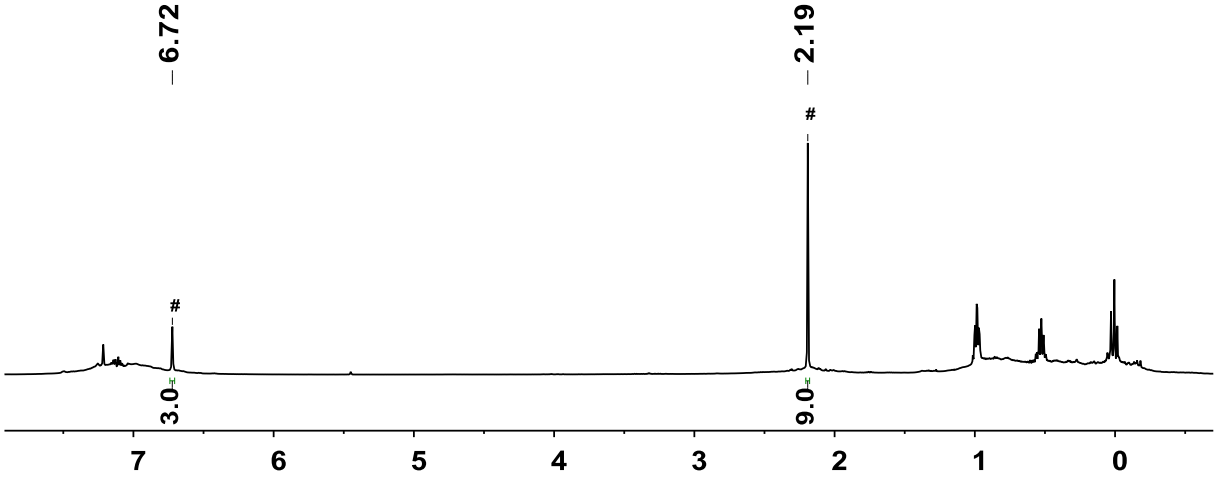


Abbildung 67: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 305 K, C_6D_6) der unpolaren Phase der Reaktionsmischung aus der Reaktion des Allylsilols **242** mit [Et_3Si5 [$B(C_6F_5)_4$] **76**(# = Mesitylen).

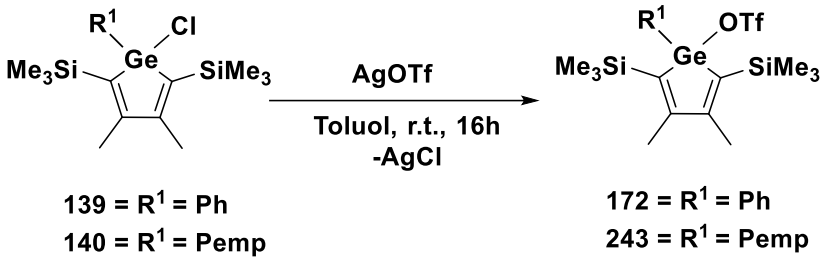
Das freie Silolylkation **241** erwies sich als eine zu reaktive Spezies, die nicht isoliert werden konnte.

3.3.3 Germolyl- und Silolyltrifluormethansulfonsäureester

Nachdem über die bekannten Syntheserouten weder ein freies Germolyl- oder Silolylkation noch ein Phosphanoxid- oder NHC-Addukt dieser Verbindungen dargestellt werden konnten, wurde mit einer Triflatgruppe eine weitere funktionelle Gruppe in die Heterole eingeführt. Diese wurde bereits in der organischen Chemie als gute Abgangsgruppe etabliert.[172]

3.3.3.1 Synthese und Charakterisierung der Germolyl- und Silolyl trifluormethansulfonsäureester

Die Germolyltrifluormethansulfonsäureester **172** und **243** konnten über eine Salzmetathesereaktion des Silbertriflats mit den jeweiligen Chlorgermolen **139** und **140** in guten Ausbeuten von 74% bis 84% synthetisiert (siehe Schema 79) und NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch vollständig charakterisiert werden. Zudem konnten von beiden Germoltriflaten Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten.



Schema 79: Synthese der Germoltriflate **172** und **243**. (Ausbeute **172** = 74%, **243** = 82%).

Die Reaktionen mussten aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Silbertriflats unter Lichtausschluss durchgeführt werden. Nach einer Reaktionszeit von sechzehn Stunden wurde das entstandene Silberchlorid entfernt. Die Germoltriflate wurden aus *n*-Pentan kristallisiert (siehe Abbildung 68). Die $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektren beider Germoltriflate wiesen das für Triflate charakteristische Quartett im Bereich von δ (^{13}C) = 115.8-123.6 mit $^{1}J_{C\text{-}F}$-Kopplungkonstanten von $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 318.7 Hz (**172**) und $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 318.8 Hz (**243**) auf (siehe Abbildung 45).

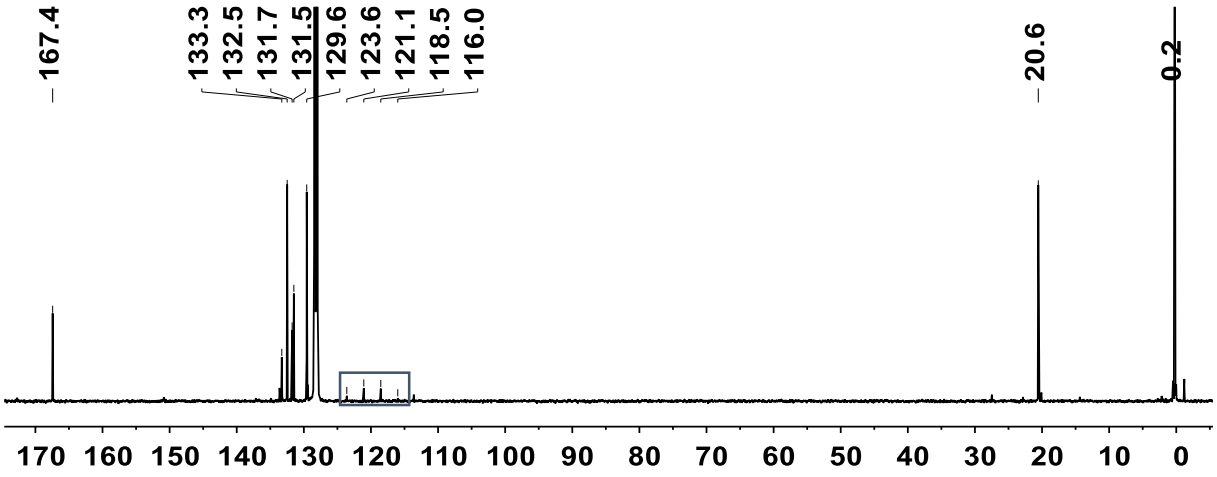


Abbildung 68: $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germoltriflats **172**.

Das pempsubstituierte Germoltriflat **243** zeigte zudem im ^{1}H und $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum eine starke Verbreiterung der *ortho*- und *meta*-Methylgruppensignale des Pempsubstituenten, welche auf eine gehinderte Drehbarkeit der Ge-C_{ispo}(Pemp)-Bindung hindeuten (siehe

Abbildung 69). Dieses Phänomen konnte bereits im pempsubstituierten Germolchlorid **140** beobachtet werden.

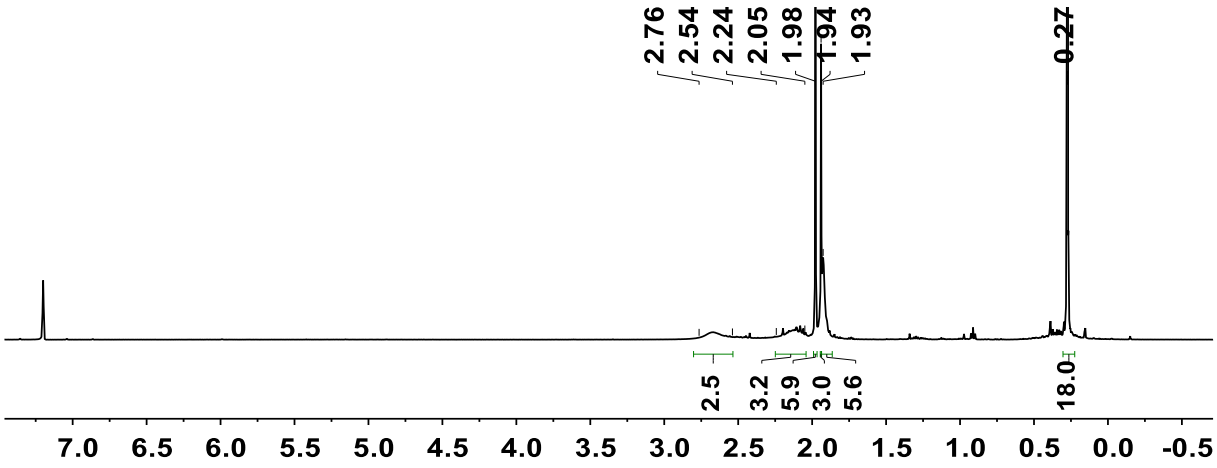


Abbildung 69: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 238 K, C_6D_6) des Pemp-Germoltriflats **243**. Die *ortho*-und *meta*-Methylgruppensignale sind deutlich verbreitert.

Wie im ^{1}H NMR Spektrum des pempsubstituierten Germoltriflats **243** erkennbar ist (Abbildung 68), sind die Signale der *ortho*-Methylgruppen bei δ (^{1}H) = 2.54 - 2.76 und δ (^{1}H) = 2.05-2.24 sowie das Signal der *meta*-Methylgruppen bei δ (^{1}H) = 1.93 deutlich verbreitert. Einzig das Signal der *para*-Methylgruppe bei δ (^{1}H) = 1.94 wird nicht von der unterbundenen Drehbarkeit des Substituenten beeinflusst. In einem variablen Temperatur- (VT) NMR-Experiment (siehe Abbildung 70) in Toluol konnte ab einer Temperatur von T = 373 K durch das schärfer werden der *meta*-Methylgruppensignale (blau) eine beginnende freie Drehbarkeit der Pempgruppe gezeigt werden. Zudem fallen bei T = 373 K die Signale der *ortho*-Methylgruppen (rot) zusammen und sind auch etwas schärfer als bei Raumtemperatur. Um diesen Effekt besser sehen zu können, hätte die Probe in einem VT-NMR Experiment über T = 373 K erhitzt werden müssen. Dies ist jedoch aus technischen Gründen nicht möglich.

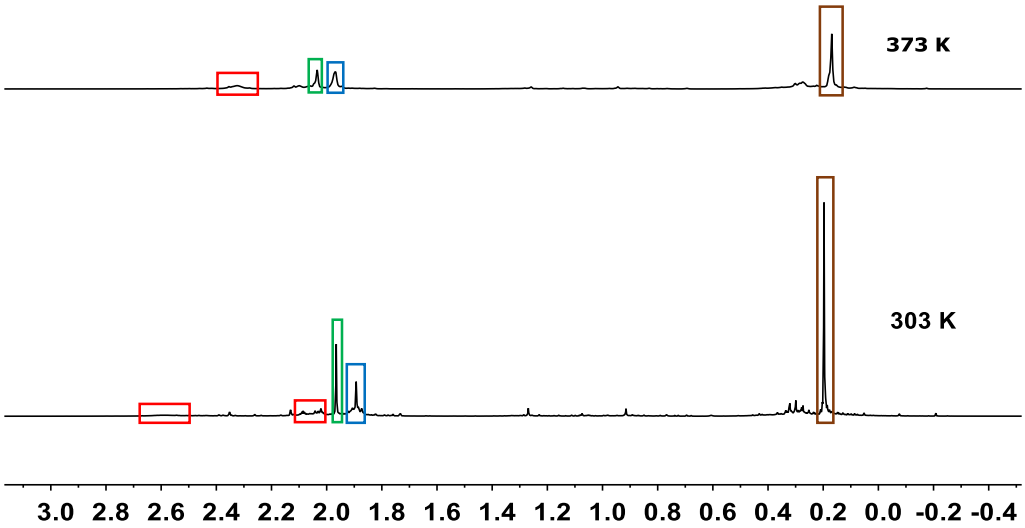
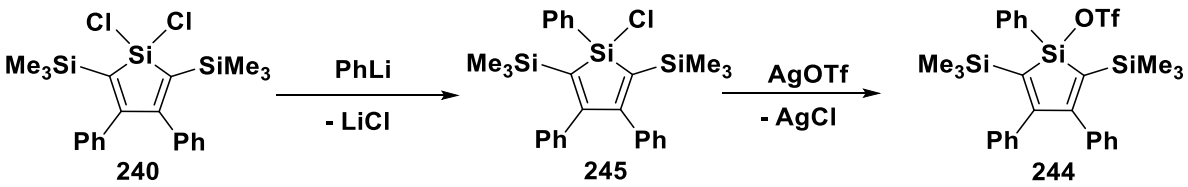


Abbildung 70: Ausschnitt aus dem VT ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, C_7D_9) des pempsubstituierten Germoltriflats **243** ($SiMe_3$-Gruppen = braun (im ^{1}H NMR Spektrum bei 373 K verschoben um δ (^{1}H) = -0.03), ortho-Methylgruppen = rot (Verschoben um δ (^{1}H) = -0.28 und +0.25); *meta*- und *para*-Methylgruppen = blau (Verschoben um δ (^{1}H) = -0.08); Methylgruppe des Germolrings = grün (Verschoben um δ (^{1}H) = -0.06)).

Zudem ist im VT-NMR-Experiment eine nicht unübliche Verschiebung aller Signale des Germoltriflats **243** zu beobachten. Eine Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen im ^{1}H NMR Spektrum wurde bereits in Zuckerderivaten an Protonen beobachtet, welche eine Beteiligung zu einer Wasserstoffbrückenbindung aufwiesen.[173] Dieser Effekt wurde ebenfalls an Aminprotonen in Proteinen beobachtet.[174]

Auch der Silolyltrifluormethansulfonsäureester **244** konnte in sehr guter Ausbeute (92%) aus der Salzmetathesereaktion des Chlorsilols **245** mit Silbertriflat erhalten werden. Das Chlorsilol **245** wurde zuvor durch eine Salzmetathesereaktion des dichlorsubstituierten Silols **240** mit Phenyllithium in einer Ausbeute von 83% dargestellt (siehe Schema 80).



Schema 80: Synthese des Siloltriflats **244**.

Das phenylsubstituierte Chlorsilol **245** sowie das Siloltriflat **244** wurden vollständig NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Zudem konnten von beiden Silolen Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten. Die Reaktionsmischung des Siloltriflats wurde analog zu den Germoltriflaten **172** und **243** nach sechszehn Stunden aufgearbeitet. Allerdings wurden nur 40 % des Chlorsilols zum Produkt

umgesetzt. Daher wurde die Reaktionszeit auf zwei Tage verlängert. Anschließend konnte in einer NMR spektroskopischen Untersuchung ausschließlich das Siloltriflat **244** nachgewiesen werden. Das charakteristische Quartett des Triflatsubstituenten liegt bei einer chemischen Verschiebung von δ (^{13}C) = 115.5-123.1 und weist eine $^{1}J_{C-F}$-Kopplungskonstante von $^{1}J_{C-F}$ = 318.9 Hz auf (siehe Abbildung 71).

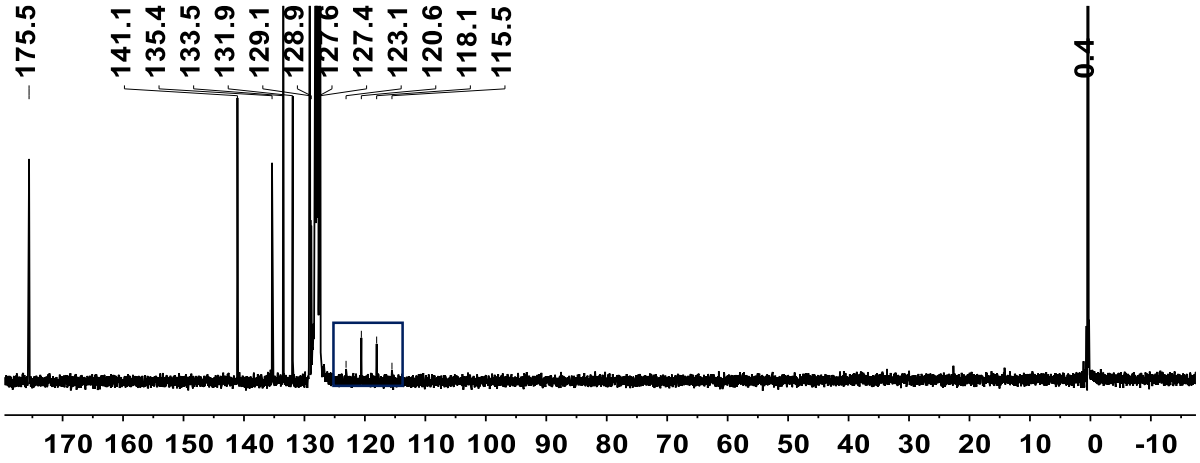


Abbildung 71: ^{13}C{^{1}H} NMR Spektrum (125 MHz, 305 K, C_6D_6) des Siloltriflats **244**.

Die Substitution des Chlorids gegen eine Triflatgruppe lässt sich ebenfalls mittels der Verschiebung des zentralen Siliciumatoms im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum der Verbindung **244** beobachten (siehe Tabelle 13). Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung des Dichlorsilols **240** liegt bei δ (^{29}Si) = 19.2 Das Chlorgermol **245** weist eine chemische Verschiebung von δ (^{29}Si) = 17.9 auf. Die Einführung einer Triflatgruppe führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung des Signals im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum (δ (^{29}Si) = 16.5). Die Verschiebungen von Silyltriflaten liegen im allgemeinen im Bereich von δ (^{29}Si) = 11.5 bis 45.2.[175-176] Auf die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung der Signale der Trimethylsilylgruppen hat die Substitution am zentralen Siliciumatom jedoch lediglich einen geringen Einfluss.

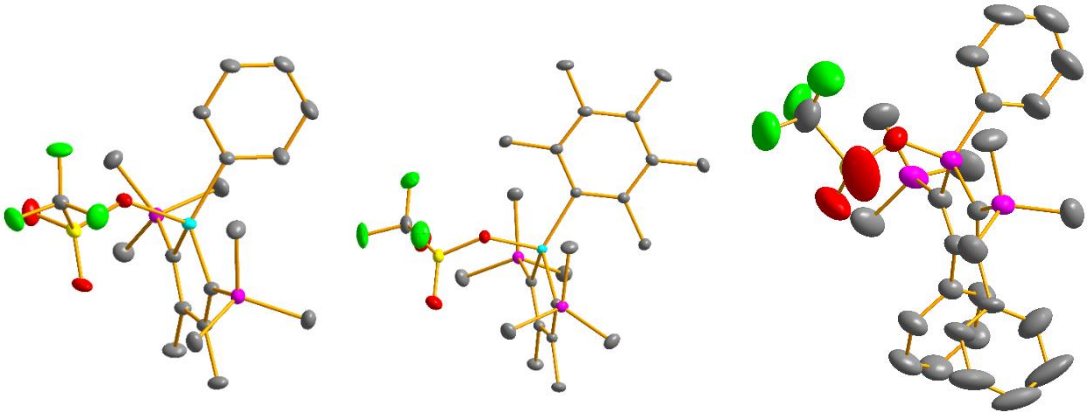
Tabelle 13: Übersicht der ^{29}Si NMR spektroskopischen Daten der Silole **240**, **244** und **245**.

	R^1,R^2	SiR_1R_2	$SiMe_3$
240	Cl, Cl[98]	19.2	-8.0
245	Ph, Cl	17.9	-8.4
244	Ph, OTf	16.5	-8.3

Das mesitylsubstituierte Siloltriflat konnte hingegen nur in sehr geringen Ausbeuten dargestellt und nicht isoliert werden. Durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu Dichlormethan konnte die Ausbeute der Reaktion des mesitylsubstituierten Chlorsilols zum entsprechenden Siloltriflat nicht erhöht werden. Stattdessen führte der Einsatz des

Dichlormethans als Lösungsmittel zur Entstehung weiterer Nebenprodukte. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur zu T = 90°C wurde der Umsatz hingegen etwas erhöht. [170]

Die Molekülstrukturen der drei Heteroltriflate **172**, **243** und **244**, wie sie sich aus den XRD-Analysen geeigneter Einkristalle ergeben, sind in der Abbildung 72 gezeigt Die Bindungslängen und -winkel, die für eine weitere Diskussion relevant sind, sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengefasst.



172 **243** **244**

Abbildung 72: Molekülstrukturen der Germoltriflate **172** und **243** und des Siloltriflats **244** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabellen 14 und 15.

Tabelle 14: Relevante Bindungslängen der Heteroltriflate **172, 243 und 244** (E = Ge, Si; R^1 = Aryl; R^2 = OTf) [pm].

	Heterol	R^1	E-C1	E-C4	C1-C2	C2-C3	C3-C4
172	Germol	Ph	192.1 (7)	193.3 (7)	135.8 (9)	152.45 (10)	135.47 (10)
243	Germol	Pemp	193.60 (12)	193.92 (11)	135.33 (15)	151.76 (17)	136.02 (15)
244	Silol	Ph	184.91 (16)	185.01 (16)	135.70 (23)	152.63 (20)	135.51 (21)

Tabelle 15: Relevante Winkel der Heteroltriflate **172, 243** und **244** [°] (E = Ge, Si; R^1 = Aryl; R^2 = OTf)

	Heterol	R^1	R^1-E-C1(α)	R^1-E-C4(β)	C1-E-C4(γ)	$\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$
172	Germol	Ph	124.22 (30)	123.04 (31)	94.53 (32)	341.79
243	Germol	Pemp	123.52 (45)	124.69 (44)	93.68 (40)	341.89
244	Silol	Ph	117.06 (75)	118.34 (78)	97.00 (70)	332.40

Die Beschriftung der Kohlenstoffatome ist der Abbildung 73 zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Bindungslängen der Heteroltriflate (siehe Tabelle 14) sind keine größeren Auffälligkeiten festzustellen.

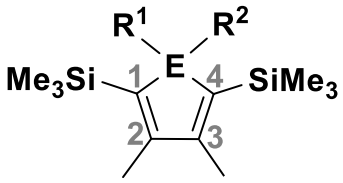


Abbildung 73: Übersicht der Nummerierung der Kohlenstoffatome der Heterolringe.

Das zentrale Siliciumatom des Siloltriflats **244** ist annähernd tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die Summe der Bindungswinkel $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ weicht mit 332.4° nur wenig von einer idealen tetraedrischen Koordination mit einer Summe der Bindungswinkel von 328.5° (3 x 109.5°) ab (siehe Tabelle 15). Bei den Germoltriflaten **172** und **243** kann jedoch eine leichte Erhöhung der Summe der Bindungswinkel festgestellt werden. Eine Erhöhung der Summe der Bindungswinkel auf $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 360° würde einer trigonal planaren Koordination entsprechen, welche in Germylkationen beobachtet werden kann. Die $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ der Germoltriflate ist jedoch mit 341.8-341.9° noch viel zu gering um von einer trigonal planaren Koordination analog zu einem Germylkation sprechen zu können.[65] Auffällig ist zudem, dass ein Wechsel des aromatischen Substituenten von einer Phenyl- zu einer Pempgruppe keinen Einfluss auf die Koordinationssphäre des Germaniumatoms hat.

Anschließend wurden die Tetrel-Sauerstoffbindungen der Triflate untersucht. Die Bindungslängen und BDEs sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Bindungslängen und BDEs (M06-2X/def2-TZVP) der E-O-Bindungen der Heteroltriflate **172, 243 und 244** (E = Ge, Si; R^1 = Aryl; R^2 = OTf).

	Heterol	R^1	Bindungslänge E-O [pm]	Kovalente Bindungslänge [140, 177] E-O [pm]	BDE [kJ mol^{-1}]	Kovalente BDE [158, 178] [kJ mol^{-1}]
172	Germol	Ph	189.8(6)	175–185	532	386
243	Germol	Pemp	191.2(8)	175–185	487	386
244	Silol	Ph	172.78(14)	163	585	452

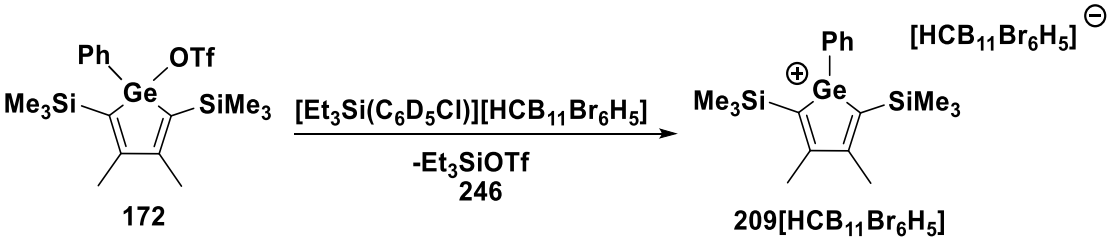
Alle Tetrel-Sauerstoffbindungen der Heteroltriflate sind mit 172.8 pm (**244**) und 189.8-191.2 pm (**172** und **243**) gegenüber typischen Si-O- (163 pm)[177] und Ge-O- (175-185 pm)[140] Bindungen verlängert. Diese leicht ionische Natur der Ge-O- und Si-O-Bindungen zeigt sich ebenfalls in den Bindungslängen anderer literaturbekannter Germaniumtriflat- (192 pm)[179-180] oder Siliciumtriflatverbindungen.[181] Zudem ist die Ge-O-Bindung im pempsubstituierten

Germoltriflat **243** gegenüber dem phenylsubstituierten Germoltriflat **172** leicht verlängert. Die sterisch bedingte Abschwächung der Ge-O-Bindung in **243** ist noch besser in einem Vergleich der BDEs beider Verbindungen zu erkennen (ΔE = 45 kJ mol^{-1}). Die BDEs der Silol- und Germoltriflate **172, 243** und **244** liegen mit Silol **244** = 585 kJ mol^{-1}, **172** und **243** (487 - 532 kJ mol^{-1}) jeweils im Bereich einer kovalenten Bindung (Si-O (452 kJ mol^{-1}) / Ge-O (386 kJ mol^{-1}).[158, 178]

Die Einführung einer Bis(trifluormethylsulfonsäure)imidgruppe über eine zur Heteroltriflatsynthese analogen Reaktion des Chlorgermols **139** mit dem entsprechenden Silbersalz führte lediglich zu Zersetzungsprodukten des Germols. Auch die Einführung von zwei Triflatgruppen über eine Reaktion des Dichlorgermols **133** mit zwei Äquivalenten Silbertriflat war nicht möglich. Auch diese Reaktion führte zur Zersetzung des Germols.

3.3.3.2 Synthese eines Germolylkations über die Abstraktion einer Triflatgruppe

Der ionische Charakter der Bindung zwischen dem Germaniumatom und dem Sauerstoffatom der Triflatgruppe sollte im Folgenden genutzt werden, um über die Abspaltung einer Triflatgruppe mit Hilfe von Triethylsilylkation das Germolylkation **209** zu erhalten (siehe Schema 81).



Schema 81: Synthese des Germolylkations **209**[$HCB_{11}Br_6H_5$] unter Abspaltung von Et_3SiOTf **246**.

Hierzu wurde zunächst das Triethylsilylkation in Chlorbenzol präpariert und nach einer Reaktionskontrolle zur Germollösung **172** (ebenfalls in Chlorbenzol) gegeben. Die rote Lösung wurde innerhalb von 30 min orange. Eine NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt im ^1H NMR Spektrum jeweils ein scharfes und ein breites Signal für die Trimethylsilylgruppen (δ (^1H) = -0.06 und δ (^1H) = 0.10) und die Methylgruppen (δ (^1H) = 1.98 und δ (^1H) = 2.19) des Germols. Diese entsprechen nicht den Eduktsignalen (siehe Abbildung 74).

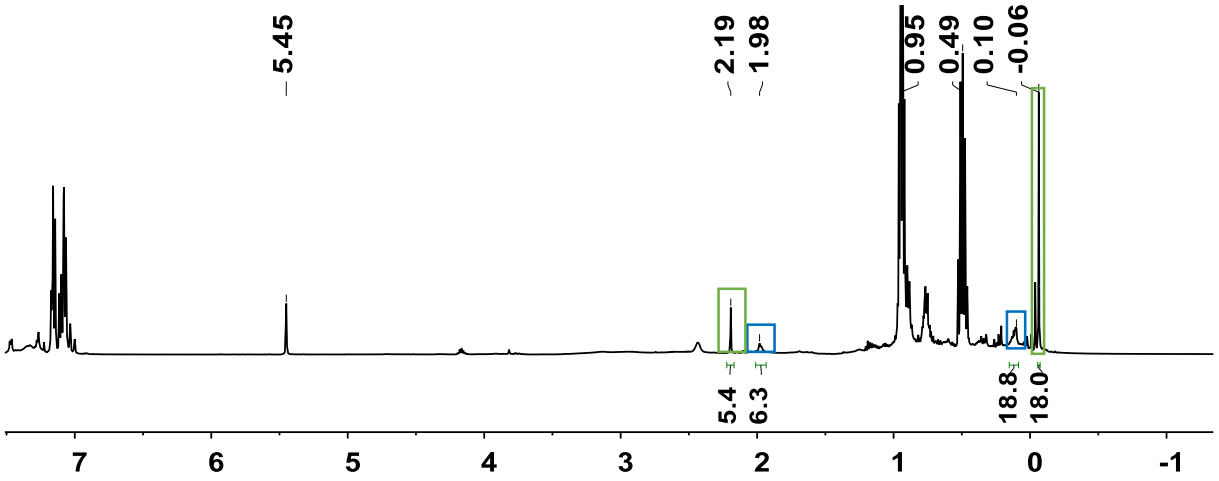


Abbildung 74: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 238 K, C_6D_5Cl) eines Reaktionsgemisches bestehend aus dem potentiellen Germolylkation **209**[$HCB_{11}Br_6H_5$] (blau) und einem unbekannten Germols (grün), Verunreinigung durch Triphenylmethan und unreagiertes Triethylsilkation.

Eine genauere Betrachtung des ^{1}H ^{13}C HMBC NMR Spektrums (siehe Abbildung 75) der Reaktionslösung zeigt, dass nur die Methylgruppen des breiteren Signalsatzes die für Germole übliche Korrelation zu den Kohlenstoffatomen des Germolrings zeigt. Diese sind mit δ (^{13}C) = 128.7 und δ (^{13}C) = 189.0 zudem signifikant gegenüber den Signalen der Ausgangsverbindung (δ (^{13}C) = 132.9 und δ (^{13}C) = 167.2 verschoben. Quantenchemische Rechnungen des Germolylkations (M06L/def2-TZVP) weisen ^{13}C NMR chemische Verschiebungen dieser Kohlenstoffatome von δ (^{13}C) = 119.1 und δ (^{13}C) = 180.6 auf und stimmen daher recht gut mit den gemessenen Werten des unbekannten Germols überein. Dies kann ein Hinweis auf die Entstehung des Germolylkations **209** in der Reaktion des Germoltriflats **172** mit Triethylsilyliumkation sein. Unklar ist jedoch, welche zweite Germolverbindung bei dieser Reaktion entstand.

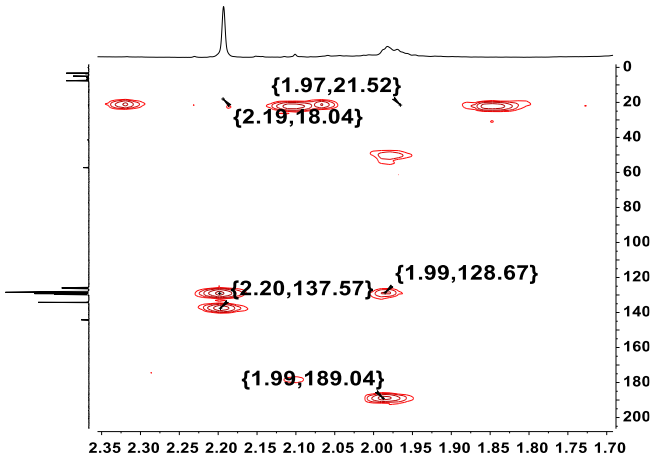


Abbildung 75: Ausschnitt eines ^{1}H^{13}C HMBC NMR Spektrums (500 MHz, 305 K, C_6D_6) des potentiellen Germolylkations **209**[$HCB_{11}H_5Br_6$].

Im ^{1}H ^{29}Si NMR HMBC Spektrum (siehe Abbildung 76), welches jedoch zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommen wurde und daher bereits einige Zersetzungsprodukte aufweist, konnte eine Korrelation bei δ (^{29}Si) = 42.5 dem Triethylsilyltriflat **246** zugewiesen werden.[175]

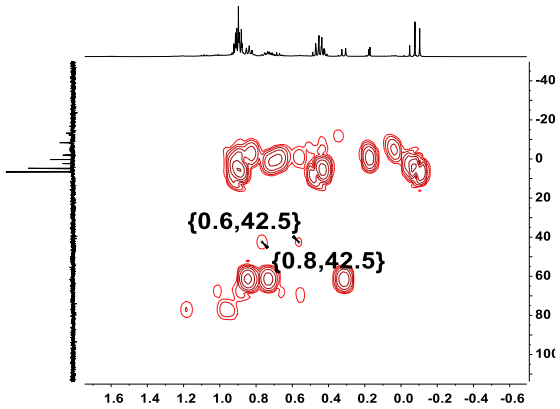
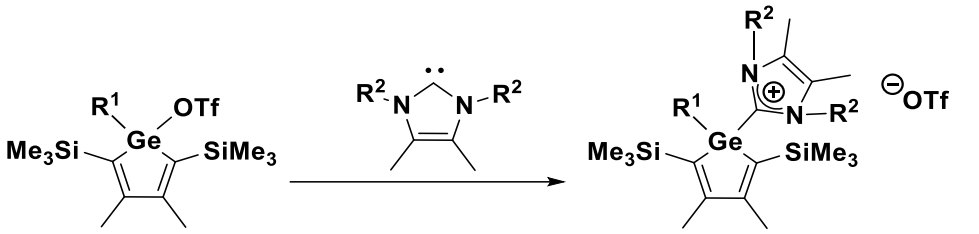


Abbildung 76: Ausschnitt eines $^{1}H^{29}Si$ HMBC NMR Spektrums (500 MHz, 305 K, C_6D_6) des potentiellen Germolylkations **209**[$HCB_{11}H_5Br_6$] im Gemisch mit Et_3SiOTf **246**.

Durch das Vorhandensein von Et_3SiOTf **246** lässt sich auf das Ablaufen einer Reaktion schließen, jedoch konnte die Verbindung nicht kristallisiert werden. Demzufolge lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob das Germolylkation **209** entstanden ist. Auch eine massenspektrometrische Untersuchung ist ungeeignet für die Identifizierung des Germolylkations, da auch durch die Ionisation im ESI-Massenspektrometer aus dem Germoltriflat **172** ein entsprechendes Germolylkation entstehen würde.

3.3.4 Synthese und Charakterisierung von Silolyl- und Germolylimidazoliumtriflaten

Die Reaktivität der Heterotriflate kann jedoch noch in weiteren Reaktionen genutzt werden. Zwar war es nicht möglich, durch die Zugabe von ^{Me4}NHC **46** das aus einem Hydrid Transfer entstehende Germolylkation **209** in einem NHC-Addukt zu stabilisieren. Über eine Reaktion der Germoltriflate **172** und **243** mit einem Carben können diese Kationen jedoch in sehr guten Ausbeuten von 88% bzw. 89% erhalten werden (siehe Schema 82), **247** bildet hierbei eine Ausnahme und konnte nicht sauber isoliert werden. Die Germolylimidazoliumkationen **247**, **248** und **249** konnten NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch vollständig charakterisiert werden. Zudem konnten von allen Verbindungen Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten.



172 = R^1 = Ph
234 = R^1 = Pemp

248[OTf] = R^1 = Ph; R^2 = Me
247[OTf] = R^1 = Ph; R^2 = *i*Pr
249[OTf] = R^1 = Pemp; R^2 = Me

Schema 82: Synthese der Germolylimidazoliumkationen **247**, **248** und **249**.

Zur Synthese der Germolylimidazoliumkationen **247**, **248** und **249** wurden die Germoltriflate **172** und **243** in C_6D_6 gelöst. Zu dieser Lösung wurde das entsprechende Carben zugegeben. Für Synthesen in größerem Maßstab wurde C_6H_6 als Lösungsmittel genutzt. Die Reaktionslösungen wurden für einige Stunden (**247** = 16 h, **248** = 1.5 h und **249** = 20 h) bei Raumtemperatur gerührt. Eine NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen der Germolylimidazoliumkationen **248** (siehe Abbildung 77) und **249** bestätigte das vollständige Ablaufen der Reaktion ohne die Entstehung von Nebenprodukten. Die Verbindungen konnten in einer Ausbeute von 89% (**248**) und 88% (**249**) als kristalline Feststoffe erhalten werden. Bei der Reaktion zum Germolylimidazoliumkation **247** konnten mehrere NHC-Spezies in der Reaktionslösung beobachtet werden. Trotzdem konnte eine Kristallstruktur dieser Verbindung erhalten werden.

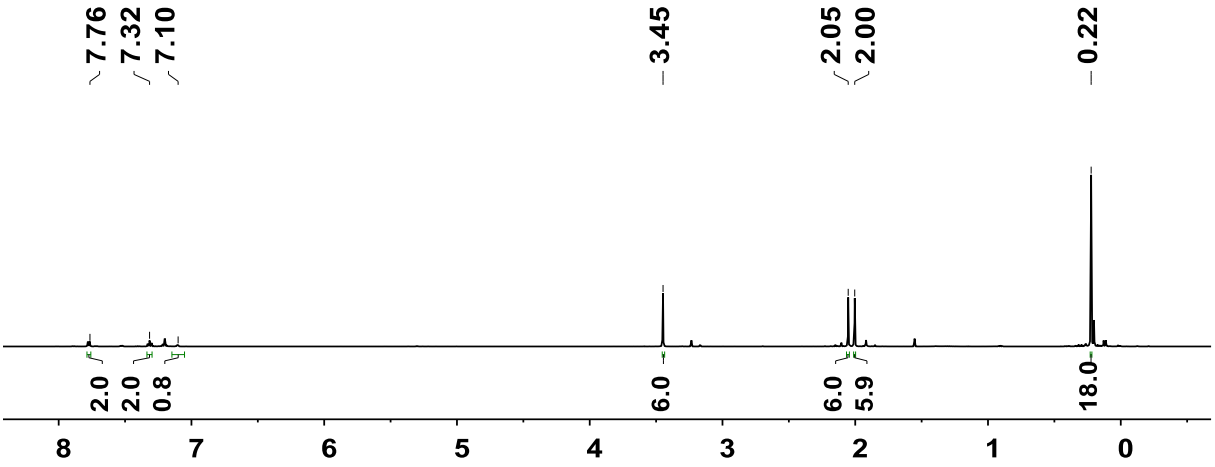


Abbildung 77: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 238 K, C6D6) des Germolylimidazoliumkations **248[OTf]**.

Alle Carbokationatome des Imidazoliumsubstituenten, welche im ^{1}H ^{13}C HMBC über ein Kreuzsignal zum Signal der Methylgruppen des Imidazoliums identifiziert wurden, weisen mit einer chemischen Verschiebung von δ (^{13}C) = 144.2 - 146.4 eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Carbenkohlenstoffatom (δ (^{13}C) = 212.8) auf (siehe Abbildung 78 und Tabelle 17) und bestätigten so eine Bindung des ehemaligen

Carbenkohlenstoffatoms zum Germol. Eine Hochfeldverschiebung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms im Bereich von δ (^{13}C) =148 - 164.1 durch die Bindung an ein vierfach koordiniertes Tetrelatom ist vielfach in der Literatur beschrieben.[25, 182-185]

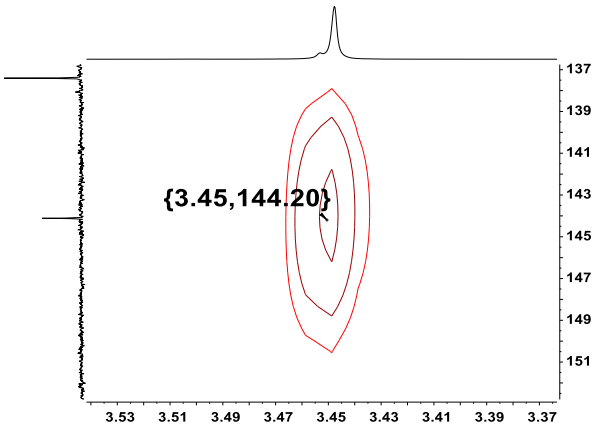


Abbildung 78: Ausschnitt eines ^{1}H ^{13}C HMBC NMR Spektrums (500 MHz, 305 K, C_6D_6) des Germolylimidazoliumkations **248[OTf]**.

Tabelle 17: ^{13}C NMR chemische Verschiebungen der carbokationischen Kohlenstoffatome in den ^{13}C NMR Spektren der Germolylimidazoliumkationen **247**-**249**.

Germolylimidazoliumkation	δ (^{13}C)
Ph, $^{i\text{Pr}}$Imidazolium **247**	146.4
Ph, $^{\text{Me4}}$Imidazolium **248**	144.2
Pemp, $^{\text{Me4}}$Imidazolium **249**	148.3

Zudem wurde durch die Substitution der Triflatgruppe im pempsubstituierten Germolylimidazoliumkation **249** eine freie Drehbarkeit des Pempsubstituenten ermöglicht. Dies konnte durch die nun scharfen Signale der Methylgruppen des Pempsubstituenten im ^{1}H NMR Spektrum gezeigt werden (siehe Abbildung 79). In einem VT NMR Experiment wurde die Verbindung zudem auf T = -90°C gekühlt. Eine Verbreiterung der Methylgruppensignale und damit eine Einschränkung der freien Drehbarkeit des Pemp-Substituenten konnte jedoch nicht beobachtet werden.

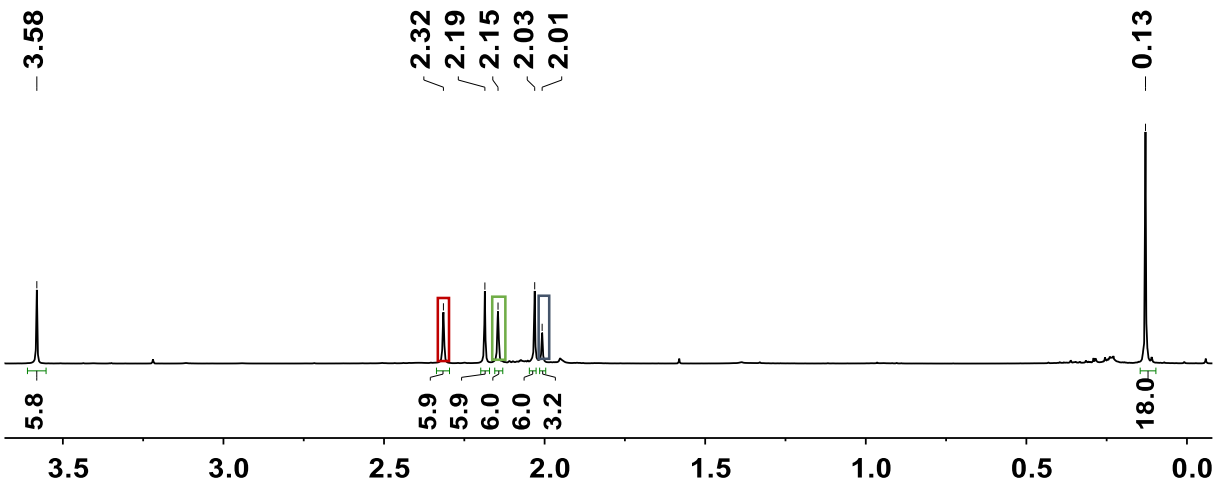


Abbildung 79: Ausschnitt des ^{1}H NMR Spektrums (500 MHz, 238 K, C_6D_6) des Germolylimidazoliumtriflats **249[OTf]** (farbliche Markierung der Pemp Methylgruppen: rot = *ortho*; grün = *meta*; blau = *para*).

Die Molekülstrukturen der Germolylimidazoliumtriflate **247[OTf]**-**249[OTf]**, wie sie sich aus den XRD-Analysen geeigneter Einkristalle ergeben, sind in Abbildung 80 gezeigt. Die Bindungslängen und -winkel, die für die Diskussion relevant sind, wurden in den Tabellen 18 und 19 zusammengefasst. Alle Kationen kristallisierten in der triklinen Raumgruppe P1. In der Kristallstruktur des Germols **247** waren noch C_6D_6 und Dichlormethan (DCM) enthalten. Das DCM sowie die Triflatgruppe dieser Struktur sind fehlgeordnet. Alle Kationen sind mit einem Abstand von 330-415 pm gut von den Triflationen separiert und zeigen keine Anzeichen einer Ionenpaarung.

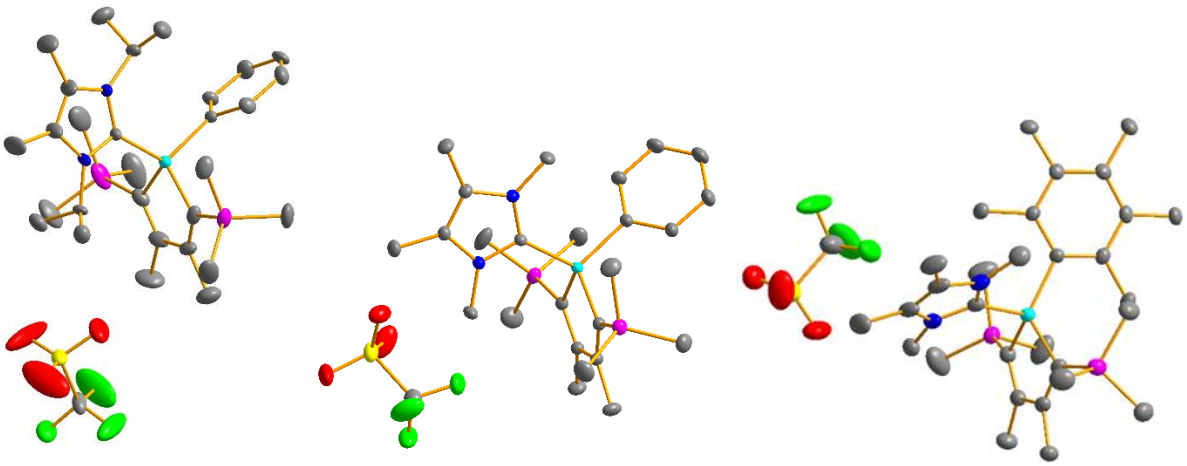


Abbildung 80: Molekülstrukturen der Germolylimidazoliumtriflate **247-249** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabellen 18 und 19.

Tabelle 18: Relevante Bindungslängen der Germolylimidazoliumkationen **247-249** [pm].

R1, R2	Ge-C1	Ge-C4	C1-C2	C2-C3	C3-C4
247 Ph, *i*Pr	193.340 (112)	195.980 (120)	133.960 (186)	148.900 (216)	135.200 (186)
248 Ph, Me	194.1 (8)	195.92 (10)	136.05 (11)	151.48 (12)	135.70 (13)
249 Pemp, Me	194.85 (26)	196.13 (25)	135.29 (27)	150.51 (31)	135.31 (37)

Die Beschriftung der Kohlenstoffatome ist der Abbildung 73 zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Bindungslängen der Kationen **248** und **249** (siehe Tabelle 18) sind keine größeren Auffälligkeiten festzustellen. Bei den C1-C2- sowie C3-C4-Bindungen handelt es sich um C=C-Doppelbindungen, während es sich bei der C2-C3-Bindung um eine Kohlenstoffeinfachbindung analog zum Dichlorgermol **133** handelt. Auch bei den Germaniumkohlenstoffbindungen handelt es sich um typische Einfachbindungen.[140] Diese sind jedoch im Vergleich zu den Germoltriflaten **172** und **243** geringfügig verlängert. Das Germylkation **223** der Arbeitsgruppe Schnepf, weist hingegen eine verkürzte Ge-C_{ispo}-Bindung und damit eine π Elektronen-Delokalisierung der Arylsubstituenten zum elektronenarmen Germylkation auf.[80] Die C-C-Bindungen des Germolylimidazoliumkations **247** sind alle leicht verkürzt, dies kann jedoch auch ein Resultat aus der nicht optimalen Strukturlösung dieses Kristalls sein, welche durch die Fehlordnung des Triflats und des DCMs mitunter verzerrt ist.

Tabelle 19: Relevante Winkel der Germolylimidazoliumkationen **247-249** [°] R^1 = Arylsubstituent.

	R^1,R^2	R^1-Ge-C1(α)	R^1-Ge-C4(β)	C1-Ge-C4(γ)	$\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$
247	Ph, *i*Pr	113.818(488)	110.757(488)	92.461(575)	317.036
248	Ph, Me	113.99(43)	113.23(24)	92.65(40)	319.87
249	Pemp, Me	117.935(118)	124.681(105)	92.151(107)	334.767

Die Summe der Bindungswinkel um das Germaniumatom der Imidazoliumkationen weicht bei den Verbindungen **247** und **248** mit 319.9° und 317.0° von der $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ des idealen Tetraederwinkels (328.5°) ab (siehe Tabelle 19). Eine solche Verringerung der $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ entspricht nicht der in Germylkationen beobachteten trigonal planaren Koordination. Im Kation **249** ist das Germaniumatom hingegen annähernd tetraedrisch umgeben. Die Verringerung der Summe der Bindungswinkel weist zusammen mit der leichten Verlängerung der Ge-C1/C4-Bindungen der Germolylimidazoliumkationen auf eine Lokalisierung der kationischen Ladung im Imidazoliumkation und nicht am Germaniumatom hin.

In einem nächsten Schritt wurde die Germaniumkohlenstoffbindung der Kationen genauer betrachtet (siehe Tabelle 20). Sowohl die Bindungslängen als auch die BDEs weisen auf eine

kovalente Germaniumkohlenstoffbindung hin. Dies würde ebenfalls gegen eine Lokalisierung der kationischen Ladung am Germaniumatom sprechen.

Tabelle 20: Bindungslängen und berechnete BDEs (M06-2X/def2-TZVP) der Ge-C-Bindungen der Germolylimidazoliumkationen **247-249**.

	R^1,R^2	Bindungslänge Ge-C [pm]	Kovalente Bindungslänge[140, 177] Ge-C [pm]	BDE [kJ mol^{-1}]	Kovalente BDE[158] [kJ mol^{-1}]
247	Ph, *i*Pr	200.080(103)	195-200	253	255
248	Ph, Me	198.23(10)	195-200	327	255
249	Pemp, Me	200.90(26)	195-200	282	255

Die Bindungslängen der Ge-C_{NHC}-Bindungen entsprechen mit 198.2-200.9 pm einer kovalenten Germaniumkohlenstoffbindung (195-200 pm).[140] Die BDE nimmt im Vergleich zum phenylsubstituierten Germolylimidazoliumkation **248** mit 327 kJ mol^{-1} sowohl durch die Nutzung eines sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten in **249** (282 kJ mol^{-1}) als auch eines größeren Carbens in **247** (253 kJ mol^{-1}) ab, jedoch liegt sie in allen Fällen im Rahmen einer kovalenten Germanium-Kohlenstoffbindung (255 kJ mol^{-1}).[158] Daher wurden die BDEs weiterer möglicher Germolylimidazoliumkationen berechnet (siehe Tabelle 21).

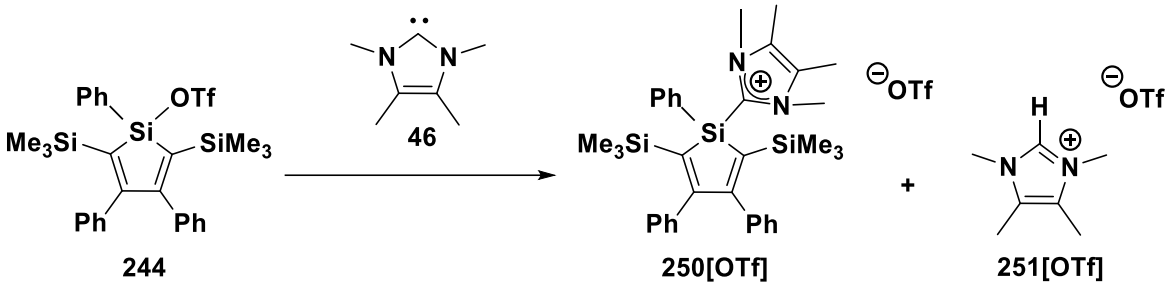
Tabelle 21: Bindungsdissoziationsenergien(BDE) der Germolylimidazoliumkation (M06-2X/def2-TZVP).

Germolylimidazoliumkation	BDE [kJ mol^{-1}]
Germol Ph-^{Dipp}NHC	311
Germol Ph-cAAC	283
Germol Pemp-^{iPr}NHC	195

Eine weitere Vergrößerung des Substituenten am Carben durch den Einsatz eines ^{Dipp}Carbens führt mit 311 kJ mol^{-1} nicht zu einer ausreichenden Verringerung der BDE. Auch durch den Einsatz eines cAAC kann anhand der BDE von 283 kJ mol^{-1} weiterhin eine kovalente Bindung zwischen dem Germaniumatom und dem ehemaligen Carbenatom erwartet werden. Einzig das Addukt aus pempsubstituierten Germol und ^{iPr}NHC weist mit 195 kJ mol^{-1} eine BDE unterhalb der durchschnittlichen BDE einer Germaniumkohlenstoffbindung (255 kJ mol^{-1}) auf.[158] Daher wurde in einer Probereaktion das pempsubstituierte Germoltriflat **243** in C_6D_6 gelöst und ^{iPr}NHC **55** zugegeben. Die Lösung wurde 16 h gerührt. Eine NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte freies Carben und Zersetzungsprodukte des Germols. Es ist daher davon auszugehen, dass dieses Addukt nicht stabil ist und sich das

entstehende Germolylkation rasch zersetzt. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms konnte auch im ^{1}H ^{13}C HMBC nicht nachgewiesen werden. Die Verschiebungen der übrigen Signale stimmen jedoch mit den Literaturwerten überein.[186]

Die NMR spektroskopischen und kristallographischen Daten sowie die BDEs lassen bereits darauf schließen, dass die kationische Ladung nicht am Germaniumatom, sondern im Imidazoliumsubstituenten lokalisiert ist. Um dies jedoch abschließend nachzuweisen, wurde das Silolylimidazoliumkation **250** synthetisiert (siehe Schema 83). Dieses besitzt einen NMR aktiven Kern am potentiell kationischen Zentrum. Daher kann anhand der $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR chemischen Verschiebung die Ladungsverteilung dieses Verbindungstyps besser analysiert werden.



Schema 83: Synthese des Silolylimidazoliumkations **250**.

Die Synthese des Silolylimidazoliumkations **250** wurde zunächst analog zu den Germolylimidazoliumkationen **247**-**249** durchgeführt. Bei der Synthese entstanden jedoch, je nach Reaktionsbedingungen, bis zu 1.3 Äquivalente Imidazoliumtriflat **151[OTf]** (siehe Schema 83). Weder durch Verwendung anderer Lösungsmittel wie Chlorbenzol um die Bildung von Areniumionen zu unterbinden oder Diethylether noch durch die Verringerung der Reaktionstemperatur (bis zu T = -80°C) konnte die Bildung des Imidazoliumtriflats **151[OTf]** vollständig unterbunden werden. Zudem musste ein Überschuss an Carben eingesetzt werden, um eine vollständige Reaktion des Siloltriflats **244** zu gewährleisten. Als beste Reaktionsbedingungen erwiesen sich Diethylether als Lösungsmittel und eine Reaktionstemperatur von T = -30°C. Hierbei fielen zwar sowohl das Produkt als auch das Imidazoliumkation **251** aus, doch konnte mittels Waschen mit kaltem Diethylether zumindest überschüssiges Carben entfernt werden. Auch von der Verbindung **250[OTf]** konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten. Eine NMR spektroskopische Untersuchung bestätigte das Entstehen des Silolylimidazoliumkations **250** mit dem Imidazoliumtriflat **151[OTf]** als Nebenprodukt. Anhand des Protonen NMR Spektrums (Abbildung 81) konnte ein Verhältnis von 1:0.9 (**250**:**251**) ermittelt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **250[OTf]** in Benzol wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel genutzt.

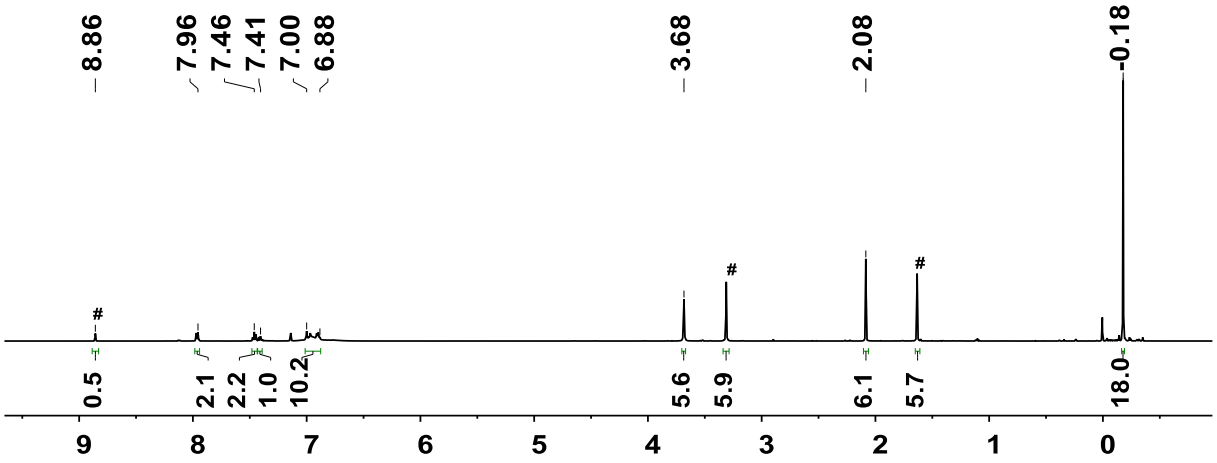


Abbildung 81: ^{1}H NMR Spektrum (500 MHz, 238 K, C_6D_5Cl) des Silolylimidazoliumkations **250 [OTf]** (# = Imidazoliumkation **251**).

Analog zu den Germolylimidazoliumkationen **247**-**249** ist das Carbokationatom des Silolylimidazoliumkations **250** stark hochfeldverschoben. Die Zuordnung erfolgte erneut über das Kreuzsignal bei δ (^{13}C) = 141.7 zur Methylgruppe des Carbens im ^{1}H ^{13}C HMBC Spektrum (siehe Abbildung 82).

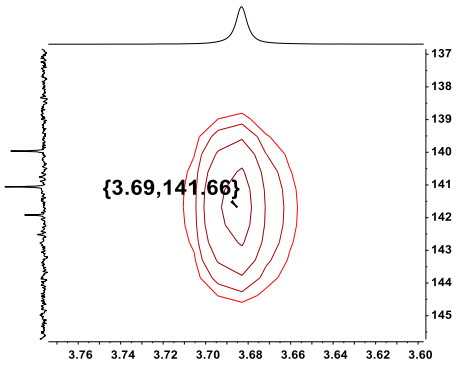


Abbildung 82: Ausschnitt eines ^{1}H ^{13}C HMBC NMR Spektrums (500 MHz, 305 K C_6D_5Cl) des Silolylimidazoliumkations **250[OTf]**.

Im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum der Verbindungen **250** und **251** lässt sich ein Signal bei δ (^{29}Si) = -6.3 beobachten. Triarylsubstituierte Silyliumkationen zeichnen sich durch teilweise stark ins Tieffeld verschobene Signale im ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum im Bereich von δ (^{29}Si) = 216.2-244.7 aus.[63] Das ^{29}Si chemische Signal des Kations **250** ist jedoch im Vergleich zum Triflat bei δ (^{29}Si) = 16.5 mit δ (^{29}Si) = -6.3 ins Hochfeld verschoben. Dies deutet stark auf eine am Kohlenstoff- und nicht am Siliciumatom lokalisierte kationische Ladung hin (siehe Abbildung 83 Struktur **250B**) und wird durch einen Vergleich mit den ^{29}Si{^{1}H} NMR chemischen Verschiebungen der literaturbekannten Verbindungen Trimethylsilylimidazolium **252[NTf$_2$]** bei δ (^{29}Si) = 4.5[187] und **253[I]** bei δ (^{29}Si) = -5.1[186] bestätigt (Abbildung 84). Bei dem Signal bei δ (^{29}Si) = -8.3 handelt es sich um das Signal der Trimethylsilylgruppe.

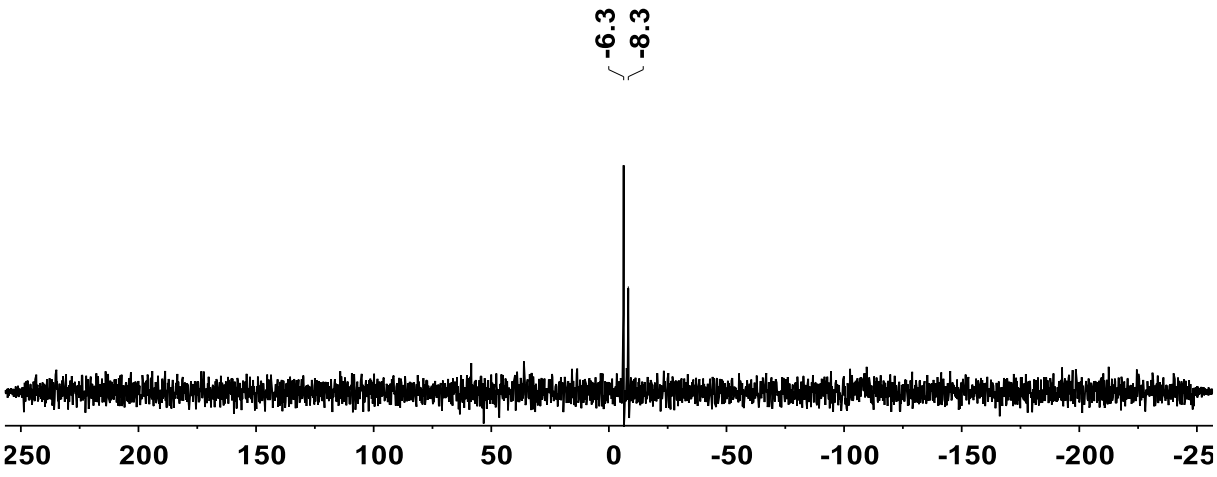


Abbildung 83: ^{29}Si {^{1}H} NMR Spektrum (99 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) des Silolylimidazoliumkations **250**.

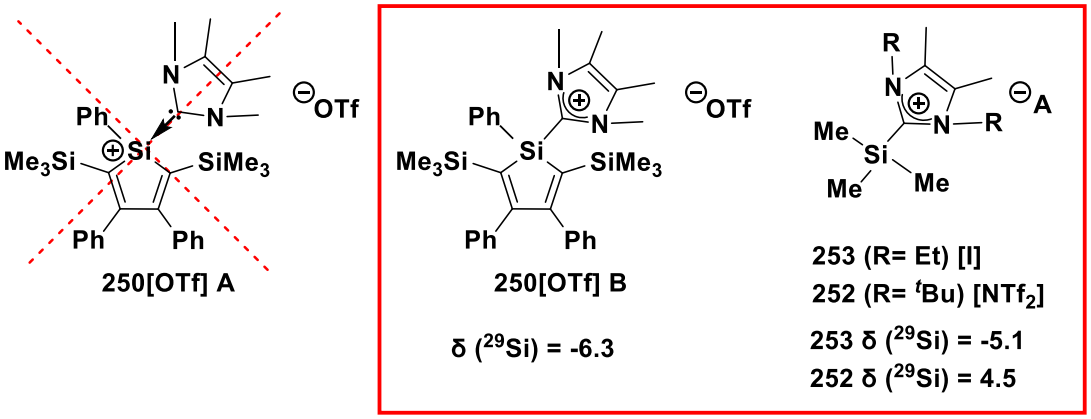


Abbildung 84: Mögliche Ladungsverteilung im Silol-NHC Addukt **250[OTf]A** und **250[OTf]B** mit den Vergleichsverbindungen **252** und **253**.

Die Molekülstruktur des Silolylimidazoliumkations **250**, wie sie sich aus der XRD-Analyse geeigneter Einkristalle ergab, ist in der Abbildung 85 gezeigt. Auch das Silolylimidazoliumkation **250** ist mit 348.7 pm gut vom Triflatanion separiert. Erneut weisen die Bindungslängen des Heterolrings keine Auffälligkeiten auf. Das Silicium ist annähernd tetraedrisch umgeben ($\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 326.14°). Die Bindungslänge zwischen dem Siliciumatom des Silolrings und dem Imidazoliumsubstituenten ist mit 191.5 pm leicht verlängert.[158] Die BDE dieser Bindung liegt jedoch mit 350 kJ mol^{-1} im Bereich einer kovalenten Bindung (301 kJ mol^{-1})[158] und bestätigt damit erneut die Lage der kationischen Ladung am C1 Atom des Imidazoliums.

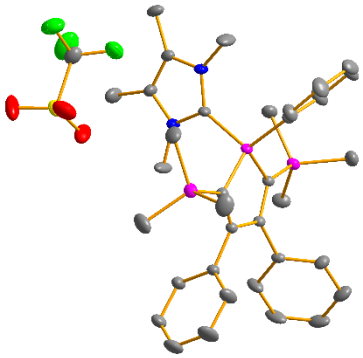
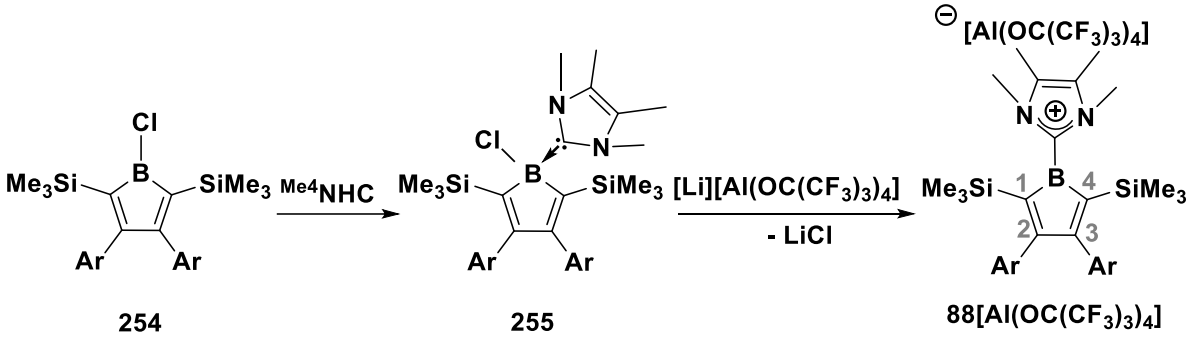


Abbildung 85: Molekülstruktur des Silolylimidazoliumkations **150** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet) Si-C_{NHC}: 191.47(11); Si-C_1: 186.57(11); Si-C_4: 186.63(13); C_1-C_2: 136.52(14); C_2-C_3: 151.35(14); C_3-C_4 136.24(16); C_{Ph}-Si-C_1:118.11(51); C_{Ph}-Si-C_4: 112.26(53); C_1-Si-C_4: 95.77(46). C_{Ph}-Si-C_{NHC}: 109.48(52).

Um diese neuen Heterol-NHC Addukte noch weiter einzuordnen, wurden sie mit einem weiteren Beispiel eines NHC-Heteroladduktes aus der Literatur verglichen. Die Arbeitsgruppe Sindlinger publizierte 2020 das NHC-stabilisierte Borolkation **88**, welches über eine vorherige Adduktbildung des Carbens an das Chlorborol **254** und einer anschließenden Salzmetathesereaktion mit Hilfe eines WCA-Lithiumsalzes dargestellt werden konnte (siehe Schema 84). [108]



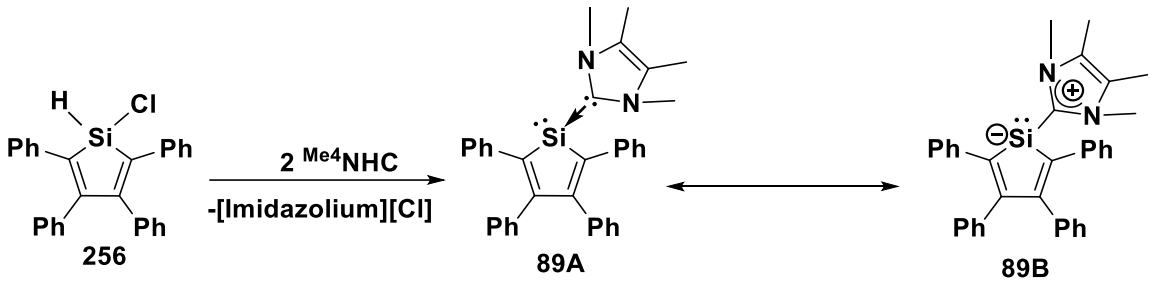
254 **255** **88**[Al(OC(CF$_3$)$_3$)$_4$]

Schema 84: Darstellung des NHC-stabilisierten Borolkations **88**.[108]

In dieser Verbindung gibt es Hinweise auf eine Lokalisierung der kationischen Ladung am Boratom und nicht am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom. Das C1/4 Signal im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum des Borolkations zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung.[108] Diese wurde ebenfalls mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen für die Germolyl- und Silolylkationen vorhergesagt. Dennoch zeigte eine NRT-Analyse des Borols **88**, dass die Resonanzstruktur des Borolimidazoliumkations mit 47.9% vorliegt. Bei den Germolyl- und Silolylimidazoliumkationen **247**-**250** konnten lediglich wesentlich geringere Tieffeldverschiebungen des C2/C3 Signals beobachtet werden. (siehe 3.3.6). Zudem weist das Borolkation **88** im Vergleich zu einer neutralen Borolverbindung durch eine deutliche Absenkung der LUMO Energie (von -3.35 eV im Chlorborol zu -6.38 eV im Kation) und nur

geringer Absenkung der HOMO Energie (von -5.17 eV zu -7.63 eV) eine geringere HOMO-LUMO Lücke auf.[108] Im Falle der Germolyl- und Silolylimidazoliumkationen **247**-**250** konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden, da in diesen Verbindungen im Vergleich zu den neutralen Chlorverbindungen zwar eine Absenkung der LUMO-Energie, jedoch gleichzeitig eine ebenso hohe Absenkung der HOMO-Energie festgestellt werden kann (siehe Kapitel 3.4.3).

Zudem wurde von der Arbeitsgruppe Cui mit dem Carben-stabilisierten silolbasierten Silylen **89** ein weiteres Beispiel eines carbensubstituierten Heterols publiziert. Der Arbeitsgruppe Cui gelang die Isolierung eines NHC-stabilisierten Silolylens **89**, welches durch eine Dehydrohalogenierungsreaktion des hydridosubstituierten Chlorsilols **256** synthetisiert wurde (siehe Schema 85).[115] Bei dieser Struktur handelt es sich um ein nukleophiles Silylen, dessen Resonanzstruktur analog zu den NHC-stabilisierten Silylenen **44** als imidazoliumsubstituiertes Silolanion oder neutrales Silylanion-Äquivalent **44(B)** beschrieben werden kann.[25] Die siliciumchemische Verschiebung der Verbindung **89** liegt bei δ (^{29}Si) = -43.6 und somit in einem ähnlichen Bereich wie das von der Arbeitsgruppe Tilley publizierte Kaliumsalz des trimethylsilylsubstituierten Silolylanions **80** (δ (^{29}Si) = -41.5).[92] Das NHC-stabilisierte Hydridosilylen **44** von Lutters *et al.* weist eine Verschiebung von δ (^{29}Si) = -80.5 auf.[25] Die Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms der Verbindung **89** liegt bei δ (^{13}C) = 160.5 und ist damit deutlich weiter ins Tieffeld verschoben als das Kohlenstoffsignal im Carbokation des Silolylimidazoliumkations **150** (δ (^{13}C) = 141.7).[115]



Schema 85: Darstellung des NHC-stabilisierten Silolylens **89**.[115]

3.3.5 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen

Die relativen FICs^{Et3B} der freien Heterolylkationen **209** und **210** weisen bereits auf eine starke Lewis-Acidität dieses Verbindungstyps hin. Diese wird im Folgenden experimentell bestätigt.

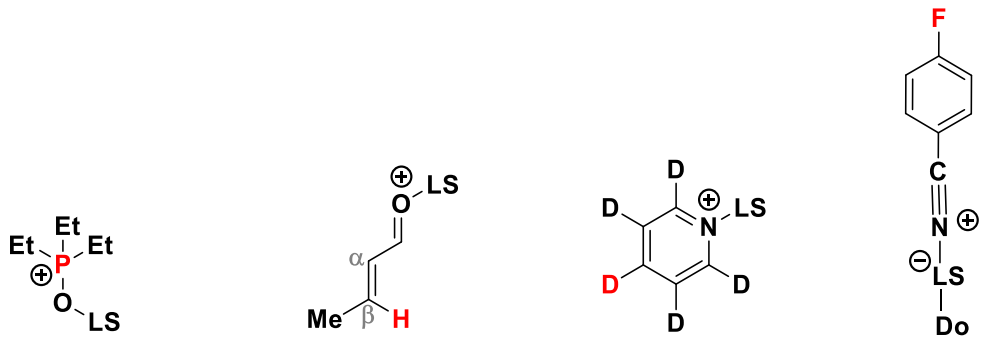
Zur experimentellen Bestimmung der Lewis-Acidität sind bereits mehrere Verfahren bekannt (siehe Abbildung 86). Als eine der wichtigsten Methoden hat sich die Gutmann-Beckett-Methode erwiesen.[167-168] In diesem experimentellen Verfahren wird eine Lewis-Säure mit

einem Phosphanoxid umgesetzt. Die Adduktbildung mit der Lewis-Säure führt zu einer Tieffeldverschiebung des Signals im ^{31}P NMR Spektrum. Diese kann zur Abschätzung der Lewis-Acidität einer Lewis-Säure herangezogen werden. Die Lewis-Acidität von Silyl- und Germylkationen wurde mit dieser Methode bereits bestimmt.[117]

Eine weitere Methode wurde von Childs und Mitarbeitern entwickelt.[188] Die Lewis-Säuren werden mit Crotonaldehyd zur Reaktion gebracht. Die Stärke der Lewis-Säure kann anschließend anhand der chemischen Verschiebung des β-H-Atoms abgeschätzt werden. Für Silylkationen oder Germylkationen ist diese Methode jedoch nicht geeignet, da Folgereaktionen ablaufen können.[117]

Die Hilt-Methode nutzt die chemische Verschiebung des *para*-Deuteriumatoms im Pydridin-d_5 Lewis-Säure-Addukt zur Einschätzung der Lewis-Acidität.[189]

Zudem wurde kürzlich von der Arbeitsgruppe Müller eine neue Methode zur Bestimmung der Lewis-Acidität von donorstabilisierten Silylkationen entwickelt. Diese nutzt Fluorbenzonitril (FBN) als Sonde. Die Stärke der Lewis-Säure wird anhand der chemischen Verschiebung im ^{19}F NMR Spektrum sowie der $^{1}J_{(CF)}$ Kopplungskonstante eingeordnet. Das FBN verdrängt, im Gegensatz zum Phosphanoxid der Gutmann-Beckett-Methode oder dem Pyridin in der Hilt-Methode, den Donor des Silylkations nicht, sodass die Lewis-Säurestärke auch von intramolekular stabilisierten Silylkationen korrekt eingeschätzt werden kann.[68]



Gutmann-Beckett **Childs** **Hilt** **Müller**

Abbildung 86: Genutzte Verbindungen in den Methoden zur Quantifizierung der Lewis-Acidität.

Daher sollen im Laufe dieser Arbeit sowohl die Gutmann-Beckett- als auch die neue Müller-Methode zur experimentellen Bestimmung der Lewis-Aciditäten der Heterolverbindungen eingesetzt werden, insbesondere da eine experimentelle Quantifizierung der Lewis-Acidität von Germylkationen bis dato sehr selten vorgenommen wurde.[163]

3.3.5.1 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen mit der FIC^{Et3B}-Methode

Um zunächst die Lewis-Säurestärken der neuen Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** theoretisch einordnen zu können, wurden analog zu den freien Heterolylkationen **209** und **210** die FICs^{Et3B} dieser Verbindungen berechnet. Erstere zeigten bereits experimentell durch die Polymerisation von THF ein Lewis-acides Verhalten.

Die FICs^{Et3B} der Triflat- und Imidazoliumverbindungen wurden in Tabelle 22 zusammengefasst. Zudem wurden die Lösungsmitteleffekte des Benzols nach dem SCIPCM-Modell mit einbezogen, da in der Gasphase die elektrostatische Anziehung der Ionen und deren Ladungsneutralisation die berechnete FIC^{Et3B} stark beeinflussen.[163]

Zu beachten ist jedoch, dass es nicht möglich ist, Germole mit einem Germaniumatom mit der Koordinationszahl fünf zu optimieren. Daher führt die Addition eines Fluoratoms in Laufe der Optimierung der Strukturen immer zur Abspaltung der Triflatgruppe oder des Carbens. Diese wiesen jedoch weiterhin einen Abstand zum Germaniumatom auf, welcher sich noch im Bereich einer van der Waals Wechselwirkung befindet, wie am Beispiel des fluorierten phenylsubstituierten Germoltriflats gezeigt werden kann. Das Sauerstoffatom des Triflats weist lediglich einen Abstand von 339 pm zum Germaniumatom auf (siehe Abbildung 87). Dies liegt noch unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien dieser Atome (391 pm).[190] Auch die weiteren Abstände zwischen den Tetrelatomen und den Sauerstoffatomen der Triflatgruppen sowie Kohlenstoffatomen der Carbene, liegen im Bereich der Van-der-Waals-Radien. Daher können diese Strukturen für einen Vergleich der Verbindungen genutzt werden.

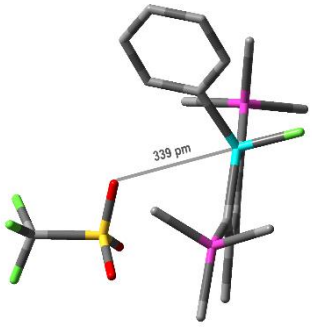


Abbildung 87: Optimierte Struktur des fluorierten phenylsubstituierten Germoltriflats (M06-2X/ def2 TZVP).

Tabelle 22: FIC^{Et3B} der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** sowie der Vergleichsverbindung BCF [kJ mol^{-1}] (M06-2X/def2-TZVP).

	Heterol	R^1, R^2	FIC^{Et3B}.	FIC^{Et3B} (SCIPCM-Benzol)
172	Germol	Ph, OTf	90	66
243	Germol	Pemp, OTf	87	65
244	Silol	Ph, OTf	118	95
247	Germol	Ph, ^{iPr}imidazolium	321	144
248	Germol	Ph, ^{Me4}imidazolium	248	68
249	Germol	Pemp, ^{Me4}imidazolium	241	65
250	Silol	Ph, ^{Me4}imidazolium	292	111
220	Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF)		-	155

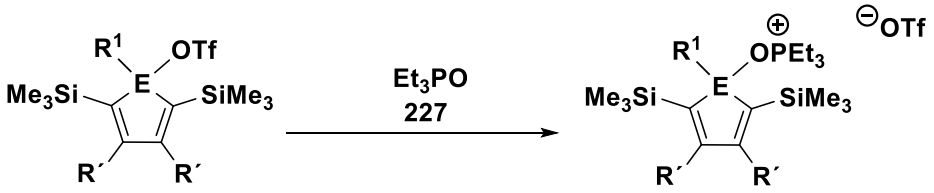
Die berechneten $FICs^{Et3B}$ zeigen wie erwartet, dass alle Verbindungen mit einer $FICs^{Et3B}$ von 65-144 kJ mol^{-1} eine wesentlich geringere Lewis-Acidität als die freien Germolyl- und Silolylkationen **209** und **210** (FIC^{Et3B} = 353 kJ mol^{-1} und 453 kJ mol^{-1}) aufweisen. Generell sind erwartungsgemäß die Siliciumverbindungen Lewis-acider als die Germaniumverbindungen. Die Triflate weisen alle eine wesentlich geringere FIC^{Et3B} als die starke Lewis-Säure BCF **220** (FIC^{Et3B} = 155 kJ mol^{-1}) auf, während die $FICs^{Et3B}$ der Imidazoliumkationen stark von der Substitution am Carben abhängen. Das *iso*-propylsubstituierte Imidazoliumkation **247** liegt mit einer FIC^{Et3B} von 144 kJ mol^{-1} in einem ähnlichen Bereich wie die starke Lewis-Säure BCF, während das methylsubstituierte Kation **248** nur eine halb so große FIC^{Et3B} aufweist. Das Silolylimidazoliumkation **250** weist, wie erwartet, mit FIC^{Et3B} = 111 kJ mol^{-1}eine wesentlich höhere Lewis-Acidität als das Germaniumanalogon **248** (FIC^{Et3B} = 68 kJ mol^{-1}) auf.

Eine deutliche Zunahme der Lewis-Acidität durch die Einführung des Imidazoliumkations mit FIC^{Et3B} = 144 kJ mol^{-1} gegenüber dem Triflat **172** (FIC^{Et3B} = 66 kJ mol^{-1}) kann nur im Fall des Imidazoliumkations **247** beobachtet werden. Die FIC^{Et3B} des Silolylimidazoliumkations **250** liegt mit 111 kJ mol^{-1} ein wenig höher als die FIC^{Et3B} des Siloltriflats **244** (FIC^{Et3B} = 95 kJ mol^{-1}). Die FIC^{Et3B} des pempsubstituierten Germolylimidazoliumkations ist mit 65 kJ mol^{-1} jedoch identisch zum analogen Triflat.

3.3.5.2 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolylkationen mit der Gutmann-Beckett-Methode

Um die Lewis-Säurestärke der Germole und Silole experimentell zu bestimmen, wurde zunächst auf die Gutmann-Beckett-Methode zurückgegriffen. Hierzu wurden die Heteroltriflate in C_6D_6 gelöst und mit Triethylphosphanoxid **227** zur Reaktion gebracht. Die Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]**, **257[OTf]** und **258[OTf]** konnten in guten (68% und

80%) bis quantitativen Ausbeuten als kristalline Feststoffe erhalten werden (siehe Schema 86) und NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch vollständig charakterisiert werden. Zudem konnten von den Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumtriflaten **231[OTf]**, **257[OTf]** und **258[OTf]** sowie dem Triphenylphosphan-Adukkt des phenylsubstituierten Germoltriflats **259[OTf]** Einkristalle erhalten werden, die sich für eine XRD-Analyse eigneten.



172 = E = Ge; R = Ph; R´= Me
243 = E = Ge; R = Pemp; R´= Me
244 = E = Si; R = Ph; R´= Ph

231[OTf] = E = Ge; R = Ph; R´= Me
257[OTf] = E = Ge; R =Pemp; R´= Me
258[OTf] = E = Si; R = Ph R´= Ph

Schema 86: Synthese der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf], 257[OTf]** und **258[OTf]** (Ausbeuten: **231[OTf]**: 80%; **257[OTf]**:100%; **258[OTf]**: 68%).

Dies zeigt erneut, dass es sich bei der Triflatgruppe um eine gute selektive Abgangsgruppe handelt. Das Gutmann-Beckett-Addukt konnte über eine Reaktion des Phosphanoxids **227** mit einer Reaktionsmischung des Chlorgermols **139** und einem Silbersalz analog zum Boreniumkation nicht erhalten werden, während es in einer Reaktion mit den Heteroltriflaten in teilweise quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Auch eine Reaktion des mesitylsubstituierten Chlorsilols **239** mit dem Phosphanoxid **227** konnte nicht beobachtet werden.[170]

Im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum sowie dem $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum des Silolyloxyphosphoniumtriflats **258[OTf]** konnten zudem die Kopplungen zwischen dem zentralen Siliciumatom des Silols und dem Phosphoratom des Phosphanoxids beobachtet werden (siehe Abbildungen 88 und 89). Diese führten im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum zu einer Aufspaltung des entsprechenden Signals bei δ (^{29}Si) = 9.6 zum Duplett. Die Verschiebung dieses Signals im $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrum entspricht der Bildung eines Silyloxyphosphoniumkations, welche in einem Bereich von δ (^{29}Si) = -17.9 -35.4 liegen.[117, 181] Die Kopplungskonstante liegt mit $^{2}J_{Si\text{-}P}$ = 14.6 Hz im erwarteten Bereich (siehe Abbildung 88).[117] Die $^{1}J_{C\text{-}P}$ Kopplung konnte in den $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektren aller Heterolyloxyphosphoniumtriflate **231**, **257** und **258** beobachtet werden. Sie liegt bei $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 60.4-62.1 Hz.

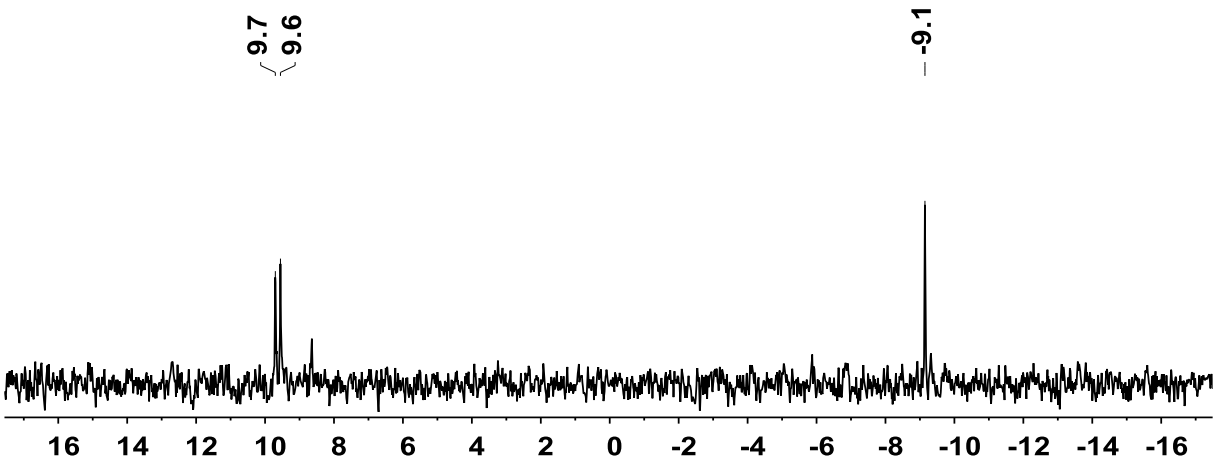


Abbildung 88: Ausschnitt des $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektrums (99 MHz, 305 K, C_6D_6) des Silolyloxyphosphoniumtriflats **258[OTf]**.

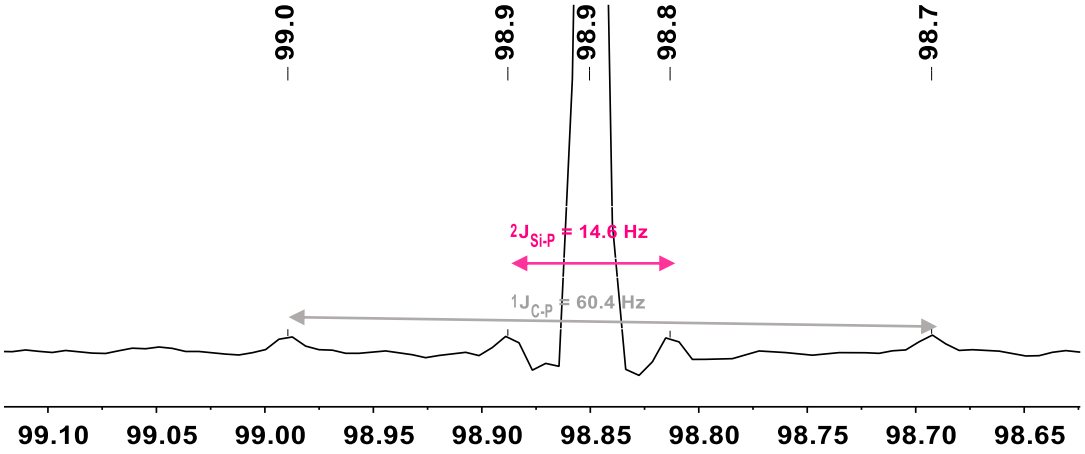


Abbildung 89: Ausschnitt des $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrums (202 MHz, 305 K, C_6D_6) des Silolyloxyphosphoniumtriflats **258[OTf]**.

Um die Lewis-Acidität der Heterole nach der Gutmann-Beckett-Methode zu analysieren, wurden die chemischen Verschiebungsunterschiede der Phosphoniumtriflate **231[OTf]**, **257[OTf]** und **258[OTf]** zum freien Triethylphosphanoxid **227** im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum (δ (^{31}P) = 46.2) verglichen.[117] Wobei über die Gutmann-Beckett-Methode nicht die Lewis-Acidität der Heteroltriflate **172**, **243** und **244**, sondern die Lewis-Acidität der Kationen **209**, **210** und **222** abgeschätzt wurde. Die Verschiebungsunterschiede der Phosphoniumtriflate im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum zum freien Triethylphosphanoxid **227** sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Signale der Heterolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf], 257[OTf] und 258[OTf]** im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR und deren Verschiebungsunterschied zum freien Triethylphosphanoxid **227** (δ ^{31}P = 46.2) in C_6D_6.

	Heterol	R	δ (^{31}P)	$\Delta\delta$ (^{31}P)
231	Germol	Ph	93.2	47.0
257	Germol	Pemp	92.7	46.5
258	Silol	Ph	98.9	52.7

Die erhaltenen chemischen Verschiebungsunterschiede im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum werden üblicherweise zur Berechnung der Aceptor Number (AN) nach folgender Gleichung herangezogen. Der Skalierungsfaktor von 2.348 wurde von Gutmann eingeführt um die ANs für Hexan auf 0 und für $SbCl_5$ auf 100 zu skalieren.[191]

$$AN = \Delta\delta\ (^{31}P) * 2.348$$

Die Verschiebungen im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum sind jedoch lösungsmittelabhängig. Gutmann und Mitarbeiter nutzten Hexan.[167] Häufig werden die Messungen aus Löslichkeitsgründen auch in DCM-d_2 durchgeführt.[108] In dieser Arbeit wurde jedoch C_6D_6 genutzt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Messungen der zuvor untersuchten Silyl- und Germyloxyphosphoniumborate herzustellen.[117] Daher wurde auf die Angabe der ANs verzichtet und ausschließlich die Verschiebungsunterschiede diskutiert.

Ein Vergleich der $\Delta\delta$ (^{31}P) mit bereits angefertigten Studien zeigt deutlich, dass es sich bei den Germolyl- und Silolylkationen **209**, **210** und **222** um starke Lewis-Säuren handelt (siehe Abbildung 90). Sie weisen nach der Gutmann-Beckett-Methode mit $\Delta\delta$ (^{31}P) = 46.5-52.8 eine wesentlich höhere Lewis-Acidität als die starke Lewis-Säure BCF **220** ($\Delta\delta$ (^{31}P) = 30.6)[117] oder als das von Sindlinger *et al.* publizierte Borolkation **88** ($\Delta\delta$ (^{31}P) = 37.2)[108] auf. Wobei ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Gutmann-Beckett-Methode von verschiedenen Verbindungsklassen aufgrund des großen Einflusses von sterischen und HSAB (hard and soft acids and bases)-Effekten schwierig ist.[181] Die Germolyl- und Silolylkationen **209**, **210** und **222** weisen jedoch ebenfalls eine höhere Lewis-Acidität als die bereits bekannten Silyl- und Germylkationen ($\Delta\delta$ (^{31}P) = 39.2-42.4) auf.[117] Analog zu diesen Verbindungen ist das Silolylkation **210** deutlich Lewis-acider als die Germolylkationen **209** und **222**. Der Effekt der verschiedenen Substituenten am Germaniumatom ist hingegen deutlich kleiner. Der elektronenschiebende +I Effekt der Methylgruppen des Pempsubstituenten führt zu einer Anhebung der LUMO-Energie um 0.4 eV (siehe Kapitel 3.4.2) und dadurch zur Absenkung der Lewis-Acidität des Germolylkations **222** im Vergleich zum Germolylkation **209**.

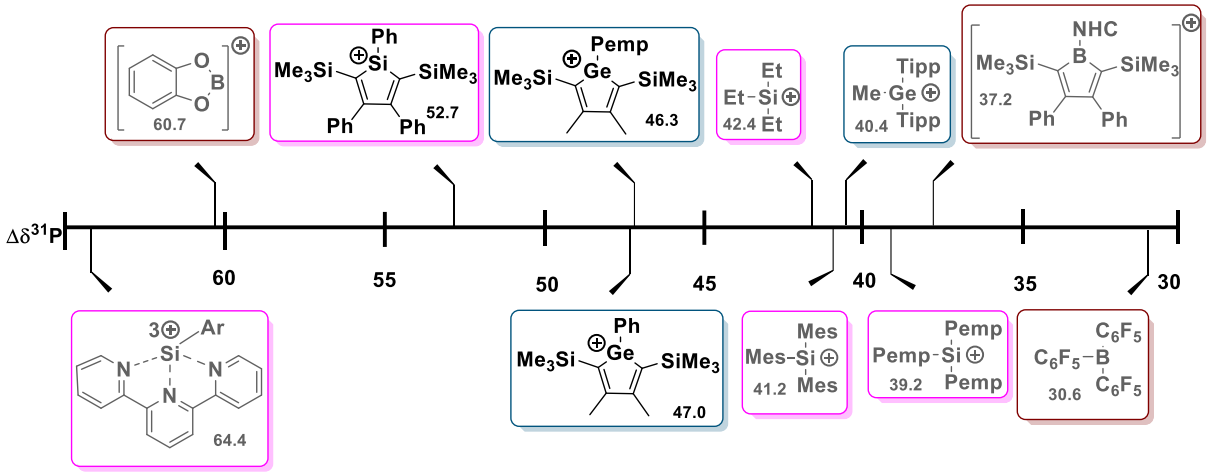


Abbildung 90: Übersicht der Δδ (^{31}P) von Triethylphosphanoxid-Addukten von neutralen und kationischen Borverbindungen (weinrot), Silylkationen (rosa) und Germylkationen (blau), die Vergleichsverbindungen sind grau gekennzeichnet .[108, 117, 166].

Auch wenn die Silolyl- und Germolylkationen eine sehr hohe Lewis-Acidität aufweisen, gibt es Beispiele für Verbindungen mit höherer Lewis-Acidität. Das von Ingleson und Mitarbeitern publizierte, jedoch nie isolierte, Boreniumion galt mit Δδ (^{31}P) = 60.7 zunächst als die Verbindung mit der höchsten Lewis-Acidität nach der Gutmann-Beckett-Methode.[166] 2020 wurde jedoch von der Arbeitsgruppe Driess ein trikationischer, terpyridinstabilisierter Silylkomplex mit Triflat als Anion dargestellt. Der Verschiebungsunterschied im ^{31}P{^{1}H} NMR Spektrum des Gutmann-Beckett-Addukts dieser Verbindung liegt bei Δδ (^{31}P) = 64.4.[181]

Ein Vergleich mit den theoretisch bestimmten FICs^{Et3B} dieser Verbindungen zeigt eine etwas veränderte Reihenfolge der Lewis-Aciditäten (siehe Abbildung 91). So weist das Silolylkation **210** mit einer FIC^{Et3B} von 435 kJ mol^{-1} eine geringere Lewis-Acidität als das Triethylsilylkation (449 kJ mol^{-1}) auf. Auch die Germolylkationen weisen mit einer FIC^{Et3B} von 353 kJ mol^{-1} (**209**) und 313 kJ mol^{-1} (**222**) eine geringere Lewis-Acidität als die Silylkationen auf. Das Germolylkation **209** weist jedoch eine höhere FIC^{Et3B} als das Germylkation **222** (326 kJ mol^{-1}) auf. Nach der Gutmann-Beckett-Methode handelt es sich bei den Silolyl- und Germolylkationen um die Lewis-acideren Verbindungen.

Bei dem terpyridinstabilisierten Silylkomplex und dem Boriniumion handelt es sich jedoch auch nach der Methode der Fluorid ion competition aufgrund ihrer FICs^{Et3B} von 751 kJ mol^{-1}und 737 kJ mol^{-1} weiterhin um die Lewis-acidesten Verbindungen, während die starke Lewissäure BCF **220** und das Borolkation **88** mit FICs^{Et3B} von 155 kJ mol^{-1} und 257 kJ mol^{-1} in dieser Reihe die am wenigsten Lewis-aciden Verbindungen sind.

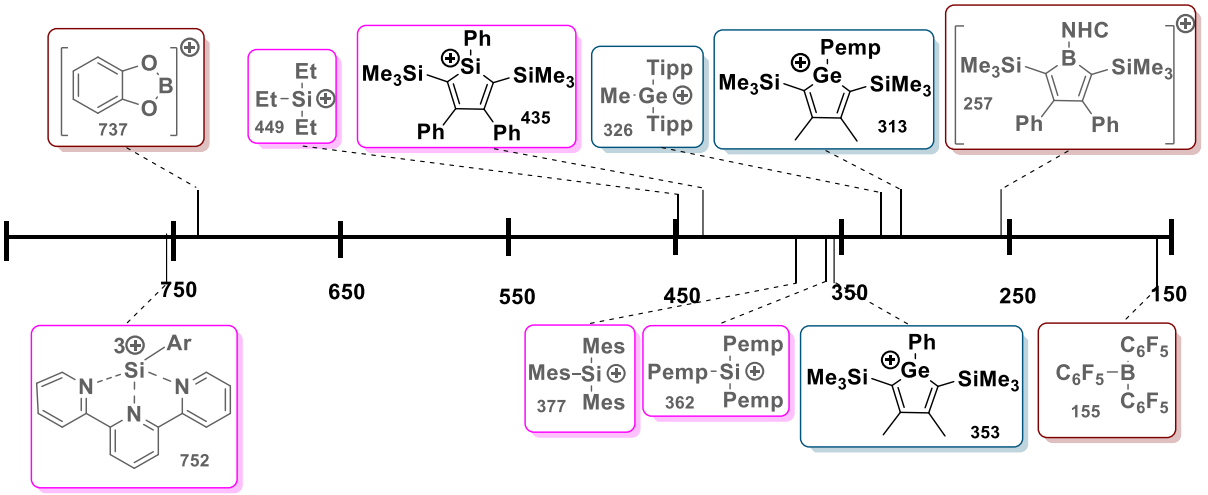
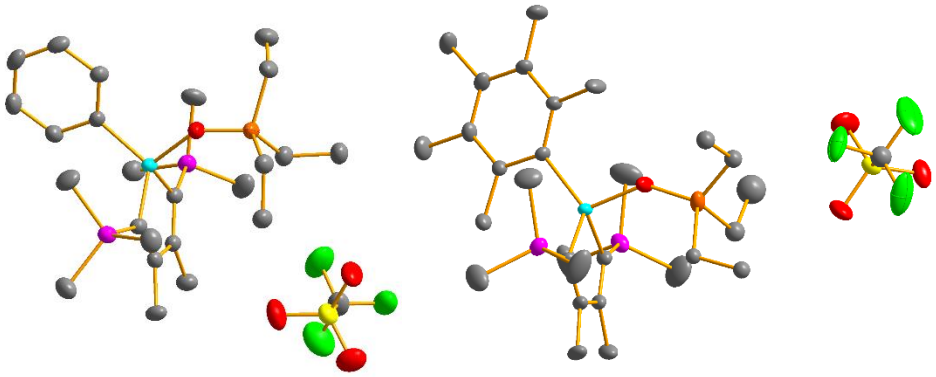


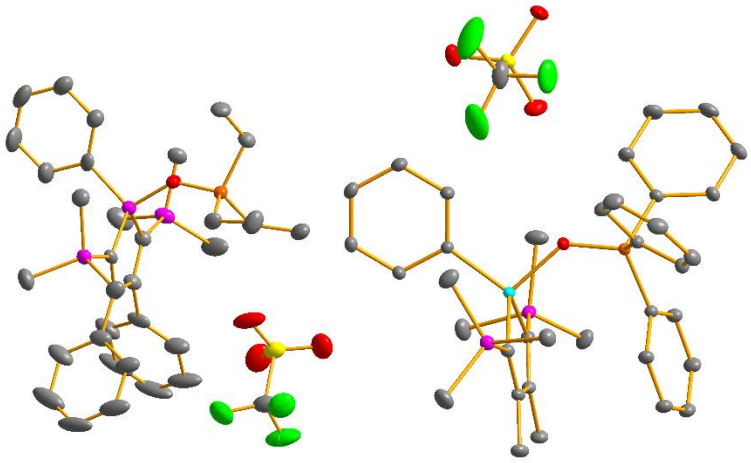
Abbildung 91: Übersicht der FICs^{Et3B} [kJ mol^{-}1] der neutralen und kationischen Borverbindungen (weinrot), Silylkationen (rosa) und Germylkationen (blau), die Vergleichsverbindungen sind grau gekennezochnet (M06-2X/def2-TZVP).

Die Molekülstrukturen der vier Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]** und **257[OTf]**-**259[OTf]**, wie sie sich aus den XRD-Analysen geeigneter Einkristalle ergeben, sind in den Abbildungen 92 und 93 gezeigt. Erneut sind alle Kationen gut vom Triflatanion separiert. Alle Bindungslängen und -winkel, die für die Diskussion wichtig sind, werden in den Tabellen 24-27 zusammengefasst.



231[OTf] **257[OTf]**

Abbildung 92: Molekülstrukturen der Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]** und **257[OTf]** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabellen 24-27.



258[OTf] **259[OTf]**

Abbildung 93: Molekülstrukturen der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumtriflate **258[OTf]** und **259[OTf]** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Für Bindungslängen und -winkel siehe Tabellen 24-27.

Tabelle 24: Relevante Bindungslängen der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumkationen **231** und **257**-**259** [pm] (R^1 = Arylsubstituent).

	Heterol	R^1,R_3^2PO	Ge-C1	Ge-C4	C1-C2	C2-C3	C3-C4
231	Germol	Ph, Et	193.59 (28)	194.18 (30)	135.30 (38)	152.29 (46)	134.52 (36)
257	Germol	Pemp, Et	193.80 (13)	194.39 (18)	135.47 (28)	152.58 (28)	135.48 (29)
258	Silol	Ph, Et	184.90 (60)	185.86 (58)	137.35 (70)	151.27 (93)	136.34 (70)
259	Germol	Ph, Ph	192.56 (5)	193.48 (6)	135.92 (7)	152.92 (8)	136.01 (8)

Die Beschriftung der Kohlenstoffatome ist der Abbildung 73 zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Bindungslängen der Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]**, **257[OTf]** und **259[OTf]** sind keine größeren Auffälligkeiten festzustellen (siehe Tabelle 24). Das Silolyloxyphosphoniumtriflat **258[OTf]** weist hingegen im Vergleich zum Chlorsilol **245** mit 151.3 pm eine geringfügige Verkürzung der Kohlenstoffeinfachbindung (**245** = 152.5 pm) und mit 137.4 pm bzw. 136.3 pm im Gegensatz zu den Doppelbindungen im Chlorsilol **245** von 136.0 pm und 136.1 pm eine geringe Verlängerung der Kohlenstoffdoppelbindung auf. In der berechneten Struktur des Silolylkations **210** (M06-2X/def2-TZVP) konnte eine Vergrößerung der Bindungslängenunterschiede der Einzel-und Doppelbindungen der Butadieneinheit des Silols vorhergesagt werden. Daher steht eine Verringerung dieser Differenz im Widerspruch mit der erwarteten größer werdenden kationischen Ladungsdichte im Silolyloxyphosphoniumtriflat **258[OTf]**.

Die Tetrelatome der Heterolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]** und **257[OTf]**-**259[OTf]** sind mit Ausnahme des pempsubstituierten Gemyloxyphosphoniumtriflats **257[OTf]** alle mit

$\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 327.9-333.9° annährend tetraedrisch umgeben (siehe Tabelle 25). Bei der Verbindung **257[OTf]** kann eine leichte Erhöhung der Summe der Bindungswinkel (337.5°) beobachtet werden. Diese Erhöhung ist jedoch viel zu gering um einer trigonalen planaren Koordinationssphäre des Germaniumatoms zu entsprechen. Das Chlorgermol **140** wies mit $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ = 332.8 eine geringere Summe der Bindungswinkel auf. Diese Ergebnisse entsprechen nicht der Reihenfolge der Lewis-Säurestärke dieser Verbindungen. Das Silolyloxyphosphoniumkation **258** ist deutlich Lewis-acider als die Germaniumanaloga und sollte daher am ehesten eine Vergrößerung der Summe der Bindungswinkel aufweisen. Zudem sollte die Summe der Bindungswinkel im Vergleich zum Chlorsilol **245** zunehmen, diese $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ nimmt jedoch mit 327.9° im Vergleich zu **245** (333.0°) ab. In der Vergleichsverbindung, dem trispempsubstituierten Silyloxyphosphoniumborat, lag die Summe der Bindungswinkel zwischen der $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ der neutralen Verbindung und der $\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$ des Triarylsilylkations. [117]

Tabelle 25: Relevante Winkel der Silolyl- und Germyloxyphosphoniumkationen **231** und **257**-**259** [°] (R^1 = Arylsubstituent).

	Heterol	R^1, $R_3{}^2PO$	R^1-Ge-C_1(α)	R^1-Ge-C_4(β)	C_1-Ge-C_4(γ)	$\Sigma_{\alpha\beta\gamma}$
231	Germol	Ph, Et	121.611 (127)	118.430 (127)	93.859 (125)	333.90
257	Germol	Pemp, Et	124.43 (77)	119.36 (77)	93.70 (84)	337.49
258	Silol	Ph, Et	116.165 (237)	114.915 (249)	96.850 (238)	327.93
259	Germol	Ph, Ph	118.60 (25)	118.08 (25)	94.84 (26)	331.52

Im Folgenden wird die Tetrelsauerstoffbindung der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumkationen untersucht. Die Bindungslängen sowie die BDEs dieser Bindungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Alle untersuchten Germanium- bzw. Siliciumsauerstoffbindungen sind gegenüber kovalenten Tetrelsauerstoffbindungen deutlich verlängert. Diese Bindungsverlängerung konnte ebenfalls in anderen Tetryloxyphosphoniumkationen beobachtet werden.[117, 181] Die Bindungslängen der Ge-O-Bindungen liegen mit 184.9-185.7 pm im Bereich einer kovalenten Ge-O-Bindung (175-185 pm).[140] Die BDEs dieser Germaniumsauerstoffbindungen sind mit 199-269 kJ mol^{-1} kleiner als die BDEs einer kovalenten Ge-O-Bindung (386 [kJ mol^{-1}]).[178] Der Einfluss der Triphenylsubstitution des Germolyloxyphosphoniumkations auf die Ge-O-Bindungslänge ist geringfügig größer als der Einfluss einer Pempsubstitution am Germaniumatom. Daher ist die Ge-O-Bindung im Germolyloxyphosphoniumkation **259** mit 185.7 pm gegenüber der Ge-O-Bindung im pempsubstituierten Germolyloxyphosphoniumkation **257** mit 185.1 sehr leicht verlängert. Dieser Einfluss wird auch anhand der BDEs dieser Bindung deutlich. Die BDE des triphenylphosphan substituierten Kations **259** ist mit 199 kJ mol^{-1} geringer als die BDE des

pempsubstituierten Germolyloxyphosphoniumkations **257** mit 230 kJ mol^{-1}. Auch die Siliciumsauerstoffbindung im Silolyloxyphosphoniumtriflat **258** ist mit 168.5 pm gegenüber einer kovalenten Si-O-Bindung (163 pm) verlängert. Die BDE dieser Bindung beträgt 324 kJ mol^{-1} und ist damit deutlich geringer als die BDE einer kovalenten Si-O-Bindung (452 kJ mol^{-1}).[158]

Tabelle 26: Bindungslängen und BDEs (M06-2x/def2TZVP) der E-O-Bindungen der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumkationen **231** und **257**-**259** (R^1 = Arylsubstituent)

	Heterol	R^1, R_3^2PO	Bindungslänge E-O [pm]	Kovalente Bindungslänge [140, 177] E-O [pm]	BDE [kJ mol^{-1}]	kovalente BDE[158, 178] [kJ mol^{-1}]
231	Germol	Ph, Et	184.49 (24)	175-185	269	386
257	Germol	Pemp, Et	185.13 (13)	175-185	230	386
258	Silol	Ph, Et	168.49 (35)	163	324	452
259	Germol	Ph, Ph	185.71 (6)	175-185	199	386

Durch die Adduktbildung des Phosphanoxids lässt sich ebenfalls eine Verlängerung der P-O-Bindung beobachten (siehe Tabelle 27). Diese liegt im Triphenylphosphanoxid bei 146 pm.[192] Diese Verlängerung der P-O-Bindung verläuft analog zur Entschirmung des Phosphoratoms und ist abhängig von der Lewis-Acidität des Heterols. Daher ist die P-O-Bindung im Silolyloxyphosphoniumtriflat **258[OTf]** mit 156.6 pm im Vergleich zu den P-O-Bindungslängen der Germolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf], 257[OTf]** und **259[OTf]** (154.5-155.0 pm) verlängert. Auch ein Effekt durch die elektronenschiebende Pempsubstitution am Germol auf die P-O-Bindungen des Germolyloxyphosphoniumtriflats **257[OTf]** lässt sich feststellen. Die P-O-Bindung des Lewis-saureren phenylsubstituierten Germolyloxyphosphoniumtriflats **231[OTf]** ist mit 154.9 pm geringfügig länger als die P-O-Bindung des pempsubstituierten Germolyloxyphosphoniumtriflats **257[OTf]** (154.5 pm). Das triphenylsubstituierte Germolyloxyphosphoniumkation **259** weist mit 154.7 pm eine P-O-Bindungslänge auf, die zwischen den Germyloxyphosphoniumkationen **231** und **257** liegt. Dieser Trend wurde jedoch nicht anhand der $^{31}P\{^1H\}$ NMR chemischen Verschiebung dieser Verbindungen bestätigt. Alle untersuchten P-O-Bindungslängen sind im Vergleich zur P-O Doppelbindung des Triphenylphosphanoxides mit 147 pm verlängert.[193] Sie sind jedoch auch kürzer als eine typische P-O-Einfachbindung (174 pm).[159] Die P-O-Bindungen aller untersuchten Germolyloxyphosphoniumkationen sind ebenfalls im Vergleich zur P-O-Bindung des weniger Lewis-aciden Tripempsilylphosphanaddukts (153.1 pm) verlängert.[117]

Tabelle 27: Bindungslängen der P-O-Bindungen der Silolyl- und Germolyloxyphosphoniumkationen **231** und **257-259** (R^1 = Arylsubstituent).

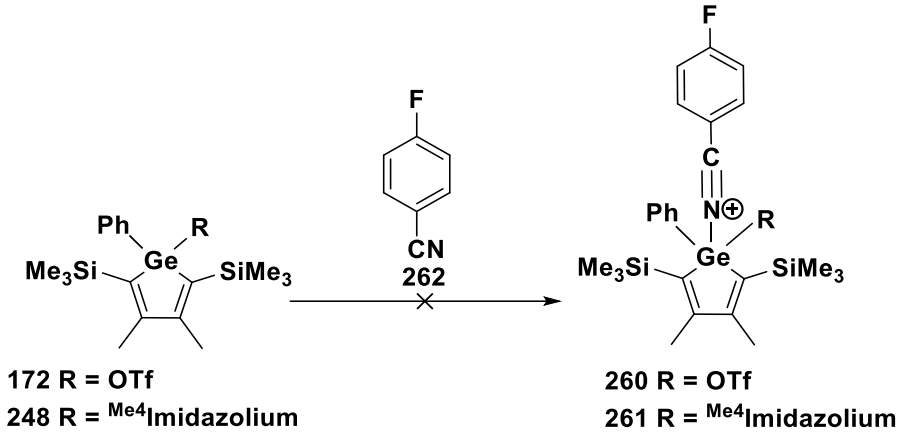
	Heterol	R^1, R_3^2PO	Bindungslänge P-O [pm]	
231	Germol	Ph, Et	154.95	(23)
257	Germol	Pemp, Et	154.47	(16)
258	Silol	Ph, Et	156.63	(34)
259	Germol	Ph, Ph	154.74	(6)

3.3.5.3 Untersuchungen der Lewis-Acidität der Heterolverbindungen mit der FBN-Methode

Mit Hilfe der Gutmann-Beckett-Methode konnte bereits die Lewis-Acidität der Germolyl- und Silolylkationen **209**, **210** und **222** experimentell bestimmt werden. Die Triflatgruppen konnten als Abgangsgruppen genutzt werden, sodass erneut in den Phosphanoxid-Addukten ein tetrakoordinertes Tetrelatom erhalten werden konnte. Die Stärke der neuen FBN-Methode liegt in der korrekten Abschätzung der Lewis-Acidität ohne Aufhebung einer Donor-Wechselwirkung. Hierdurch kann im Fall der donorstabilisierten Silylkationen ein pentakoordiniertes Siliciumatom erhalten werden. Dieses Konzept sollte auf die Heteroltriflate angewandt werden, um auch ihre Lewis-Säurestärke experimentell bestimmen zu können. In einer Probereaktion des Germoltriflats **172** mit FBN **262** konnte jedoch nur das freie FBN **262** erhalten werden (siehe Schema 87), welches NMR spektroskopisch über die charakteristische Verschiebung des freien FBNs **262** im $^{19}F\{^1H\}$ NMR Spektrum bei $\Delta\delta$ (^{19}F) = 103.4 nachgewiesen wurde.[68] Die FIC^{Et3B} des Germoltriflats **172** ist, mit 66 kJ mol^{-1} im Vergleich zur FIC^{Et3B} der donorstabilisierten Silylkationen (167-235 kJ mol^{-1}), für die diese Methode entwickelt wurde, jedoch auch recht gering. Das Germoltriflat ist daher sehr wahrscheinlich nicht Lewis-acide genug, um mit dem FBN reagieren zu können.

Die Reaktion wurde mit dem geringfügig Lewis-acideren Germolylimidazoliumkation **248** wiederholt. Die FIC^{Et3B} des Imidazoliums **248** liegt mit 68 kJ mol^{-1} ebenfalls nicht im gleichen Bereich wie die FIC^{Et3B} der donorstabilisierten Silylkationen. Daher konnte auch in der Reaktion des Germolylimidazoliumkations **248** mit FBN **262** NMR spektroskopisch lediglich freies FBN **262** nachgewiesen werden. Sowohl das Germoltriflat **172** als auch das Germolylimidazolium **248** sind daher nicht Lewis-acide genug, um das FBN zu binden. Daher konnte die Lewis-Acidität beider Verbindungsklassen nicht mit Hilfe der FBN-Methode bestimmt werden. Stattdessen konnte mit Hilfe der Heteroltriflate über die Gutmann-Beckett-

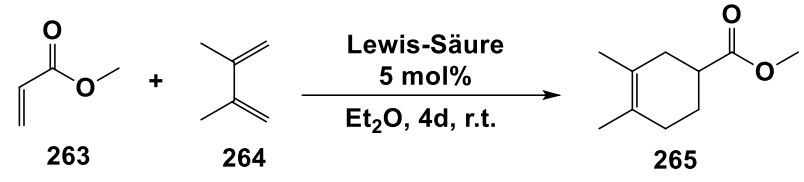
Methode ausschließlich die Lewis-Acidität der freien Heterolylkationen **209**, **210** und **222** bestimmt werden.



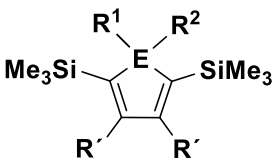
Schema 87: Versuchte Reaktion des Germoltriflats **172** und des Germolylimidazoliumkations **248** mit FBN **262**.

3.3.5.4 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Lewis-Säuren sind bekanntermaßen in der Lage Diels-Alder-Reaktionen zu katalysieren.[194-198] Daher wurde die Reaktivität der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** sowie der Heterolylimidazoliumkationen **248** und **249** in einer Diels-Alder-Reaktion getestet. Ein besonderes Augenmerk lag auf dem katalytischen Leistungsvermögen der Lewis-Säuren untereinander und auf der Frage, ob ein Zusammenhang zwischen diesem und der Lewis-Acidität bzw. FIC^{Et3B} dieser Verbindungen besteht. Für diese Untersuchungen wurde die Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Methylacrylat **263** und Dimethylbutadien **264** gewählt (siehe Schema 88). Dieses Verfahren wurde bereits für Reaktivitätsstudien der donor-stabilisierten Silylkationen in der Arbeitsgruppe Müller etabliert.[194, 199]



Lewis-Säure (LS)



171 = E = Ge; R^1 = Ph; R^2 = OTf; R´= Me
243 = E = Ge; R^1 = Pemp; R^2 = OTf; R´= Me
244 = E = Si; R^1 = Ph; R^2 = OTf; R´= Ph
248 = E = Ge; R^1 = Ph; R^2 = Im^+; R´= Me[OTf]
249 = E = Ge; R^1 = Pemp; R^2 = Im^+; R´= Me[OTf]
266 $AlCl_3$

Schema 88: Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion vom Methylacrylat **263** mit dem Dimethylbutadien **264**.

Aufgrund der gegenüber den donor-stabilisierten Silylkationen viel geringeren katalytischen Aktivität der Heteroltriflate und Imidazoliumkationen in der untersuchten Diels-Alder-Reaktion wurden die Reaktionsbedingungen angepasst. Die Reaktionstemperatur wurde von -30°C auf Raumtemperatur erhöht und die Reaktionszeit von einer Stunde auf vier Tage verlängert. Trotz dieser Änderungen konnte durch den Einsatz der untersuchten Lewis-Säuren nur ein maximaler Umsatz von 13% erreicht werden. Dennoch sollte untersucht werden, ob sich die Reaktivitäten der Lewis-Säuren in der Diels-Alder-Reaktion mit ihrer FIC^{Et3B} in eine sinnvolle Reihenfolge bringen lassen. Hierbei sind zwei Szenarien möglich: Zum einen könnten die Verbindungen mit der höchsten Lewis-Acidität auch die besten Katalysatoren sein. Zum anderen kann gerade diese Eigenschaft auch zu einer schlechteren katalytischen Leistung führen. Dies wird anhand des Mechanismus dieser Reaktion verdeutlicht (siehe Abbildung 94). Die Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion beginnt mechanistisch mit der Aktivierung der Carbonylfunktion des Methylacrylats **263**. Anschließend muss eine Bindungsspaltung zwischen der Lewis-Säure und dem Cyclohexenester **265** erfolgen. Dies ermöglicht eine Fortführung des Katalysezykluses. Ist die Bindung zwischen einer Lewis-Säure und dem Carbonyl jedoch nicht reversibel, kann keine katalytische Reaktion dieser Lewis-Säure erwartet werden. Entsprechend ist der Umsatz einer solchen Reaktion sehr gering.[194] Daher könnten die Verbindungen mit der höchsten FIC^{Et3B} entweder zum höchsten oder aber auch zum niedrigsten Umsatz in der katalysierten Diels-Alder-Reaktion führen. Interessant wäre, ob sich die weiteren Verbindungen in diesen Trend einreihen. Die Bestimmung der Umsätze gelang über eine GC-Messung der Reaktionslösung. Analog zu einer vorherigen Arbeit wurde hierzu mit Hilfe des internen Standards, Mesitylen, eine Kalibrierkurve am Gaschromatographen erstellt.[194]

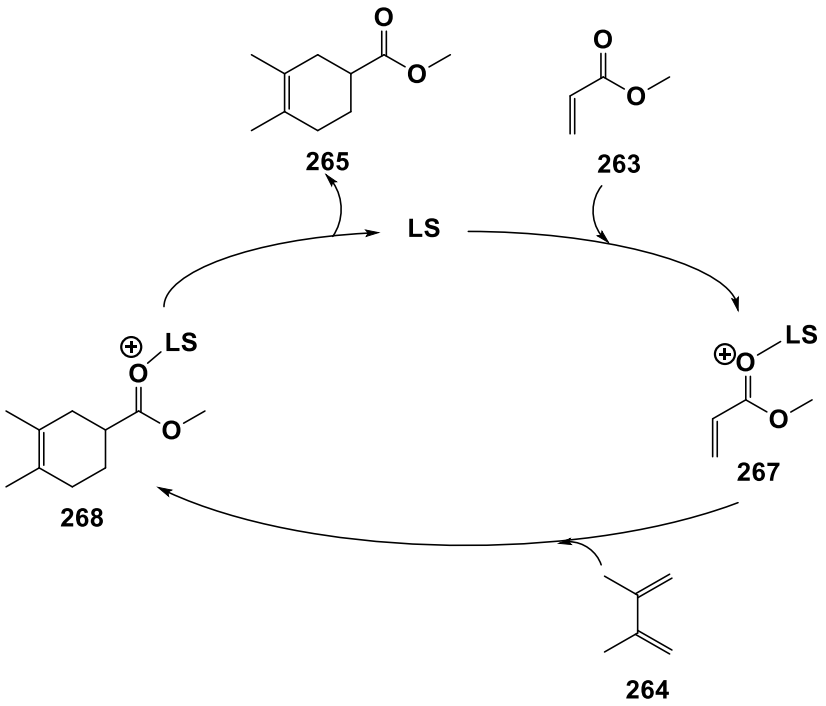


Abbildung 94: Mechanismus der Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion des Methylacryalts **263** mit dem Dimethylbutadien **264**.

Der Umsatz der von Heteroltriflaten und Heterolylimidazoliumkationen sowie der Vergleichssubstanz $AlCl_3$ katalysierten Diels-Alder-Reaktion des Methylacryalts **263** und Dimethylbutadien **264** wurden zusammen mit ihren $FICs^{Et3B}$ in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Berechnete FIC^{Et3B} [kJ mol^{-1}] der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** sowie der Heterolylimidazoliumkationen **248** und **249** und Aluminiumtrichlorid **266** in Benzol (M06-2X/def2-TVZP; SCIPCM) und mittels GC-Messung bestimmte Ausbeuten in der von diesen Verbindungen katalysierten Diels-Alder-Reaktion

	Heterol	R^1, R^2	FIC^{Et3B}	Umsatz DA
172	Germol	Ph, OTf	66	13%
243	Germol	Pemp, OTf	65	11%
244	Silol	Ph, OTf	95	2%
248	Germol	Ph, ^{Me4}imidazolium	68	7%
249	Germol	Pemp, ^{Me4}imidazolium	65	1%
266		$AlCl_3$	244	4%

Bei der Betrachtung der Umsätze der Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktionen lässt sich kein Zusammenhang zwischen den erzielten Umsätzen der Diels-Alder-Reaktion und den berechneten $FICs^{Et3B}$ der untersuchten Verbindungen feststellen. So sind die Umsätze in der vom phenylsubstituierten Germoltriflat **172** katalysierten Diels-Alder-Reaktion mit 13% innerhalb der untersuchten Reaktionen am höchsten. Das Triflat **172** liegt jedoch mit einer

FIC^{Et3B} von 66 kJ mol^{-1} in einem sehr ähnlichen Bereich wie das pempsubstituierte Triflat **243** (FIC^{Et3B} = 65 kJ mol^{-1}) oder die Germolylimidazoliumkationen **248** und **249** (FIC^{Et3B} = 65-68 kJ mol^{-1}). Diese katalysieren diese Diels-Alder-Reaktion jedoch mit Umsätzen zwischen 1% und 11% unterschiedlich gut. Zudem sind die Umsätze der durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen generell sehr gering. Dies betrifft jedoch auch das Aluminiumtrichlorid **266**, welches ein häufig genutzter Katalysator dieser Reaktion ist, welche unter Standardbedingungen jedoch bei höheren Temperaturen durchgeführt wird.[197, 200] Die Ausbeute in der von $AlCl_3$ katalysierten Reaktion betrug 4%. Durch den Einsatz der Germoltriflate **172** und **243** sowie des Germolylimidazoliumkations **248** als Lewis-acide Katalysatoren in dieser Diels-Alder-Reaktion konnten mit 7-13% bessere Umsätze erzielt werden.

Eine Diskrepanz zwischen der durch die Reihenfolge der Lewis-Acidität erwarteten Reihenfolge der Reaktionsumsätze und der experimentell bestimmten Reihenfolge wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen berichtet.[189, 194, 201] Diese Diskrepanz kann durch verschiedene Faktoren verursacht werden. Zum einen könnten die Lewis-Säuren an die Carbonylfunktion des Methylacryalts (Verbindung **268**) binden und auf diese Weise den katalytischen Zyklus unterbrechen. Zudem könnten die Lewis-Säuren auch weitere Nebenreaktionen mit den Dienen eingehen.[189] Ferner ist der Mechanismus der Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktionen noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Arbeitsgruppe Oestreich postulierte einen schrittweisen und keinen konzertierten Mechanismus. Das hierbei entstehende Intermediat könnte eine Polymerisation des Methylacryalts initiieren.[202] Auch hierdurch würden die Umsätze der Reaktion reduziert werden.

3.3.6. Vergleich der spektroskopischen und kristallographischen Eigenschaften der Heteroltriflate, Heterolylimidazoliumtriflate und Heterolyloxyphosphoniumtriflate

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Heteroltriflate **172**, **243** und **244**, der Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** und der Heterolyloxyphosphoniumtriflate **231[OTf]**, **257[OTf]** und **258[OTf]** verglichen. Ein besonderes Augenmerk liegt hier auf den Bindungslängenunterschieden des Butadiengerüsts der Heterolstrukturen sowie den Unterschieden der Verschiebungen der C1/C4 und C2/C3 Kohlenstoffatome im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum. Beide Größen können zur Analyse der Ladungssituation der Heterole als Indikatoren herangezogen werden.[108] Erwartet wurde ein leicht steigender kationischer Charakter von den Heteroltriflaten zu den Heterolylimidazoliumkationen und den Heterolyloxyphosphoniumtriflaten. Verglichen wurden diese Strukturen jeweils mit den

optimierten Strukturen der Silolyl- und Germolylkationen **210** und **209**. Die optimierten Strukturen des Silolyl- und der Germolylkationen **210** und **209** weisen jeweils durch eine Hochfeldverschiebung des C1/C4-Signals und eine Tieffeldverschiebung des C2/C3 Signals im $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektrum eine, im Vergleich zu den neutralen Chlorheterolen **139** und **245**, deutliche Vergrößerung der Differenz dieser beiden Kohlenstoffverschiebungen ($\Delta\ \delta\ (^{13}C)$) auf (siehe Tabelle 29). So liegt diese Differenz in den neutralen Chlorheterolen bei $\Delta\ \delta(^{13}C) = 27.1$ (**139**) und $\Delta\ \delta(^{13}C) = 31.6$ (**245**), während für die Silolyl- und Germolylkation **210** und **209** quantenchemisch ^{13}C NMR chemische Verschiebungsunterschiede von $\Delta\ \delta(^{13}C) = 61.5$ (**209**) bzw. $\Delta\ \delta(^{13}C) = 76.0$ (**210**) berechnet wurden. Die berechneten ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Eine Ausnahme sind die berechneten Verschiebungen der Heterolylimidazoliumkationen.

Eine im Vergleich zu den Chlorheterolen **139** und **245** leichte Vergrößerung dieser Differenz kann für alle Heteroltriflate **172**, **243** und **244**, Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** und der Heterolyloxyphosphoniumkationen **231**, **257** und **258** festgestellt werden. Keine $\Delta\delta(^{13}C)$ ist jedoch so groß, dass von einem kationischen Heterol ausgegangen werden kann. Die größten Verschiebungsunterschiede und damit auch den kationischsten Charakter weisen erwartungsgemäß im Fall der Germole mit $\Delta\ \delta(^{13}C) = 37.7$(**231**) und $\Delta\ \delta(^{13}C) = 29.1$(**257**) die Heterolyloxyphosphoniumkationen auf. Diese unterscheiden sich jedoch kaum von den Verschiebungsdifferenzen der Germoltriflate ($\Delta\ \delta(^{13}C) = 35.9$ (**172**) und $\Delta\ \delta(^{13}C) = 27.4$ (**243**). Das Siloltriflat **244** weist mit $\Delta\ \delta(^{13}C) = 40.1$ die insgesamt größte Verschiebungsdifferenz auf, unterscheidet sich jedoch auch nur wenig vom Silolyloxyphosphoniumtriflat **258** ($\Delta\ \delta(^{13}C) = 39.0$).

Die Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** weisen mit $\Delta\ \delta(^{13}C) = 29.1$(**248**); $\Delta\ \delta(^{13}C) = 24.2$(**249**) und $\Delta\ \delta(^{13}C) = 35.1$(**250**) lediglich geringere Verschiebungsdifferenzen im Vergleich zu den Chlorheterolen auf. Dies ist eine Folge der Lokalisierung der kationischen Ladung außerhalb des Heterolrings im Imidazoliumkation. Einzig das *iso*-propylsubstituierte Germolylimidazolium **247** weist mit $\Delta\ \delta(^{13}C) = 35.6$ eine größere Verschiebungsdifferenz auf.

Anhand der Differenz der Kohlenstoffbindungslängen der Butadieneinheit der Heterole kann für die Germole ein ähnlicher, wenn auch nicht so deutlicher Trend festgestellt werden. Die quantenchemisch berechnete Struktur des Germolylkations weist im Vergleich zum phenylsubstituierten Chorgermol **139** (17 pm) mit 19 pm eine leichte Vergrößerung der Bindungslängendifferenz auf. Während für die Germoltriflate und Phosphanoxidaddukte keine deutliche Vergrößerung dieser Differenz festgestellt werden kann, kann für die Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** hingegen mit 15 pm eine Verkleinerung dieser Differenz beobachtet werden. Im *iso*-propylsubstituierten Germolylimidazolium **247** ist diese mit einer Differenz der Bindungslängen von 14 pm noch weiter ausgeprägt. Auch die

quantenchemisch berechnete Struktur des Silolylkations **210** weist im Vergleich zum phenylsubstituierten Chlorsilol **245** (17) mit 19 pm eine leichte Vergrößerung der Bindungslängendifferenz auf. Das Silolylimidazoliumkation **250** weist analog zur Germaniumverbindung eine Verringerung der Bindungslängendifferenz auf. Diese kann jedoch auch für das Siloltriflat **244** und am stärksten für das Silolyloxyphosphoniumtriflat **258[OTf]** beobachtet werden. Die Differenz der Kohlenstoffbindungslängen der Butadieneinheit der Heterole scheint daher keine geeignete Methode zur Analyse der Ladungsverteilung dieser Heterole zu sein. Zudem handelt es sich bei keiner der untersuchten Verbindungen um ein kationisches Heterol.

Tabelle 29: Differenzen der C-C Bindungslängen der Butadieneinheit der Verbindungen **139**, **140**, **172**, **209**, **210**, **231**, **243**, **244**, **255**, **247**-**250**, **257** und **258**(Δ Doppelbindungen(DB) C1-C2 und C3-C4): (Einfachbindung (EB) C2-C3) und Differenzen der ^{13}C chemischen Verschiebungen von C1/C4 und C2/C3 (M06L/def2-TZVP).

	Heterol	R^1, R^2	Δ Bindungslänge DB und EB [pm]	Δ δ(^{13}C) gemessen	Δ δ(^{13}C) berechnet
209	Germol	Ph, -	berechnet: 19	-	61.5
139	Germol	Ph, Cl	17	27.1	29.6
172	Germol	Ph, OTf	17	35.9	36.7
248	Germol	Ph, ^{Me4}imidazolium	15	29.1	37.3
247	Germol	Ph, ^{iPr}imidazolium	14	35.6	25.0
231	Germol	Ph, $OPEt_3$	17	37.7	40.0
140	Germol	Pemp, Cl	16	17.2	22.0
243	Germol	Pemp, OTf	16	27.4	29.1
249	Germol	Pemp, ^{Me4}imidazolium	15	24.2	30.7
257	Germol	Pemp, $OPEt_3$	17	29.1	31.4
210	Silol	Ph, -	berechnet: 19	-	76.0
245	Silol	Ph, Cl	17	31.6	35.5
244	Silol	Ph, OTf	16	40.1	41.8
250	Silol	Ph, ^{Me4}imidazolium	15	35.1	45.1
258	Silol	Ph, $OPEt_3$	14	39.0	45.7

3.4 Elektronische Eigenschaften der Heterolverbindungen

Im Laufe dieser Arbeit wurden insgesamt fünf bereits in der Literatur beschriebene sowie zwanzig bislang unbekannte 1,1-substituierte Germole und Silole dargestellt. Diese bieten eine gute Grundlage für die Untersuchung des Einflusses dieser Substitution sowie den Einfluss der unterschiedlichen Tetrelatome auf die elektronischen Eigenschaften dieser Heterole. Hierbei wurde insbesondere die Veränderung der Frontorbitale sowie das UV-vis-Absorptionsverhalten dieser Heterole untersucht.

Einige solcher Untersuchungen sind bereits beschrieben. So ist bekannt, dass der Substitutionseffekt in 2,5-Position der Heterole am stärksten ist, da Substituenten an dieser Position eine starke π-Interaktion mit dem π-System des Heterols eingehen können.[203-204]

Hierbei stabilisieren starke π-Akzeptoren das LUMO, während starke π-Donoren das HOMO destabilisieren.[204-205] Zudem konnte sowohl an Silolen als auch an Stannolen gezeigt werden, dass die Substitution am Tetrelatom nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften wie Absorption- und Fluoreszenzeigenschaften hat.[205-207].

Auch der Einfluss des Tetrelatoms auf die energetische Lage der HOMOs und LUMOs der Heterole wurde bereits von Tamao und Mitarbeitern untersucht. Diese Untersuchung konnte zeigen, dass das HOMO des Silols im Vergleich zum Cyclopentadien energetisch weniger abgesenkt wird als das entsprechende LUMO. Hierdurch entsteht im Silol eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke.[83] Der Grund für die geringen LUMO-Energien liegt in einer guten Überlappung der σ*-Orbitale der Substituenten am Heteroatom mit dem π*-Orbital des Butadiensystems. Eine solche Wechselwirkung ist im Cyclopentadien aufgrund des im Vergleich zum π*-Orbital energetisch wesentlich höher liegenden σ*-Orbital nicht so gut möglich.[83] Dichtefunktionalrechnungen von Reinhold auf dem M06-2x/def2TZVP Niveau bestätigen die älteren Ergebnisse von Tamao und Yamaguchi.[135] Zudem untersuchte er die Lage der HOMO- und LUMO-Energien der schweren Gruppe 14 Heterole. Die energetische Lage der Frontorbitale sowie die Größe der HOMO-LUMO-Lücke des Germols, Stannols und Plumbols ändern sich im Vergleich zum Silol kaum, daher ist von einer ähnlichen Reaktivität auszugehen.[135]

Die Form der Frontorbitale ist in Abbildung 95 skizziert. Das HOMO der Heterole ist ausschließlich am π-Orbital des Butadiens lokalisiert, während das LUMO die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen dem π*-Orbital des Butadiensystems und den σ*-Orbitalen der Substituenten am Heteroatom aufweist. [203]

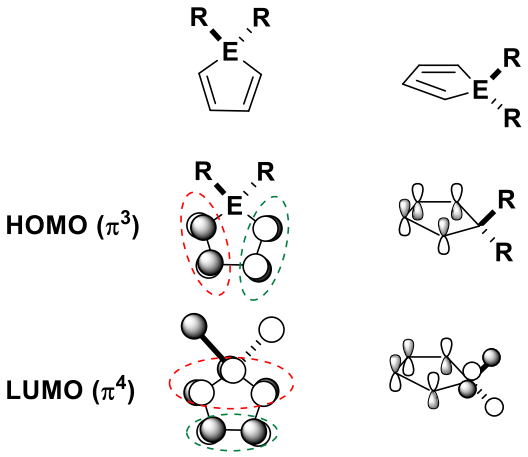


Abbildung 95: Form der erwarteten HOMOs (π^3) und LUMOs (π^4) der Heterole.[204]

Zudem wurde in der vorliegenden Arbeit die energetische Lage der Frontorbitale von Silolyl-, Germolyl-, Stannolyl- und Plumbolylkationen **209**, **210**, **222** und **268**-**272** untersucht. Ein

besonderes Augenmerk lag auf dem Einfluss des Tetrelatoms und dessen Substituenten auf die energetische Lage der HOMOs und LUMOs. Diese wurden ebenfalls mit den Frontorbitalen der Heteroltriflate **172, 243** und **244** und der Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** verglichen. Letztere waren zwar energetisch leicht abgesenkt, wiesen jedoch im Gegensatz zu den Heterolylkationen **209**, **210**, **222** und **269**-**273** keine verkleinerte HOMO-LUMO-Lücke auf.

3.4.1 Elektronische Eigenschaften der neutralen Germole und Silole

Die Molekülstrukturen der Silole **238**-**240**, **242** und **245** und der Germole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152** wurden optimiert (M06-2X/def2-TZVP). Die so erhaltenen Strukturen stimmen mit den experimentellen Strukturen sehr gut überein (maximale Abweichung der Bindungslängen und -winkel: 2%). Die berechneten Strukturen sind im elektronischen Anhang aufgelistet. Die Energien und die Struktur der so erhaltenen Kohn-Sham Orbitale wurden analysiert. Die HOMO- und LUMO-Energien der in dieser Arbeit untersuchten neutralen Germole und Silole sind in Tabelle 30 zusammengefasst, die Frontorbitale dieser Heterole in Abbildung 96 dargestellt. Durch eine Substitution am Tetrelatom ändert sich die energetische Lage der HOMOs und des LUMOs erwartungsgemäß wenig. Die HOMOs der neutralen Germole und Silole liegen im Bereich von -7.32-(-8.01) eV, während die LUMOs bei -0.50-(-1.41) eV liegen. Hierbei weist das Dichlorgermol **133** mit einem HOMO bei -8.01 eV und das Dichlorsilol **240** mit einem LUMO bei -1.41 eV jeweils die energetisch niedrigsten Orbitale auf. Das pempsubstituierte Hydridogermol **151** weist die energetisch am höchsten liegenden Orbitale (HOMO: -7.32eV, LUMO: -0.50 eV) auf. Die HOMO-LOMO-Lücke dieser Heterole beträgt 6.46-6.86 eV. Das phenylsubstituierte Chlorsilol **245** weist mit 6.46 eV die kleinste HOMO-LUMO-Lücke auf, während das dimethylsubstituierte Germol **146** die mit 6.86 eV größte HOMO-LUMO-Lücke aufweist. Der Einfluss des Tetrelatoms kann am Beispiel der jeweiligen Dichlorverbindungen **133** und **240** sowie der phenylsubstituierten Chlorheterole **139** und **245** untersucht werden. Die HOMOs der Germole **133** und **139** liegen mit -8.01 eV bzw. -7.68 eV energetisch geringfügig tiefer als die HOMOs der Silole **240** und **245** (-7.91 eV; 7.65 eV), während die LUMOs der Silole **240** und **245** mit -1.41 eV und -1.19 eV energetisch geringfügig tiefer liegen als die Germole **133** und **139** (-1.22 eV, -0.93 eV). Dies führt zu einer leicht verkleinerten HOMO-LUMO-Lücke der Silole (6.56 eV-6.46 eV) im Vergleich zu den Germolen (6.79 eV-6.86 eV) und lässt sich somit gut mit den erwarteten Ergebnissen in Einklang bringen.[135]

Tabelle 30: HOMO- und LUMO-Energien sowie die HOMO-LUMO-Lücke der neutralen Germole **133**, **137**,**139**,**140**,**144**,**146**,**150-152** und Silole **238-240**, **242** und **245** [eV] (M06-2X/ def2 TZVP).

	Heterol	R^1, R^2	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE HOMO-LUMO [eV]
133	Germol	Cl, Cl	-8.01	-1.22	6.79
139	Germol	Ph, Cl	-7.68	-0.93	6.75
140	Germol	Pemp, Cl	-7.49	-0.79	6.70
150	Germol	Ph, H	-7.44	-0.61	6.83
151	Germol	Pemp, H	-7.32	-0.50	6.82
152	Germol	Ph, Allyl	-7.40	-0.62	6.78
144	Germol	Ph, Me	-7.38	-0.55	6.83
146	Germol	Me, Me	-7.38	-0.52	6.86
137	Germol	*n*Bu, *n*Bu	-7.33	-0.51	6.82
240	Silol	Cl, Cl	-7.91	-1.41	6.50
245	Silol	Ph, Cl	-7.65	-1.19	6.46
239	Silol	Mes, Cl	-7.55	-1.08	6.47
238	Silol	Mes, H	-7.45	-0.89	6.56
242	Silol	Mes, Allyl	-7.40	-0.94	6.46

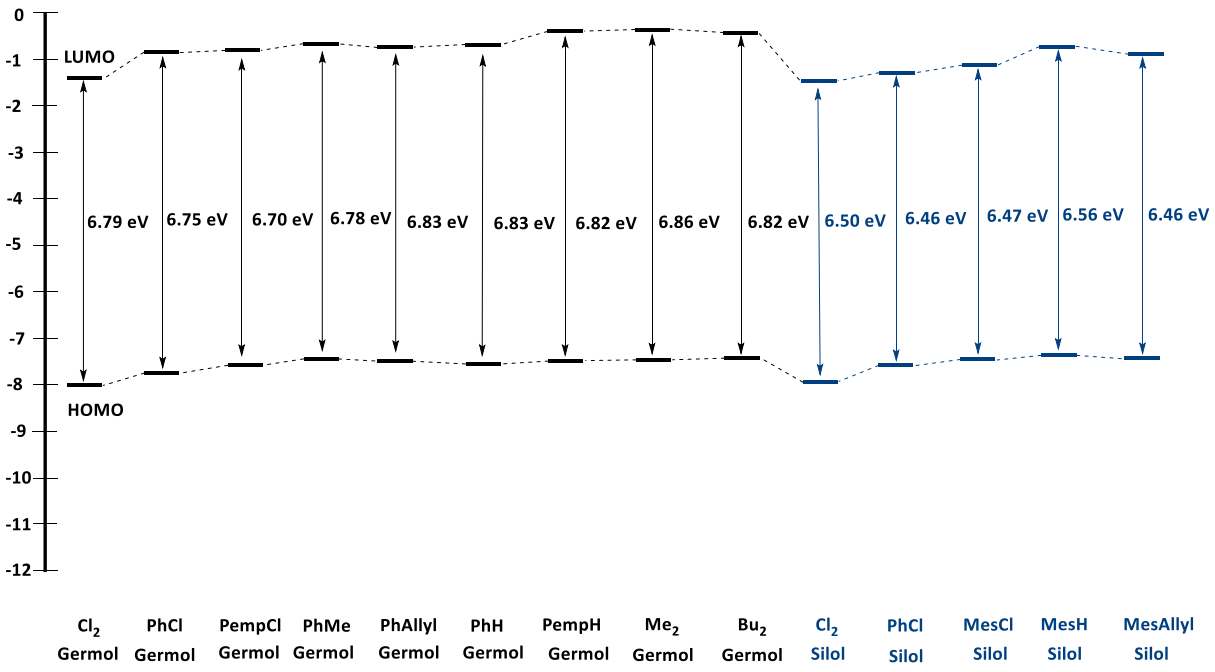
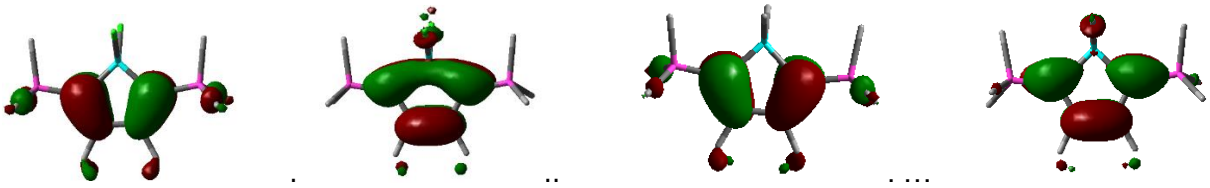


Abbildung 96: HOMO- und LUMO-Energien der neutralen Germole **133, 137,139,140,144,146,150-152 und Silole 238-240, 242 und 245.**

Die berechneten Frontorbitale der Germole und Silole entsprechen den in Abbildung 95 skizzierten HOMOs und LUMOs. Jedoch ist bei der Betrachtung dieser Orbitale (siehe

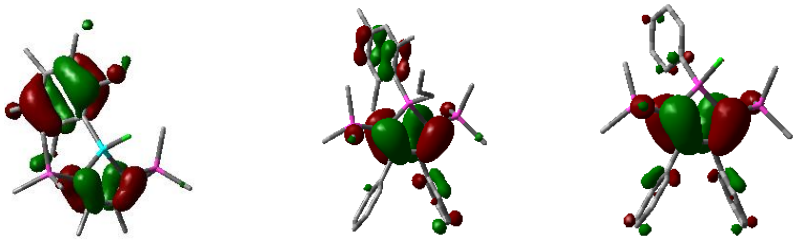
Abbildungen 97 und 98) auffällig, dass das LUMO bei dem gewählten isodensity Wert nur in den chlorsubstituierten Verbindungen **133**, **139**, **140**, **239**, **240** und **245** durch die elektronenziehende Eigenschaft des Halogensubstituenten Beiträge des Tetrelatoms aufzeigt, während es in den alkyl- und arylsubstituierten Germolen und Silolen bei dem gleichen isodensity-Wert klar vom Tetrelatom separiert ist. Dies ist ein Effekt der stärkeren Kreuz-Hyperkonjugation, welche ausgeprägter vorliegt, da die σ*-Orbitale durch den elektronegativeren Chlorsubstituenten abgesenkt wurden. Dies wird beispielhaft an den Frontorbitalen des Dichlorgermols **133** und des dimethylsubstituierten Germols **146** gezeigt (siehe Abbildung 97).



133 HOMO **133** LUMO **146** HOMO **146** LUMO

Abbildung 97: Frontorbitale der Germole **133** und **146** (*isodensity*-Wert 0.04; M06-2X/def2-TZVP).

Das HOMO der meisten Germole entspricht dem in Abbildung 95 skizzierten π^3-Orbital. Das HOMO der pempsubstituierten Verbindungen **140** und **151** zeigt hingegen eine starke Beteiligung des Arylsubstituenten. Dieser Effekt tritt ebenfalls in abgeschwächter Form in den mesitylsubstituierten Silolverbindungen **238**, **239** und **242** auf. Bei den phenylsubstituierten Verbindungen **139**, **144**, **150**, **152** und **245** tritt bei dem gleichen isodensity-Wert nur eine geringe Beteiligung des Arylsubstituenten am HOMO auf, während die Chlor- und Alkylsubstituenten keine Beteiligung am HOMO der Heterole aufweisen. (siehe Abbildung 98 und 97).



140 HOMO **242** HOMO **245** HOMO

Abbildung 98: HOMOs der Germols **140** und der Silole **242** und **245** (*isodensity*-Wert 0.04; M06-2X/def2-TZVP).

Um den Effekt einer Substitution am Tetrelatom auf die HOMO-LUMO Lücke nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell zu untersuchen, wurden zudem UV-vis-Spektren der Germole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152** in Pentan gemessen (siehe Abbildung 99). Die detektierten Absorptionsbanden der langwelligsten Absorption (im Folgenden λ_{max}

genannt) wurden mit den berechneten Absorptionen der niedrigsten Energie verglichen (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31: UV-Absorptionsdaten der Germole **133, 137, 139, 140, 144, 146, 150-152** (experimentelle Werte gemessen in Pentan, theoretische Werte auf dem M06-2X/def2-TZVP Niveau berechnet).

	Heterol	R^1, R^2	λ_{max} [nm]	ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$]	Berechnete λ_{max} [nm]
133	Germol	Cl, Cl	314	3.28 *10^3	297
139	Germol	Ph, Cl	312	3.39 *10^3	302
150	Germol	Ph, H	224	6.02 *10^3	293
			300	1.04 *10^3	
152	Germol	Ph, Allyl	298	2.84 *10^3	300
144	Germol	Ph, Me	298	5.41 *10^3	294
146	Germol	Me, Me	296	4.80 *10^3	285
137	Germol	*n*Bu, *n*Bu	294	4.82 *10^3	296
140	Germol	Pemp, Cl	290	4.90 *10^3	295
151	Germol	Pemp, H	288	5.91 *10^3	297

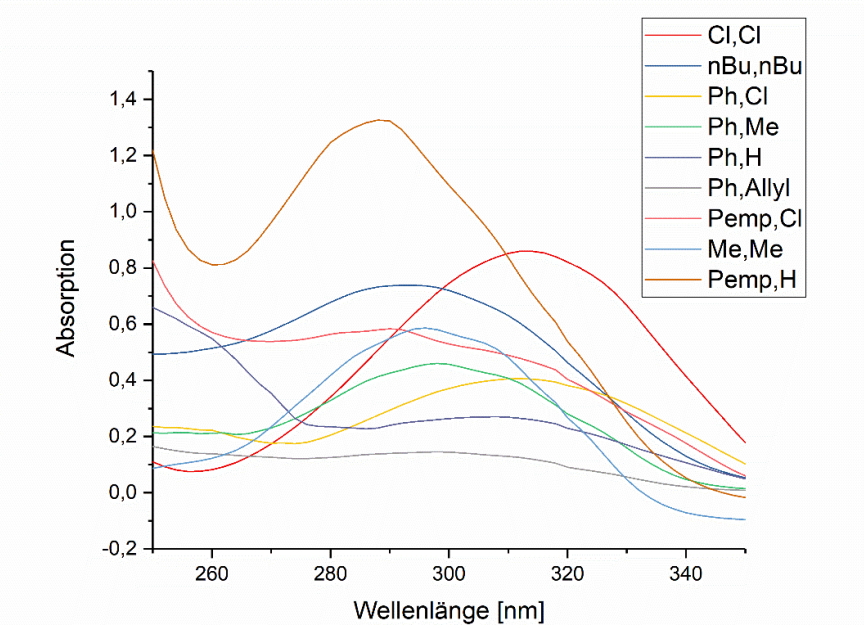


Abbildung 99: Ausschnitt der UV-vis-Spektren der Germole **133, 137,139,140,144,146,150-152**.in Pentan.

Wie durch die vorangegangene, qualitative Orbitalanalyse zu erwarten, ist der Effekt der 1,1-Substitution auf die Lage der Absorptionsbanden klein. Die Germole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152** zeigen durch eine maximale hypsochrome Verschiebung von 26 nm der niedrigsten Energieabsorption ($\lambda_{max.}$) einen geringen Einfluss des Substituenten am

Germaniumatom. Die HOMO-LUMO-Lücken der Germole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152** unterscheiden sich jedoch lediglich um 0.16 eV. Aufgrund dieses geringen Unterschieds wurde kein großer Effekt in der Verschiebung der Banden im UV-vis-Spektrum erwartet. Dennoch liegt λ_{max} des Dichlorgermols **133** bei 314 nm, während das λ_{max} des pempsubstituierten Hydridogermols **151** mit 288 nm eine hypsochrome Verschiebung aufweist. Die HOMO-LUMO-Lücke dieser Verbindungen unterscheidet sich jedoch lediglich um 0.03 eV und kann daher die hypsochrome Verschiebung von 26 nm nicht erklären. Zudem weist das dimethylsubstituierte Germol **146** mit 6.86 eV eine größere HOMO-LUMO-Lücke als das pempsubstituierte Hydridogermol **151** (6.82 eV) auf und sollte daher experimentell eine Bande bei kleinerer Wellenlänge als das pempsubstituierte Hydridogermol **151** aufweisen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine Auftragung der gemessenen Wellenlängen der niedrigsten Energieabsorption $\lambda_{max.}$ gegenüber den berechneten HOMO-LUMO Lücken zeigt, dass keine eindeutige Korrelation zwischen diesen Werten besteht. Der gleiche Effekt kann zwischen den gemessenen und berechneten Wellenlängen der niedrigsten Energieabsorption festgestellt werden (siehe Abbildung 100).

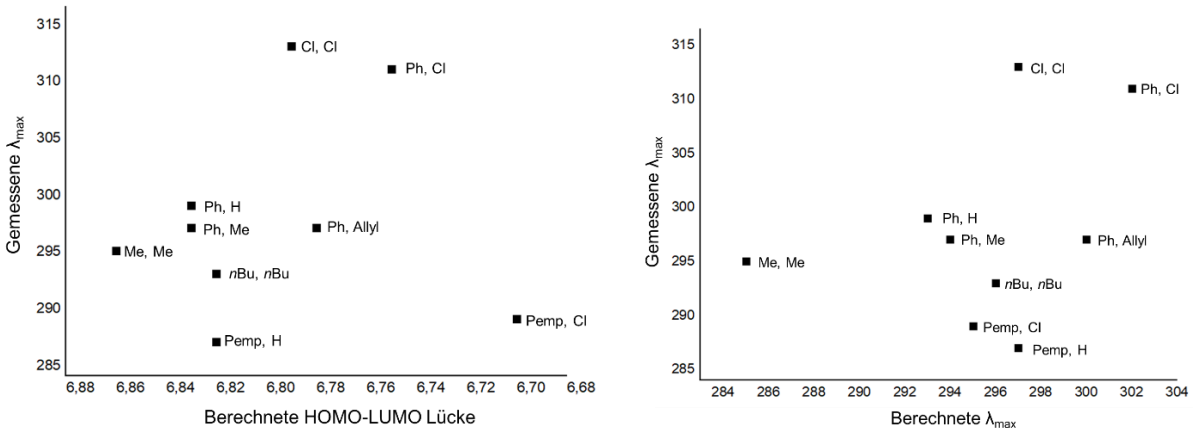


Abbildung 100: Auftragung der gemessenen Wellenlängen der geringsten Energieabsorption der Germole **133, 137, 139, 140, 144, 146, 150-152** ($\lambda_{max.}$) gegenüber der berechneten HOMO-LUMO Lücken (links) oder der berechneten Wellenlänge (λ_{max}). (rechts) dieser Verbindungen. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Abszisse des linken Diagramms absteigend angeordnet.

Ein Zusammenhang zwischen der Lage der Bande mit der niedrigsten Energieabsorption und dem Substitutionsmuster am Germaniumatom lässt sich anhand der berechneten UV-vis-Absorptionen ebenfalls nicht eindeutig feststellen (siehe Tabelle 31). Die berechneten Absorptionen weisen neben den HOMO-LUMO-Übergängen auch die Beteiligung weiterer Orbitalübergänge auf. Die Dichlorheterole **133** und **240** bilden hierbei die einzigen Ausnahmen, die keine weiteren Orbitalbeteiligungen zeigen.

Die UV-vis-Spektren der Silole **239**, **240**, **242** und **245** wurden ebenfalls in Pentan gemessen (siehe Abbildung 101 und Tabelle 32) und auf M06-2X/def2-TZVP Niveau berechnet (siehe Tabelle 32). Im Fall der Silole konnte jedoch keine Abhängigkeit der Bande der niedrigsten Energieabsorption vom Substituenten am Silicium festgestellt werden. Die Silole **239**, **240**, **242** und **245** weisen bei 316-318 nm jeweils die Bande mit der größten Wellenlänge auf. Zudem wurden für die Verbindungen **239** und **242** zusätzlich starke Absorptionsbanden bei 240 nm beobachtet.

Ferner konnte ebenfalls keine Abhängigkeit des Tetrelatoms beobachtet werden. So liegt die Absorption mit niedrigster Energie des Dichlorsilols **240** bei 316 nm, während sie im Dichlorgermol **133** bei 314 nm liegt und damit lediglich um 2 nm hypsochrom verschoben ist.

Tabelle 32: UV-vis-Absorptionsdaten der Silole **239**, **240**, **242** und **245** (experimentelle Werte gemessen in Pentan, theoretische Werte auf dem M06-2X/def2-TZVP Niveau berechnet).

	Heterol	R^1, R^2	λ_{max} [nm]	ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$]	Berechnete λ_{max} [nm]
239	Silol	Mes, Cl	240	13.89 *10^3	
			316	2.26 *10^3	313
242	Silol	Mes, Allyl	240	21.21 *10^3	
			318	2.93 *10^3	313
240	Silol	Cl, Cl	268	5.83 *10^3	
			316	4.89 *10^3	312
245	Silol	Ph, Cl	316	2.11 *10^3	313

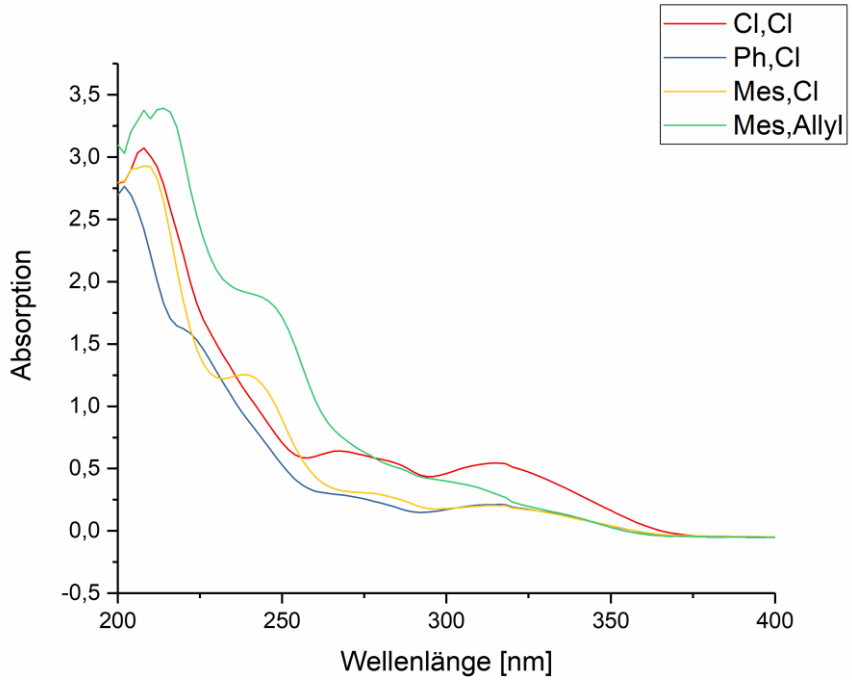


Abbildung 101: UV-vis-Spektrum der Silole **239**, **240**, **242** und **245** in Pentan.

3.4.2 Elektronische Eigenschaften der Heterolylkationen

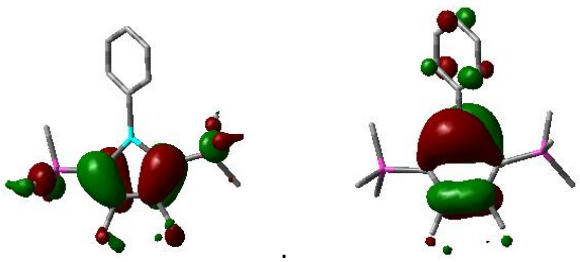
Zudem wurden neben den neutralen, in dieser Arbeit genutzten Silolen **238**-**240**, **242** und **245** und Germolen **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152** ebenfalls die Heterolylkationen der Gruppe 14 optimiert (M06-2x/def2-TZVP), um die Frontorbitale dieser Kationen mit den in dieser Arbeit beschriebenen neutralen Germolen und Silolen sowie den Heterolylimidazoliumtriflaten **247**-**250** und Heteroltriflaten **172**, **243** und **244** zu vergleichen. Um den Einfluss des Tetrelatoms sowie der Substituenten, insbesondere einer Pempsubstitution, welche zur Abschirmung des potentiellen Heterolylkations in dieser Arbeit genutzt wurde, am Tetrelatom zu untersuchen, wurden die Strukturen von acht Heterolylkationen optimiert (M06-2X/def2-TZVP). Hierbei handelt es sich um die phenyl- sowie pempsubstituierten Silolylkationen, Germolylkationen, Stannolylkationen und Plumbolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273** (siehe Abbildung 102).

210 = E = Si
209 = E = Ge
269 = E = Sn
270 = E = Pb

271 = E = Si
222 = E = Ge
272 = E = Sn
273 = E = Pb

Abbildung 102: Optimierte phenyl- und pempsubstituierte Heterolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273** der Gruppe 14.

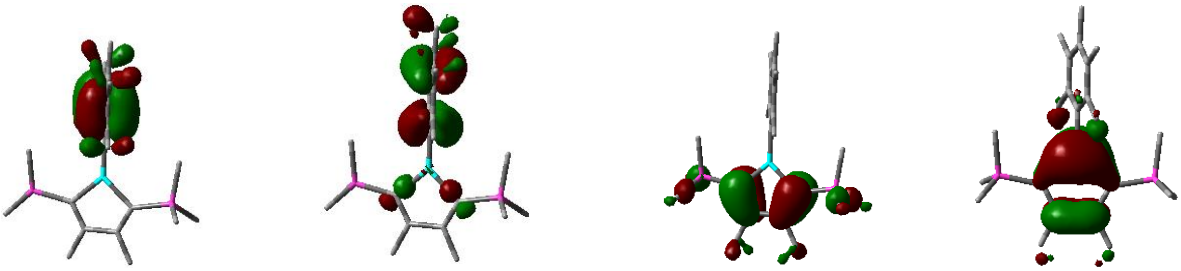
Bei der Betrachtung der HOMOs der phenylsubstituierten Heterolylkationen **209**, **210**, **269** und **270** sind keine Besonderheiten festzustellen. Das HOMO entspricht dem im Abbildung 95 skizzierten π^3-Orbtial. Dies ist am Beispiel des phenylsubstituierten Germolylkations **209** gezeigt (siehe Abbildung 103). Das LUMO des Kations **209** entspricht dem π^4-Orbital mit einer entsprechend großen Beteiligung des Tetrelatoms.



209 HOMO **209** LUMO

Abbildung 103: Frontorbitale des Germolylkations **209** (*isodensity*-Wert 0.04; M06-2X/def2-TZVP).

Im Falle einer Pempsubstitution der Heterolylkationen **222**, **271**-**273** ist das HOMO vollständig am Pempsubstituenten lokalisiert. Dies wird erneut beispielhaft am Germolylkation **222** gezeigt (siehe Abbildung 104). Das HOMO-1 zeigt ebenfalls fast ausschließlich Beiträge des Pempsubstituenten. Erst das HOMO-2 entspricht dem π^3-Orbital (siehe Abbildung 95). Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den phenylsubstituierten Heterolylkationen **209**, **210**, **269** und **270** herzustellen, wird für die weitere Betrachtung der pempsubstituierten Heterolylkationen **222**, **271**-**273** nicht das HOMO sondern das HOMO-2 (π^3- Orbital) herangezogen. Das LUMO der pempsubstituierten Heterolylkationen **222**, **271**-**273** zeigt analog zu den phenylsubstituierten Heterolylkationen **209**, **210**, **269** und **270** eine große Beteiligung des Tetrelatoms (siehe Abbildung 104).



222 HOMO **222** HOMO-1 **222** HOMO-2 **222** LUMO

Abbildung 104: Frontorbitale des Germolylkations **222** (*isodensity*-Wert 0.04(M06-2X/def2-TZVP)).

Sowohl die π^3- Orbitale als auch die LUMOs der Heterolylkationen **209**, **210**, **222** und **269**-**273** liegen im Vergleich zu den neutralen Heterolen energetisch wesentlich tiefer (π^3-Orbitale: -10.96 eV -(-11.50 eV) und LUMOs (-5.40 eV-(-6.11 eV)) (siehe Tabelle 33 und Abbildung 105). Hierbei liegt das π^3-Orbital (HOMO) des phenylsubstituierten Silolylkations **210** erwartungsgemäß mit -11.50 eV am tiefsten. Die Energie des π^3-Orbitals steigt leicht in der Reihe der Tetrelatome (**209**: -11.39 eV; **269**: -11.26 eV; **270**: -11.22 eV). Der Effekt einer Pempsubstitution an den Tetrelatomen ist ähnlich groß wie der Effekt durch den Wechsel des Tetrelatoms. Das π^3-Orbital (HOMO-2) des pempsubstituierten Silolylkations **271** liegt bei -11.24 eV, also 0.28 eV tiefer als das π^3-Orbital des phenylsubstituierten Silolylkations **210**. Das π^3- Orbital im pempsubstituierten Germolylkation **222** liegt bei -11.17 eV, während die π^3-Orbitale der pempsubstituierten Stannolyl- und Plumbolylkationen **272** und **273** mit -11.01 eV bzw. -10.96 eV energetisch geringfügig tiefer als die π^3-Orbitale des Germolyl- und des Silolylkations **271** und **222** liegen. Die LUMOs der phenylsubstituierten Heterolylkationen zeigen einen ähnlichen Trend. Mit -6.14 eV und -6.11 eV liegen die LUMOs der phenylsubstituierten Silolyl- und Germolylkationen **210** und **209** energetisch am tiefsten, während die LUMOs des Stannolylkations (-6.01 eV) und des Plumbolylkations (-5.80 eV) **269** und **270** energetisch etwas höher liegen. In den LUMOs der pempsubstituierten Heterolylkationen **222**, **271**-**273** ist kein so klarer Trend erkennbar. Mit -5.40 eV liegt das LUMO

des Plumbols **273** zwar energetisch am höchsten, jedoch liegt das LUMO des pempsubstituierten Germols **222** mit -5.72 eV energetisch am tiefsten, während die LUMOs des Silolylkations **271** und des Stannolylkations **272** bei -5.59 eV und -5.57 eV liegen.

Da die LUMOs der Kationen im Vergleich zu den neutralen Heterolen noch weiter energetisch gesenkt werden als die π^3-Orbitale kommt es zu einer Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke. Diese beträgt für die Kationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273** 5.25 eV-5.65 eV, während sie in den Germolen und Silolen **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152**, **238**-**240**, **242** und **245** bei 6.56-6.86 eV liegt. Die kleinste HOMO-LUMO-Lücke weisen mit 5.25 eV die phenylsubstituierten Germolyl und Stannolylkationen **209** und **269** auf, während das pempsubstituierte Silolylkation **271** mit 5.65 eV die größte HOMO-LUMO-Lücke in dieser Reihe besitzt.

Die niedrige Lage der LUMOs der Heterolylkationen bestätigt die experimentell über die Gutmann-Beckett-Methode und mittels FIC^{BEt3}-Methode festgestellte hohe Lewis-Acidität dieser Verbindungen. Zudem entspricht die energetische Anhebung des LUMOs des pempsubstituierten Germolylkations **222** im Vergleich zum phenylsubstituierten Germolylkation **209** um 0.4 eV einer leichten Verringerung der Lewis-Acidität der pempsubstituierten Verbindung **222**. Die deutlich erhöhte Lewis-Acidität des Silolylkations **271** gegenüber den Germolylkationen **209** und **222** kann jedoch nicht anhand der energetischen Lage der entsprechenden LUMOs erklärt werden. Das LUMO-Level der Heterolylkationen wird offensichtlich durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten beeinflusst und spiegelt die Reihenfolge der Allred-Rochow Elektronegativitätsskala (Ge > Si > Sn > Pb) wieder.[208]

Die kleinere HOMO-LUMO Lücke der Heterolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273** bestätigt zudem die erhöhte Reaktivität der Kationen im Vergleich zu den neutralen Verbindungen. Die auf dem M06-2X/def2-TZVP Niveau berechneten UV-vis-Absorptionsdaten dieser Heterolylkationen sagen jedoch ein λ_{max} unter 400 nm vorher. Daher ist nicht von einer Farbigkeit der Heterolylkationen analog der neutralen Borole auszugehen.

Tabelle 33: π^3-Orbital- (HOMO bzw. HOMO-2) - und LUMO-Energien sowie die HOMO-LUMO-Lücke der Heterolylkationen **210, 209, 222 und 269-273** [eV] (M06-2X/def2-TZVP).

	Heterol	R^1	π^3-Orbital [eV] (HOMO bzw. HOMO-2)	LUMO [eV]	Δ(L-H) [eV]
210	Silol	Ph	-11.50	-6.11	5.39
209	Germol	Ph	-11.39	-6.14	5.25
269	Stannol	Ph	-11.26	-6.01	5.25
270	Plumbol	Ph	-11.22	-5.80	5.42
271	Silol	Pemp	-11.24/ (-10.75)	-5.59	5.65/ (5.16)
222	Germol	Pemp	-11.17 /(-10.73)	-5.72	5.45/ (5.01)
272	Stannol	Pemp	-11.01/ (-10.69)	-5.57	5.44/ (5.12)
273	Plumbol	Pemp	-10.96/ (-10.59)	-5.40	5.56/ (5.19)

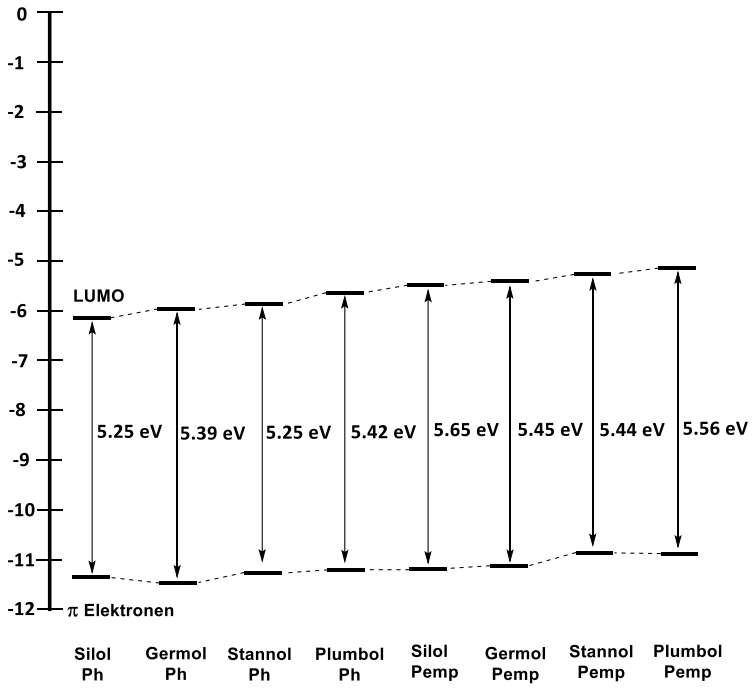
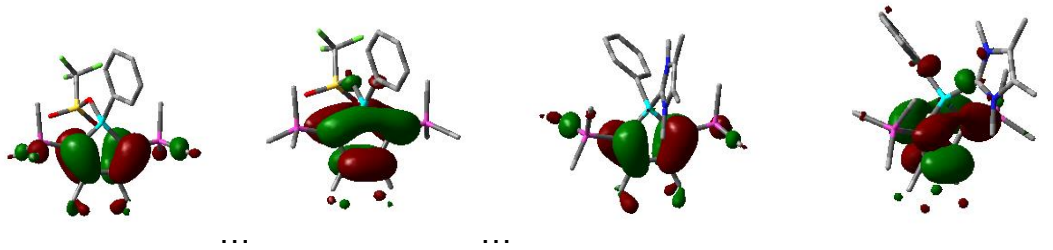


Abbildung 105: π^3-Orbtial- und LUMO-Energien der Heterolylkationen **210, 209, 222** und **269-273**.

3.4.3 Elektronische Eigenschaften der Heteroltriflate und Heterolylimidazoliumkationen

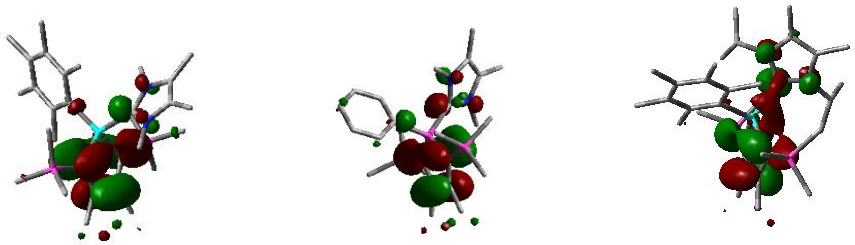
Im nächsten Schritt wurden die energetischen Lagen der Frontorbitale der in dieser Arbeit synthetisierten Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** untersucht. Die Form der Frontorbitale der Triflatverbindungen **172**, **243** und **244** gleicht den Orbitalen der elektronenziehenden chlorsubstituierten Verbindungen. Die HOMOs der

Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** sind den alkyl- und arylsubstituierten Germolen ebenfalls sehr ähnlich (siehe Abbildung 106). Eine Abweichung lässt sich in den LUMOs der Heterolylimidazoliumkationen feststellen (siehe Abbildung 107). So zeigt das LUMO des phenylsubstituierten Germolylimidazoliumkations **248** bereits eine geringe Beteiligung der Imidazoliumsubstituenten. Diese ist im Lewis-acideren Silicium-Analogon **250** etwas stärker ausgeprägt. Eine besonders starke Ausprägung zeigt zudem das im Experiment nicht stabile pempsubstituierte Germolyl-*iso*-propylimidazoliumkation **274**. Die Tetrelatome sind im Gegensatz zu den Tetrelkationen nur wenig am jeweiligen LUMO beteiligt. Dies ist ein weiteres Indiz für die nicht vorhandene Lokalisierung der kationischen Ladung am Tetrelatom in diesem Verbindungstyp.



172 HOMO … **172** LUMO **248** HOMO … **248** LUMO

Abbildung 106: Frontorbitale der Germolverbindungen **172** und **248**. (*isodensity*-Wert 0.04; M06-2X/def2-TZVP).



249 LUMO **250** LUMO … **274** LUMO

Abbildung 107: Frontorbitale der Germolylimidazoliumkationen **249** und **274** und des Silolylimidazoliumkations **250** (*isodensity*-Wert 0.04; M06-2X/def2-TZVP).

Bei der Betrachtung der energetischen Lage der Frontorbitale lassen sich folgende Trends erkennen: durch eine Triflatsubstitution lässt sich im Vergleich zu den Germolen und Silolen **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238-240**, **242** und **245** lediglich ein sehr leichtes Absenken der LUMO-Energien (-7.73-(-7.88 eV)) und ein leichtes Absenken der HOMO-Energien (-1.02-(-1.42 eV)) in den Heteroltriflaten **172**, **243** und **244** feststellen (siehe Tabelle 34 und Abbildung 108). Die energetische Lage der LUMOs der Triflatverbindungen unterscheidet sich nur sehr geringfügig von der energetischen Lage der LUMOs der

Chlorheterole. Dies entspricht der im Vergleich zu den Heterolylkationen wesentlich geringeren nach der FIC^{Et3B}-Methode bestimmten Lewis-Acidität der Triflatverbindungen. Zudem liegt das LUMO des Siloltriflats **244** mit -1.42 eV tiefer als die LUMOs der Germolverbindungen **172** und **243** (-1.22-(-1.02) eV). Dies entspricht ebenfalls den Ergebnissen der FIC^{Et3B}-Methode.

Die Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** zeigen im Vergleich zu den Heteroltriflaten eine deutlich stärkere Absenkung der entsprechenden HOMO- und LUMO-Energien. So liegen die HOMO-Energien in einem Bereich von -9.97-(-10.33 eV) und die LUMO-Energien in einem Bereich von -3.42-(-3.65 eV). Hierbei liegen die Frontorbitale der Siliciumverbindung **250** energetisch mit einem HOMO von -10.33 eV sowie einem LUMO von -3.65 eV am niedrigsten. Eine erhöhte Lewis-acidität der Heterolylimidazoliumkationen **247-250** im Vergleich zu den Heteroltriflaten **172, 243** und **244** kann anhand der FIC^{Et3B}-Methode jedoch nicht festgestellt werden.

Da die HOMO-Energieniveaus in einem ähnlichen Maße wie die LUMO-Energieniveaus abgesenkt werden, kommt es weder in den Heteroltriflatverbindungen **172**, **243** und **244** noch in den Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** zu einer Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke. Diese liegen im Bereich von 6.38-6.74 eV und unterscheiden sich damit kaum von den HOMO-LUMO-Lücken der neutralen Germole und Silole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238-240**, **242** und **245** (6.56-6.86 eV). Eine signifikante Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke und eine hiermit einhergehende Erhöhung der Reaktivität dieser Verbindungen kann daher nur in den Heterolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273** beobachtet werden.

Tabelle 34: HOMO- und LUMO-Energien sowie die HOMO-LUMO-Lücke der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** [eV] (M06-2X/def2-TZVP).

	Heterol	R^1, R^2	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ(L-H) [eV]
172	Germol	Ph, OTf	-7.88	-1.22	6.66
243x	Germol	Pemp, OTf	-7.73	-1.02	6.71
244	Silol	Ph, OTf	-7.80	-1.42	6.38
248	Germol	Ph, ^{Me4}Imidazolium	-10.30	-3.56	6.74
247	Germol	Ph, ^{iPr}Imidazolium	-10.09	-3.45	6.64
249	Germol	Pemp, ^{Me4}Imidazolium	-9.97	-3.42	6.55
273	Germol	Pemp, ^{iPr}Imidazolium	-9.91	-3.26	6.65
250	Silol	Ph, ^{Me4}Imidazolium	-10.33	-3.65	6.68

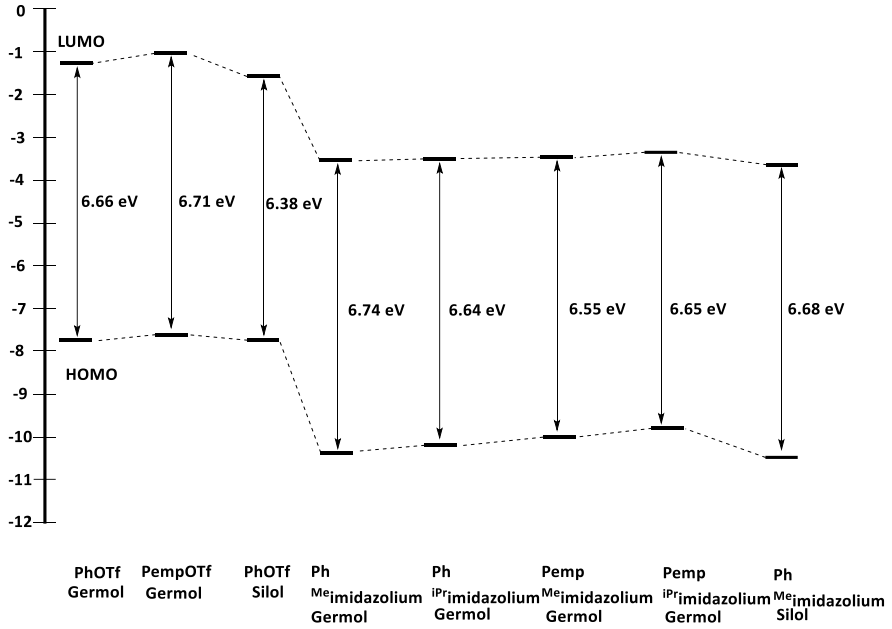


Abbildung 108: HOMO- und LUMO-Energien der der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250**.

Zudem wurden die UV-vis-Spektren der Heteroltriflate **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **248-250** gemessen (siehe Abbildung 109) sowie die detektierten λ_{max} mit den berechneten Werten verglichen (siehe Tabelle 35). Da die Heterolylimidazoliumtriflate **248[OTf]**-**250[OTf]** in Pentan keine gute Löslichkeit aufwiesen, wurden die UV-vis-Spektren in Dichlormethan aufgenommen. Zum Vergleich wurde vom pempsubstituierten Germoltriflat **243** sowohl ein UV-vis-Spektrum in Dichlormethan als auch in Pentan gemessen. Die Absorptionsbanden zeigten keine Verschiebung, daher ist ein Vergleich der UV-vis-Spektren dieser Verbindungen mit den in Pentan gemessenen UV-vis-Spektren der Germole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152** vertretbar. Daher wurden die Absorptionsbanden der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und der Heterolylimidazoliumtriflate **248[OTf]**-**250[OTf]** mit den jeweiligen Chlorgermolen **139** und **140** oder dem Chlorsilol **245** verglichen. Die Silole **244** und **250** zeigten durch ihre Triflat- bzw. Imidazoliumsubstitution mit λ_{max} = 318 nm lediglich eine geringfügige bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von 2 nm und damit keinen Effekt dieser Substitution. Die Germolylimidazoliumtriflate **248[OTf]** und **249[OTf]** sowie das pempsubstituierte Germoltriflat **243** weisen mit ihrem UV-vis-Absorptionen bei 316 nm und 294 nm ebenfalls lediglich eine bathochrome Verschiebung von 4 nm auf. Auch die Germole zeigten weder einen Effekt der Triflatsubstitution noch der Imidazoliumsubstitution auf die UV-vis-Bande des energieärmsten Übergangs dieser Verbindungen. Da die HOMO-LUMO-Lücke dieser Verbindungen mit jeweils lediglich 0.1 eV (im Silolylimidazoliumtriflat 0.2 eV) von den HOMO-LUMO-Lücken der Chlorverbindungen abweicht, entsprechen diese experimentellen Ergebnisse den Erwartungen. Das elektronische Verhalten der Heteroltriflate **243** und **244** und

Heterolylimidazoliumkationen **248**-**250** entspricht eher den neutralen Heterolen **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238-240**, **242** und **245** als den Heterolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273**. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die kovalente Natur der Tetrel-Imidazoliumbindung. Zudem zeigten alle Verbindungen eine starke zusätzliche Bande bei kleineren Wellenlängen im Bereich von 240-254 nm.

Die berechneten Wellenlängen zeigten erneute Beteiligungen weiterer Orbitalübergänge und eignen sich daher nicht zur Interpretation.

Tabelle 35: UV-Absorptionsdaten der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **248**-**250** (experimentelle Werte gemessen in Pentan, theoretische Werte auf dem M06-2X/def2-TZVP Niveau berechnet.

	Heterol	R^1, R^2	λ_{max} [nm]	ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$]	Berechnete λ_{max} [nm]
250	Silol	Ph, ^{Me4}imidazolium	254	2.33 *10^3	
			318	1.82 *10^3	313
244	Silol	Ph, OTf	244	1.63 *10^3	
			318	0.37 *10^3	323
248	Germol	Ph, ^{Me4}imidazolium	248	1.77 *10^3	
			316	0.47 *10^3	300
172	Germol	Ph, OTf	-		313
249	Germol	Pemp, ^{Me4}imidazolium	240	1.77 *10^3	
			294	0.35 *10^3	296
243	Germol	Pemp, OTf	244	2.64 *10^3	
			294	0.83 *10^3	309

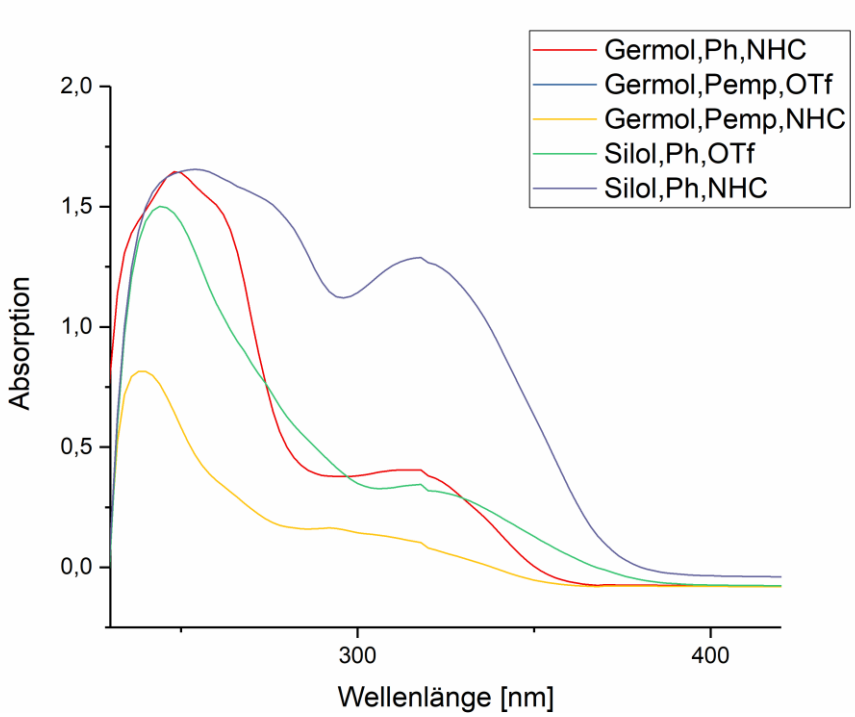


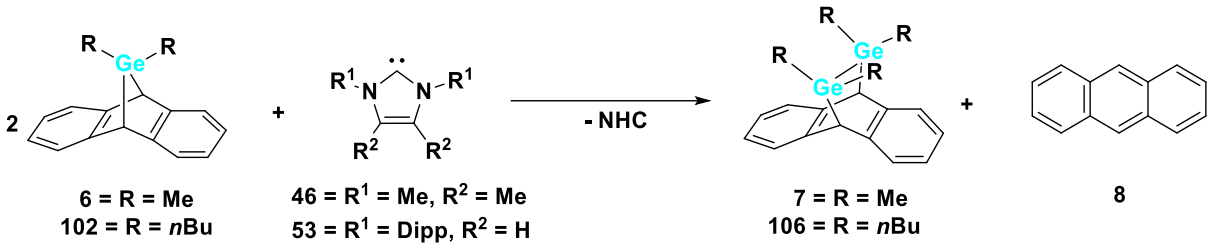
Abbildung 109: UV-vis-Spektrum der Heteroltriflate **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **248**-**250** in Dichlormethan.

Zusammenfassend konnte experimentell und durch Ergebnisse von DFT-Rechnungen unterstützt bestätigt werden, dass eine Substitution am Tetrelatom der Germole und Silole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238-240**, **242** und **245** keinen großen Einfluss auf die Lage des HOMOs und LUMOs dieser Verbindungen sowie auf deren UV-vis-Absorptionen des energieärmsten Übergangs hat. Zudem konnte kein Effekt durch die Substitution des Tetrelatoms von Germanium zu Silicium festgestellt werden. Die Untersuchung der Frontorbitale der Heterolylkationen **210**, **209**, **222** und **269**-**273**. zeigte eine deutliche energetische Absenkung der π^3-Orbitale (HOMO bzw. HOMO-2) und LUMOs. Die Absenkung der LUMOs entspricht der experimentell über die Gutmann-Beckett-Methode festgestellten hohen Lewis-Acidität dieser Verbindungen. Zudem konnte ein kleiner stabilisierender Effekt durch eine Pempsubstitution (energetische Anhebung des HOMOs und LUMOs) im Vergleich zu einer Phenylsubstitution festgestellt werden. Der Wechsel des Tetrelatoms zu den schweren Elementen der Gruppe 14 führte ebenfalls zu geringfügigen Anhebung der HOMO- und LUMO-Energien der Heterolylkationen. Generell wiesen die Heterolylkationen **209**, **210**, **222** und **269-273** durch eine größere Absenkung des LUMOs eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke als die neutralen Germole und Silole **133, 137, 139, 140, 144, 146, 150-152, 238-240, 242** und **245** auf. Die Heteroltriflate **172**, **243** und **244** zeigten erwartungsgemäß nur eine geringe energetische Absenkung ihrer HOMOs und LUMOs im Vergleich zu den neutralen Germolen und Silolen **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152**, **238**-**240**, **242** und **245**, während die Heterolylimidazoliumkationen **248**-**250** eine größere Absenkung der Frontorbitale zeigten. In beiden Fällen wurden jedoch das HOMO und das LUMO gleichmäßig abgesenkt, sodass

es nicht zu einer Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke und einer damit einhergehenden Steigerung der Reaktivität kam. Die UV-vis-Spektren der Heteroltriflate **243** und **244** und Heterolylkationen **248**-**250** wiesen daher ebenfalls keine Verschiebung der UV-Bande im Niedrigenergiebereich auf. Daher entsprechen die Heterolylimidazoliumtriflate **248[OTf]**-**250[OTf]** und die Heteroltriflate **172, 243** und **244** elektronisch eher den neutralen Heterolen als den Heterolylkationen **210, 209, 222** und **269-273**.

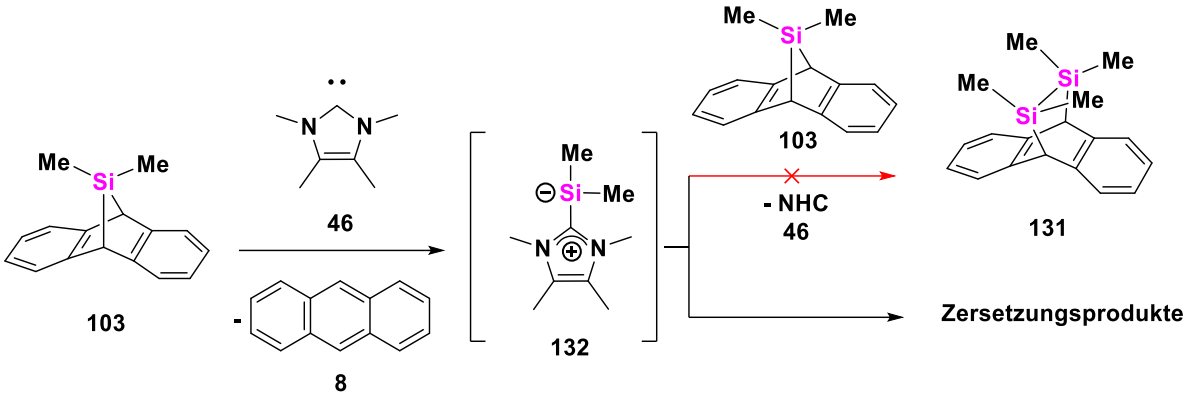
4. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von alkylsubstituierten Dibenzo-7-germanorbornadienen gegenüber Carbenen untersucht. Die Fragmentierungsreaktionen der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit verschiedenen Carbenen zeigten jedoch ein unerwartetes Reaktionsmuster. Statt der erwarteten NHC-stabilisierten Germylene **104** und **105** konnten die Digermabicyclooctadiene **7** und **106** erhalten werden (siehe Schema 89). Ein Abfangen des Germylens oder des im NHC-induzierten Fragmentierungsprozess als Intermediat entstehenden NHC-stabilisierten Germylens war nicht möglich. Die Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** selbst sind die besten Abfangreagenzien. Der zugrundeliegende Mechanismus der NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion, welche zu den Digermabicyclooctadienen **7** und **106** führte, wurde auf Basis von quantenchemischen Rechnungen untersucht und aufgeklärt.



Schema 89: Reaktion der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** mit den Carbenen **46** und **53** zu den Digermabicyclooctadienen **7** und **106**.

Die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion einer analogen Siliciumverbindung, dem alkylsubstituierten Silanorbornadien **103**, führt nicht zur Bildung des entsprechenden Disilabicyclooctadiens **131**. Auch die Bildung eines NHC-stabilisierten Silylens **44**, welches aus der Fragmentierungsreaktion des terphenylsubstituierten Silanorbornadienes **50** erhalten werden kann, konnte nicht beobachtet werden (siehe Schema 90).[25] Stattdessen konnten aufgrund der geringen Stabilität des intermediär gebildeten NHC-Silylenaddukts **132** neben Anthracen **8** nur siliciumhaltige Zersetzungsprodukte erhalten werden.



Schema 90: Reaktion des Dibenzo-7-silanorbornadiens **103** mit ^{Me4}NHC **46**.

Zudem wurde der Einfluss der aromatischen Abgangsgruppe auf die NHC-induzierte Fragmentierungsreaktion von Germanorbornadienen untersucht. Hierzu konnten über eine Diels-Alder-Reaktion der entsprechenden Germole mit *in situ* hergestelltem Arin fünf Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** erhalten werden (siehe Abbildung 110). Von den asymmetrisch substituierten Benzo-7-germanorbornadienen **156** und **157** wurde jeweils nur ein Stereoisomer erhalten. Eine röntgenkristallographische Untersuchung des Germanorbornadiens **156** bestätigte, dass es sich um das *anti*-Konformer handelte.

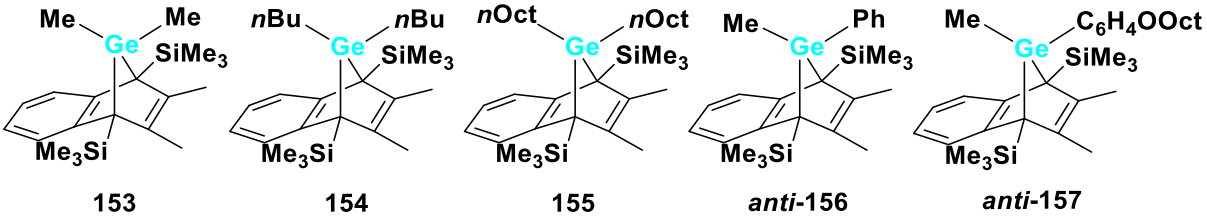
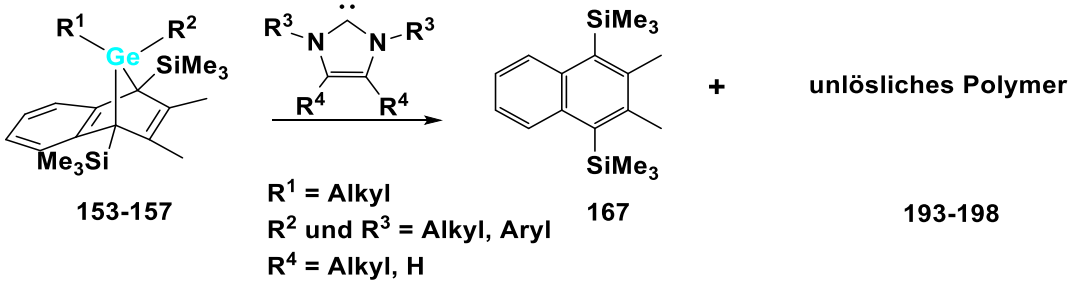


Abbildung 110: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157**.

Im Anschluss wurden die Reaktivitäten der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** gegenüber Carbenen untersucht, um diese mit den Reaktivitäten der Dibenzo-7-germanorbornadiene **6** und **102** gegenüber Carbenen zu vergleichen. Aus der Reaktion der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** mit verschiedenen Carbenen konnte weder ein Digermabicyclooctadien noch ein NHC-stabilisiertes Germylen erhalten werden. Im Rahmen von NMR spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen konnten lediglich das Naphthalinderivat **167** als aromatische Abgangsgruppe dieser Fragmentierungsreaktion sowie freies Carben nachgewiesen werden. Obwohl letzteres stöchiometrisch eingesetzt worden war, ließen sich in den Reaktionslösungen weniger als ein Äquivalent des Carbens im Vergleich zum Naphthalinderivat **167** nachweisen. Zudem konnte ein farbloses, unlösliches Polymer isoliert werden (siehe Schema 91).



Schema 91: Reaktion der Benzo-7-germanorbornadiene **153**-**157** mit Carbenen zum Naphthalinderivat 167 und den unlöslichen Polymeren **193**-**198**.

Das aus der ^{Me4}NHC-induzierten Fragmentierungsreaktion des Germanorbornadiens **153** dargestellte Polymer **193** wurde als Modell genutzt und im festen Zustand untersucht. Anhand eines ^{13}C CP-MAS-NMR Spektrums konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem unlöslichen Feststoff um ein dimethylgermylenhaltiges Polymer handelt. Zudem konnten Imidazolingruppen im Polymer **193** nachgewiesen werden. Ein IR-Spektrum des Feststoffes bestätigte diese Ergebnisse. Die Resultate von DFT-Rechnungen erlauben einen mechanistischen Vorschlag zur Fragmentierungsreaktion unter Bildung dieses Polymers. Zudem konnte auf Basis der DFT-Rechnungen ein Strukturvorschlag dieses cyclischen Polymers gemacht werden.

Die angestrebte Synthese eines Germanorbornadienylkations **180** war aufgrund der thermischen Instabilität der Vorläuferverbindungen wie dem Hydridogermanorbornadien **168** oder dem allylsubstituierten Germanorbornadien **175** nicht möglich.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und Untersuchung der ebenfalls sehr reaktiven Silolyl- und Germolylkationen **210**, **209** und **222**. Durch quantenchemische Rechnungen konnte zunächst gezeigt werden, dass der durch eine Jahn-Teller-Verzerrung nicht anti-aromatische Singulett-Zustand für diese Spezies energetisch begünstigt ist. Die FIC^{Et3B}-Werte dieser Kationen lassen auf eine Lewis-Superacidität dieses Verbindungstyps und eine damit einhergehende hohe Reaktivität schließen.[117, 162] Die FICs^{Et3B} der Germolyl- und Silolylkationen **210**, **209** und **222** liegen in einem ähnlichen Bereich wie die FICs^{Et3B} bekannter alkyl- und arylsubstituierter Silyl- und Germylkationen (siehe Abbildung 111). Daher weisen sie eine höhere Lewis-Acidität als die starken Lewis-Säuren BCF und Antimonpentafluorid auf.

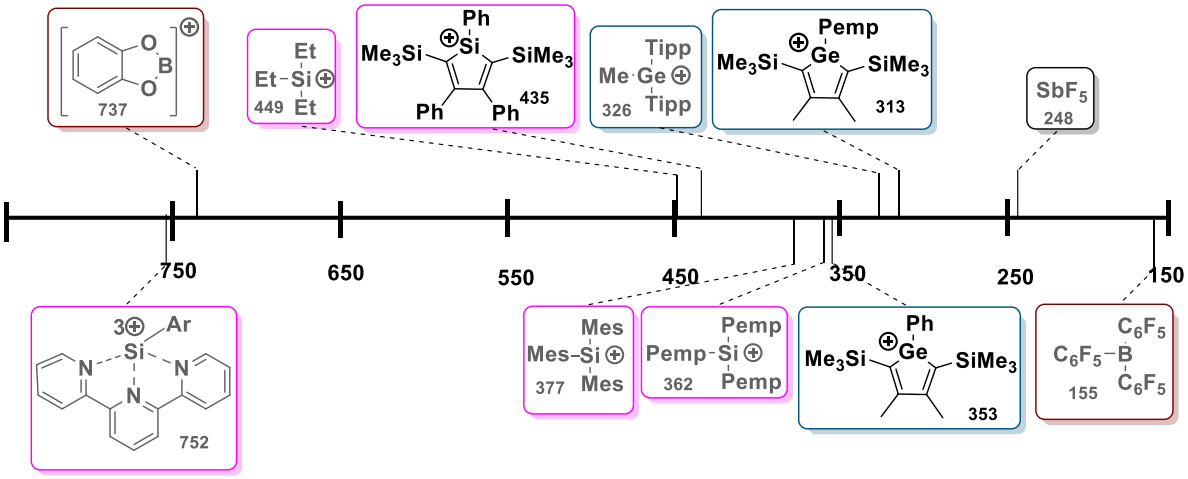
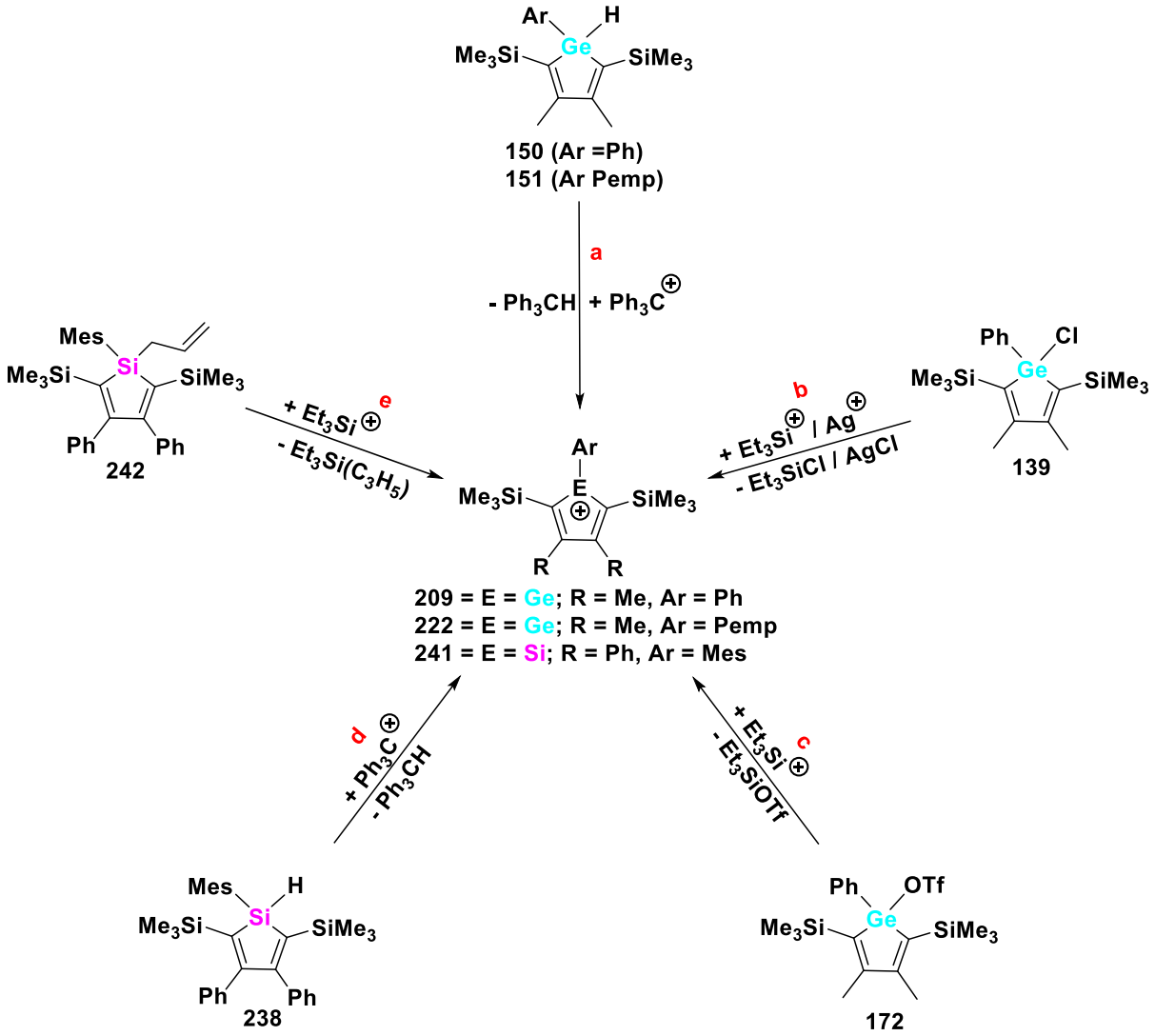


Abbildung 111: Übersicht der $FICs^{Et3B}$ [kJ mol^{-1}] der neutralen und kationischen Borverbindungen (weinrot), Silylkationen (rosa) und Germylkationen (blau) und dem Antimonpenfluorid (schwarz), die Vergleichsverbindungen sind grau gekennzeichnet (M06-2X/def2-TZVP).

Zur möglichen Darstellung der Germolylkationen **209** und **222** wurden drei verschiedene Synthesewege genutzt (siehe Schema 92). Eine Hydridabstraktionsreaktion (Syntheseweg a) der Hydridogermole **150** und **151** konnte durchgeführt werden, wobei sich jedoch die entstehenden Germolylkationen **209** und **222** als zu reaktiv erwiesen und nicht isoliert werden konnten. Eine mögliche Stabilisierung durch eine intermolekulare Koordination mit Organonitrilen unter Bildung von Nitriliumionen sollte in diesem Zusammenhang noch genauer untersucht werden. Eine Germanium-Halogenidbindungsspaltung (Syntheseweg b) unter Einsatz des benzolstabilisierten Triethylsilylkations **76** führte analog der Hydridtransferreaktion zu Zersetzungsprodukten des Germolylkations **209**. Durch den Einsatz eines Silbersalzes (Syntheseweg b) konnte die Entstehung eines Germolylkations nicht beobachtet werden. Es konnten NMR spektroskopische Hinweise auf die erfolgreiche Synthese des Germolylkations **209** über eine Reaktion des Germoltriflats **172** mit dem benzolstabilisierten Triethylsilylkation **76** (Syntheseweg c) erhalten werden.



Schema 92: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung der Silolyl- und Germolylkationen **209**, **222** und **241**.

Eine Hydridabstraktion des Hydridosilols **238** (Syntheseweg d) war aufgrund der guten sterischen Abschirmung des Siliciumatoms durch die Mesitylsubstitution nicht möglich (siehe Schema 92). Trotz dieser sterischen Abschirmung konnte das allylsubstituierte Silol **242** synthetisiert werden. Dieses dürfte eine ideale Startverbindung zur Darstellung eines Silolylkations über eine Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung sein (Syntheseweg e). In einem ersten Syntheseversuch konnte das Silolylkation **241** jedoch noch nicht erhalten werden. Stattdessen wurde Mesitylen als Zersetzungsprodukt isoliert.

Zudem konnten im Laufe dieser Arbeit die Germolyltrifluormethansulfonsäureester **172** und **243** sowie der Silolyltrifluormethansulfonsäureester **244** in guten Ausbeuten dargestellt werden, wodurch eine gute Abgangsgruppe als Substituent am Tetrelatom eingeführt werden konnte (siehe Abbildung 112). Röntgenkristallographisch konnte für die Germoltriflate **172** und **243** eine leichte Erhöhung der Summe der Bindungswinkel um das Germaniumatom

festgestellt werden. Diese Erhöhung ist jedoch zu gering, um sie als trigonal planare Koordination, welche in Germyliumionen beobachtet wird, einordnen zu können. Dieser Trend kann anhand der $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Heterolringe bestätigt werden, welcher sich ebenfalls für das Siloltriflat **244** zeigte. Bei den Tetrel-Sauerstoffbindungen zwischen dem Heterol und dem Triflatsubstituenten handelt es sich um kovalente Bindungen. Dies konnte mit Hilfe der entsprechenden Bindungslängen und der BDEs dieser Bindungen bestätigt werden.

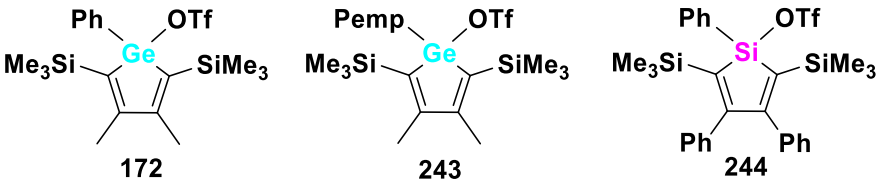


Abbildung 112: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Heteroltriflate **172**, **243** und **244**.

Über die Reaktion der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** mit verschiedenen NHCs konnten zudem drei Germolylimidazoliumtriflate **247[OTf]**-**249[OTf]** und ein Silolylimidazoliumtriflat **250[OTf]** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Abbildung 113). Das Triflat erwies sich als sehr gute selektive Abgangsgruppe, da durch die Zugabe von ^{Me4}NHC **46** zum Germolylkation **209**, welches mittels einer Hydridtransferreaktion erzeugt wurde, kein Heterol-NHC-Addukt erhalten werden konnte.

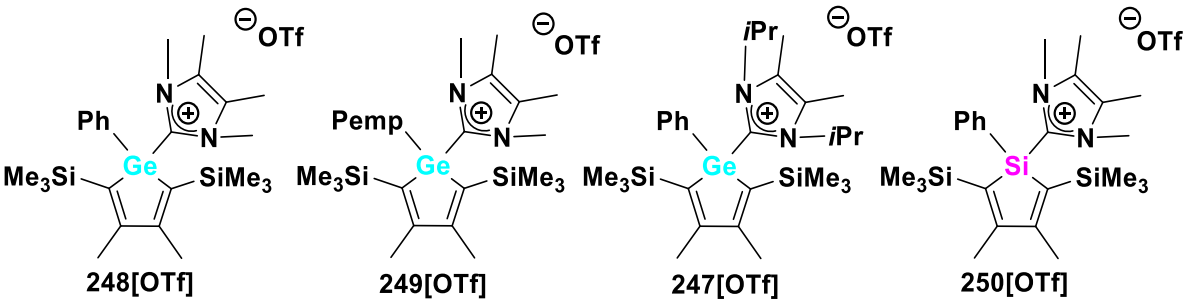


Abbildung 113: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Heterolylimidazoliumtriflate **247[OTf]**-**250[OTf]**.

Die Bindungssituation zwischen den Tetrelatomen und den Carbenen wurde mit Hilfe von röntgenkristallographischen, $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR und UV-vis-spektroskopischen Daten sowie Ergebnissen von DFT Rechnungen untersucht. Diese Daten zeigten eindeutig, dass es sich bei den Bindungen zwischen den Heterolen und den Carbenen um eine kovalente Bindung handelt. Zudem konnte anhand der $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR chemischen Verschiebung des Silolylimidazoliumtriflats **250[OTf]** belegt werden, dass die kationische Ladung im Imidazoliumsubstituenten lokalisiert ist.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde die Lewis-Acidität der Heterolylkationen untersucht. Die über die FIC^{Et3B}-Methode bereits theoretisch bestimmte Lewis Superacidität konnte ebenfalls experimentell über die Gutmann-Beckett-Methode bestätigt werden. Die Heterolylkationen **209**, **210** und **222** wiesen nach der Gutmann-Beckett-Methode eine höhere Lewis-Acidität als bekannte Silyl- und Germylkationen auf (siehe Abbildung 114). Sie sind ebenfalls deutlich Lewis-acider als die starke Lewis-Säure BCF oder das Borolkation **88**.[108, 117, 181]

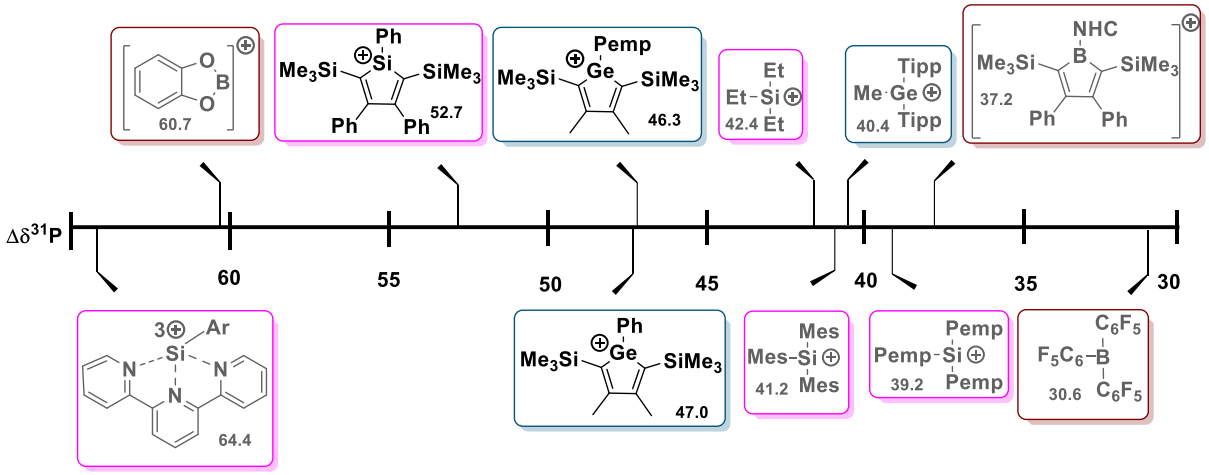


Abbildung 114: Übersicht der Δδ^{31}P von Triethylphosphanoxid-Addukten von neutralen und kationischen Borverbindungen (weinrot), Silylkationen (rosa) und Germylkationen (blau); die Vergleichsverbindungen sind grau gekennzeichnet.[108, 117, 181]

Die relativen FICs^{Et3B} der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** und Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** bestätigten eine im Vergleich zu den freien Heterolylkationen deutlich geringere Lewis-Acidität dieser Verbindungen. Diese ist in den Siliciumverbindungen erwartungsgemäß generell etwas höher als in den Germaniumverbindungen. Durch die Einführung der Imidazoliumsubstitution wurde die Lewis-Acidität im Vergleich zu den Triflatverbindungen nur dann wesentlich erhöht, wenn es sich um den sterisch anspruchsvolleren *iso*-propylsubstituierten Imidazoliumsubstituenten handelte.

Die Reaktivität der Heteroltriflate **172**, **243** und **244** sowie der Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** wurde in einer Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktion getestet. Eine Korrelation der Lewis-Acidität der Verbindungen mit den Umsätzen der katalysierten Diels-Alder-Reaktion war nicht möglich. Dennoch zeigten einige der Lewis-aciden Heterolverbindungen einen höheren katalytischen Umsatz als das häufig als Katalysator in Diels-Alder-Reaktionen genutzte Aluminiumtrichlorid.

Zudem konnte bestätigt werden, dass eine Substitution am Tetrelatom der Germole und Silole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152**, **238**-**240**, **242** und **245** keinen großen Einfluss auf die Lage der HOMOs und LUMOs dieser Verbindungen sowie auf deren UV-Absorptionen im

langwelligen Bereich hat. Die freien Heterolylkationen **210**, **209, 222** und **269**-**273** wiesen durch eine größere Absenkung des LUMOs eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke als die neutralen Germole und Silole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238**-**240, 242** und **245** auf. Die starke Absenkung der LUMOs entspricht der experimentell über die Gutmann-Beckett-Methode festgestellten hohen Lewis-Acidität dieser Verbindungen. Die Heteroltriflate **172**, **243** und **244** zeigten hingegen erwartungsgemäß nur eine geringe energetische Absenkung ihrer HOMOs und LUMOs im Vergleich zu den neutralen Germolen und Silolen **133, 137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150-152**, **238**-**240**, **242** und **245,** während die Heterolylimidazoliumkationen **247**-**250** eine größere Absenkung der Frontorbitale zeigten. In beiden Fällen wurden jedoch das HOMO und das LUMO gleichmäßig abgesenkt, sodass es nicht zu einer Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke kam. Dies konnte experimentell unter Zuhilfenahme von UV-vis-Spektren bestätigt werden, welche ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten der Heteroltriflate **243** und **244** und der Heterolylimidazoliumkationen **248**-**250** sowie der neutralen Heterole **133**, **137**, **139**, **140**, **144**, **146**, **150**-**152**, **238**-**240**, **242** und **245** zeigten.

In nachfolgenden Arbeiten sollte versucht werden, die Reaktionsbedingungen zur Synthese des Silolylkations **241** über eine Silicium-Kohlenstoffbindungsspaltung zu optimieren, um über diesen Weg ein Silolylkation zu erhalten, da das allylsubstituierte Silol **242** eine ideale Ausgangsverbindung für diese Synthese sein sollte. Zudem kann das Entstehen des Germolylkations **209** über die Reaktion des Germoltriflats **172** mit einem starken Elektrophil mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die von der Arbeitsgruppe Tamm dargestellten Trimethylsilylimidazoliumtriflate **252[OTf]**, welche strukturell große Ähnlichkeiten mit den Heterolylimidazoliumtriflaten **247[OTf]**-**250[OTf]** aufweisen, zeigen eine Reaktivität als frustriertes Carben-Silyliumpaar. Daher konnten Bindungsaktivierungsreaktionen mit Kohlenstoffdioxid, Isocyanaten und Alkinen beobachtet werden.[187] Entsprechend sollte die Reaktivität der Heterolylimidazoliumtriflate **247[OTf]**-**250[OTf]** gegenüber diesen Substraten ebenfalls untersucht werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders beschrieben, mit gängigen Schenktechniken oder in der Glovebox (Braun Unilab bzw. Vigor) durchgeführt. Genutzte Glasgeräte und Apparaturen wurden zuvor im Trockenschrank bei 120°C für mindestens eine Stunde ausgeheizt und vor Gebrauch evakuiert. Als Inertgas wurde Argon 5.0 verwendet. Dieses wurde über eine Phosphorpentoxidsäule (Siccapent®, Firma Merck) getrocknet. Zur Trocknung von Chemikalien wurde ein Feinvakuum von 0.1-1 Pa genutzt.

5.1.1.Lösungsmittel und Chemikalien

Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Toluol, Benzol wurden unter Inertgas über eine Natrium-Kaliumlegierung getrocknet, vor der Verwendung zum Sieden erhitzt und destilliert. Tetrahydrofuran zusätzlich wurde in einem ähnlichen Verfahren über trockenem Kaliumhydroxid vorgetrocknet. Dimethylsulfoxid wurde über trockenem $CaCl_2$ getrocknet und destilliert.

Alle Lösungsmittel wurden hiernach auf getrocknetem Molsieb 3 Å gelagert. Alle Ether wurden regelmäßig auf Peroxide getestet.

Deuteriertes Benzol und Toluol wurden unter inerten Bedingungen auf Natrium gelagert und anschließend destilliert. Diese Lösungsmittel wurden ebenfalls auf Molsieb 3 Å gelagert. Deuteriertes Chlorbenzol oder Dichlormethan wurden mindestens 24 h vor der Benutzung auf Molsieb 3 Å gelagert.

Alle weiteren Verbindungen waren entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden käuflich erworben. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5.1.2 Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR Spektren wurden auf den Geräten Bruker Avance DPX 300, Bruker Avance DRX 500 und Bruker Avance III 500 aufgenommen.

Im ^{1}H NMR Spektrum wurde das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels als interner Standard genutzt. Die $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR Spektren wurden gegenüber den Lösungsmittelsignalen als interner Standard referenziert. Es wurde die zentrale Linie des Signals verwendet (siehe Tabelle 36).

Tabelle 36: Chemische Verschiebungen der deuterierten Lösungsmittelsignale bzw. Restprotonensignale.

Lösungsmittel	$\delta^{1}H$	$\delta^{13}C$
Benzol-d_6	C_6D_5H = 7.20	C_6D_6 = 128.0
Chloroform-d_1	$CHCl_3$ = 7.24	$CDCl_3$ = 77.0
Toluol d_9	C_7D_8H = 2.08	C_7D_9 = 20.4
Chlorbenzol d_5	C_6HD_4Cl = 6.96	C_6D_5Cl = 134.2
Dichlormethan d_2	$CHDCl_2$ = 6.96	CD_2Cl_2 = 54.0

Für die ^{29}Si, ^{31}P, ^{19}F und ^{15}N NMR Spektren wurde der jeweilige externe Referenzstandard verwendet (siehe Tabelle 37).

Tabelle 37: Verschiebungen der externen Standards.

Kern	Standard (Extern)	δ
^{29}Si	Me_2SiHCl	11.1
^{15}N	$MeNO_2$	379.9
^{31}P	$H_3PO_{4(aq)}$ (85%)	141.0
^{19}F	$CFCl_3$	0.0

Die $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR Spektren wurden mit einer Relaxationszeit 10 s aufgenommen. Die ^{29}Si INEPT NMR Experimente wurden für eine Si-CH_3 Gruppe mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{Si\text{-}CH3}$ = 8 Hz mit einer Wartezeit von 3.0 s aufgenommen. Die chemische Verschiebung des Stickstoffs wurde indirekt über ein $^{1}H^{15}N$ HMBC Experiment gemessen. Zur genauen Zuordnungen der Signale wurden 2D Spektren (HMQC, HMBC, COSY und NOESY) genutzt. Bei Angabe der NMR spektroskopischen Daten wurden die gängigen Abkürzungen verwendet:

s: Singulet, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, m: Multiplett, pent: Pentett, sept: Septett, br: breites Signal.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer Thermo Scientific DFS (EI) und Water Q-ToF Premier (ESI) gemessen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) und Elektronensprayionisation (ESI), sowie „Liquid injection field desorption/ionisation“ (LIFDI). Die Intensitäten wurden jeweils auf den höchsten Peak bezogen. Die Proben wurden in Pentan oder Toluol gelöst.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

Die GC-MS Messungen wurden zunächst an einem THERMO FOCUS mit einer DB5-Säule (25 m, Durchmesser 0.2 mm) durchgeführt. Hiernach wurde ein SHIMADZU GC-MS-QP 2020 mit einer MACHEREY-NAGEL OPTIMA 5 HT Säule (30 m, 0,25 mm) verwendet. Anschließend konnten die Messungen am arbeitsgruppeneigenen Gerät AGILENT 7890B-GASCHROMATOGRAPH mit 5977B GC/MSD MS-Detektor und AGILENT G4513A-Autosampler durchgeführt werden. Die Injektion erfolgte an allen Geräten mit einem Split 1:20, die Detektion mittels Massenspektrometer mit einer Elektronenstoßionisationsquelle von 70 eV. Die Intensitäten wurden jeweils auf den höchsten Peak bezogen. Die Proben wurden in *n*-Pentan gelöst.

Gaschromatographie (GC)

Die GC Messungen wurden an einem AGILENT 6890N Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem BRUCKER TENSOR 27 mit einer MKII Reflection Golden Gate Diamant-ATR- Einheit aufgenommen.

UV-Vis Spektroskopie

Die UV-vis-Spektren wurden auf einem SPECORD 200 von ANALYTIK JENA aufgenommen. Die Proben wurden (wenn nicht anders angegeben) in *n*-Pentan gelöst.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an einem BRUCKER AXS APEX II Einkristalldiffraktometer (mit einer Mo-Kα Strahlung bei 153K mit λ = 71.073 pm, Kappa 4 Kreis Goniometer) oder am BRUKER AXS D8 VENTURE Diffraktometer (mit einer Mo-Kα Strahlung bei 153K mit λ = 71.073 pm und λ = 154.178 pm, Kappa 4 Kreis Goniometer und Photon III C14 CPAD Detektor). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde unter Verwendung äquivalenter Reflexionen mit dem Programm SADABS oder TWINABS[119, 209] durchgeführt Die Strukturen wurden mit Hilfe der Programme SHELXS[210] und SHELXL[211] gelöst und verfeinert. Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond dargestellt. Abstände und Winkel wurde mit dem Programm Mercury ermittelt.

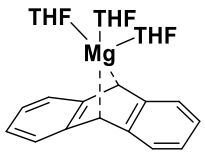
Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden auf einem EURO EA ELEMENT Gerät gemessen. Als Standard wurde Sulfanilamide genutzt. Abweichungen der gemessen Werte sind auf die Bildung von Germanium- und Siliciumcarbide zurück zu führen. Die Reinheit der Verbindungen wird mit Hilfe der im elektronischen Anhang befindlichen spektroskopischen Daten belegt.

5.2 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

5.2.1 Vorläuferverbindungen

Magnesiumanthracen 12



12

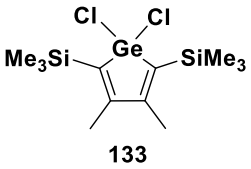
4.70 g (26.36 mmol, 1 eqiuv.) des zuvor sublimierten Anthracens und 0.64 g (26.37 mmol, 1 eqiuv.) Magnesiumpulver (325 mesh) wurden in 40 mL trockenem THF gelöst bzw. suspendiert. Es wurden 2-3 Tropfen trockenes Dibromethan zugegeben. Die Lösung wurde 24 h auf 60°C erhitzt (in drei 8 h Intervallen). Nach einer Stunde entstand eine grüne Lösung, nach 8 h bildete sich ein orange farbender Feststoff. Nach 24 h wurde die grüne Lösung vorsichtig dekantiert, der orange Feststoff mit kaltem THF gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als oranges Pulver erhalten werden und wurde direkt weiter umgesetzt.

Die Synthese ist literaturbekannt.[212] Zu beachten ist jedoch, dass sie nur unter Verwendung von frisch sublimiertem Anthracen und sehr feinem Magnesium Pulver das Produkt in moderaten Ausbeuten liefert.

Ausbeute: 6.76 g (16.14 mmol, 61 %).

5.2.2 Germole

1,1-Dichloro-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 133



133

Die Synthese des Dichlorgermols erfolgte nach einer leicht veränderten Synthesevorschrift von Crispin Reinhold.[98, 213]

Das zuvor getrocknete Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid **134** (3.00 g, 10.26 mmol) wurde in 80 mL Pentan suspendiert. Die Suspension wurde auf -90°C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam *n*-Butyllithium (13.47 mL, 21.55 mmol, 2.1 eqiuv.). zu getropft. Die farblose Suspension wurde eine Stunde bei -90°C gerührt. Anschließend wurde Trimethylsilypropin (2.24 g, 21.55 mmol, 2.1 eqiuv.), in 5 ml Pentan gelöst, zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Anschließend wurde 10 ml THF zugegeben. Die rote Suspension wurde auf -10°C gekühlt und Germaniumtetrachlorid (2.20 g, 10.26 mmol, 1 eqiuv.), in 5 ml Pentan gelöst, zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter ständigem Rühren eines Circulus auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde in Pentan suspendiert und Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid zusammen mit Lithiumchlorid filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die farblosen Kristalle wurden im Feinvakuum getrocknet.

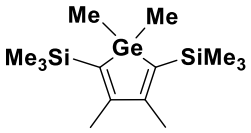
Ausbeute: 2.80 g, 76%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.35 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 1.68 (s, 6H, CH_3).

Die Spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.[98]

GC/MS: Rt: 8.35 min, m/z (%): 368 (19.1) [M^+], 353 (75.2) [$M\text{-}CH_3$], 224 (100.0) [$M^+\text{-}GeCl_2$], 209 (87.1) [$C_{11}H_{21}Si_2$], 97 (60.2) [C_5H_9Si], 73 (24.0) [$SiMe_3$]
UV-vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 314 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $3.20*10^3$)

1,1-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 146



146

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **133** (1.0 g, 2.72 mmol) wurde in 15 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -90°C gekühlt. Zur farblosen Lösung wurde langsam Methyllithium (3.40 mL, 5.43 mmol, 2.1 eqiuv.) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das luftstabile Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als gelbes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.68 g, 77%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.29 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 0.47 (s, 6H, $Ge\text{-}CH_3$); 2.01 (s, 6H, $C\text{-}CH_3$).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -2.1 ($Si(CH_3)_3$); 0.9 ($Ge\text{-}CH_3$); 20.9 ($C\text{-}CH_3$),142.4 ($C\text{-}SiMe_3$); 161.6 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms, C_6D_6) δ: -10.2.

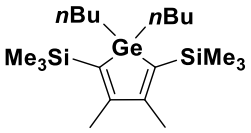
GC/MS: Rt: 7.94 min, m/z (%): 328 (19.4) [M^+], 313 (38.5) [$M\text{-}CH_3$], 209 (100.0) [$C_{11}H_{21}Si_2$], 201 (57.1) [$C_7H_{15}GeSi$], 97 (59.3) [C_5H_9Si], 73 (90.9) [$SiMe_3$].

HR/MS (EI): $C_{14}H_{30}GeSi_2$ (M+H), berechnet: 328.1092; gemessen: 328.1098

Elementaranalyse: $C_{14}H_{30}GeSi_2$, berechnet: C: 51,39 H: 9,24; gemessen C: 48,75. H: 8,35.

UV-vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 296 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $4.80*10^3$).

1,1-Di-*n*-butyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 137



137

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **133** (0.30 g, 0.82 mmol) wurde in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zur Lösung wurde elementares Kalium (0.32 g, 8.20 mmol, 10 eqiuv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die rote Suspension filtriert und *n*-Butylchlorid (0.30 g, 3.28 mmol, 4 eqiuv.) zum Filtrat langsam zugetropft. Die gelbe Suspension wurde nach weiteren 16 h Rühren filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Das Produkt konnte als hellbraunes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 0.34 g, 100%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.34 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 0.90 (t, $^{3}J_{H-H}$= 7.3 Hz,6H, C$\underline{H}_3$-*n*Bu); 1.18 (m, 4H, Ge-C$\underline{H}_2$-*n*Bu); 1.33 (m, 4H, *n*Bu); 1.45 (m, 4H, *n*Bu); 2.03 (s, 6H, C-CH_3).

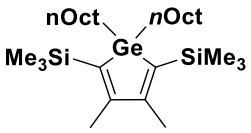
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.1 ($Si(CH_3)_3$); 14.1 ($\underline{C}H_3$-*n*Bu); 16.2 (Ge-$\underline{C}H_2$-*n*Bu); 21.4 (C-CH_3); 26.7 (*n*Bu); 28.6 (*n*Bu); 140.9 (C-$SiMe_3$); 163.2 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -10.5.

GC/MS: Rt: 8.87 min, m/z (%):412 (12.8) [M^+], 356 (28.5) [M-*n*Bu], 299 (100) [M-*n*Bu_2], 195 (41.8) [$C_{10}H_{18}Si_2$], 97 (12.3) [C_5H_9Si], 73 (37.5) [$SiMe_3$].
HR/MS (EI): $C_{20}H_{42}GeSi_2$: berechnet: 412.2031; gemessen: 412.2047

Elementaranalyse: $C_{20}H_{42}GeSi_2$, berechnet: C: 58,40 H: 10,29; gemessen C: 43,36 H: 8,12.
UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 294 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 3.01*10^3).

1,1-Di-*n*-octyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 138



138

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **133** (0.25 g, 0.68 mmol) wurde in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zur Lösung wurde elementares Kalium (0.27 g, 6.79 mmol, 10 eqiuv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die rote Suspension filtriert und *n*-Octylchlorid (0.40 g, 2.72 mmol, 4 eqiuv.) zum Filtrat langsam zugetropft. Die gelbe Suspension wurde nach weiteren 16 h rühren filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Das Produkt konnte als hellbraunes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.31 g, 91%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.38 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 0.93 (t, $^{3}J_{H-H}$= 7.1 Hz,6 H, CH_3-*n*Oct); 1.23-1.26 (m, 6 H, Ge-CH_2-*n*Oct+CH_2-*n*Oct); 1.29-1.39 (m, 18 H, *n*Oct); 1.54 (m, 4H, *n*Oct); 2.07 (s, 6H, C-CH_3).

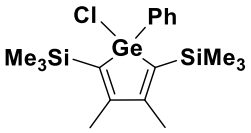
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.7 ($Si(CH_3)_3$); 14.1 (CH_3-*n*Oct); 16.3 (Ge-CH_2-*n*Oct); 21.0 (C-CH_3); 22.9 (*n*Oct); 26.1 (*n*Oct); 29.4 (*n*Oct); 29.5 (*n*Oct); 32.0 (*n*Oct); 33.4 (*n*Oct); 140.8 (C-$SiMe_3$); 162.8 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4ms, d_4 = 31.3ms) C_6D_6) δ: -10.5.

GC/MS: Rt: 11.87 min, m/z (%): 524 (4.8) [M^+], 412 (36.1) [M-*n*Oct], 299 (100.0) [M-*n*Oct_2], 195 (29.5) [$C_{10}H_{18}Si_2$], 97 (13.8) [C_5H_9Si], 73 (73.7) [$SiMe_3$].
HR/MS (EI): $C_{28}H_{58}GeSi_2$ (M+H), berechnet: 524.3283; gemessen: 524.3295

Elementaranalyse: $C_{28}H_{58}GeSi_2$, berechnet: C: 64,23 H: 11,17; gemessen C: 62.59. H: 10.67.

1-Chloro,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 139



139

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **133** (1.0 g, 2.72 mmol) wurde in 40 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -90°C gekühlt. Zur farblosen Lösung wurde langsam Phenyllithium (1.66 mL, 2.99 mmol, 1.1 eqiuv) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das luftstabile Produkt wurde filtriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde separiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer stark eingeengt. Das Produkt kristallisierte bei -70°C. Die farblosen Kristalle wurden im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.90g, 81%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.23 (s, 18H; $Si(CH_3)_3$); 1.93 (s, 6H, C-CH_3); 7.11-7.17 (m, 3 H, Ph); 7.71 (d, $^{3}J_{H-H}$=6.5 Hz 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.4 ($Si(CH_3)_3$); 20.3 (C-CH_3); 128.9 (Ph-CH); 130.3 (Ph-CH);132.8 (Ph-CH);136.3 (Ph-Cq); 136.8 (C-$SiMe_3$); 163.9 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.4.

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.[91] Die Ausbeute konnte von 36% auf 81% erhöht werden.

GC/MS: Rt: 9.72 min, m/z (%):410 (11.6) [M^+], 395 (32.6) [M-CH_3], 271 (100) [$C_{10}H_{14}ClGeSi$], 224 (39.6) [M^+-$GePh_2$], 209 (53.1) [$C_{11}H_{21}Si_2$], 151 (32.0) [GePh], 97 (31.8) [C_5H_9Si], 73 (15.3) [$SiMe_3$].

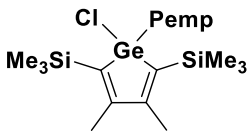
HR/MS (EI): $C_{18}H_{29}GeSi_2$ (M), berechnet: 410.0703; gemessen: 410.0704

Elementaranalyse: $C_{18}H_{29}ClGeSi_2$, berechnet: C: 52,77 H: 7.14; gemessen C: 53,14. H: 7.34.

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 312 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 3.39*10^3)

Schmelzpunkt: 126°C

1-Chloro,1-pentamethylphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 140



140

Pentamethylphenylbromid (0.68 g, 2.99 mmol, 1.1 equiv.) wurde in 20 ml Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. *t*-Butyllithium (3.74 mL, 5.98 mmol, 2.2 equiv.) wird langsam zur Lösung zugetropft. Die Suspension wird innerhalb einer Stunde auf -30°C erwärmt und anschließend wieder auf -80°C gekühlt.

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **133** (1.0 g, 2.72 mmol) wurde in 40 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -80°C gekühlt. Zur farblosen Lösung wurde langsam die Pentamethyllithium-Suspension getropft. Die Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das luftstabile Produkt wurde filtriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde separiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Das als Nebenprodukt anfallende Pentamethylbenzol wurde mittels Kugelrohrdestillation ($2.4*10^{-2}$ mbar, 130°C) entfernt. Das Produkt ist ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 0.87g, 67%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.30 (s, 18H; $Si(CH_3)_3$); 1.96 (s, 6H, C-CH_3);2.01 (s, 3H, Pemp-*p*CH_3); 2.01 (s, 6H, Pemp-*m*CH_3); 2.59 (s_{br}, 3H, Pemp-*o*CH_3).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: : 0.6 ($Si(CH_3)_3$), 16.5 (Pemp-*m*CH_3), 16.9 (Pemp-*p*CH_3), 20.3 (C-$\underline{C}H_3$), 21.1(Pemp-*o*CH_3),133.3 (Cq-Pemp), 133.7 (Cq Pemp), 137.2 (Cq-Pemp) 138.8 (Cq-Pemp), 142.7 (C-$SiMe_3$), 159.9 (C-Me).

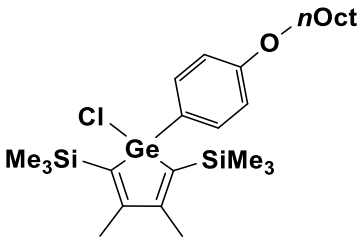
^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.6.

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.[213]

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 290 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $4.90*10^3$)

Schmelzpunk: 97°C

1-Chloro,1-(4-(octyloxy)phenyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germacyclopentadien 141



141

1-Iod-4-(octyloxy)benzol (500 mg, 1.51 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst und auf -80°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam *n*-Butyllithium (2.0 equiv.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere zwei Stunden bei -80°C gerührt und im Anschluss langsam auf -40°C aufgewärmt. Das -40°C kalte Reaktionsgemisch wurde zu einer auf -80°C gekühlten Lösung des Dichlorgermols **133** (0.55 g, 1.51 mmol, 1.0 equiv.) in 30 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und am nächsten Tag drei Stunden auf 45°C erhitzt. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte in Form von braunen Kristallen erhalten werden, die abschließend noch mit wenig *n*-Pentan gewaschen wurden. In den daraufhin aufgenommenen NMR Spektren konnte eine Verunreinigung durch (Octyloxy)benzol (Verhältnis Verunreinigung zu Produkt: 1:3) festgestellt werden.

Ausbeute: 443 mg (55 %)

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): δ: 0.31 (s, 18H; $Si(CH_3)_3$); 0.93-0.96 (m, 3H; CH_3- *n*Oct); 1.18-1.39 (m, 10H, *n*Oct); 1.56-1.63 (m, 2H, CH_2(*n*Oct)); 1.98 (s, 6H, C-CH_3); 3.59 (t, 2H,= 6.5, $^{3}J_{H-H}$= 7.1CH_2-O(*n*Oct); 6.84-6.87 (m, 2H, Ph); 7.50-7.55 (m, 2H, Ph).

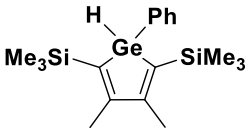
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: : 1.0 (); 14.3 (CH_3- *n*Oct), 20.4 (C-$\underline{C}H_3$); 23.1 (*n*Oct); 26.4 (*n*Oct); 29.6 (*n*Oct); 29.6 (*n*Oct), 29.7 (*n*Oct), 32.2 (*n*Oct), 67.8 (CH_2-O(*n*Oct)); 115.2 (PhCH); 125.1 (PhCq); 134.9 (PhCH), 138.7 (C-$SiMe_3$); 161.3 (Ph-$\underline{C}$-O); 162.3 (C-Me) .

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.6.

HR/MS (EI): $C_{26}H_{45}ClGeOSi_2$ (M), berechnet: 538.1904; gemessen: 538.1906

Der Molekülionenpeak der Verbindung ist im GC-MS(EI) nicht zu sehen.

1-Hydrido,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 150



150

Im ersten Schritt wurde $LiAlH_4$ (0.03 g, 0.70 mmol, 1 eqiuv.) in 5 mL Diethylether suspendiert. Das zuvor getrocknete Germol **139** (0.29 g, 0.70 mmol, 1 eqiuv.) wurde in 10 mL Diethylether gelöst. Die Germollösung wurde bei Raumtemperatur langsam zum $LiAlH_4$ zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 16 h vollständig. Zur Reaktionsmischung wurde, unter Eisbadkühlung, vorsichtig NH_4Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das farblose Öl wurde 2 d am Feinvakuum getrocknet, bis das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff vorlag.

Ausbeute: 0.19 g, 73%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.21 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.07 (d, $^5J_{H-H}$= 0.8 Hz, 6H, C-CH_3); 5.79 (pent, $^5J_{H-H}$= 0.8 Hz ,1H, Ge-H); 7.13-7.17 (m, 3 H, Ph); 7.53 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.1 ($Si(CH_3)_3$); 21.1 (C-CH_3); 128.7 (CH-Ph); 128.8 (CH-Ph); 129.3 (CH-Ph); 135.0 (CH-Ph); 137.1 (Cq-Ph); 140.1 (C-$SiMe_3$); 163.9 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4ms, d_4 = 31.3ms) C_6D_6) δ: -9.1.

GC/MS: Rt: 8.95 min, m/z (%): 376 (37.2) [M^+], 361 (40.1) [M-CH_3], 303 (21.9) [M-$SiMe_3$], 257 (94.9) [$C_{12}H_{14}GeSi_2$], 195 (100) [$C_{10}H_{18}Si_2$],151 (32.5) [GePh], 135 (67.4) [$C_6H_7Si_2$], 97 (31.6) [C_5H_9Si], 73 (15.3) [$SiMe_3$].

HR/MS (EI): $C_{18}H_{20}GeSi_2$ (M), berechnet: 376.1092; gemessen: 376.1090

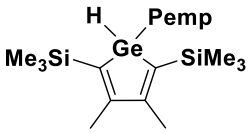
IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$Ge–H = 2026.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{20}GeSi_2$, berechnet: C: 57.62 H: 8.06; gemessen C: 53.34. H: 7.34.

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max}=224 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $6.02*10^3$)
300 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $1.04*10^3$)

Schmelzpunkt: 96°C

1-Hydrido,1-pentamethylphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-methyl-germacyclopentadien 151



151

Im ersten Schritt wurde $LiAlH_4$ (0.02 g, 0.60 mmol, 1 eqiuv.) in 10 mL Diethylether suspendiert. Das zuvor getrocknete Germol **140** (0.29 g, 0.60 mmol, 1 eqiuv.) wurde in 10 mL Diethylether gelöst. Die Germollösung wurde bei Raumtemperatur langsam zum $LiAlH_4$ zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 20 h vollständig. Zur Reaktionsmischung wurde, unter Eisbadkühlung, vorsichtig NH_4Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das farblose Öl wurde 12h im Feinvakuum getrocknet, bis das Produkt als farbloser Feststoff vorlag.

Ausbeute: 0.15 g, 56%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.24 (s,18H, $Si(CH_3)_3$); 2.05 (s 3H, Pemp-*p*CH_3); 2.06 ($s_{br,}$ 3H, Pemp-CH_3); 2.11 (d, $^5J_{H-H}$= 1.2 Hz, 6H, C-CH_3); 2.13 ($s_{br,}$ 3H, Pemp-CH_3); 2.20 ($s_{br,}$ 3H, Pemp-CH_3); 2.76 ($s_{br,}$ 3H, Pemp-CH_3); 6.08 (pent, $^5J_{H-H}$= 1.2 Hz ,1H, Ge-H);

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.8 ($Si(CH_3)_3$); 16.6(br. Pemp-CH_3); 16.9 (C-CH_3); 17.2(br. Pemp-CH_3); 19.3 (br. Pemp-CH_3); 21.1(Pemp-*p*CH_3); 22.0 (br. Pemp-CH_3); 133.1 (br.Cq-Pemp); 133.5 (Cq-Pemp); 136.2 (Cq-Pemp); 138.9 (br.Cq-Pemp; 144.1 (C-$SiMe_3$); 161.3 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -9.5.

GC/MS: Rt: 11.69 min, m/z (%): 446 (61.9) [M^+], 373.10 (28.7) [M-$SiMe_3$], 299 (20.9) [M-Pemp], 283 (28.9) [M-Pemp+Me], 221 (100) [$C_{10}H_{11}ClSi_2$], 73 (36.5) [$SiMe_3$].

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$Ge–H = 2026.

HR/MS (EI): $C_{23}H_{40}GeSi_2$: berechnet: 446.1875; gemessen: 446.1872.

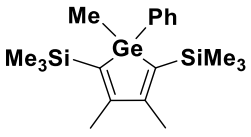
Elementaranalyse: $C_{23}H_{40}GeSi_2$, berechnet: C: 62.03 H: 9.05; gemessen C: 61.68. H: 10.56.

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max}=288 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $5.91*10^3$).

Schmelzpunkt: 81°C

Die Signale der *ortho*- und *meta*ständigen quaternären Kohlenstoffatme der Pempgruppe sind nur schwer zu erkennen, jedoch durch das HMBC-NMR Spektrum bestätigt.

1-Methyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 144



144

Das zuvor getrocknete 1-Chloro,1-phenyl-germol **139** (0.3 g, 0.73 mmol) wurde in 15 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -90°C gekühlt. Zur farblosen Lösung wurde langsam Methyllithium (0.50 mL, 0.80 mmol, 1.1 eqiuv.) zu getropft. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das luftstabile Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.23 g, 81%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.18 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 0.76 (s, 3H, $Ge\text{-}CH_3$); 2.09 (s, 6H, $C\text{-}CH_3$); 7.13-7.19 (m, 3 H, Ph); 7.47 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: - 5.2 ($Ge\text{-}CH_3$); 0.9 ($Si(CH_3)_3$); 21.0 ($C\text{-}CH_3$); 128.4 (CH-Ph); 128.9 (CH-Ph);133.7 (CH-Ph);138.8 (Cq-Ph); 142.0 ($C\text{-}SiMe_3$); 163.0 (C-Me).

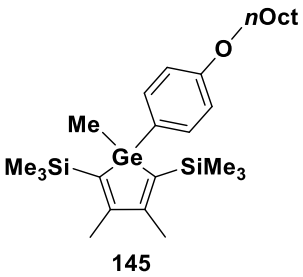
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -9.6.

GC/MS: Rt: 9.09 min, m/z (%): 390 (19.3) [M^+], 375 (33.9) [$M\text{-}CH_3$], 271 (100.0) [$C_{10}H_{14}ClGeSi$], 263 (14.0) [$C_{12}H_{16}GeSi$], 135 (13.1) [$C_6H_7Si_2$], 73 (7.8) [$SiMe_3$].
HR/MS (EI): $C_{19}H_{32}GeSi_2$: berechnet: 390.1249; gemessen: 390.1252

Elementaranalyse: $C_{19}H_{32}GeSi_2$, berechnet: C: 58,63 H: 8,29; gemessen C: 58,56. H: 6,46.
UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max}=298 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = $5.41*10^3$)
Schmelzpunkt: 103°C

1-Methyl,1-(4-(octyloxy)phenyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)

germacyclopentadien 145



145

Das zuvor getrocknete ethersubstituierte Germol **141** (0.44 g, 0.08 mol) wurde in 20 mL Diethylether gelöst. Daraufhin wurde die auf -90°C gekühlte Lösung langsam mit Methyllithium (1.3 equiv.) versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Entstandenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte in Form eines gelblichen Öls erhalten werden. Die im Anschluss aufgenommenen NMR Spektren zeigten wiederum eine Verunreinigung durch (Octyloxy)benzol.

Ausbeute: 0.21 g (49%)

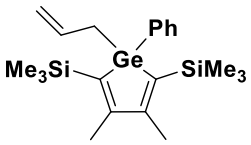
^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.21 (s, 18H; $Si(CH_3)_3$); 0.78 (s, 3H; Ge-CH_3); 0.91-0.95 (m, 3H; CH_3- *n*Oct); 1.23-1.37 (m, 10H, *n*Oct); 1.60-1.64 (m, 2H, CH_2(*n*Oct)); 2.11 (s, 6H, C-CH_3); 3.65 (t, 2H, = 6.4, $^{3}J_{H-H}$= 6.5 CH_2-O(*n*Oct)); 6.90-6.93 (m, 2H, Ph), 7.42-7.45 (m, 2H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -4.9 (Ge-CH_3); 1.0 (); 14.4 (CH_3- *n*Oct), 21.2(C-<u>C</u>H_3); 23.1 (*n*Oct); 26.5 (*n*Oct); 29.7 (*n*Oct);29.7 (*n*Oct), 29.8 (*n*Oct), 32.2 (*n*Oct), 67.6 (CH_2-O(*n*Oct)), 115.0 (Ph CH), 128.4 (Ph Cq), 135.1 (Ph CH), 142.4 (C-$SiMe_3$), 160.5 (Ph-<u>C</u>-O), 162.8 (C-Me)

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -9.7.

Der Molekülionenpeak der Verbindung ist im GC-MS(EI) nicht zu sehen.

1-Allyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 152



152

Zunächst wurde der Allylgrignard (1.22 mL, 1.22 mmol, 1 eqiuv.) in 10 mL Diethylether gelöst (der Allylgringnard wurde als 1 M Lösung gekauft (Firma Sigma Aldrich)). Das zuvor getrocknete Germol **139** (0.5 g, 1.22 mmol, 1 eqiuv.) wurde in 10 mL Diethylether gelöst. Die Germollösung wurde langsam zum Grignard getropft. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 14 h vollständig. Zur Reaktionsmischung wurde, unter Eisbadkühlung, vorsichtig NH_4Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Das gelbe Öl wurde 10 h im Feinvakuum getrocknet, bis das Produkt als hellgelber kristalliner Feststoff vorlag.

Ausbeute: 0.50 g, 98%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.21 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.06 (s, 6H, C-CH_3); 2.45 (dt, $^3J_{H-H}$= 8.0 Hz, $^4J_{H-H}$= 1.1 Hz, 2H, Ge-CH_2); 4.90 (m, 1H, CH=C$\underline{H_2}$); 5.07 (m, 1H, CH=C$\underline{H_2}$); 5.98 (m, 1H, $\underline{CH}$=CH_2); 7.14 (m, 3 H, Ph); 7.46 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.8 ($Si(CH_3)_3$); 21.0 (C-CH_3); 21.2 (Ge-CH_2);113.6 (CH=$\underline{C}H_2$); 128.5 (CH-Ph); 129.1 (CH-Ph); 134.0 (CH-Ph); 134.9 (CH_2=$\underline{C}$H); 138.4 (Cq-Ph); 140.1(C-$SiMe_3$);164.0 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -9.7.

GC/MS: Rt: 9.62 min, m/z (%): 416 (13.4) [M^+], 375 (100.0) [M-Allyl], 263 (65.1) [$C_{12}H_{16}GeSi$], 151 (41.4) [GePh], 97 (15.1) [C_5H_9Si], 73 (17.7) [$SiMe_3$].

HR/MS (EI): $C_{21}H_{34}GeSi_2$: berechnet: 416.1405; gemessen: 416.1411

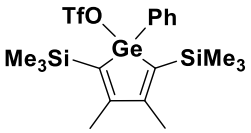
Elementaranalyse: $C_{21}H_{34}GeSi_2$, berechnet: C: 60,73 H: 8,35; gemessen C: 58,94 H: 7,57.

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} =212 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 14.5. *10^3)

298 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 2.80. *10^3)

Schmelzpunkt: 120°C

1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 172



171

Das zuvor getrocknete 1-Chloro,1-phenyl-germol **139** (0.31 g, 0.75 mmol) und das Silbertriflat (0.19 g, 0.75 mmol) wurden in je 15 ml Toluol gelöst bzw. suspendiert. Die Germollösung wurde anschließend schnell zur Silbertriflat-Suspension zugegeben. Die farblose Suspension wurde unter Lichtausschluss 16 h gerührt. Das lichtstabile Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in der Glovebox in Pentan gelöst und durch Verdampfen kristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen, um überschüssiges Silbertriflat zu entfernen.

Ausbeute: 0.29 g, 74%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.23 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 1.86 (s,6H, C-CH_3); 7.07 (m, 3 H, Ph); 7.51 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.2 ($Si(CH_3)_3$); 20.6 (C-CH_3); 116.0 (q, $^{1}J_{C-F}$= 318.7 Hz); 129.6 (CH-Ph); 131.5 (C-$SiMe_3$); 131.7 (CH-Ph); 132.5 (CH-Ph); 133.3 (Cq-Ph);167.4. (C-Me).

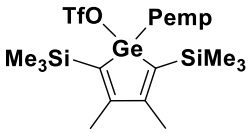
^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: 7.9.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -76.8 (d, $^{1}J_{C-F}$= 318.7 Hz)

HR/MS (ESI): $C_{19}H_{29}GeSi_2$ (ohne OTf) berechnet: 375.1020; gemessen: 375.1019

Elementaranalyse: $C_{19}H_{29}GeF_3O_3SSi_2$, berechnet: C: 43,61 H: 5,59 S: 6,13; gemessen C: 42.59. H: 5.29; S: 6.09.

1-Trifluormethansulfonyl,1-pentamethylphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien



243

Das zuvor getrocknete 1-Chloro,1-pemp-germol **140** (0.20 g, 0.42 mmol) und das Silbertriflat (0.11 g, 0.42 mmol) wurden in je 15 ml Toluol gelöst bzw. suspendiert. Die Germollösung wurde anschließend schnell zur Silbertriflat-Suspension zugegeben. Die farblose Suspension wurde unter Lichtausschluss 16 h gerührt. Das lichtstabile Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in der Glovebox in Pentan gelöst und durch Verdampfen kristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen um überschüssiges Silbertriflat zu entfernen.

Ausbeute: 0.20 g, 82%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.27 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 1.93 (sbr, 6H, Pemp-CH_3); 1.94 (s, 3H, Pemp-*p*CH_3);
1.98 (s, 6H, C-CH_3),
2.05-2.24 (sbr, 3H, Pemp-CH_3);
2.54-2.76 (sbr, 3H, Pemp-CH_3).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.2 ($Si(CH_3)_3$), 16.2 (br, Pemp-CH_3),
17.0 (Pemp-*p*CH_3), 20.5 (C-CH_3),
21.5 (br, Pemp-CH_3)
115.8 (q, $^{1}J_{C\text{-}F}$= 318.8 Hz)
130.8 (Cq-Pemp); 136.2 (C-$SiMe_3$),
138.5(Cq-Pemp), 164.4. (C-Me).

^{1}H NMR (499.87 MHz, 373 K, C_7D_9) δ: 0.20 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$);
2.00 (s, 9H, Pemp-*p*- und *m*-CH_3);
2.07 (s, 6H, C-CH_3),
2.31-2.42 (sbr, 6H, Pemp-*o*CH_3);

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 373 K, C_6D_6) δ: 0.1 ($Si(CH_3)_3$), 15.6 (Pemp-CH_3)
16.1 (Pemp-*p*- und *m*-CH_3);
16.7 (C-CH_3), 118.4 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$= 318.8 Hz);
131.2 (Cq-Pemp); 134.2 (Cq-Pemp);
136.9 (C-$SiMe_3$); 138.1 (Cq-Pemp);
138.4(Cq-Pemp);164.3 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.0.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.6 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$= 318.8 Hz)

MS (ESI): $C_{23}H_{39}GeSi_2$ (ohne OTf), berechnet: 445.1802; gemessen: 445.1800

Elementaranalyse: $C_{24}H_{39}GeF_3O_3SSi_2$, berechnet: C: 48,58 H: 6,62 S: 5,54; gemessen C: 48.57. H: 6.79; S: 4.79.

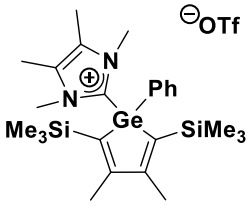
UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 294

(DCM): [nm] λ_{max} = 244 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 2.64 *10^3)

[nm] λ_{max} = 294 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 0.83. *10^3)

Aufgrund der sehr breiten Signale der Pemp-Methylgruppen konnten nicht alle quaternären Kohlenstoffe der Pemp-Gruppe im ^{13}C {^{1}H} NMR Spektrum gefunden werden.

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl),3,4-dimethyl-germacyclopentadien 248



248[OTf]

In der Glovebox wurden 1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-Germol **172** (0.10 g, 0.19 mmol) und ^{Me4}NHC (0.02 g, 0.19 mmol, 1 eqiuv.) in 1 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die farblose Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer NMR Kontrolle wurde das Lösungsmittel in der Box verdampft. Der farblose Rückstand wurde in wenig Diethylether gelöst und durch Verdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 0.13 g, 89%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.22 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.00 (s, 6H, NHC-C-CH_3); 2.05 (s, 6H, C-CH_3); 3.45 (s, 6H, NHC-N-CH_3); 7.10 (m, 1 H, Ph); 7.32 (t, $^{3}J_{C-H}$= 7.6 Hz, 2 H, Ph); 7.76 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.8 ($Si(CH_3)_3$); 8.9 (NHC-C-CH_3); 21.1 (C-CH_3); 34.4 (NHC-N-CH_3); 118.2 ($q_{schwach}$, $^{1}J_{C-F}$= 322.8 Hz); 129.4 (CH-Ph); 129.6 (CH-Ph);131.0 (Cq-Ph); 131,6 (NHC C-CH3) ;135.3 (CH-Ph); 137.4 (C-$SiMe_3$); 144.1 (NHC N-C-N); 166.5. (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.6.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.5 ($^{1}J_{C-F}$= 322.8 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 182.3.

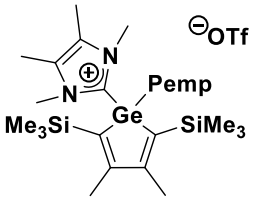
MS (ESI): $C_{25}H_{41}GeN_2Si_2$ (ohne OTf), berechnet: 499.2020; gemessen: 499.2027

Elementaranalyse: $C_{26}H_{41}GeF_3N_2O_3SSi_2$, berechnet: C: 48,23 H: 6,38 S: 4,95; gemessen C: 44.94. H: 6,93; S: 6.24.

UV-Vis (DCM): [nm] λ_{max} = 248 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 1.77. *10^3)
316 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 0.47. *10^3

Zudem wurde auch die Verbindung1-(2,5-di*iso*propyl-3,4dimethylimidazolium-2-yliden)1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl),3,4-dimethyl-germacyclopentadien **247** kristallisiert. Es konnten jedoch keine sauberen NMR-Spektren erhalten werden.

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-pentamethylphenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 249



249[OTf]

In der Glovebox wurden 1-Trifluormethansulfonyl,1-pemp-Germol **243** (0.05 g, 0.08 mmol) und ^{Me4}NHC (0.01 g, 0.08 mmol, 1 eqiuv.) in 0.7 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die farblose Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer NMR Kontrolle wurde das Lösungsmittel in der Box verdampft. Der farblose Rückstand wurde in wenig Diethylether gelöst und durch Verdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 0.05 g, 88%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.13 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.01 (s, 3H, *p*CH_3-Pemp); 2.03 (s, 6H, NHC-C-CH_3); 2.15 (s, 6H, *m*CH_3-Pemp); 2.19 (s,6H, C-CH_3); 2.32 (s, 6H, *o*CH_3-Pemp); 3.58 (s, 6H, NHC-N-CH_3).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.2 ($Si(CH_3)_3$); 8.8 (NHC-C-CH_3); 16.7 (C-CH_3); 16.9 (*p*CH_3-Pemp); 21.3 (*m*CH_3-Pemp); 22.8 (*o*CH_3-Pemp); 35.1 (NHC-N-CH_3); 118.7 (q, $^{1}J_{C\text{-}F}$= 321.8 Hz); 130.7 (NHC C-CH3); 131.3 (Ge-Pemp); 134.6 (Pemp); 138.3 (Pemp); 139.3 (Pemp); 140.8 (C-$SiMe_3$); 148.3 (NHC N-C-N);165.0 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -7.7.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.6 ($^{1}J_{C\text{-}F}$= 321.8 Hz).

^{15}N NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 180.9.

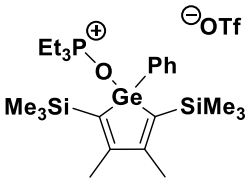
MS (ESI): $C_{30}H_{51}GeN_2Si_2$ (ohne OTf), berechnet: 569.2803; gemessen: 569.2798

Elementaranalyse: $C_{31}H_{51}GeF_3N_2O_3SSi_2$, berechnet: C: 51,89; H: 7,16 S: 4,46; gemessen C: 54,20. H: 8.46 S:3.38.

UV-Vis (DCM): [nm] λ_{max} = 244 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 1.77. *10^3)

294 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 0.35. *10^3)

1-Triethylphosphinoxid 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 231



231[OTf]

In der Glovebox wurden 1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-Germol **172** (0.04 g, 0.08 mmol) und Triethylphosphanoxid (0.01 g, 0.08 mmol, 1 eqiuv.) in 1 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die farblose Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer NMR Kontrolle wurde das Lösungsmittel in der Box verdampft. Der farblose Rückstand wurde in wenig Diethylether gelöst und durch Verdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 0.04 g, 80%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.10 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 1.19 (dt , $^{3}J_{P-H}$= 18.8Hz, $^{3}J_{H-H}$= 7.8Hz, 9H Et_3); 2.12 (s, 6H, C-CH_3); 2.33 (m, 6 H, Et_3) 7.16 (tt, $^{3}J_{H-H}$= 7.5 Hz, $^{4}J_{H-H}$= 1.4 Hz 1H, Ph); 7.23 (t, $^{3}J_{C-H}$= 7.5 Hz, 2 H, Ph); 7.76 (m, 2 H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.2 ($Si(CH_3)_3$); 5.2 (d, $^{2}J_{C-P}$= 5.2 Hz, Et_3); 17.8 (d, $^{1}J_{C-P}$= 62.1 Hz Et_3, 20.6 (C-CH_3); 118.5 ($q_{schwach}$, $^{1}J_{C-F}$= 321.8 Hz); 129.2 (CH-Ph); 131.0 (CH-Ph); 131.3 (C-$SiMe_3$); 131.9 (CH-Ph); 133.5 (Cq-Ph); 169.0 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -8.7.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.6 ($^{1}J_{C-F}$= 321,8 Hz).

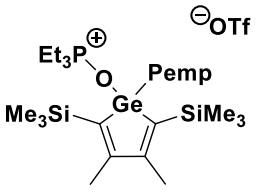
^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 93.2.($^{1}J_{C-P}$= 62.1 Hz).

MS (ESI): $C_{24}H_{44}GeOPSi_2$ (ohne OTf), berechnet: 509.1880; gemessen: 509.1888

Elementaranalyse: $C_{25}H_{44}F_3GeO_4PSSi_2$, berechnet: C: 45,67 H: 6,75 S: 4,88; gemessen C: 47.11. H: 7.87; S: 4.84.

Das Gutmann-Beckett-Addukt wurde auch mit Triphenylphosphanoxid **259** kristallisiert.

1-Triethylphosphinoxid-1-pentamethylphenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl),3,4-dimethyl-germacyclopentadien 257



257[OTf]

In der Glovebox wurden 1-Trifluormethansulfonyl,1-pemp-Germol **243** (0.05 g, 0.08 mmol) und Triethylphosphanoxid (0.01 g, 0.08 mmol, 1 eqiuv.) in 0.7 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die farblose Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer NMR Kontrolle wurde das Lösungsmittel in der Box verdampft. Der farblose Rückstand wurde in wenig Diethylether gelöst und durch Verdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 0.06 g, 100%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.11 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 1.25 (m, 9H CH_3-Et_3); 1.89 (sbr., 3H, Pemp-CH_3); 1.95 (s., 3H, Pemp-*p*CH_3); 1.97-2.01 (sbr., 3H, Pemp- CH_3); 2.01-2.03 (sbr., 3H, Pemp-CH_3); 2.16 (s,6H, C-CH_3); 2.33 (m. 6H,CH_2-Et_3); 2.45 (sbr., 3H, Pemp-CH_3).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.4 ($Si(CH_3)_3$); 5.6 (d, $^2J_{C-P}$= 4.6 Hz, Et_3); 16.1 (br, Pemp-CH_3); 16.7(br, Pemp-CH_3); 16.9 (Pemp-*p*CH_3); 18.6 (d, $^1J_{C-P}$= 62.0 Hz Et_3); 20.9 (C-CH_3), 21.2 (br, Pemp-CH_3); 118.6 ($q_{schwach}$, $^1J_{C-F}$= 322.6 Hz, OTf); 130.7 (Pemp Cq); 133.4 (br, Pemp Cq); 135.2 (br, Pemp Cq) 137.1 (C-$SiMe_3$), 138.2 (Pemp Cq), 166.2 (C-Me).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -9.0.

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.6 ($^1J_{C-F}$= 322,6 Hz)

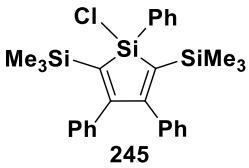
^{31}P {^{1}H} NMR (202.35 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 92.7 ($^1J_{C-P}$= 62.0 Hz).

MS (ESI): $C_{23}H_{39}GeSi_2$ (ohne OTf und Et_3PO): berechnet: 445.1802;
gemessen: 445.1800

Elementaranalyse: $C_{30}H_{54}F_3GeO_4PSSi_2$, berechnet: C: 50,14 H: 7,74 O:9,16 S: 4,55; gemessen C: 54.16. H: 9.77 S: 3.94.

5.2.3 Silole

1-Chloro,1-phenyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl-silacyclopentadien 245



245

Das zuvor getrocknete Dichlorsilol **240** (0.60 g, 1.35 mmol) wurde in 40 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -90°C gekühlt. Zur farblosen Lösung wurde langsam Phenyllithium (0.77 mL, 1.48 mmol, 1.0 eqiuv) zu getropft. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Eine GC-MS Reaktionskontrolle bestätigte das vollständige Ablaufen der Reaktion. Die Salze wurden filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der farblose Feststoff wird in der Glovebox in wenig Pentan gelöst und durch verdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 0.55 g, 83%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -0.02 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 6.84-6.95 (m, 10 H, Ph); 7.24-7.31 (m, 3 H, Si-Ph);8.00 (m, 2 H, Si-Ph).

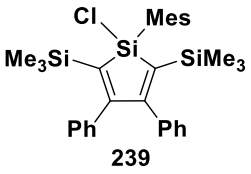
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.3 ($Si(CH_3)_3$); 126.7 (Ph-CH); 127.2 (Ph-CH); 128.4 (Ph-CH);128.4 (Si-Ph-CH); 130.7 (Si-Ph-CH); 131.5 (Si-Ph-Cq); 133.8 (Si-Ph-CH); 140.0 (C-$SiMe_3$); 141.4 (Cq-Ph); 171.6 (C=C-Ph).

^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -8.4 ($Si(CH_3)_3$), 17.9 (Si-Ph, Cl).

GC/MS: Rt: 15.34 min, m/z (%): 489 (25.0) [M^+], 473 (26.7) [M^+-CH_3], 438 (35.1) [M^+-Cl und CH_3], 410 (100) [M^+-Ph], 395 (35.9) [M^+-Ph und Me], 221 (81.1) [$C_{10}H_{11}ClSi_2$].
HR/MS (EI): $C_{28}H_{33}Si_3$: berechnet: 488.1573; gemessen: 488.1586

Elementaranalyse: $C_{28}H_{33}ClSi_3$, berechnet: C:68,74 H: 6,80; gemessen: C:69.31. H: 7.09.
UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 316 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 4.89. *10^3)
Schmelzpunkt: 101°C

1-Chloro,1-mesityl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl-silacyclopentadien 239



239

Mesitylbromid (0.80 g, 4.04 mmol, 3 equiv.) wurde in 20 ml Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt.

t-Butyllithium (2.85 mL, 4.57 mmol. 3.4 equiv.) wird langsam zur Lösung zu getropft. Die Suspension wird innerhalb einer Stunde auf -30°C erwärmt und anschließend wieder auf -80°C gekühlt.

Das zuvor getrocknete Dichlorgermol **240** (0.6 g, 1.35 mmol) wurde in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf -80°C gekühlt. Die farblose Silol-Lösung wurde langsam zur Mesityllithium-Suspension getropft. Die grüne Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und entfärbte sich. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Pentan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Nach der Destillation des Rückstandes (100°C; p= 1.4 x 10^{-2} mbar) konnte das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.50 g, 70%

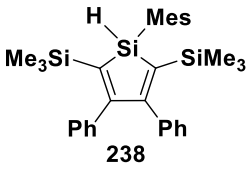
^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.03 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.11 (s, 3H, *p*CH_3-Mes);2.76 (s, 3H, *o*CH_3-Mes), 3.04 (s, 3H, *o*CH_3-Mes), 6.84 (s, 2H, CH-Mes); 6.87-6.98 (m, 10H, Ph).

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur[171]

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 240 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 13.89 *10^3)

λ_{max} = 316 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 2.26 *10^3)

1-Hydrido,1-mesityl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl-silacyclopentadien 238



238

Im ersten Schritt wurde $LiAlH_4$ (0.01 g, 0.28 mmol, 1 eqiuv.) in 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert. (Das $LiAlH_4$ wurde in der Glovebox gelagert).Das zuvor getrocknete Silol **239** (0.15 g, 0.28 mmol, 1 eqiuv.) wurde in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Die Silollösung wurde bei Raumtemperatur langsam zum $LiAlH_4$ zu getropft. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 20 h vollständig. Zur Reaktionsmischung wurde, unter Eisbadkühlung, vorsichtig NH_4Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das hellgelbe Öl wurde 12h im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.13g, 94%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.02 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.15 (s 3H, *p*CH_3-Mes); 2.59 (s, 3H, *o*CH_3-Mes); 2.81 (s, 3H, *o*CH_3-Mes); 5.79 (s, 1H, Si-H); 6.85 (s, 1H, CH-Mes); 6.88 (s, 1H, CH-Mes); 6.96 (t, $^2J_{H-H}$= 7.5 Hz, 6H, Ph); 7.01 (m, 4H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.7 ($Si(CH_3)_3$); 20.3 (*o*CH_3-Mes); 21.3 (*p*CH_3-Mes); 25.1 (*o*CH_3-Mes); 126.7 (Mes-CH); 126.9 (Mes-Cq); 127.5 (Ph-CH); 128.7 (Ph-CH); 129.0 (Mes-CH); 129.7 (Ph-CH); 140.0 (Mes-Cq-CH_3); 143.2 (Ph-Cq); 144.6 (C-$SiMe_3$); 145.2 (Mes-Cq-CH_3); 146.1 (Mes-Cq-CH_3); 170.7 (C=C-Ph).

^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6): -9.2 ($Si(CH_3)_3$), 14.7 (Si-H, Mes).

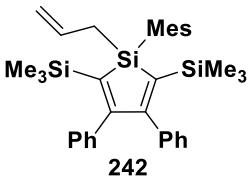
GC/MS: Rt: 9.96 min, m/z (%): 496 (100) [M^+, 423 (75.2) [M-$SiMe_3$], 376 (43.8) [M-(Mes+H)], 303 (60.3) [M-(Mes+H+$SiMe_3$)], 177 (82.0) [$C_{14}H_{10}$], 73 (31.8) [$SiMe_3$].

HR/MS (EI): $C_{31}H_{40}Si_3$ (M+H), berechnet: 496.2432; gemessen: 496.2428

IR (ATR, neat) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$Si–H = 2014.

UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 318 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 3.34 *10^3)

1-Allyl,1-mesityl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl-silacyclopentadien 242



242

Das zuvor getrocknete Silol **239** (0.5 g, 0.94 mmol.) wurde in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst. Der Allyl-Gringnard (4.70 mmol, 4.7 mL (1.0M Lösung in Diethylether), 5 eqiuv.) wird schnell zu dieser Lösung gegeben. Die Lösung wird auf 60°C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 3 h vollständig. Zur Reaktionsmischung wurde, unter Eisbadkühlung, vorsichtig NH_4Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Das gelbe Öl wurde 16 h im Feinvakuum getrocknet, bis das Produkt als hellgelber Feststoff vorlag.

Ausbeute: 0.50 g, 98%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.06 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.14 (s,3H, *p*CH_3-Mes);2.56 (s, 5H, *o*CH_3-Mes+ C$\underline{H_2}$-CH); 2.72 (s, 3H, *o*CH_3-Mes); 5.13 (m, 2H, CH=C$\underline{H_2}$); 6.00-6.09 (m, 1H, C$\underline{H}$=CH_2); 6.82 (s, 1H, CH-Mes); 6.87 (s, 1H, CH-Mes); 6.98 (t, $^2J_{H-H}$= 7.5 Hz, 6H, Ph); 7.02-7.07 (m, 4H, Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.6 ($Si(CH_3)_3$); 20.6 (*o*CH_3-Mes); 21.0 (*p*CH_3-Mes); 25.6 (C$\underline{H_2}$-CH); 25.7 (*o*CH_3-Mes); 114.3 (CH=$\underline{C}H_2$); 126.6 (Ph-CH); 127.4 (Ph-CH); 129.2 (br, Mes-Cq*); 129.6 (Mes-CH); 130.3 (Ph-CH); 133.9 ($\underline{C}$H=CH_2); 139.5 (Mes-Cq-CH_3); 143.4 (Ph- Cq); 144.9 (Mes-Cq-CH_3); 145.9(C-$SiMe_3$); 146.3 (Mes-Cq-CH_3); 169.9 (C=C-Ph).

^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6): -10.1 ($Si(CH_3)_3$); 10.8 (Si- Mes, Allyl).

GC/MS: Rt: 11.59 min, m/z (%): 536 (2.6) [M^+], 495 (100.0) [M^+-Allyl], 416 (67.3) [M^+-Mes], 375 (43.8) [M-(Mes+Allyl)], 177 (22.6) [$C_{14}H_{10}$], 147 (34.8) [Si-Mes], 73 (31.8) [$SiMe_3$].

HR/MS (EI): $C_{34}H_{44}Si_3$: berechnet: 536.2745; gemessen: 536.2753

Elementaranalyse: $C_{34}H_{44}Si_3$, berechnet: C:76,05 H: 8,26; gemessen: C:74.97 H: 8.06.

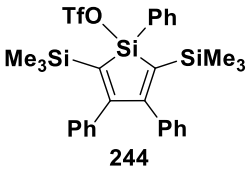
UV-Vis (*n*-Pentan): [nm] λ_{max} = 208 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 3.75 *10^3)

λ_{max} = 240 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 2.12. *10^3)

Schmelzpunkt: 105°C

* Zuordnung über das ^1H ^{13}C HMBC

1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl – silacyclopentadien 244



244

Das zuvor getrocknete 1-Chloro,1-phenyl-germol **245** (0.39 g, 0.81 mmol) und das Silbertriflat (0.21 g, 0.81 mmol) wurden in 30 ml Toluol gelöst bzw. suspendiert. Die farblose Suspension wurde unter Lichtausschluss 48 h gerührt. Hierbei entsteht eine braune Suspension. Das lichtstabile Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in der Glovebox in Pentan gelöst und durch Verdampfen kristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen um überschüssiges Silbertriflat zu entfernen.

Ausbeute: 0.37 g, 92%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -0.02 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 6.85 (m, 2H, Ph);6.91 (t, $^{3}J_{H-H}$= 7.3 Hz, 4H, Ph); 6.95 (m, 4H, Ph); 7.21 (m, 3H, Si-Ph); 7.85 (m, 2H, Si-Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.4($Si(CH_3)_3$); 118.1 (q, $^{1}J_{C-F}$= 318.9 Hz, OTf); 127.4 (Ph-CH); 127.6 (Ph-CH); 128.9 (Si-Ph-Cq); 129.1 (Ph-CH); 131.9 (Si-Ph-CH); 133.5 (2 Si-Ph-CH);135.4(C-$SiMe_3$);141.1 (Cq-Ph); 175.5 (C=C-Ph).

^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -8.3 ($Si(CH_3)_3$);16.5 (Si-Ph, OTf).

^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -76.3 ($^{1}J_{C-F}$= 318.9 Hz).

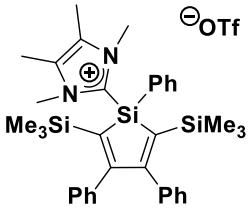
HR/MS (ESI): $C_{28}H_{34}F_3O_3SSi_3$ (M+H), berechnet: 591.1489; gemessen: 591.1469

Elementaranalyse: $C_{28}H_{33}F_3O_3SSi_3$, berechnet: C:57.77 H: 5.52; O: 7.96, S: 5.32 gemessen C:58.37. H: 6.63 S: 4.54.

UV-Vis (DCM): [nm]λ_{max} = 244 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 1.63. *10^3)

λ_{max} = 318 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 0.37. *10^3)

1-Tetramethylimidazol-2-yliden-1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl),3,4-dipehnyl – silacyclopentadien 250



250[OTf]

In der Glovebox wurde 1-Trifluormethansulfonyl,1-Phenyl-Silol **244** (0.05 g, 0.08 mmol) zunächst in 2 ml Diethylether gelöst und innerhalb von 3h im Kühlschrank auf -30°C gekühlt. Das Vial befand sich hierfür in einem Aluminiumblock, welcher die Temperatur über mehrere Stunden aufrechterhalten kann. Anschließend wurde bei -30°C ^{Me4}NHC (0.02 g, 0.20 mmol, 2.5 eqiuv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt. Währenddessen bildet sich eine farblose Suspension. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff zusammen mit dem als Nebenprodukte entstandenem Imidazolium ab dekantiert werden. Der Feststoff wurde zwei Mal mit kaltem Diethylether gewaschen. Aufgrund der Verunreinigung mit Imidazolium wurde keine Ausbeute bestimmt.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) δ:	0.18 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 2.08 (s, 6H, NHC-C- CH_3); 3.68 (s, 6H, NHC-N-CH_3); 6.88-7.00 (m, 10 H, Ph); 7.41 (m, 1 H, Si-Ph); 7.46 (m, 2 H, Si-Ph); 7.96 (m, 2H, Si-Ph).
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) δ:	0.7 ($Si(CH_3)_3$); 8.9 (NHC-C-CH_3); 34.8 (NHC-N-CH_3); 120.9 (d, $^{1}J_{C-F}$= 323.9 Hz); 127.4 (Ph-CH); 127.6 (Ph-CH); 128.2* (Si-Ph-Cq); 128.3* (Ph-CH); 129.2* (Si-Ph-CH); 132.1 (NHC C-CH3); 132.2 (Si-Ph-CH); 136.0 (Si-Ph-CH); 140.0(C-$SiMe_3$); 141.1 (Cq-Ph); 141.9 (N-C-N);175.1 (C=Cq-Ph).
^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) δ:	-8.3 ($Si(CH_3)_3$); -6.3 (Si-Ph,Imidazolium).
^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) δ:	-77.5 ($^{1}J_{C-F}$= 323.9 Hz).
^{15}N NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_5Cl) δ:	184.9.

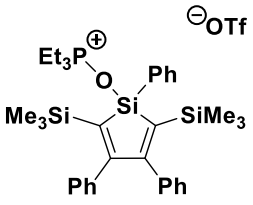
HR/MS (LIFDI): $C_{35}H_{45}N_2Si_3$ (M), berechnet: 577.2885; gemessen: 577.2875

UV-Vis (DCM): [nm]λ_{max} = 254 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 2.33. *10^3)

λ_{max} = 318 (ε [$Mol^{-1}cm^{-1}$] = 1.82 *10^3)

*Signale liegen unter dem Lösungsmittel. Die Zuordnung erfolgte über das $^1H^{13}C$ HMQC/HMBC.

1-Triethylphosphinoxid-1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl),3,4-diphenyl – silacyclopentadien 258



258[OTf]

In der Glovebox wurden 1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-Silol **244** (0.02 g, 0.03 mmol) und Triethylphosphanoxid (0.01 g, 0.03 mmol, 1 eqiuv.) in 0.7 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die farblose Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer NMR-Kontrolle wurde das Lösungsmittel in der Box verdampft. Hierbei entstand ein farbloser kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 0.02 g, 68%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.17 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$); 1.40 (dt , $^{3}J_{P-H}$= 19.7Hz, $^{3}J_{H-H}$= 7.7Hz, 9H Et_3); 2.68 (m. 6H, Et_3); 6.87-7.07 (m, 10H, Ph); 7.26 (m, 1H, Si-Ph); 7.35 (m, 2H, Si-Ph); 7.73 (m, 2H,Si-Ph).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.2 ($Si(CH_3)_3$), 4.9 (d, $^{2}J_{C-P}$= 5.6 Hz, Et_3); 17.4 (d, $^{1}J_{C-P}$= 60.4 Hz Et_3); 120.5 (d,$^{1}J_{C-F}$= 319.9Hz); 126.8 (CH-Ph); 126.9 (CH-Ph); 128.2 (CH-Si-Ph); 128.5 (CH, Ph); 131.2 (CH-Si-Ph); 132.7 (CH-Si-Ph); 136.1 (C-$SiMe_3$); 140.2 (Cq-Si-Ph); 142.6 (Cq-Ph); 175.1(C-Me).

^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -9.1 ($Si(CH_3)_3$); 9.6 (d, $^{3}J_{Si-P}$= 14.6 Hz) (Si- Ph, $OPEt_3$).

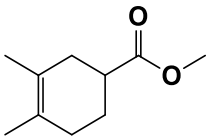
^{19}F {^{1}H} NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -77.7 (d, $^{1}J_{C-F}$= 319.9 Hz).

^{31}P {^{1}H} NMR (202.35 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 98.9 ($^{1}J_{C-P}$= 60.4 Hz¸$^{3}J_{Si-P}$= 14.6 Hz).

Elementaranalyse: $C_{35}H_{48}F_3O_4PSSi_3$, berechnet: C:57.04 H: 6.56; S: 4.35;
Gemessen: C:51.85. H: 9.58 S: 3.26.

5.2.4 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

3,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxylsäuremethylester 265-Aluminumtrichlorid katalysiert



264

Das Cyclohexen **265** wurde nach einer bekannten Synthesevorschrift zunächst über eine Aluminiumtrichlorid katalysierte Diels-Alder-Reaktion des Methylacrylats **263** mit dem Dimethylbutadien **264** dargestellt.[214] [194]

Bestimmung der Ausbeuten am GC über die Methode des internen Standards

Zur Bestimmung der Ausbeute der Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktion wurde mit Hilfe eines internen Standards am GC eine Kalibriergerade erstellt. Hierzu wurden zunächst vom Cyclohexen **265** eine 1.5 mM (12.6 mg, 0.075 mmol, 50 mL) Stammlösung in Chorbenzol hergestellt. Vom Mesitylen als internen Standard wurde, ebenfalls in Chlorbenzol, eine 1M (6.01 g, 50.00mml, 50mL) Stammlösung hergestellt. Anschließend wurden 0.5 mL der 1M Stammlösung des Mesitylens mit 49.5 mL Chlorbenzol aufgefüllt um eine 0.01M Stammlösung zu erhalten.

Die zwei Stammlösungen wurden genutzt, um mit Hilfe des GCs eine Kalibrationsgerade zu erstellen. Hierzu wurden die in Tabelle 38 angegebenen Volumina mittels Eppendorf-Pipetten in ein GC-Vial überführt mit Dichormethan aufgefüllt und am GC vermessen.

Tabelle 38: Einwaagen des Cyclohexens **265** und des Mesitylens zur Erstellung der GC-Kalibrationsgeraden.

c (Hexen) [mol·L^{-1}]	V(Hexen) [µL]	n(Hexen) [µmol]	V(iMes) [µL]	n(Mes) [µmol]	V(DCM) [µL]
0.0005	75	0.11	150	1.50	1.275
0.0008	120	0.18	150	1.50	1.230
0.001	150	0.23	150	1.50	1.200
0.003	450	0.69	150	1.50	0.900
0.005	750	1.14	150	1.50	0.600
0.008	1200	1.83	150	1.50	0.150

Die so bestimmten Integrale des Cyclohexens **265** und des Mesitylens sind ebenfalls in Tabelle 39 zusammengefasst. Hieraus ergibt sich folgende Kalibrationsgerade (siehe Abbildung 115).

Tabelle 39: Im GC gemessene Integrale des Cyclohexens **265** und des Mesitylens und deren Verhältnisse**,** sowie deren Stoffengen und Verhältnisse zur Erstellung der GC-Kalibrationsgeraden.

Stoffmenge Cyclohexen [µmol]	Stoffmenge Standard [µmol]	Integral Cyclohexen	Integral Mesitylen	Verhältnis Stoffmengen	Verhältnis Integrale
0.11	1.50	27.65	345.39	0.08	0.13
0.18	1.50	58.68	346.79	0.12	0.25
0.23	1.50	89.46	382.94	0.15	0.31
0.69	1.50	323.05	367.57	0.46	0.96
1.14	1.50	557.02	358.16	0.76	1.67
1.83	1.50	889.74	339.30	1.22	2.65

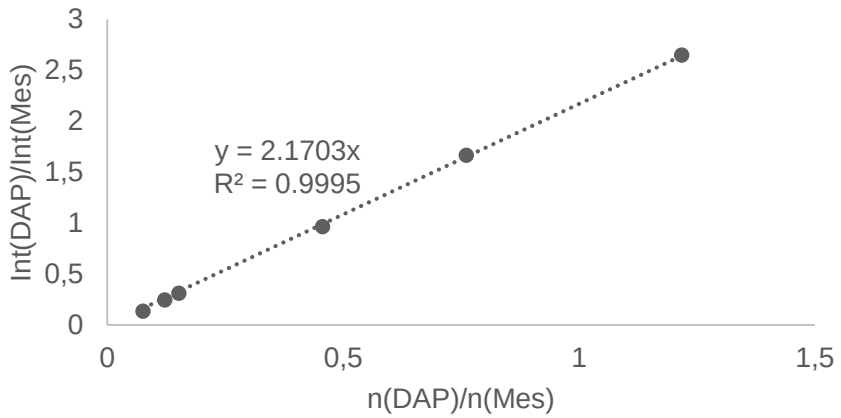


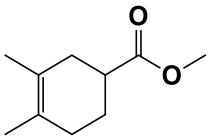
Abbildung 115: Kalibrationsgerade zur Bestimmung der Ausbeute in den Lewis-Säuren katalysierten Diels-Alder-Reaktionen.

Für die Kalibrationsgerade ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Integral (Int) Cyclohexen}}{\text{Integral (Int)Mesitylen}} = \text{m} * \frac{\text{Stoffmenge (n)Cyclohexen}}{\text{Stoffmenge (n)Mesitylen}} + \text{b}$$

Der Achsenschnittpunkt **b** wurde auf 0 gesetzt, daher lässt sich anhand der Steigung **m** der Kalibrationsgeraden die Stoffenge des Cyclohexens nach folgender Gleichung ermitteln:

3,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxylsäuremethylester-Heteroltriflat und Heterol Imidazoliumkationen katalysiert



265

Im ersten Schritt wurde die Katalysatorlösung vorbereitet. Hierzu wurden die Heteroltriflate oder die Heterol Imidazoliumkationen, sowie das $AlCl_3$ (0.09-0.03 mmol, 0.02-0.04 g, 5 mol%) bei Raumtemperatur in 1 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde die Diels-Alder-Lösung präpariert. Hierzu wurde das Methylacrylat (1.80-0.56 mmol, 0.15-0.06 g, 1 equiv.) in einem Schlenkrohr eingewogen und in 1 mL Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wurde das Dimethylbutadien (3.60-1.12 mmol, 0.29-0.09 g, 2 equiv.) gegeben.

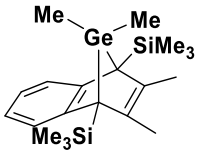
Danach wurde die Katalysatorlösung über einen Teflonschlauch bei Raumtemperatur zur Diels-Alder-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde 1 mL der 1M Mesitylen-Stammlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde kurz gerührt. Anschließend wurden 0.05 mL dieser Reaktionslösung entnommen und in 3 mL Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde über wenig Kieselgel filtriert und am GC vermessen. Die Diels-Alder-Ausbeuten wurden über die Methode des internen Standards und mit Hilfe der Kalibrationsgeraden ermittelt. Die Ausbeuten sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Ausbeuten der Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder-Reaktion von Methylacryalt und Dimethylbutadien.

	Heterol	R^1, R^2	n (Acrylat) [mmol]	n (Butadien) [mmol]	Umsatz
172	Germol	Ph, OTf	1.60	3.20	13%
243	Germol	Pemp, OTf	0.67	1.35	11%
244	Silol	Ph, OTf	0.66	1.12	2%
248	Germol	Ph, ^{Me4}Imidazolium	1.20	2.40	7%
249	Germol	Pemp, ^{Me4}Imidazolium	0.56	1.31	1%
266	$AlCl_3$		1.80	3.60	4%

5.2.5 Benzo-7-germanorbornadiene

7-Dimethyl-benzo-7-germanorbornadien 153



153

Das Germol **146** (0.18 g, 0.48 mmol) wurde in 10 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurde Mg (0.04 g, 1.44 mmol, 3 eqiuv.) und 1-Brom-2-fluor-benzol (0.25 g, 1.44 mmol, 3 eqiuv.) zugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 24 h vollständig. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Hexan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das farblose Öl im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. (Trotzdem war noch THF enthalten) Dieser ist auch bei nicht inerter Lagerung nach zwei Monaten noch stabil.

Ausbeute: 0.18 g, 90%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -0.01 (s, 3 H, CH_3-Ge); 0.31 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$); 0.46 (s, 3 H, CH_3-Ge); 1.83 (s, 6 H, C-CH_3); 7.02 (m, 2 H, Ar); 7.44 (m, 2 H, Ar).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.2 ($Si(CH_3)_3$); 1.5 (H_3C-Ge); 2.1 (H_3C-Ge); 16.9 (C-$\underline{C}H_3$); 49.0 (Ge-C); 123.5 (CH-Ar); 124.2 (CH-Ar); 139.3 ($\underline{C}$-CH_3); 151.3 (Cq-Ar).

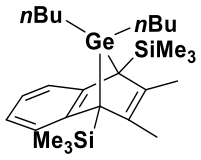
^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -3.9

Elementaranalyse: $C_{20}H_{34}GeSi_2$, berechnet: C: 59,56. H: 8,50 gemessen; C: 62,84 H: 7.38.

HR/MS (LIFDI): $C_{20}H_{34}Si_2$, berechnet: 404.1405; gemessen: 404.1411

Schmelzpunkt: 103°C (Zersetzung)

7-Di-*n*-butyl-benzo-7-germanorbornadien 154



154

Das Germol **137** (0.17 g, 0.42 mmol) wurde in 15 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden Mg (0.03 g, 1.26 mmol, 3 eqiuv.) und 1-Brom-2-fluorbenzol (0.22 g, 1.26 mmol, 3 eqiuv.) zugegeben. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 4 h vollständig. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Hexan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das farblose Öl im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. (Trotzdem war noch THF enthalten)

Ausbeute: 0.20 g, 95%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.41 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$); 0.72 (m, 2H, Ge-CH_2-*n*Bu); 0.77 (t, $^{3}J_{H-H}$ = 7.4 Hz, 3 H, CH_3-*n*Bu); 0.97 (t, $^{3}J_{H-H}$ = 7.9 Hz, 3 H, CH_3-*n*Bu); 1.08-1.15 (m, 4H, Ge-CH_2-*n*Bu+CH_2-*n*Bu); 1.35 (m, 4H, *n*Bu); 1.58 (m, 2H, *n*Bu); 1.87 (s, 6 H, C-CH_3); 7.04 (m, 2 H, Ar); 7.47 (m, 2 H, Ar).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.4 ($Si(CH_3)_3$); 13.4 (CH_3-*n*Bu); 13.7 (CH_3-*n*Bu); 16.8 (C-$\underline{C}H_3$); 21.0 (Ge-CH_2-*n*Bu); 21.4 (Ge-CH_2-*n*Bu); 25.9 (*n*Bu); 26.8 (*n*Bu); 27.1 (*n*Bu); 28.1 (*n*Bu); 49.1 (Ge-C); 123.4 (CH-Ar); 123.7(CH-Ar); 39.3 ($\underline{C}$-CH_3); 152.0 (C_q-Ar).

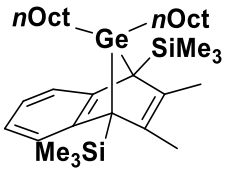
^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -3.9

Elementaranalyse: $C_{26}H_{46}GeSi_2$, berechnet: C: 64,06 H: 9,51; gemessen C: 45,64. H: 8,06.

HR/MS (LIFDI): $C_{26}H_{46}GeSi_2$ (M+H), berechnet: 489.2428; gemessen: 489.2431

Schmelzpunkt: 105°C (Zersetzung)

7-Di-*n*-octyl-benzo-7-germanorbornadien 155



155

Das Germol **138** (0.15 g, 0.29 mmol) wurde in 15 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden Mg (0.02 g, 0.87 mmol, 3 eqiuv.) und 1-Brom-2-fluorbenzol (0.15 g, 0.87 mmol, 3 eqiuv.) zugegeben. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Das Germanorbornadien wurde nach 48 h aufgearbeitet.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Hexan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das farblose Öl im Feinvakuum getrocknet.

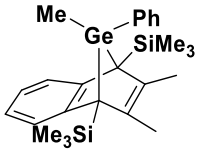
Ausbeute: 0.14 g, 82%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.39 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$); 0.71-0.74 (m, 2H, *n*-Oct); 0.89 (m, 4 H, Ge-CH_2 *n*Oct); 0.93 (m, 4 H, Ge-CH_2*n*Oct); 1.04-1.10 (m, 2 H, *n*Oct); 1.12-1.20 (m, 10 H, *n*Oct); 1.25-1.33 (m, 12H, *n*Oct); 1.86 (s, 6 H, C-CH_3); 7.01 (m, 2 H, Ar); 7.44 (m, 2 H, Ar).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.4 ($Si(CH_3)3$); 14.3 (*n*Oct); 16.8 (C-$\underline{C}H_3$); 21.2 (*n*Oct); 21.5 (*n*Oct); 22.0 (*n*Oct); 23.0 (*n*Oct); 23.1(*n*Oct); 23.7 (*n*Oct); 26.0 (*n*Oct); 29.2 (*n*Oct); 29.4(*n*Oct); 29.6 (*n*Oct); 32.1 (*n*Oct); 32.2 (*n*Oct); 33.5 (*n*Oct); 34.0 (*n*Oct); 34.2 (*n*Oct); 49.1 (Ge-C); 123.4 (CH-Ar); 123.7 (CH-Ar);139.6 ($\underline{C}$-CH_3); 152.0 (Cq-Ar).

^{29}Si INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -3.9.

7-Methyl-7-phenyl-benzo-7-germanorbornadien 156



156

Das Germol **144** (0.23 g, 0.59 mmol) wurde in 15 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurde Mg (0.04 g, 1.77 mmol, 3 eqiuv.) und 1-Brom-2-fluor-benzol (0.31 g, 1.77 mmol, 3 eqiuv.) zugegeben. Die Suspension wurde auf 50°C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS überwacht. Die Reaktion war nach 3 h vollständig

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Pentan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.23 g, 91%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -0.19 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$); 0.21 (s, 3 H, CH_3-Ge); 1.93 (s, 6 H, C-CH_3); 7.05 (m, 2 H, Ar) 7.19 (m, 3H, Ph); 7.48 (m, 2 H, Ar); 7.64 (m, 2 H, Ph).

^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.0 (H_3C-Ge); 1.2 ($Si(CH_3)_3$); 16.9 (C-$\underline{C}H_3$); 50.1 (Ge-C); 123.6 (CH-Ar); 124.1 (CH-Ar); 128.4 (CH-Ph); 130.2 (CH-Ph); 133.7 (CH-Ph); 139.9 ($\underline{C}$-CH_3); 141.5(Cq-Ph) 151.3 (Cq-Ar).

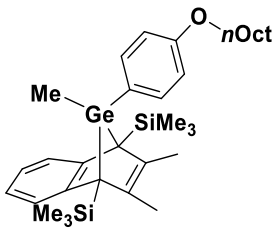
^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4ms, d_4 = 31.3ms) C_6D_6) δ: -3.6.

Elementaranalyse: $C_{25}H_{32}GeSi_2$, berechnet:C: 64.25. H: 7.80 gemessen; C: 68.44 H: 9.40;

Schmelzpunkt: 111°C (Zersetzung)

Ein Molekülionenpeak konnte weder im ESI noch im LIFDI Massenspektrum gefunden werden. Das Zersetzungsprodukt (1,4-(Bis-trimethylsilyl)2,3-methyl) Naphthalin) konnte im GC-MS (EI) nachgewiesen werden.

7-methyl-7-(4-(octyloxy)phenyl)-benzo-7-germanorbornadien 157



157

Zu einer Lösung aus 1-Methyl,1-(octyloxy)phenylgermol **145** (0.21 g, 0.40 mmol) in 15 mL THF wurde Magnesium (0.04 g, 1.44 mmol, 3.6 equiv.) und 1-Brom-2-fluorbenzol (0.25 g, 1.43 mmol, 3.5 equiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erhitzt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand in *n*-Pentan suspendiert. Die Suspension wurde inert filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Öls erhalten werden. In den entsprechenden NMR Spektren des Produkts ist erneut die Verunreinigung mit (Octyloxy)benzol zu sehen. Dessen Verhältnis zum Produkt beträgt hier 1:2.

Ausbeute: 111 mg (46 %)

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6): δ: 0.27 (s, 3H; Ge-CH_3); 0.28 (s, 18H; $Si(CH_3)_3$); 0.93-0.98 (m, 3H; CH_3- *n*Oct); 1.23-1.41 (m, 10H,*n* Oct); 1.62-1.68 (m, 2H, CH_2(*n*Oct)); 2.00 (s, 6H, C-CH_3); 3.67 (t, 2H, = 6.5, $^{3}J_{H-H}$= 6.5, CH_2-O(*n*Oct)), 6.89-6.94 (m, 2H, Ph), 7.09-7.12 (m, 2H, Ar); 7.54-7.57 (m,2 H, Ar); 7.64-7.68 (m, 2H, Ph).

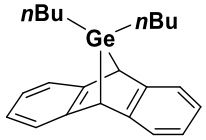
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 1.0 (Ge-CH_3); 1.3 (); 14.4 (CH_3- *n*Oct); 17.0 (C-$\underline{C}H_3$); 23.1 (*n*Oct); 26.5 (*n*Oct); 29.7 (*n*Oct); 29.7 (*n*Oct); 29.8 (*n*Oct); 32.2 (*n*Oct); 50.2 (Ge-C); 67.7 (CH_2- O(*n*Oct)); 114.7 (Ph-CH); 123.6 (CH-Ar); 124.2 (CH-Ar); 132.7 (Ph-Cq); 135.2 (Ph-CH); 139.9 ($\underline{C}$-CH_3); 151.6 (Cq-Ar); 161.3 (Ph-$\underline{C}$-O).

^{29}Si {^{1}H} INEPT NMR (99.31 MHz, 305 K, d_3 = 8.4 ms, d_4 = 31.3 ms) C_6D_6) δ: -3.6.

Eine Molekülionenpeak konnte weder im ESI noch LIFDI Massenspektrum gefunden werden. Das Zersetzungsprodukt (1,4-(Bis-trimethylsilyl)-2,3 Methyl) Naphthalin) konnte im GC-MS (EI) nachgewiesen werden.

5.2.6 Dibenzo-7-germa(sila)norbornadiene

7-Di*n*-butyl-dibenzo-7-germanorbornadien 102



102

Dibutylgermaniumdichlorid (1.0 g, 3.88 mmol) wurde in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Die Lösung wurde auf -35°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde festes Magnesiumanthracen **12** (1.62 g, 3.88 mmol, 1 eqiuv.) in 8 Portionen über einen Umfüllbogen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach jeder Zugabe von Magnesiumanthracen 10 min bei -35°C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Zugabe wurde die grüne Suspension weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der hellgrüne Rückstand wurde in Hexan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Rückstand in Diethylether bei -70°C kristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden. (leichte Verunreinigung mit Anthracene und Dibutylgermaniumdichlorid).

Ausbeute: 1.1 g, 78%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 0.63 (t, $^{3}J_{H\text{-}H}$= 7.8 Hz, 4 H, Ge-CH_2-*n*Bu); 0.78 (t, $^{3}J_{H\text{-}H}$= 7.0 Hz, 6 H, CH_3-*n*Bu); 1.12 (m, 8H, *n*Bu); 3.85 (s, 2H, CH-Ge); 7.04 (m, 4H, Ar); 7.27 (m, 4H, Ar).

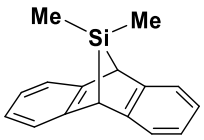
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: 13.8 (*n*Bu); 16.6 (*n*Bu); 25.9 (*n*Bu); 27.3 (*n*Bu); 48.3 (HC-Ge); 122.6 (CH-Ar); 124.6 (CH-Ar); 145.4 (Cq-Ar).

Elementaranalyse: $C_{22}H_{28}Ge$, berechnet: C: 72.38 H: 7.73; gemessen C: 68.93 H: 1.83.

HR/MS (LIFDI): $C_{22}H_{28}Ge$, berechnet: 366.1397; gemessen: 366.1393

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 100°C

7-Dimethyl-dibenzo-7-silanorbornadiene 103



103

Dimethylsiliciumdichlorid (0.31 g, 2.38 mmol) wurde in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Die Lösung wurde auf -35°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde festes Magnesiumanthracen **12** (1.00 g, 2.38 mmol, 1 eqiuv.) in 8 Portionen über einen Umfüllbogen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach jeder Zugabe von Magnesiumanthracen 10 min bei -35°C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Zugabe wurde die grüne Suspension weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der hellgrüne Rückstand wurde in Hexan suspendiert und die Salze filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Rückstand in Diethylether bei -70°C kristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden. (leichte Verunreinigung mit Anthracene und THF).

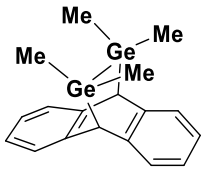
Ausbeute: 0.45 g, 80%

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6)δ:	-0.25 (s, 6H, CH_3-Si); 3.51 (s, 2H, CH-Si); 7.04 (m, 4H, Ar); 7.25 (m, 4H, Ar).
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ:	-4.0 (H_3C-Si); 48.3 (HC-Ge); 123.3 (CH-Ar);125.1 (CH-Ar); 144.8 (Cq-Ar).
^{29}Si {^{1}H} NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) δ:	67.7.

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur, die Synthese des Silanorbornadienes erfolgte hier über eine Reaktion des Lithiumanthracens mit Dimethylsiliciumdichlorid. Die Ausbeute lag bei 9%.[30]

5.2.7 Dibenzo-digermabicyclo[2.2.2]octadiene

7,8-Tetramethyl-7,8-digermabicyclo[2.2.2]octanadien 7



105

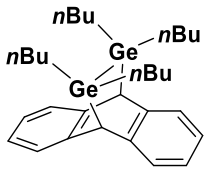
In der Glovebox wurden Dibenzo-7-dimethylgermanorbornadien **6** (0.08 g, 0.30 mmol) und ^{Me4}NHC **46** (0.03 g, 0.30 mmol, 1 eqiuv.) in 2 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die Reaktionsmischung färbte sich rot und wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die Überprüfung des Reaktionsfortschritts mittels ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Kontrolle zeigte nach einer Stunde einen vollständigen Umsatz. (In der Probe befindet sich noch Anthracen)

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -0.08 (s, 12 H, CH_3-Ge); 3.93 (s, 2H, CH-Ge); 7.03 (m, 4H, Ar); 7.09 (m, 4H, Ar).

^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ: -5.0 (H_3C-Ge); 43.0 (HC-Ge); 125.0 (CH-Ar);125.1 (CH-Ar); 138.5 (Cq-Ar).

Die Daten entsprechen der Literatur.[24]

7,8-Tetra-*n*-butyl-7,8-digermabicyclo[2.2.2]ocatadien 106



106

Reaktion mit NHC:

In der Glovebox wurden 7-Di-*n*-butyl-dibenzo-7-germanorbornadien **102** (0.03 g, 0.09 mmol) und ^{Me4}NHC **46** (0.01 g, 0.09 mmol, 1 eqiuv.) in 2 mL Benzol (C_6D_6) gelöst. Die Reaktionsmischung färbte sich rot und wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die Überprüfung des Reaktionsfortschritts mittels ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Kontrolle zeigte nach einer. Stunde einen vollständigen Umsatz. (In der Probe befinden sich noch Anthracen und ^{Me4}NHC)

Thermische Reaktion

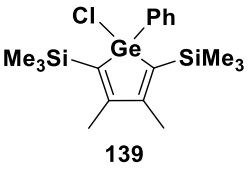
7-Di-*n*-butyl-dibenzo-7-germanorbornadien **102** (0.10 g, 0.27 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in 3 mL deuteriertem Toluol gelöst. Die farblose Lösung wurde für 16 h erhitzt (in zwei Intervallen). Nach dieser Zeit ist in einer ^{1}H und ^{13}C{^{1}H} NMR Kontrolle nur ein 50%iger Umsatz zu sehen.

^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) δ:	0.91 (t, $^{3}J_{H-H}$= 7.1 Hz, 12 H, *n*Bu), 1.25-1.39 (m, 16 H, *n*Bu), 1.41-1.54 (m, 8 H, *n*Bu), 4.28 (s, 2 H, CH-Ge), 7.10 (m, 2 H, Ar), 7.12 (m, 2 H, Ar)
^{13}C {^{1}H} NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) δ:	13.3 (*n*Bu), 13.9 (*n*Bu), 26.7 (*n*Bu), 28.9 (*n*Bu), 41.7 (Ge-C), 124.9 (CH-Ar), 125.1 (CH-Ar), 139.0 (Cq-Ar).

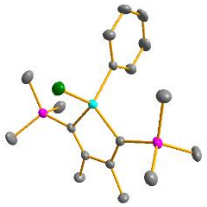
6. Kristallographischer Anhang

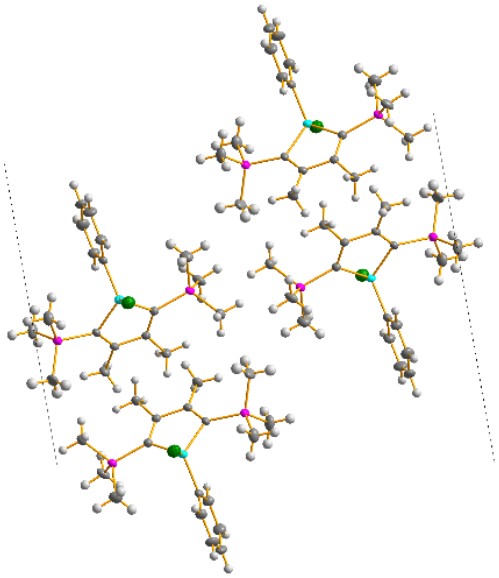
6.1 Germole

1-Chloro,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 139



139



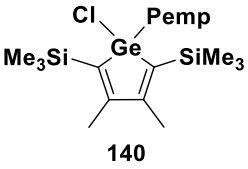


Kristallographische Daten des Germols **139**

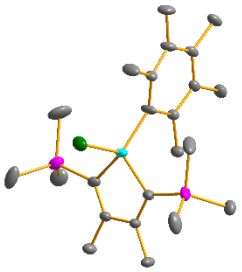
Identification code	ww69	
Empirical formula	C18 H29 Cl Ge Si2	
Formula weight	409.63	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 16.1665(12) Å	a = 90°.
	b = 6.7319(5) Å	b = 99.931(3)°.
	c = 19.8527(14) Å	g = 90°.
Volume	2128.2(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.278 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.673 mm^{-1}	
F(000)	856	
Crystal size	0.100 x 0.070 x 0.050 mm^3	
Theta range for data collection	1.503 to 30.033°	
Index ranges	-22<=h<=22, -9<=k<=9, -27<=l<=26	
Reflections collected	69223	
Independent reflections	6239 (R(int) = 0.0538)	
Observed reflections (I > 2(I))	5522	
Completeness to theta = 30.033°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8561	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	

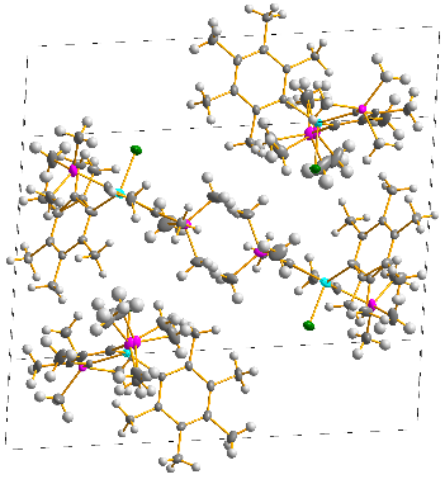
Data / restraints / parameters	6239 / 0 / 207
Goodness-of-fit on F^2	1.236
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1669
R indices (all data)	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1709
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.069 and -1.075 e.$Å^{-3}$

1-Chloro,1- pentamethylphenyl -2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 140



140



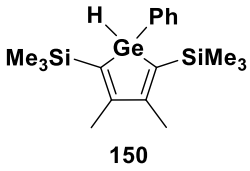


Fehlordnung an einer $SiMe_3$ Gruppe und einer Pemp-Gruppe (50%)

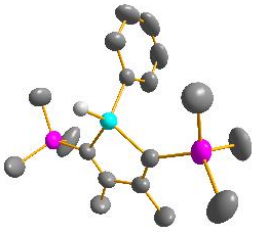
Kristallographische Daten des Germols **140**

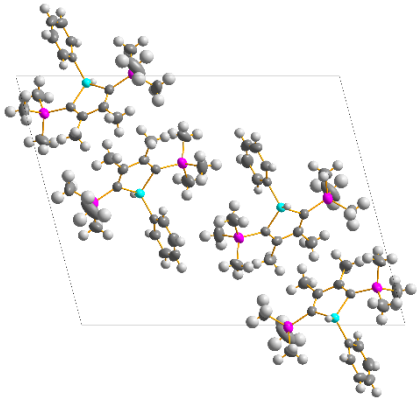
Identification code	ww78	
Empirical formula	C23 H39 Cl Ge Si2	
Formula weight	479.76	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.4215(5) Å	a = 85.790(3)°.
	b = 14.7924(9) Å	b = 81.068(2)°.
	c = 18.9999(11) Å	g = 78.673(2)°.
Volume	2562.4(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.244 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.400 mm^{-1}	
F(000)	1016	
Crystal size	0.130 x 0.120 x 0.110 mm^3	
Theta range for data collection	1.405 to 34.971°	
Index ranges	-14<=h<=15, -23<=k<=23, -30<=l<=30	
Reflections collected	58093	
Independent reflections	22313 (R(int) = 0.0247)	
Observed reflections (I > 2(I))	18266	
Completeness to theta = 34.971°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9382	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	22313 / 0 / 571	
Goodness-of-fit on F^2	1.025	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0740	
R indices (all data)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0789	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.537 $e.Å^{-3}$	

1-Hydrido,1-phenyl -2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 150



150

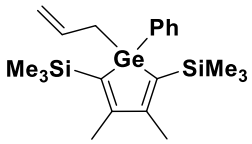




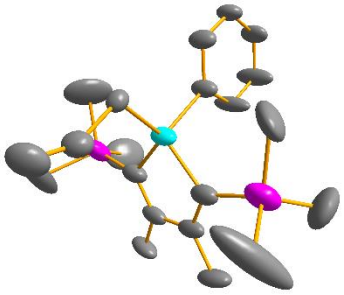
Kristallographische Daten des Germols **150**

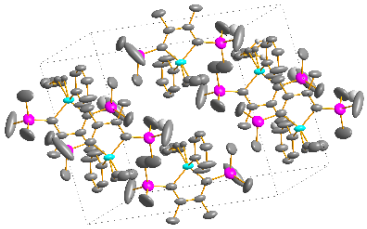
Identification code	ww71	
Empirical formula	C18 H30 Ge Si2	
Formula weight	375.19	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 16.6948(5) Å	a = 90°.
	b = 6.3975(2) Å	b = 104.6423(11)°.
	c = 20.7149(7) Å	g = 90°.
Volume	2140.60(12) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.164 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.537 mm^{-1}	
F(000)	792	
Crystal size	0.130 x 0.110 x 0.080 mm^3	
Theta range for data collection	1.405 to 28.698°	
Index ranges	-21<=h<=22, -8<=k<=8, -27<=l<=27	
Reflections collected	90502	
Independent reflections	5543 (R(int) = 0.0254)	
Observed reflections (I > 2(I))	4997	
Completeness to theta = 28.698°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9385	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5543 / 0 / 202	
Goodness-of-fit on F^2	1.049	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0793	
R indices (all data)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0823	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.704 and -0.404 $e.Å^{-3}$	

1-Allyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-dimethyl-germacyclopentadien 152



152





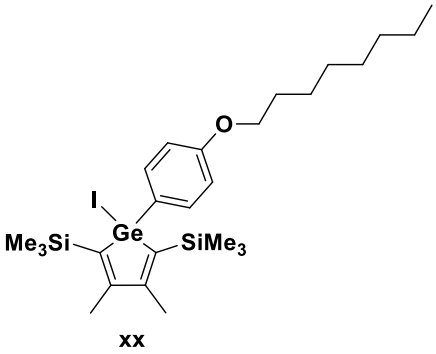
Fehlordnung in der Allylgruppe (50%)

Kristallographische Daten des Germols **152**

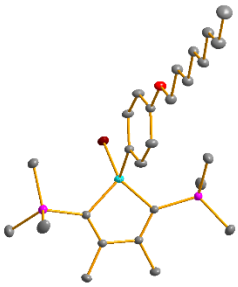
Identification code	ww73	
Empirical formula	C21 H34 Ge Si2	
Formula weight	415.25	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 13.1699(5) Å	a = 90°.
	b = 14.9898(6) Å	b = 105.0747(12)°.
	c = 12.2817(5) Å	g = 90°.
Volume	2341.15(16) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.178 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.412 mm^{-1}	
F(000)	880	
Crystal size	0.120 x 0.080 x 0.060 mm^3	
Theta range for data collection	1.717 to 27.099°	
Index ranges	-16<=h<=16, -19<=k<=19, -15<=l<=15	
Reflections collected	39587	
Independent reflections	2678 (R(int) = 0.0395)	
Observed reflections (I > 2(I))	2251	
Completeness to theta = 27.099°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9268	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2678 / 0 / 137	
Goodness-of-fit on F^2	1.070	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1264	
R indices (all data)	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1367	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.644 and -1.361 $e.Å^{-3}$	

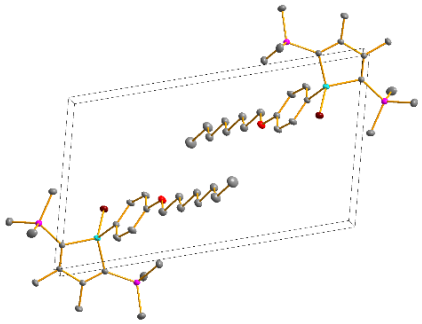
1-Iodo,1-(4-(octyloxy)phenyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germacyclopentadien

147



xx

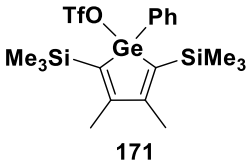




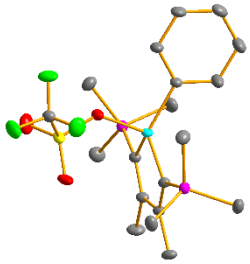
Kristallographische Daten des Germols **147**

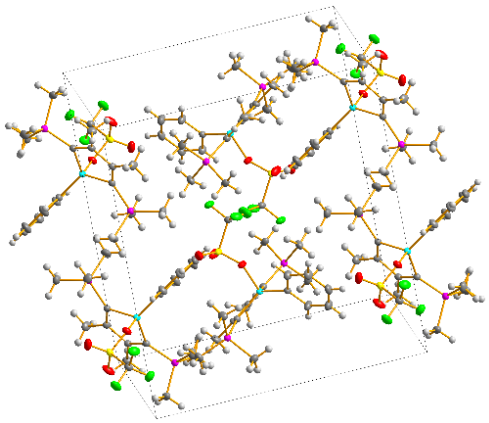
Identification code	limof15	
Empirical formula	C26 H45 Ge I O Si2	
Formula weight	629.29	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.3175(3) Å	a = 87.1282(14)°.
	b = 10.3886(4) Å	b = 75.6585(13)°.
	c = 16.1147(6) Å	g = 87.0446(13)°.
Volume	1508.09(9) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.386 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.134 mm^{-1}	
F(000)	644	
Crystal size	0.120 x 0.090 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	1.305 to 40.248°	
Index ranges	-16<=h<=16, -18<=k<=18, -29<=l<=29	
Reflections collected	116178	
Independent reflections	18966 (R(int) = 0.0325)	
Observed reflections (I > 2(I))	16603	
Completeness to theta = 40.248°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8921	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18966 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0518	
R indices (all data)	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0543	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.277 and -1.136 $e.Å^{-3}$	

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 172



171

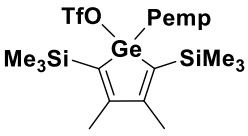




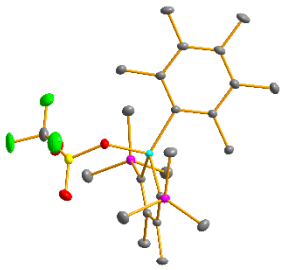
Kristallographische Daten des Germols **172**

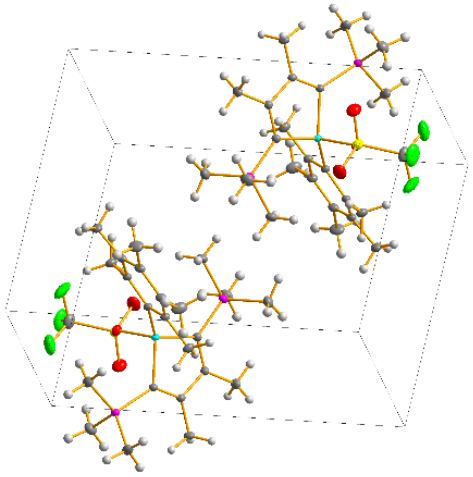
Identification code	ww106b	
Empirical formula	C19 H29 F3 Ge O3 S Si2	
Formula weight	523.25	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 9.3768(3) Å	a = 90°.
	b = 17.0364(6) Å	b = 90.8384(14)°.
	c = 15.1530(5) Å	g = 90°.
Volume	2420.39(14) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.436 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.491 mm^{-1}	
F(000)	1080	
Crystal size	0.160 x 0.120 x 0.050 mm^3	
Theta range for data collection	1.799 to 38.565°	
Index ranges	-16<=h<=16, -29<=k<=29, -26<=l<=26	
Reflections collected	179872	
Independent reflections	13675 (R(int) = 0.0302)	
Observed reflections (I > 2(I))	12057	
Completeness to theta = 38.565°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9263	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13675 / 0 / 270	
Goodness-of-fit on F^2	1.023	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0591	
R indices (all data)	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0615	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.689 and -0.609 $e.Å^{-3}$	

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-pentamethylphenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 243



243

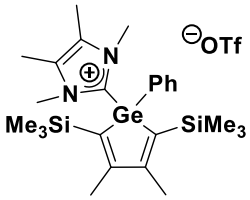




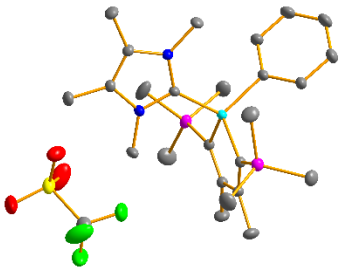
Kristallographische Daten des Germols **243**

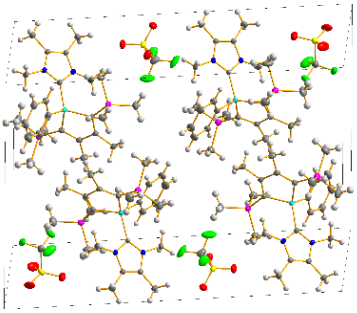
Identification code	ww138	
Empirical formula	C24 H39 F3 Ge O3 S Si2	
Formula weight	593.38	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6804(7) Å	a = 82.721(2)°.
	b = 10.4638(7) Å	b = 80.211(3)°.
	c = 14.8954(11) Å	g = 75.579(2)°.
Volume	1434.36(18) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.374 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.267 mm^{-1}	
F(000)	620	
Crystal size	0.090 x 0.050 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	1.393 to 36.318°	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -24<=l<=24	
Reflections collected	126700	
Independent reflections	13913 (R(int) = 0.0563)	
Observed reflections (I > 2(I))	11831	
Completeness to theta = 36.318°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9102	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13913 / 0 / 320	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0703	
R indices (all data)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0743	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.533 and -0.492 $e.Å^{-3}$	

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 248



248[OTf]

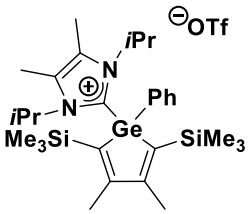




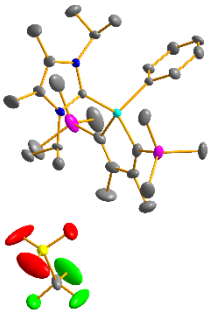
Kristallographische Daten des Germols **248[OTf]**

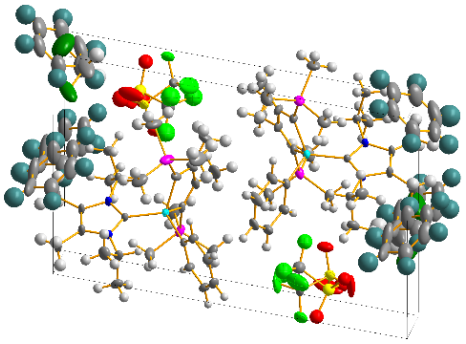
Identification code	ww109	
Empirical formula	C26 H41 F3 Ge N2 O3 S Si2	
Formula weight	647.44	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.5398(5) Å	a = 85.5562(19)°.
	b = 15.2690(8) Å	b = 89.910(2)°.
	c = 22.8374(12) Å	g = 75.0746(18)°.
Volume	3204.1(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.342 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.142 mm^{-1}	
F(000)	1352	
Crystal size	0.150 x 0.100 x 0.090 mm^3	
Theta range for data collection	1.385 to 36.318°	
Index ranges	-15<=h<=15, -25<=k<=25, -38<=l<=38	
Reflections collected	331258	
Independent reflections	31048 (R(int) = 0.0395)	
Observed reflections (I > 2(I))	26668	
Completeness to theta = 36.318°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9220	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	31048 / 0 / 709	
Goodness-of-fit on F^2	1.005	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0749	
R indices (all data)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0789	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.830 and -0.579 $e.Å^{-3}$	

1-(2,4-di(*iso*propyl)(3,4-dimethyl)(imidazolium-2-yliden 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 247



247[OTf]



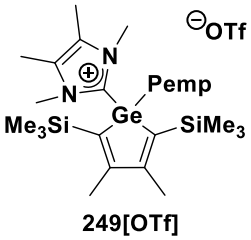


Benzol-d_6 und Dichlormethan in der Kristallstruktur vorhanden, beide sind fehlgeordnet.

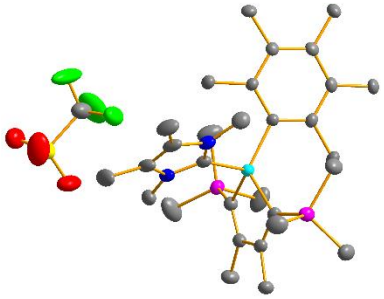
Kristallographische Daten des Germols **247[OTf]**

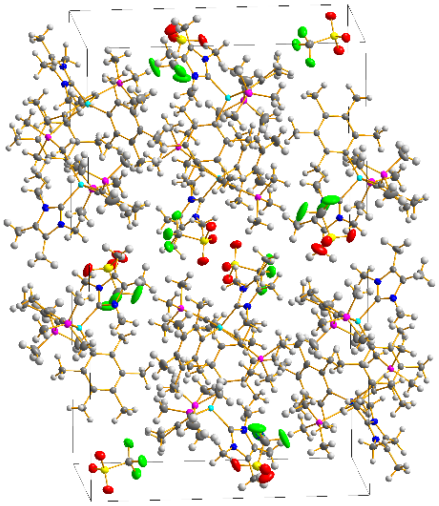
Identification code	ww105_5	
Empirical formula	C34.33 H49.67 Cl0.66 D4 F3 Ge N2 O3 S Si2	
Formula weight	787.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 10.4874(4) Å	a = 97.9325(15)°.
	b = 11.0027(4) Å	b = 97.2864(15)°.
	c = 17.8187(7) Å	g = 96.1027(14)°.
Volume	2003.87(13) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.306 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.968 mm^{-1}	
F(000)	824	
Crystal size	0.190 x 0.160 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	1.884 to 33.727°	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -27<=l<=27	
Reflections collected	60173	
Independent reflections	60173 (R(int) = ?)	
Observed reflections (I > 2(I))	55345	
Completeness to theta = 33.727°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.905010	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	60173 / 7 / 1015	
Goodness-of-fit on F^2	1.034	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1415	
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1503	
Absolute structure parameter	0.453(5)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.157 and -0.686 $e.Å^{-3}$	

1-Tetramethylimidazolium-2-yliden 1-pentamethylphenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 249



249[OTf]

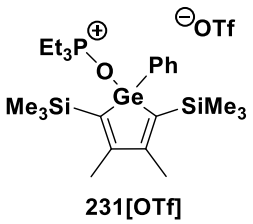




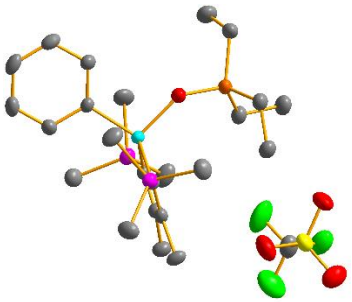
Kristallographische Daten des Germols **249[OTf]**

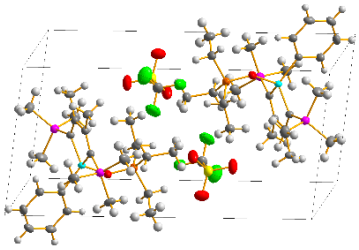
Identification code	ww141	
Empirical formula	C31 H51 F3 Ge N2 O3 S Si2	
Formula weight	717.56	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 12.5742(4) Å	a = 90°.
	b = 18.7345(6) Å	b = 93.066(2)°.
	c = 30.6586(10) Å	g = 90°.
Volume	7212.0(4) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.322 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.737 mm^{-1}	
F(000)	3024	
Crystal size	0.040 x 0.030 x 0.020 mm^3	
Theta range for data collection	2.765 to 74.495°	
Index ranges	-15<=h<=15, -23<=k<=23, -38<=l<=38	
Reflections collected	109992	
Independent reflections	14731 (R(int) = 0.0833)	
Observed reflections (I > 2(I))	11628	
Completeness to theta = 74.495°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9029	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14731 / 0 / 809	
Goodness-of-fit on F^2	1.046	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0982	
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1064	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.619 and -0.522 $e.Å^{-3}$	

1-Triethylphosphinoxid 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 231



231[OTf]

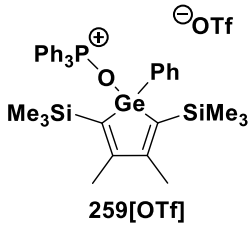




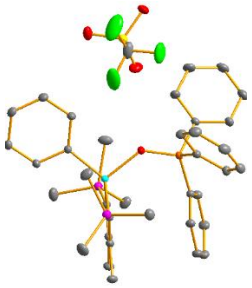
Kristallographische Daten des Germols **231[OTf]**

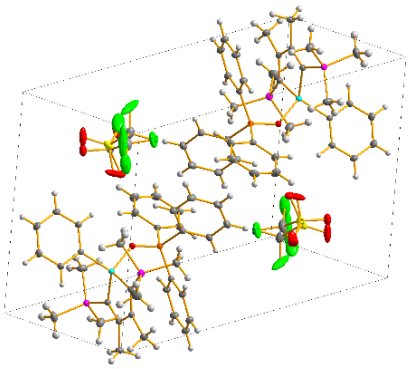
Identification code	ww120	
Empirical formula	C25 H44 F3 Ge O4 P S Si2	
Formula weight	657.40	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7240(8) Å	a = 78.533(4)°.
	b = 10.0242(8) Å	b = 86.905(4)°.
	c = 17.8098(14) Å	g = 71.399(4)°.
Volume	1612.4(2) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.354 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.469 mm^{-1}	
F(000)	688	
Crystal size	0.090 x 0.050 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	2.531 to 74.487°	
Index ranges	-12<=h<=11, -12<=k<=12, -22<=l<=22	
Reflections collected	26172	
Independent reflections	6525 (R(int) = 0.0627)	
Observed reflections (I > 2(I))	5621	
Completeness to theta = 74.487°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7895	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6525 / 0 / 345	
Goodness-of-fit on F^2	1.046	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1205	
R indices (all data)	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1262	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.729 and -0.518 $e.Å^{-3}$	

1-Triphenylphosphinoxid 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 259



259[OTf]



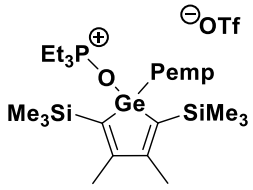


Fehlordnung in der Triflatgruppe (15%)

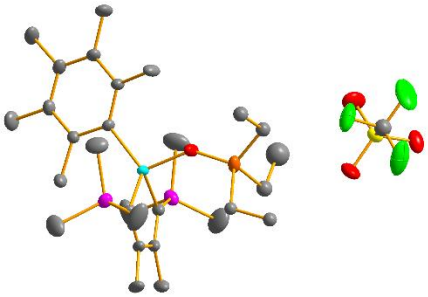
Kristallographische Daten des Germols **259[OTf]**

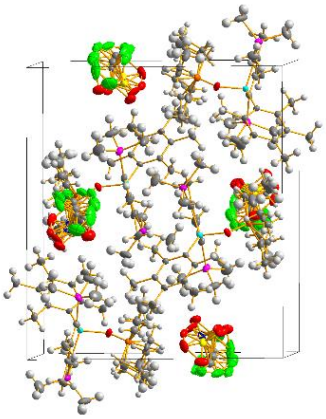
Identification code	ww120c	
Empirical formula	C37 H44 F3 Ge O4 P S Si2	
Formula weight	801.52	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4690(3) Å	a = 83.1897(12)°.
	b = 12.9784(4) Å	b = 79.2295(12)°.
	c = 14.9807(5) Å	g = 74.4336(10)°.
Volume	1921.20(10) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.386 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.008 mm^{-1}	
F(000)	832	
Crystal size	0.160 x 0.160 x 0.090 mm^3	
Theta range for data collection	1.387 to 40.249°	
Index ranges	-19<=h<=19, -23<=k<=23, -27<=l<=27	
Reflections collected	268316	
Independent reflections	24151 (R(int) = 0.0294)	
Observed reflections (I > 2(I))	22556	
Completeness to theta = 40.249°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8754 and 0.8183	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	24151 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on F^2	1.039	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0605	
R indices (all data)	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0615	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.457 $e.Å^{-3}$	

1-Triethylphosphinoxid 1-pentametylphenyl, -2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dimethyl-germacyclopentadien 257



257[OTf]





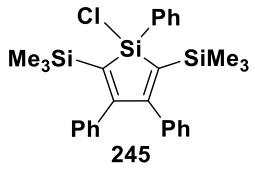
Kristallographische Daten des Germols **257[OTf]**

Fehlordnungen in der Ethylgruppe des Phosphans (0.84:0.16) und im Triflat (0.44:0.21:0.35)

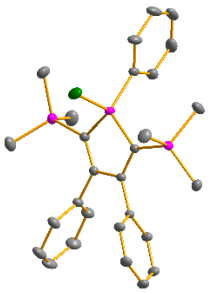
Identification code	ww142	
Empirical formula	C30 H54 F3 Ge O4 P S Si2	
Formula weight	727.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 12.0292(7) Å	a = 90°.
	b = 16.3527(8) Å	b = 94.763(2)°.
	c = 18.6787(10) Å	g = 90°.
Volume	3661.6(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.320 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.049 mm^{-1}	
F(000)	1536	
Crystal size	0.080 x 0.050 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	1.658 to 28.700°	
Index ranges	-16<=h<=16, -22<=k<=22, -25<=l<=25	
Reflections collected	154710	
Independent reflections	9459 (R(int) = 0.0558)	
Observed reflections (I > 2(I))	8288	
Completeness to theta = 28.700°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9613	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9459 / 2 / 576	
Goodness-of-fit on F^2	1.079	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0846	
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0880	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.578 and -0.509 $e.Å^{-3}$	

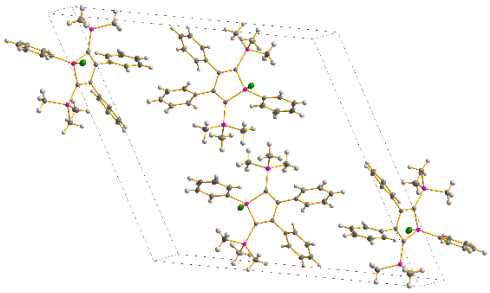
6.2 Silole

1-Chloro,1-phenyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)3,4-diphenyl-silacyclopentadien 245



245



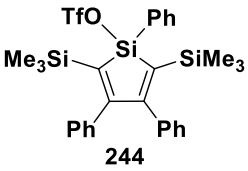


Kristallographische Daten des Silols **245**

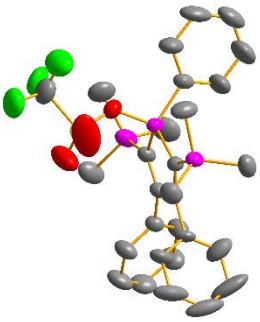
Identification code	ww144	
Empirical formula	C28 H33 Cl Si3	
Formula weight	489.26	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 21.5478(8) Å	a = 90°.
	b = 6.5819(2) Å	b = 118.1815(13)°.
	c = 22.2436(8) Å	g = 90°.
Volume	2780.74(17) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.169 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.281 mm^{-1}	
F(000)	1040	
Crystal size	0.400 x 0.180 x 0.080 mm^3	
Theta range for data collection	1.811 to 34.971°	
Index ranges	-34<=h<=34, -10<=k<=10, -35<=l<=35	
Reflections collected	112810	
Independent reflections	12238 (R(int) = 0.0370)	
Observed reflections (I > 2(I))	9877	
Completeness to theta = 34.971°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9863 and 0.9251	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12238 / 0 / 295	

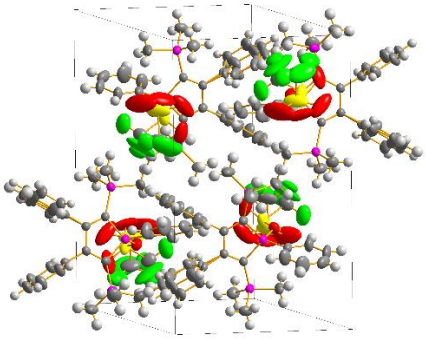
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0850
R indices (all data)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.0927
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.593 and -0.414 e.$Å^{-3}$

1-Trifluormethansulfonyl,1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl) 3,4-diphenyl – silacyclopentadien 244



244



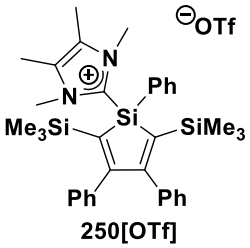


Fehlordung der Triflatgruppe (50%) und eines Phenylrings (50%)

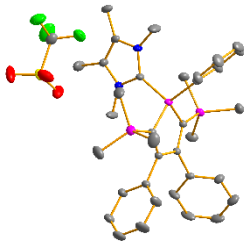
Kristallographische Daten des Silols **244**

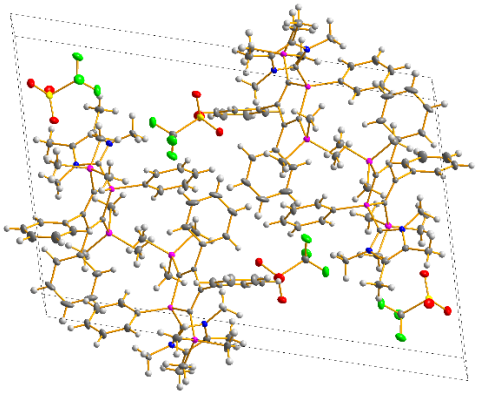
Identification code	ww145c	
Empirical formula	C29 H33 F3 O3 S Si3	
Formula weight	602.88	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 10.9773(3) Å	a = 90°.
	b = 18.0879(5) Å	b = 101.7820(11)°.
	c = 16.4184(5) Å	g = 90°.
Volume	3191.29(16) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.255 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.259 mm^{-1}	
F(000)	1264	
Crystal size	0.220 x 0.160 x 0.130 mm^3	
Theta range for data collection	1.695 to 30.034°	
Index ranges	-15<=h<=15, -25<=k<=25, -23<=l<=23	
Reflections collected	140088	
Independent reflections	9347 (R(int) = 0.0290)	
Observed reflections (I > 2(I))	8448	
Completeness to theta = 30.034°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9272	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9347 / 15 / 475	
Goodness-of-fit on F^2	1.073	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1551	
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1596	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.491 and -0.484 e.$Å^{-3}$	

1-Tetramethylimidazol-2-yliden 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-dipehnyl – silacyclopentadien 250



250[OTf]

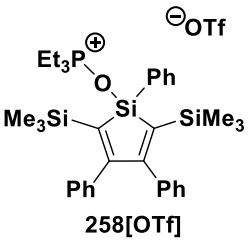




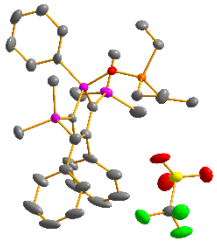
Kristallographische Daten des Silols **250[OTf]**

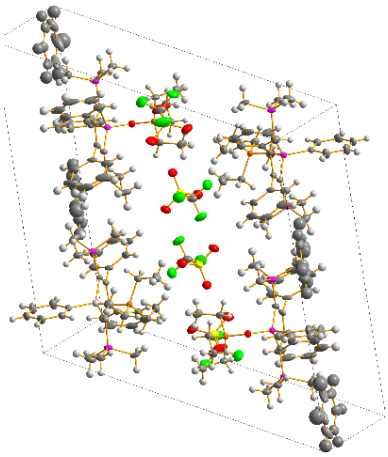
Identification code	ww150c	
Empirical formula	C36 H45 F3 N2 O3 S Si3	
Formula weight	727.07	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 23.7374(19) Å	a = 90°.
	b = 10.6333(8) Å	b = 111.229(3)°.
	c = 32.035(3) Å	g = 90°.
Volume	7537.2(10) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.281 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.233 mm^{-1}	
F(000)	3072	
Crystal size	0.400 x 0.350 x 0.200 mm^3	
Theta range for data collection	1.329 to 34.971°	
Index ranges	-38<=h<=38, -17<=k<=17, -51<=l<=51	
Reflections collected	379845	
Independent reflections	33097 (R(int) = 0.0498)	
Observed reflections (I > 2(I))	24532	
Completeness to theta = 34.971°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9758	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	33097 / 0 / 885	
Goodness-of-fit on F^2	1.008	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1087	
R indices (all data)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1239	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.665 and -0.768 e.$Å^{-3}$	

1-Triethylphosphinoxid 1-phenyl,-2,5-bis(trimethylsilyl), 3,4-diphenyl – silacyclopentadien 258



258[OTf]





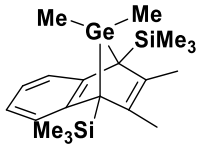
Benzol und Toluol in der Kristallstruktur enthalten

Kristallographische Daten des Silols **258[OTf]**

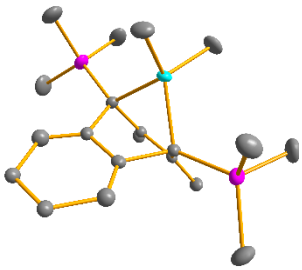
Identification code	ww151_5	
Empirical formula	C41 H48 D6 F3 O4 P S Si3	
Formula weight	821.18	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0788(5) Å	a = 113.086(2)°.
	b = 20.4400(10) Å	b = 90.170(2)°.
	c = 20.8154(9) Å	g = 92.016(3)°.
Volume	4332.8(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.259 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.233 mm^{-1}	
F(000)	1728	
Crystal size	0.070 x 0.070 x 0.020 mm^3	
Theta range for data collection	2.308 to 74.495°	
Index ranges	-13<=h<=13, -25<=k<=25, -26<=l<=26	
Reflections collected	44671	
Independent reflections	44671 (R(int) = ?)	
Observed reflections (I > 2(I))	36780	
Completeness to theta = 74.495°	94.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.873877	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	44671 / 0 / 974	
Goodness-of-fit on F^2	1.071	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1881	
R indices (all data)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.1972	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.817 and -0.472 e.$Å^{-3}$	

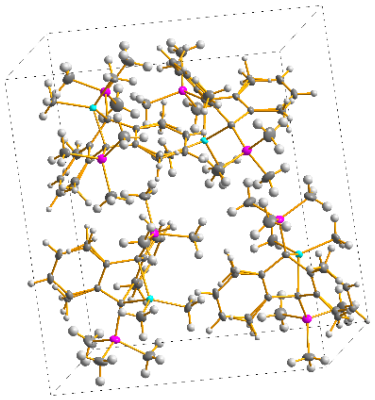
6.3 Sila- und Germanorbornadiene

Benzo-7 dimethyl-7-germanorbornadien 153



153



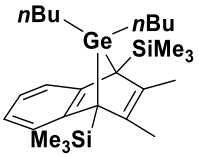


Fehlordnung an den Methylgruppen im Ring (15%)

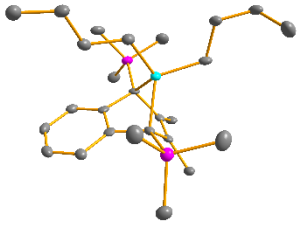
Kristallographische Daten des Germanorbornadienes **153**

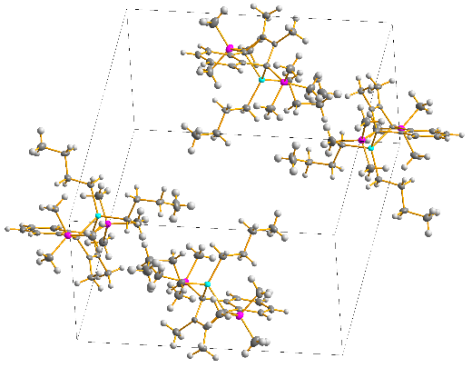
Identification code	ww40	
Empirical formula	C20 H34 Ge Si2	
Formula weight	403.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	a = 10.3931(4) Å	a = 90°.
	b = 13.5812(6) Å	b = 90°.
	c = 15.5838(6) Å	g = 90°.
Volume	2199.67(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.218 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.500 mm^{-1}	
F(000)	856	
Crystal size	0.360 x 0.220 x 0.120 mm^3	
Theta range for data collection	1.989 to 40.247°	
Index ranges	-18<=h<=18, -24<=k<=24, -28<=l<=28	
Reflections collected	162278	
Independent reflections	13833 (R(int) = 0.0352)	
Observed reflections (I > 2(I))	12722	
Completeness to theta = 40.247°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8792 and 0.6822	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13833 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F^2	0.992	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0511	
R indices (all data)	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0526	
Absolute structure parameter	-0.0049(12)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.633 and -0.211 $e.Å^{-3}$	

Benzo-7 di *n*-butyl-7-germanorbornadien 154



154

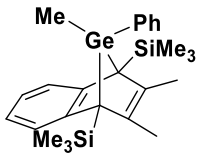




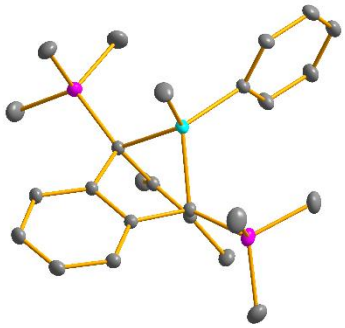
Kristallographische Daten des Germanorbornadienes **154**

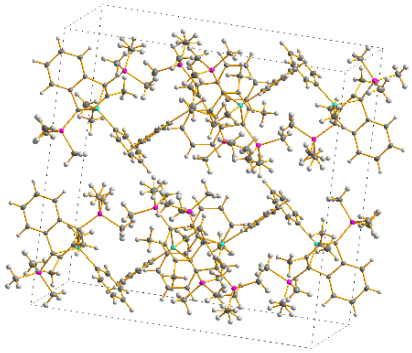
Identification code	ww506	
Empirical formula	C26 H46 Ge Si2	
Formula weight	487.40	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.5600(10) Å	a = 88.010(3)°.
	b = 15.8312(14) Å	b = 83.683(3)°.
	c = 16.9638(16) Å	g = 78.717(3)°.
Volume	2764.0(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.171 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.205 mm^{-1}	
F(000)	1048	
Crystal size	0.200 x 0.120 x 0.080 mm^3	
Theta range for data collection	1.771 to 25.024°	
Index ranges	-12<=h<=12, -18<=k<=18, -20<=l<=20	
Reflections collected	53098	
Independent reflections	9767 (R(int) = 0.0905)	
Observed reflections (I > 2(I))	6773	
Completeness to theta = 25.024°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8800	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9767 / 0 / 543	
Goodness-of-fit on F^2	1.020	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1105	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1237	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.034 and -0.650 $e.Å^{-3}$	

Benzo-7 methyl-phenyl-7-germanorbornadien 156



156

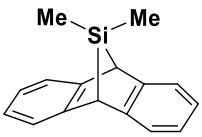




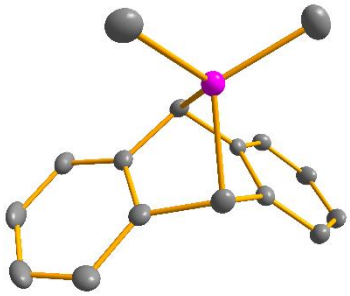
Kristallographische Daten des Germanorbornadienes x

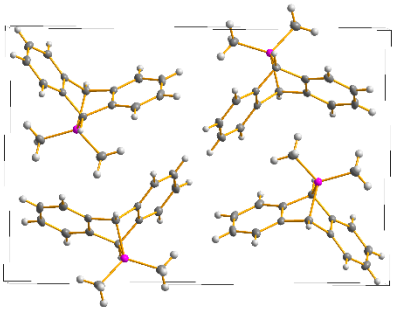
Identification code	limof6	
Empirical formula	C25 H36 Ge Si2	
Formula weight	465.31	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 12.3929(4) Å	a = 90°.
	b = 19.7859(7) Å	b = 90°.
	c = 20.2875(7) Å	g = 90°.
Volume	4974.6(3) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.243 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.336 mm^{-1}	
F(000)	1968	
Crystal size	0.110 x 0.110 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	2.008 to 40.249°	
Index ranges	-22<=h<=22, -35<=k<=35, -36<=l<=36	
Reflections collected	349080	
Independent reflections	15660 (R(int) = 0.0381)	
Observed reflections (I > 2(I))	13444	
Completeness to theta = 40.249°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8262 and 0.7834	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	15660 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F^2	1.091	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0608	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0638	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.577 and -0.347 $e.Å^{-3}$	

Dibenzo-7- dimethyl-7-silanorbornadiene 103



103



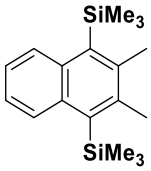


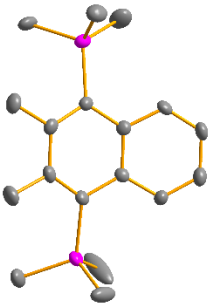
Kristallographische Daten des Silanorbornadienes **103**

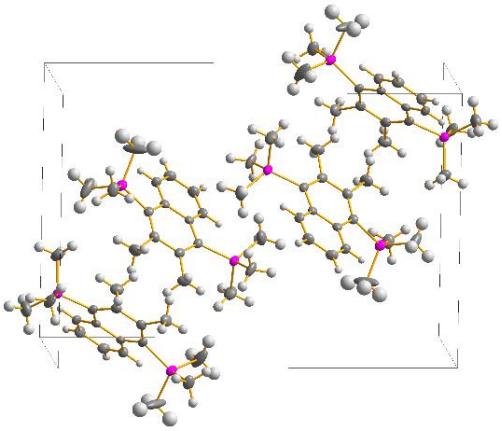
Identification code	ww33	
Empirical formula	C16 H16 Si	
Formula weight	236.38	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 5.9102(9) Å	a = 90°.
	b = 12.1720(18) Å	b = 91.513(6)°.
	c = 18.208(3) Å	g = 90°.
Volume	1309.4(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.199 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.154 mm^{-1}	
F(000)	504	
Crystal size	0.160 x 0.060 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	2.013 to 25.025°	
Index ranges	-7<=h<=7, -14<=k<=14, -21<=l<=21	
Reflections collected	26368	
Independent reflections	2301 (R(int) = 0.0866)	
Observed reflections (I > 2(I))	1731	
Completeness to theta = 25.025°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9268	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2301 / 0 / 156	
Goodness-of-fit on F^2	1.054	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0778	
R indices (all data)	R1 = 0.0636, wR2 = 0.0870	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.293 and -0.296 $e.Å^{-3}$	

6.4 Sonstige Kristalle

1,4-bis(trimethylsilyl)naphthyl 167







Kristallographische Daten des Naphthalins **167**

Identification code	ww94g	
Empirical formula	C18 H28 Si2	
Formula weight	300.58	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 13.3075(5) Å	a = 90°.
	b = 7.0275(3) Å	b = 90.517(2)°.
	c = 19.0835(8) Å	g = 90°.
Volume	1784.59(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.119 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.698 mm^{-1}	
F(000)	656	
Crystal size	0.150 x 0.030 x 0.030 mm^3	
Theta range for data collection	4.033 to 58.930°	
Index ranges	-14<=h<=14, -7<=k<=7, -21<=l<=21	
Reflections collected	28981	
Independent reflections	2564 (R(int) = 0.0612)	
Observed reflections (I > 2(I))	2408	
Completeness to theta = 58.930°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8377	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2564 / 0 / 189	
Goodness-of-fit on F^2	1.202	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.1061, wR2 = 0.2607	
R indices (all data)	R1 = 0.1092, wR2 = 0.2627	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.904 and -0.379 $e.Å^{-3}$	

7. Details zu den durchgeführten DFT Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian16 durchgeführt. [215] Die Optimierungen erfolgten unter Verwendung des Dichtefunktionals M06-2X[216] und des Basissatzes def2-TZVP (A) oder 6-311+G(d,p) (B).[217-218] Jeder ermittelte stationäre Punkt wurde durch eine Frequenzanalyse als Minimum (keine imaginäre Schwingungen) identifiziert. Die Berechnungen der NMR chemischen Verschiebungen wurden mit der GIAO Methode durchgeführt, welche im G16 implementiert ist. Hierzu wurde das Dichtefunktional M06-L[216] zusammen mit dem Basissatz def2-TZVP verwendet. Die abgebildeten Molekülorbitale (MO) wurden mit GaussView dargestellt. Das Lösungsmittel Benzol wurde unter Verwendung des SCIPCM-Modells in die Berechnung miteinbezogen. Die Hartee-Energien (E) und freie Gibbs Enthalpie (G^{298}) (bei T = 298.15 K und p = 0.101 MPa in der Gasphase) für die optimierten Strukturen sind in Tabelle 41 aufgeführt.

Tabelle 41: Berechnete absolute Energie E(SCF) und freie Enthalpien G(298K) bei 298K auf Basis des Dichtefunktionals M06-2X und der Basissätze def2-TZVP (A) und 6-311+G(d,p) (B).

	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
102	*n*Bu_2GeA	A	-2932.15952	1161	-2931.77379
104	$Me_2GeMe_2^{Me4}$NHC	A	-2540.24453	682	-2540.02759
104	$Me_2GeMe_2^{Me4}$NHC	B	-2540.16256	681	-2539.94624
105	*n*$Bu_2GeMe_2^{Me4}$NHC	A	-2776.07945	1134	-2775.70316
	nBu_2GeMe_2cAAC	A	-3149.46315	1743	-3148.86385
	n$Bu_2GeMe_2^{Dipp}$NHC	A	-3631.24738	2304	-3630.45113
	nBu_2GeDMAP	A	-2774.88538	1076	-2774.53101
	nBu_2Ge	A	-2392.61730	642	-2392.41522
125	Me_2Ge	A	-2156,78281	186	-2156,74145
46	^{Me4}NHC	A	-383,36317	482	-383,21467
46	^{Me4}NHC	B	-383.36318	482	-383.21467
53	^{Dipp}NHC	A	-1238.56334	1657	-1237,99275
	cAAC	A	-756,79955	1086	-756,43310
107	DMAP	A	-382.22741	428	-382.09827
122	Modell Germanorbornadien	B	-2388.80642	457	-2388.94546
123	Begegnungskomplex	B	-2772.32245	944	-2772.0145

	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
124	Ge-C Bindungsspaltung	B	-2772.32309	946	-2772.01229
	Benzol	B	-232.198356	266	-232.12467
126	Begegnungskomplex	B	-4929.11991	1142	-4928.74471
127	Digermabicycloocatadien-^{Me4}NHC	B	-4929.15819	1141	-4928.78457
128	Digermabicycloocatadien	B	-4545.78632	656	-4545.58044
132	Me_2SiMe_2^{Me4}NHC	A	-752.71055	686	-752.49013
	Me_2Si	A	-369.23857	186	-369.19445
153	Me_2-Dibenzogermanorbornadien	A	-3438.58922	1236	-3438.16726
156	Ph, Me-Dibenzogermanorbornadien	A	-3630.31709	1406	-3629.84551
168	Ph, H-Dibenzogermanorbornadien	A	-3590.99420	1329	-3590.55020
173	Ph, Allyl - Dibenzogermanorbornadien	A	-3707.70117	1498	-3707.19595
174	Ph, OTf-Dibenzogermanorbornadien	A	-4551.98582	1393	-4551.52741
178	Cyclopropenylium-Dibenzogermanorbornadien	A	-4056.56616	2156	-4055.82199
167	Naphthalinderivat	A	-1281.75045	1075	-1281.39372
181	Me, Ph Ge	A	-2348.51380	332	-2348.42157
182	H, Ph Ge	A	-2309.19268	255	-2309.12710
175	Allyl, Ph Ge	A	-2425.89935	421	-2425.77731
176	OTf, Ph Ge	A	-3270.19405	318	-3270.11852
179	Cyclopropenylium Ge	A	-2774.77489	1076	-2774.41905
185	Modell Germanorbornadien Me, Ph	A	-2580.73556	600	-2580.54597
186	Modell Germanorbornadien Ph, H	A	-2541.41306	525	-2541.25000
187	Modell Germanorbornadien Ph, Allyl	A	-2658.12346	691	-2657.90512
188	Biradikal Me_2	A	-3206.27679	986	-3205.95907
189	Biradikal Ph, Me	A	-3398.00442	1130	-3397.63738
190	Biradikal Ph, H	A	-3358.68160	1053	-3358.34177
191	Biradikal Ph, Allyl	A	-3475.39011	1219	-3474.99301
192	Benzolderivat	A	-1049.52109	798	-1049.26594
192	Benzolderivat	B	-1049.46505	799	-1049.20974

	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
184	Modell Germanorbornadien Me_2	B	-3206.21792	988	-3205.89845
199	Begegnungskomplex	B	-3589.59603	1481	-3589.09677
200	Begegnungskomplex	B	-5746.39635	1671	-5745.83819
201	1. Schritt Polymerisation	B	-5746.43000	1676	-5745.87685
202	2. Polymervorstufe	B	-4696.95552	874	-4696.67623
203	Digermabicycloocatadien-^{Me4}NHC	B	-5746.43337	1676	-5745.87018
204	Digermabicycloocatadien	B	-5363.05743	1188	-5362.66668
205	Oligomer linear	A	-13707.5257		-13706.8216
206	Oligomer cyclisch	A	-13707.5822		-13706.8457
209	Germolylkation (Singulett)	A	-3359.10149	1095	-3358.74433
	Germolylkation (SCIPCM)	A	-3359.13586	-	-
	Germolylkation (Triplett)	A	-3359.05086	1089	-3358.70100
210	Silolylkation (Singulett)	A	-1571.58143	1098	-1571.22219
	Silolylkation (SCIPCM)	A	-1571.61552	-	-
	Silolylkation (Triplett)	A	-1571.53308	1093	-1571.17904
211	Alumol (Singulett)	A	-1524.75742	1093	-1524.40143
	Alumol (SCIPCM)	A	-1524.75979	-	-
	Alumol (Triplett)	A	-1524.68957	1087	-1524.33542
212	Borol (Singulett)	A	-1307.18105	1103	-1306.82119
	Borol (SCIPCM)	A	-1307.18318	-	-
	Borol (Triplett)	A	-1307.13890	1100	-1306.78056
217	Me_3Ge	A	-2196.46542	285	-2196.39239
	Me_3Ge (SCIPCM)	A	-2196.51457	-	-
218	Me_3Si	A	-408.73896	286	-408.86698
	Me_3Si (SCIPCM)	A	-408.990307	-	-
	Me_3GeF	A	-2296.65142	294	-2296.57316
	Me_3GeF (SCIPCM)	A	-2296.65408	-	-
	Me_3SiF	A	-509.161551	298	-509.079665
	Me_3SiF (SCIPCM)	A	-509.163141	-	-
	Et_3B[68]	A	-262.48406	527	-262.31828
	Et_3B (SCIPCM)[68]	A	-262.48610	-	-
	Et_3BF[68]	A	-362.43997	530	-362.27401

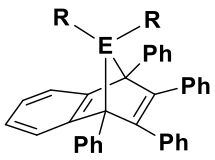
	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
	Et_3BF (SCIPCM)[68]	A	-362.483069	-	-
219	SbF_5	A	-739.566744	31	-739.54596
	SbF_5 (SCIPCM)	A	-739.549180	-	-
	SbF_6	A	-839.595225	36	-839.611409
	SbF_6 (SCIPCM)	A		-	-
220	BCF (SCIPCM)	A	-2208.47648	-	-
213	Germol Ph, F	A	-3459.26409	1098	-3458.90911
	Germol Ph F (SCIPCM)	A	-3459.26729	-	-
214	Silol Ph, F	A	-1671.77562	1102	-1671.41813
	Silol Ph, F (SCIPCM)	A	-1671.77818	-	-
215	Alumol Ph, F	A	-1624.77894	1090	-1624.42798
	Alumol Ph, F (SCIPCM)	A	-1624.81448	-	-
216	Borol Ph, F	A	-1407.17369	1105	-1406.81287
	Borol Ph, F (SCIPCM)	A	-1407.20951	-	-
241	Mes Silolylkation	A	-1689.52199	1312	-1689.08849
225	Germol Pemp, MeCN	A	-3688.45276	1585	-3979.46814
172	Germol Ph, OTf	A	-4320.94196	1172	-4320.56832
	Germol Ph, OTf (SCIPCM)	A	-4320.94598	-	-
234	Germol Pemp, OTf	A	-4517.48391	1541	-4516.97775
	Germol Pemp, OTf (SCIPCM)	A	-4517.48784	-	-
244	Silol Ph, OTf	A	-2533.44200	1177	-2533.06678
	Silol Ph, OTf (SCIPCM)	A	-2533.44553	-	-
		A			
222	Pemp Germolylkation	A	-3555.66055	1457	-3555.17496
	Pemp Germolylkation (SCIPCM)	A	-3555.69265	-	-
	OTf^-	A	-961.63795	75	-961.64152
	OTf (SCIPCM)	A	-961.68634	-	-
248	Germol Ph, ^{Me4}imidazolium	A	-3742.63200	1587	-3742.09866
	Germol Ph, ^{Me4}imidazolium (SCIPCM)	A	-3742.66429	-	-
249	Germol Pemp, ^{Me4}imidazolium	A	-3938.50736	1957	-3939.17545
	Germol Pemp, ^{Me4}imidazolium (SCIPCM)	A	-3939.20646	-	-

	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
247	Germol Ph, $^{i\text{Pr}}$imidazolium	A	-3899.83946	1889	-3899.19472
	Germol Ph, $^{i\text{Pr}}$imidazolium (SCIPCM)	A	-3899.87036	-	-
	Germol Ph, $^{\text{Dipp}}$NHC	A	-4597.78328	2773	-4596.81404
	Germol Ph, cAAC	A	-4194.61747	2348	-4193.79999
	Germol Pemp, $^{i\text{Pr}}$NHC	A	-4096.37641	2264	-4095.59429
250	Silol Ph $^{\text{Me4}}$imidazolium	A	-1955.12229	1593	-1954.58545
	Silol Ph $^{\text{Me4}}$imidazolium (SCIPCM)	A	-1955.15449	-	-
	Germol Ph, F, OTf	A	-4420.93189	1179	-4420.55686
	Germol Ph, F, OTf (SCIPCM)	A	-4420.96823	-	-
	Germol Pemp, F, OTf	A	-4617.47290	1546	-4616.96354
	Germol Pemp, F, OTf (SCIPCM)	A	-4617.50955	-	-
	Silol Ph, F, OTf	A	-2633.44271	1183	-2633.06482
	Silol Ph, F, OTf (SCIPCM)	A	-2633.47880	-	-
		A			
	Germol Ph, F, $^{\text{Me4}}$imidazolium	A	-3842.68213	1509	-3842.15287
	Germol Ph, F, $^{\text{Me4}}$imidazolium (SCIPCM)	A	-3842.68731	-	-
	Germol Pemp, F, $^{\text{Me4}}$imidazolium	A	-4039.22310	1956	-4038.55791
	Germol Pemp, F $^{\text{Me4}}$imidazolium (SCIPCM)		-4039.22798	-	-
	Germol Ph, F $^{i\text{Pr}}$imidazolium	A	-3999.91742	1887	-3999.27654
	Germol Ph, F $^{i\text{Pr}}$imidazolium (SCIPCM)	A	-3999.92217	-	-
	Silol Ph, F, $^{\text{Me4}}$imidazolium	A	-2055.18940	1590	-2054.65697
	Silol Ph, F, $^{\text{Me4}}$imidazolium (SCIPCM)	A	-2055.19369	-	-
	Germol Ph, F, $^{\text{Dipp}}$NHC	A	-4697.84625	2758	-4696.89533
265	$AlCl_3$	A	-1623.23642	13	-1623.2608
	$AlCl_3$ (SCIPCM)	A	-1623.23824	-	-
	$AlCl_3F$	A	-1723.28508	18	-1723.30967
	$AlCl_3F$ (SCIPCM)	A	-1723.32797	-	-
88	Borolkation	A	-1842.28410	1638	-1841.73233
	Borolkation (SCIPCM)	A	-1842.31689	-	-
	$Tipp_2MeGe$	A	-3051.64813	1464	-3051.15053

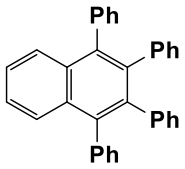
	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
	$Tipp_2MeGe$ (SCIPCM)	A	-3051.68086	-	-
	$Pemp_3Si$	A	-1573.79708	1821	-1573.17525
	$Pemp_3Si$ (SCIPCM)	A	-1573.82513	-	-
	Mes_3Si	A	-1337.95557	1376	-1337.49532
	Mes_3Si (SCIPCM)	A	-1337.98592	-	-
	Et_3Si	A	-526.85908	516	-526.70093
	Et_3Si (SCIPCM)	A	-526.90342	-	-
	Boriniumkation	A	-406.03905	241	-405.97683
	Boriniumkation (SCIPCM)	A	-406.08571	-	-
	Driess Kation	A	-1341.24687	1001	-1340.91718
	Driess Kation (SCIPCM)	A	-1341.52094	-	-
	Borolkation, F	A	-1407.17369	1104	-1406.81288
	Borolkation, F (SCIPCM)	A	-1407.20950	-	-
	$Tipp_2MeGeF$	A	-3151.79878	1476	-3151.29586
	$Tipp_2MeGeF$ (SCIPCM)	A	-3151.80181	-	-
	$Pemp_3SiF$	A	-1673.95712	1835	-1673.32809
	$Pemp_3SiF$ (SCIPCM)	A	-1673.95999	-	-
	Mes_3SiF	A	-1438.12382	1388	-1437.65809
	Mes_3SiF (SCIPCM)	A	-1438.12637	-	-
	Et_3SiF	A	-627.07009	528	-626.90752
	Et_3SiF (SCIPCM)	A	-627.07138		
	Boriniumkation, F	A	-506.36154	256	-506.29489
	Boriniumkation, F (SCIPCM)	A	-506.36346	-	-
	Driess Kation, F	A	-1441.68012	1011	-1441.34993
	Driess Kation, F (SCIPCM)	A	-1441.80420	-	-
		A			
230	Germol Ph, $OPEt_3$	A	-4013.46171	1637	-4012.91366
	Germol Ph, $OPEt_3$ (SCIPCM)	A	-4013.49464	-	-
257	Germol Pemp, $OPEt_3$	A	-4210.00583	2007	-4209.32268
	Germol Pemp, $OPEt_3$ (SCIPCM)	A	-4210.03725	-	-
259	Germol Ph, $OPPh_3$	A	-4470.73135	1837	-4470.11216
258	Silol Ph, $OPEt_3$	A	-2225.96245	1641	-2225.41179
	Silol Ph, $OPEt_3$ (SCIPCM)	A	-2225.99596		
	$OPEt_3$	A	-654.257642	538	-654.08927

	Verbindung	Basissatz	E (SCF) [a.u.]	ZPVE [kJmol^{-1}]	G(298K) [a.u]
227	$OPEt_3$ (SCIPCM)	A	-654.262899	-	-
	$OPPh_3$	A	-1111.51979	737	-1111.28600
133	Germol Cl_2	A	-4048.22578	860	-4047.95701
139	Germol Ph, Cl	A	-3819.61598	1095	-3819.26300
140	Germol Pemp, Cl	A	-4016.15404	1465	-4015.66545
150	Germol Ph, H	A	-3359.95109	1111	-3359.59056
151	Germol Pemp, H		-3556.49264	1480	-3555.99861
152	Germol Ph, Allyl	A	-3476.65824	1278	-3476.23654
144	Germol Ph, Me	A	-3399.27273	1187	-3398.88471
146	Germol Me_2	A	-3207.54355	1044	-3207.20503
137	Germol *n*Bu_2	A	-3443.37849	1498	-3442.87705
240	Silol Cl_2	A	-2644.18372	1146	-2643.81196
244	Silol Ph, Cl	A	-2415.57195	1382	-2415.11659
239	Silol Mes, Cl	A	-2533.49596	1602	-2532.96004
238	Silol Mes, H	A	-2073.83429	1618	-2073.29151
242	Silol Mes, Allyl	A	-2190.53975	1785	-2189.93597
268	Ph Stannolylkation	A	-1496.31349	1092	-1495.95939
269	Ph Plumbolylkation	A	-1474.79251	1090	-1474.43941
270	Pemp Silolylkation	A	-1768.14170	1462	-1767.65142
271	Pemp Stannolylkation	A	-1692.87111	1454	-1692.38772
272	Pemp Plumbolylkation	A	-1671.34866	1453	-1670.86646

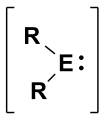
8. Verbindungsverzeichnis



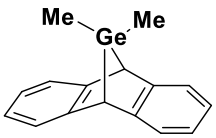
1 (E = Si)
2 (E = Ge)



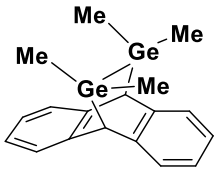
3



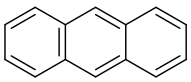
4 (E = Si)
5 (E = Ge)



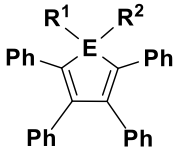
6



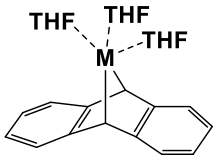
7



8



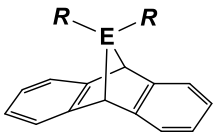
9 E = Si
10 E = Ge



11 M = Li
12 M = Mg

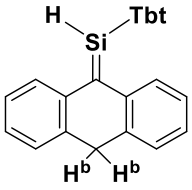
R_2ECl_2

13 E = Si
14 E = Ge

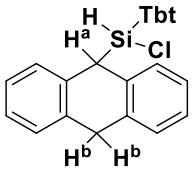


15 E = Si
16 E = Ge

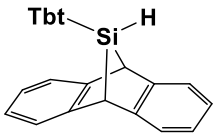
R = Alkyl



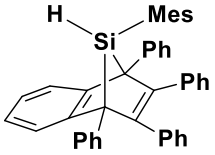
18



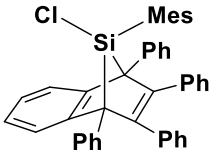
17



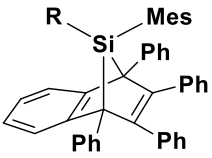
19



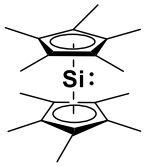
20



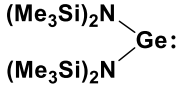
21



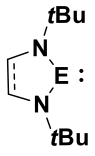
22
R = Me, *n*Bu, $SiMe_3$, NHPh, SPh



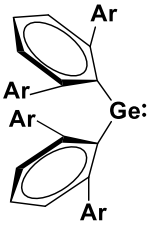
23



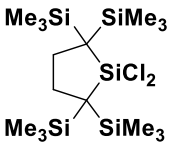
24



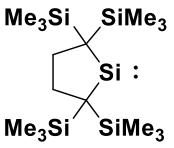
25 E = Si
26 E = Ge



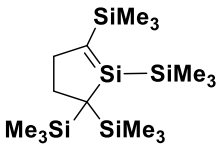
27



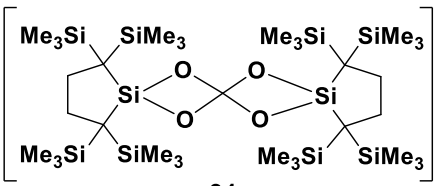
28



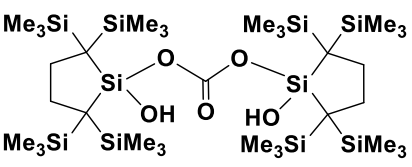
29



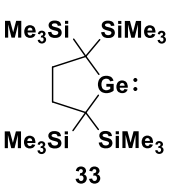
30



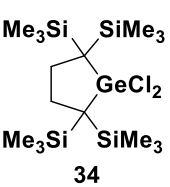
31



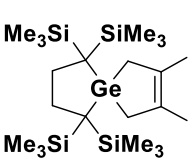
32



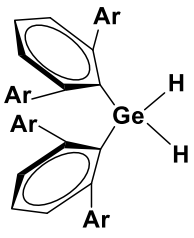
33



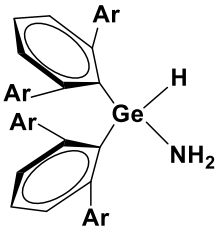
34



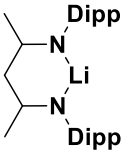
35



36



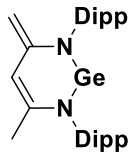
37



38

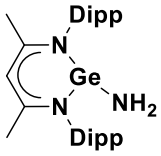
39

40

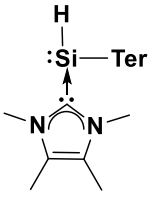


41

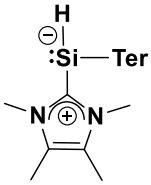
42



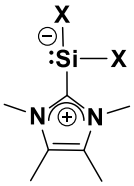
43



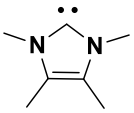
44(A)



44(B)



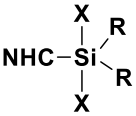
45



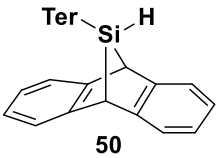
46

47

48

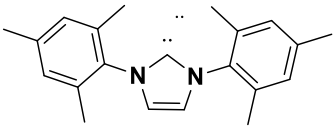


49

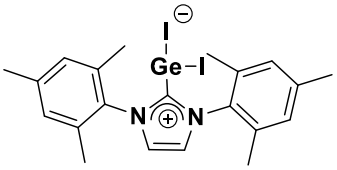


50

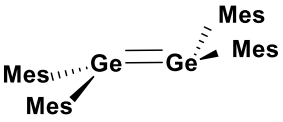
52



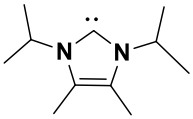
53



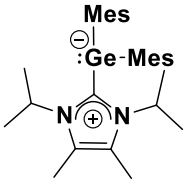
51



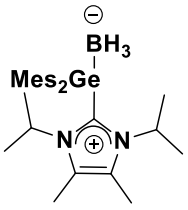
54



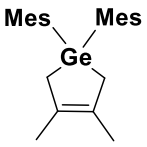
55



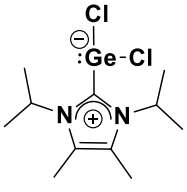
56



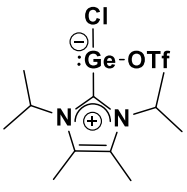
57



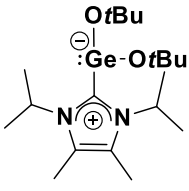
58



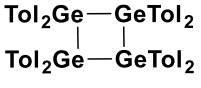
59



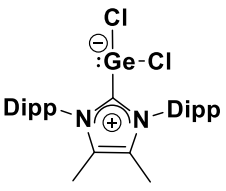
60



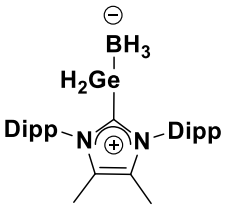
60



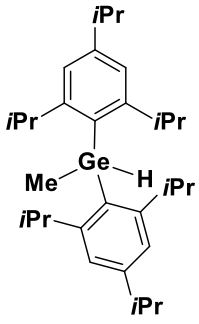
62



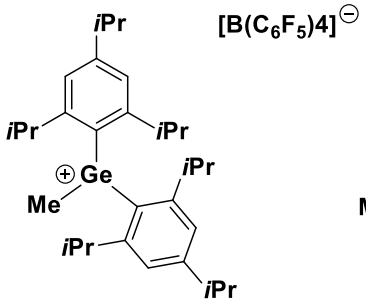
63



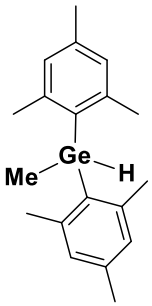
64



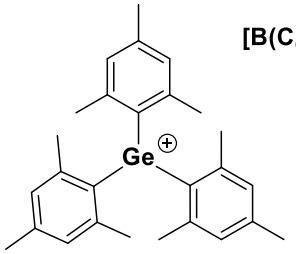
65



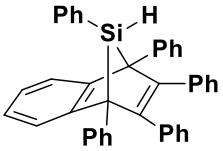
66[B(C6F5)4]



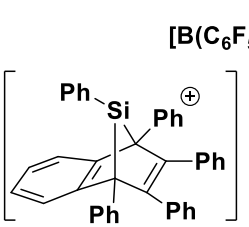
67



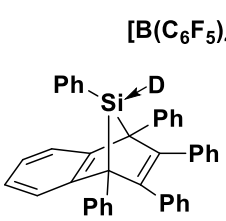
68[B(C6F5)4]



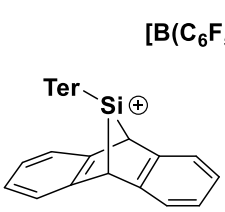
69



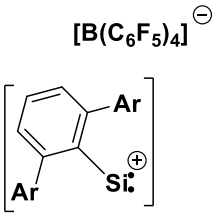
70[B(C6F5)4]



71[B(C6F5)4]

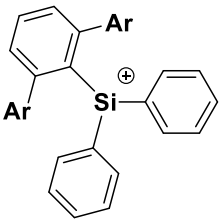


72[B(C6F5)4]

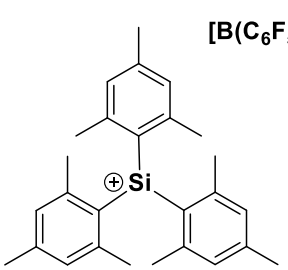


73[B(C6F5)4]

D = CD_3CN, $(C_2D_5)_2O$



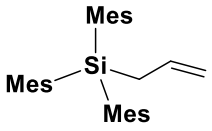
74



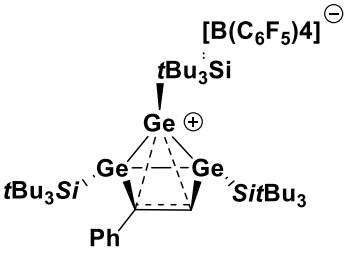
75[B(C6F5)4]

[$Et_3Si(C_6D_6)$][$B(C_6F_5)_4$]

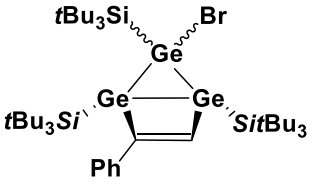
76



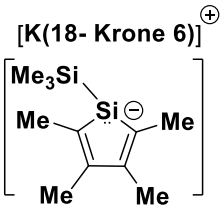
77



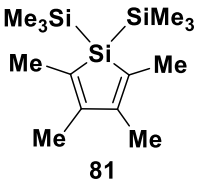
78[B(C6F5)4]



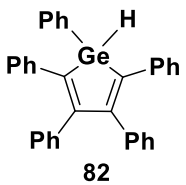
79



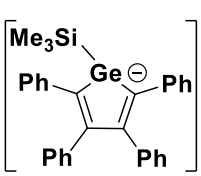
[K]80



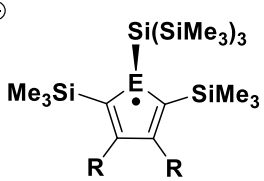
81



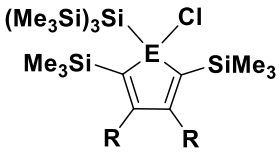
82



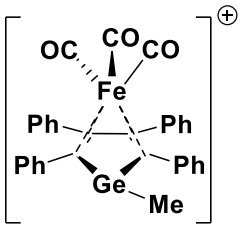
[Li]83



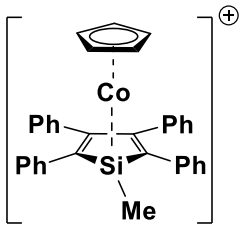
84
E = Si, Ge
R = Me, Ph



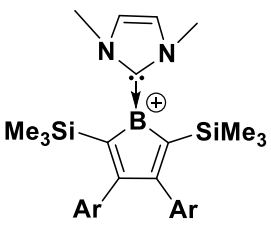
85



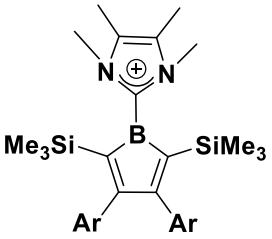
86



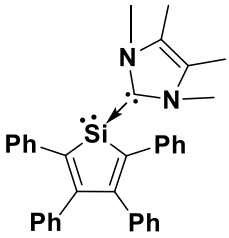
87



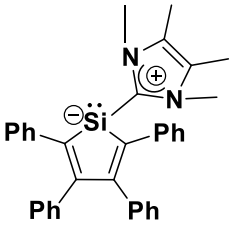
88A



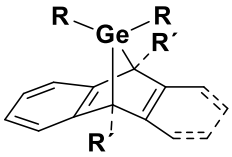
88B



89A

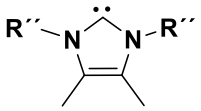


89B



90

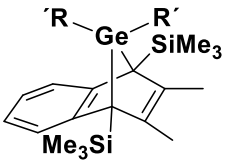
R = Alkyl. Aryl
R´ = H, $SiMe_3$



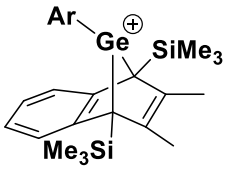
91

R´´ = Me, *i*Pr, Dipp

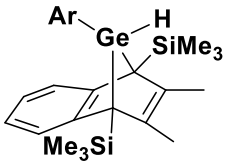
[WCA]⊖



92

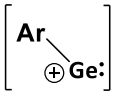


93[WCA]



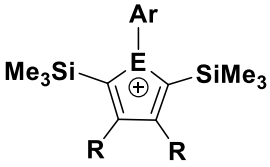
94

[WCA]⊖

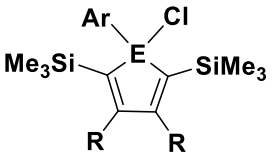


95[WCA]

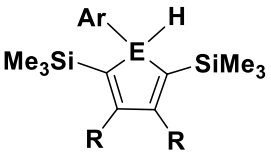
R´ = Alkyl, Aryl



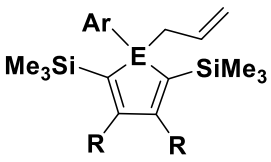
96 E = Ge, R = Me
97 E = Si, R = Ph



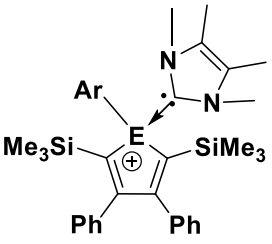
98



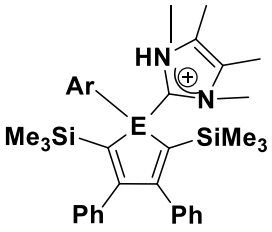
99



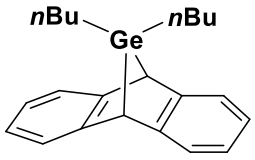
100



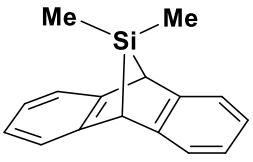
101A



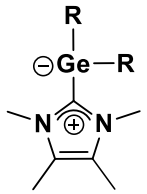
101B



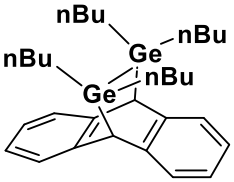
102



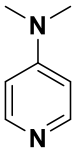
103



104 = R = Me
105 = R= *n*Bu



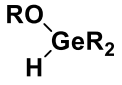
106



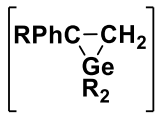
107

$R_2Ge{=}M(CO_5)$

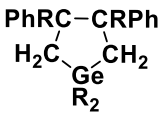
108



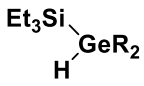
109



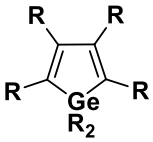
110



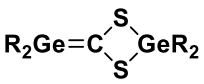
111



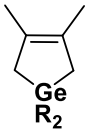
112



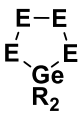
113



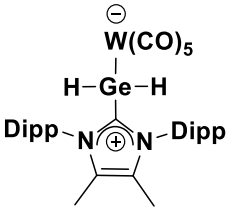
114



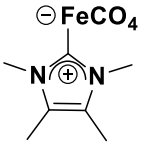
115



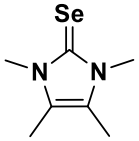
116



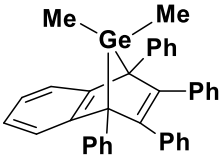
117



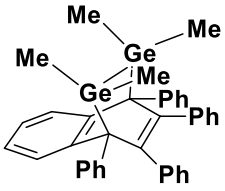
118



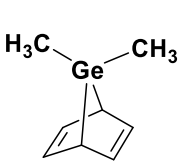
119



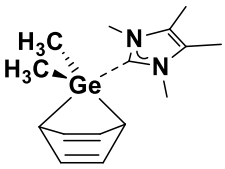
119



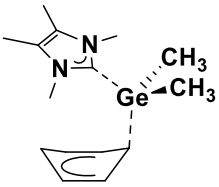
121



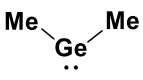
122



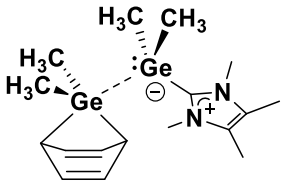
123



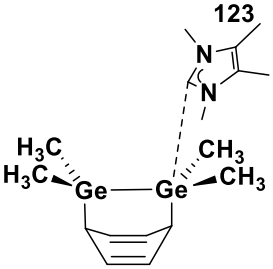
124



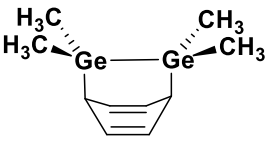
125



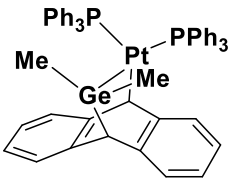
126



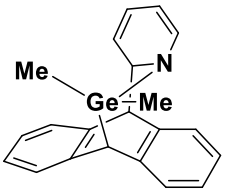
127



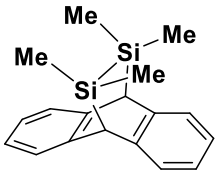
128



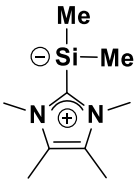
129



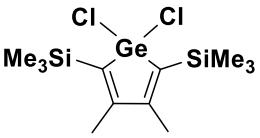
130



131



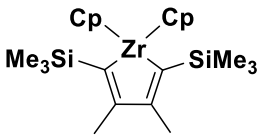
132



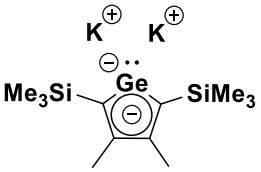
133

Cp$_2$ZrCl$_2$

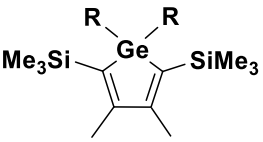
134



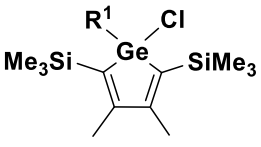
135



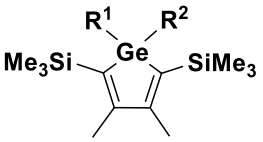
136



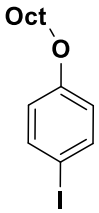
137 (R=*n*Bu)
138 (R=*n*Oct)



139 (R^1= Ph)
140 (R^1=Pemp)
141 (R^1=C$_6$H$_4$OOct)
142 (R^1=Me)

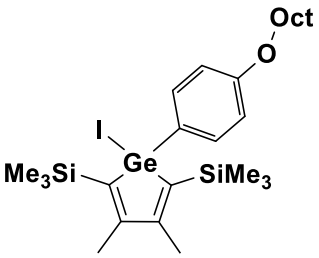


143 (R^1=Ph; R^2=Ph)
144 (R^1=Ph; R^2=Me)
145 (R^1=C$_6$H$_4$OOct; R^2=Me)
146 (R^1=Me; R^2=Me)

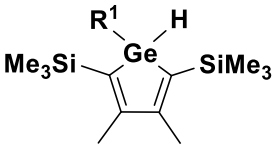


147

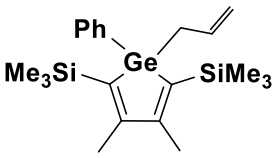
148



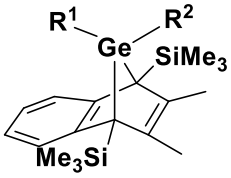
149



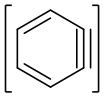
150 (R^1=Ph)
151 (R^1=Pemp)



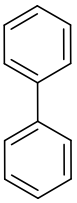
152



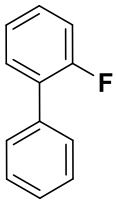
153= R^1=R^2=Me
154= R^1=R^2=*n*Bu
155= R^1=R^2=*n*Oct
156= R^1=Ph; R^2=Me
157= R^1=C_6H_4OOct; R^2=Me



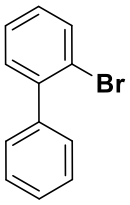
158



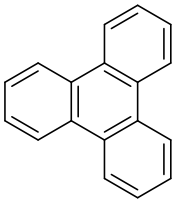
159a



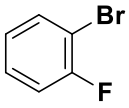
159b



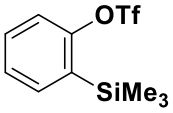
159c



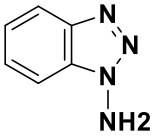
160



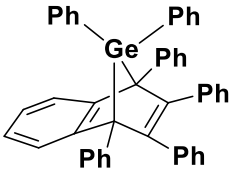
161



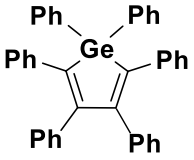
162



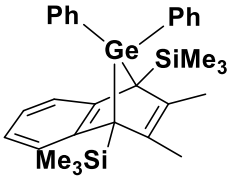
163



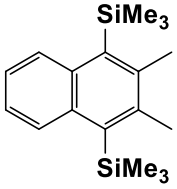
164



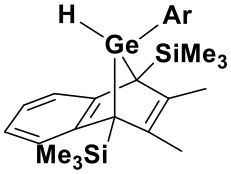
165



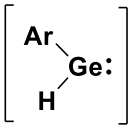
166



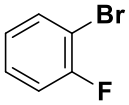
167



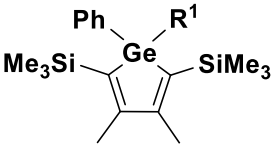
168 (Ar=Ph)
169 (Ar=Pemp)



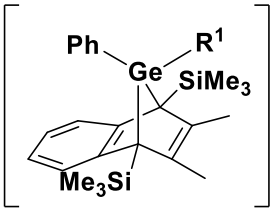
170



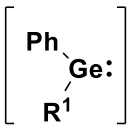
171



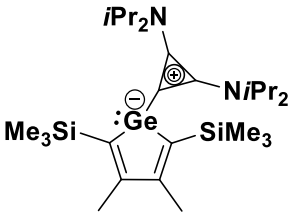
152 (R^1= Allyl)
172 (R^1= OTf)



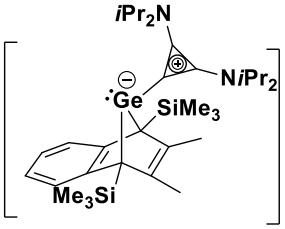
173 (R^1= Allyl)
174 (R^1= OTf)



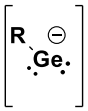
175 (R^1=Allyl)
176 (R^1=OTf)



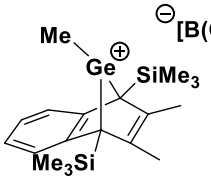
177



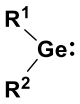
178



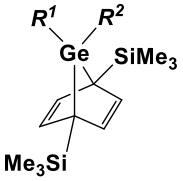
179



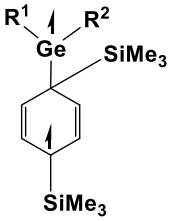
180 $[B(C_6F_5)_4]$



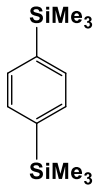
^{1}181= R^1=Ph; R^2=Me
^{1}182= R^1=Ph; R^2=H
^{1}183= R^1=Cyclopropenylium; R^2=-



^{1}184= R^1=R^2=Me
^{1}185= R^1=Ph; R^2=Me
^{1}186= R^1=Ph; R^2=H
^{1}187= R^1=Ph; R^2=Allyl



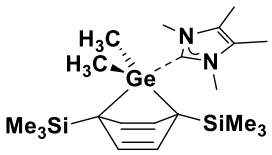
^{3}188= R^1=R^2=Me
^{3}189= R^1=Ph; R^2=Me
^{3}190= R^1=Ph; R^2=H
^{3}191= R^1=Ph; R^2=Allyl



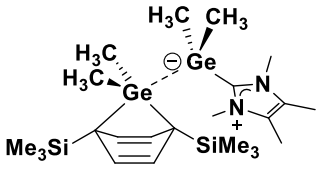
192

unlösliches Polymer

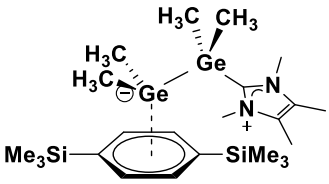
193 (R^1 = Me; R^2 = Me; R^3 = Me; R^4 = Me)
194 (R^1 = Me; R^2 = Me; R^3 = Dipp; R^4 = H)
195 (R^1 = *n*Bu; R^2 = *n*Bu; R^3 = Me; R^4 = Me)
196 (R^1 = *n*Oct; R^2 = *n*Oct; R^3 = Me; R^4 = Me)
197 (R^1 = Me; R^2 = Ph; R^3 = Me; R^4 = Me)
198 (R^1 = Me; R^2 = C_6H_4OOct; R^3 = Me; R^4 = Me)



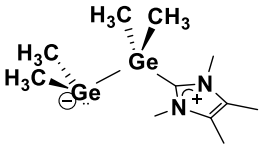
199



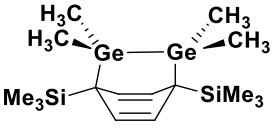
200



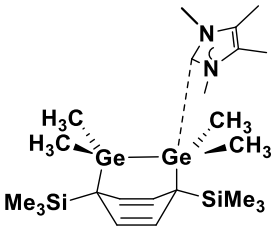
201



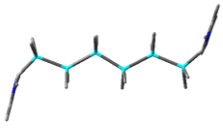
202



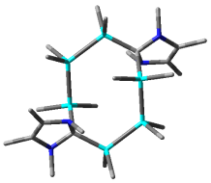
203



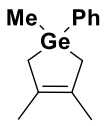
204



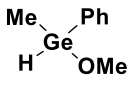
205



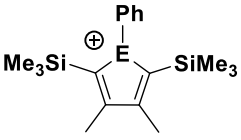
206



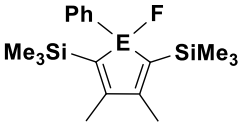
207



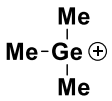
208



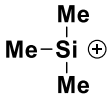
209 (E = Ge)
210 (E = Si)
211 (E = Al)
212 (E = B)



213 (E = Ge)
214 (E = Si)
215 (E = Al)
216 (E = B)



217



218

SbF_5

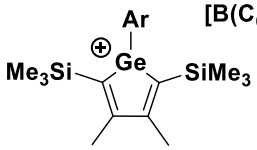
219

$[B(C_6F_5)_3]$

220

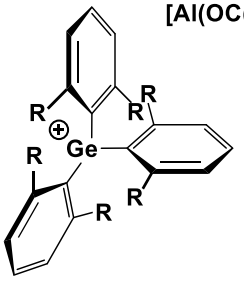
$[PhC][B(C_6F_5)_4]$

221



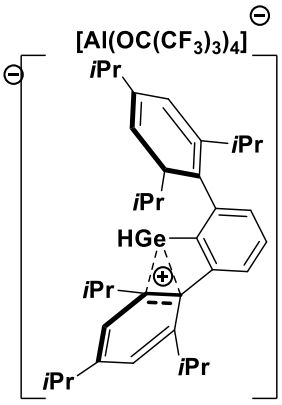
$[B(C_6F_5)_4]$

209 $[B(C_6F_5)_4]$ Ar = Ph
222 $[B(C_6F_5)_4]$ Ar = Pemp



$[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

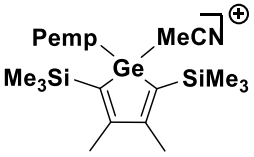
223 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$



$[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

224 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

$[B(C_6F_5)_4]$



225$[B(C_6F_5)_4]$

$[Ag][CB_{12}Br_{12}]$

226

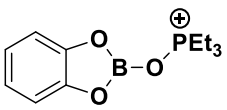
$OPEt_3$

227

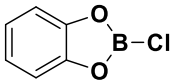
$[Ag][CB_{11}H_5Br_6]$

228

$[HCB_{11}H_5Br_6]$

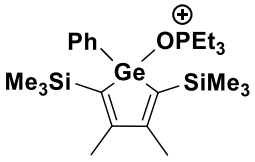


229 $[HCB_{11}H_5Br_6]$



230

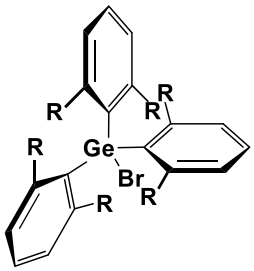
$[B_{12}Br_{12}]$



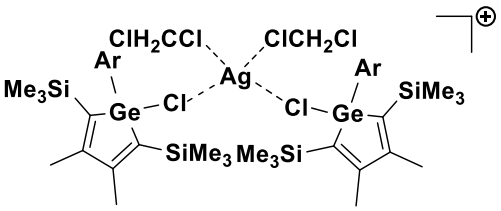
231$_2$$[B_{12}Br_{12}]$

$[Ag]$ $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

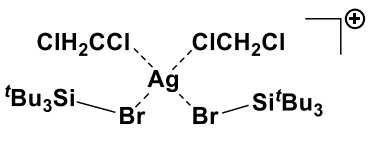
232



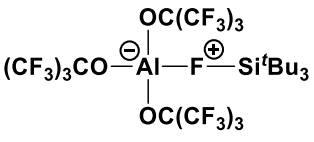
233



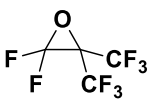
234



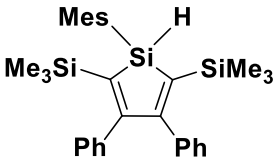
235



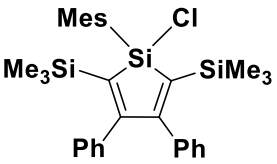
236



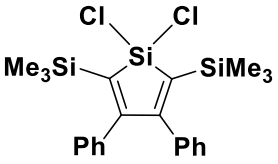
237



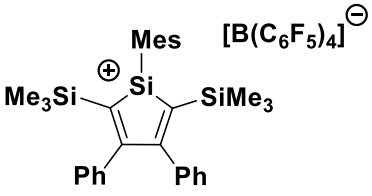
238



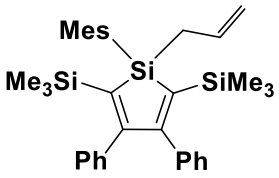
239



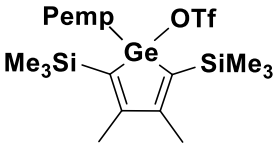
240



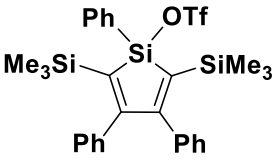
241 $[B(C_6F_5)_4]$



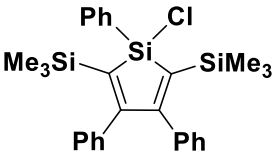
242



243



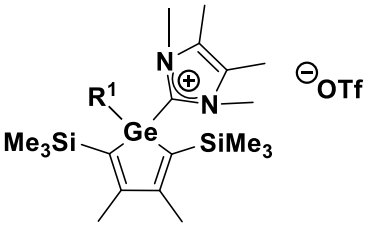
244



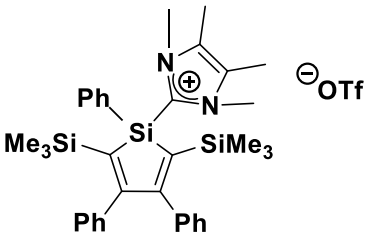
245

Et_3SiOTf

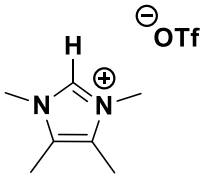
246



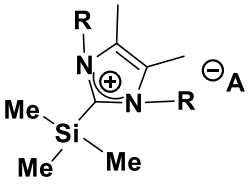
248 (R^1= Ph; R^2= Me) [OTf]
247 (R^1= Ph; R^2= *i*Pr) [OTf]
249 (R^1=Pemp; R^2= Me) [OTf]



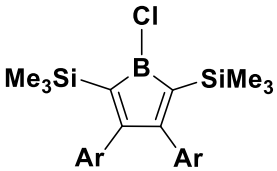
250[OTf]



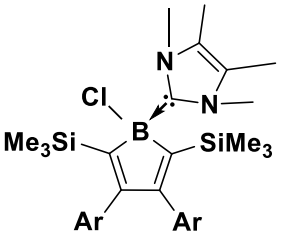
251[OTf]



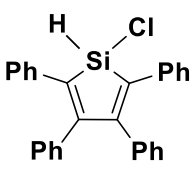
253 (R= Et) [I]
252 (R= ^{t}Bu) [NTf_2]



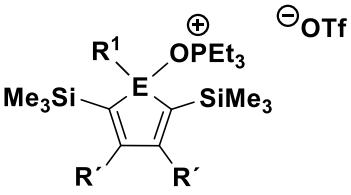
254



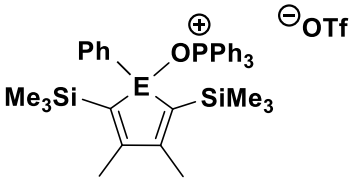
255



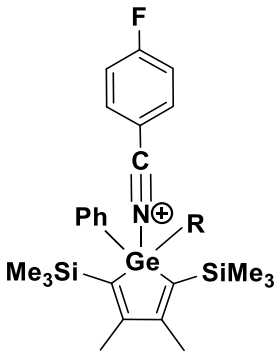
256



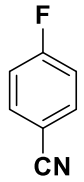
257[OTf] (E = Ge; R =Pemp; R´= Me)
258[OTf] (E = Si; R = Ph R´= Ph)



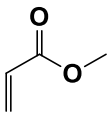
259[OTf]



260 R = OTf
261 R = ^{Me4}Imidazolium [OTf]

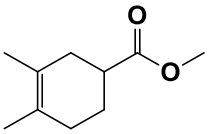


262



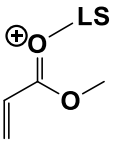
263

264

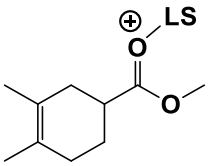


265

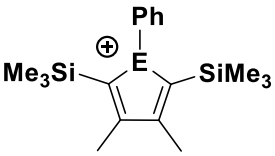
266



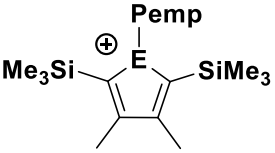
267



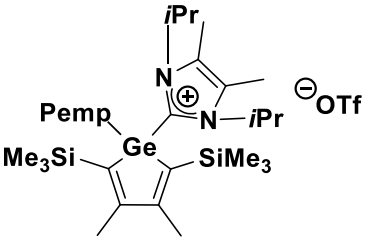
268



269 (E = Sn)
270 (E = Pb)



271 (E = Si)
222 (E = Ge)
272 (E = Sn)
273 (E = Pb)



274

9. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AN	Akzeptor Nummer
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflection
au	Atomic units
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit
c	Konzentration (mol/L)
cAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CIDNP	chemical induced dynamic nuclear polarization
Cp	Cyclopentadienyl
CP-MAS	Cross Polarization Magic-Angle Spinning
δ	Chemische Verschiebung
d	Dublett
DB	Doppelbindung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DFT	Density functional theory
DIPP	Di*iso*propylphenyl
DMAP	(Dimethylamino)-pyridin
EA	Elementaranalyse
EB	Einzelbindung
EI	Elektronenstoßionisation
EPR	Elektronenspinresonanz
equiv.	Äquivalent
FBN	Fluorbenzonitril
FIC	Fluoridionenaffinität
FID	Free Induction Decay
G	Gibbs-Enthalpie
GC	Gaschromatographie
H	Hartree
HOMO	highest occupied molecular orbital
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HR	High Resolution

Hz	Hertz
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer
*i*Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
λ	Wellenlänge
λ_{max}	langwelligste Wellenlänge
LA	Lewis acid (Lewis-Säure)
LDA	Lithiumdi*iso*propylamid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
MALDI ToF	Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierung Flugzeitanalyse
Me	Methyl
MeLi	Methyllithium
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MO	molecular orbital
MS	Massenspektrometrie
*n*Bu	*n*-Butyl
^{n}BuLi	*n*-Butyllithium
NHC	N-heterocyclisches Carben
NICS	Nucleus-independent chemical shift
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
*n*Oct	*n*-Octyl
NRT	Nucleus-independent chemical shift
OTf	Trifluormethansulfonsäureester (Triflat)
Pemp	Pentamethylphenyl
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
ppm	parts per million
q	Quartett
r.t.	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett

T	Temperatur
Tbt	2,4,6 tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
Ter	Terphenyl, 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tol	4-Methylphenyl
vdW	van der Waals
VT	variable temperature
WBI	Wiberg Bond Indices
WCA	Weakly coordinating anion

10. Literaturverzeichnis

Uncategorized References

[1] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479-3511.

[2] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 3608-3680.

[3] P. P. Power, *nature* **2010**, *463*.

[4] M. Usher, A. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chemistry A European Journal* **2016**, *22*, 11685–11698.

[5] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16272-16282.

[6] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 8231-8261.

[7] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4946-4953.

[8] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9676-9682.

[9] K. Mitsuo, H. Takakazu, S. Hideki, *Chemistry Letters* **1992**, *21*, 555-558.

[10] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2981-2984.

[11] J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Nature Reviews Chemistry* **2020**, *4*, 54-62.

[12] W. P. Neumann, M. Schriewer, *Tetrahedron Letters* **1980**, *21*.

[13] G. J. D. Peddle, D. N. Roark, A. M. Good, S. G. McGeachin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*.

[14] T. Leshina, M. Taraban, V. Plyusnin, O. Volkova, M. Egorov, *Russian Chemical Bulletin* **2000**, *49*, 421-426.

[15] S. P. Kolesnikov, M. P. Egorov, A. M. Galminas, M. B. Ezhova, O. M. Nefedov, T. V. Leshina, M. B. Taraban, A. I. Kruppa, V. I. Maryasova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *391*, c1-c6.

[16] H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 1596-1599.

[17] J. G. Zavistoski, J. J. Zuckerman, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 6612-6616.

[18] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 1508-1510.

[19] W. S. Paddon-Row Michael, Jordan, Kenneth D., *J. Chem. Soc.* **1990**, *2*.

[20] C. Gerdes, J. Schuppan, A.-R. Grimmer, M. Bolte, W. Saak, T. Müller, *Silicon* **2010**, *2*, 217-227.

[21] H. Sakurai, Y. Nakadaira, T. Koyama, H. Sakaba, *Chemistry Letters* **1983**, *12*, 213-216.

[22] M. B. Geeson, W. J. Transue, C. C. Cummins, *Organometallics* **2019**, *38*, 3229-3232.

[23] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 10353-10361.

[24] A. Velian, W. J. Transue, C. C. Cummins, *Organometallics* **2015**, *34*, 4644-4646.

[25] D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtmann, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6061-6067.

[26] J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics* **2001**, *20*, 4584-4592.

[27] A. Marinetti-Mignani, R. West, *Organometallics* **1987**, *6*, 141-144.

[28] K. Atsushi, O. Masahiro, Y. Yohsuke, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 960-961.

[29] M. Okimoto, A. Kawachi, Y. Yamamoto, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1419-1426.

[30] H. Appler, L. W. Gross, B. Mayer, W. P. Neumann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *291*.

[31] S. Hideki, O. Kazuya, N. Yasuhiro, *Chemistry Letters* **1986**, *15*, 1797-1800.

[32] R. Corriu, G. a. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. Tan, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *466*, 55-68.

[33] A. Velian, C. C. Cummins, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 13978-13981.

[34] T. Sasamori, S. Ozaki, N. Tokitoh, *Chemistry Letters* **2007**, *36*.
[35] N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1425-1426.
[36] A. Velian, M. Nava, M. Temprado, Y. Zhou, R. W. Field, C. C. Cummins, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13586-13589.
[37] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *98*.
[38] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1992**, *91*.
[39] M. Driess, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 525-526.
[40] M. Haaf, T. Schmedake, R. West, *Raabe G, Michl J (1985) Chem Rev* **2000**, *85*, 419.
[41] M. Kira, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2893-2903.
[42] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2691-2692.
[43] 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.
[44] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*.
[45] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9722-9723.
[46] X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics* **2014**, *33*, 5434-5439.
[47] K. Mitsuo, I. Shintaro, I. Takeaki, I. Masaaki, K. Chizuko, I. Lubov, S. Hideki, *Chemistry Letters* **1999**, *28*, 263-264.
[48] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9628-9629.
[49] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4349-4352.
[50] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4600-4601.
[51] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 798-800.
[52] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3028-3031.
[53] S. Khan, H. W. Roesky, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 1636-1648.
[54] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6047-6048.
[55] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 370-374.
[56] G. Frenking, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6040-6046.
[57] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 1541-1542.
[58] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
[59] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 4871-4881.
[60] P. A. Rupar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
[61] M. J. Ward, P. A. Rupar, M. W. Murphy, Y.-M. Yiu, K. M. Baines, T. K. Sham, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7016-7018.
[62] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemical Communications* **2009**, 7119-7121.
[63] H. F. T. Klare, L. Albers, L. Süsse, S. Keess, T. Müller, M. Oestreich, *Chemical Reviews* **2021**, *121*, 5889-5985.
[64] V. Y. Lee, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*.
[65] T. Müller, *Germylium Ions and Germylium Ion-like Species in Organogermanium Compounds: Theory and Application*, John Wiley and Sons, Hoboken NJ USA, **2021**.

[66] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 400-401.
[67] A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, *275*, 60-61.
[68] S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 15123-15130.
[69] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 4426-4434.
[70] N. Kordts, C. Borner, R. Panisch, W. Saak, T. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 1492-1498.
[71] S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1719-1722.
[72] A. Denhof, M. Olaru, E. Lork, S. Mebs, L. Chęcińska, J. Beckmann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020*, 4093-4110.
[73] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066-2090.
[74] J. Y. Corey, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 3237-3238.
[75] J. Y. Corey, R. West, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 2430-2433.
[76] A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713-4722.
[77] C. Gerdes, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2012**.
[78] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5001-5008.
[79] Y. Ishida, A. Sekiguchi, Y. Kabe, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11468-11469.
[80] C. Schenk, C. Drost, A. Schnepf, *Dalton Transactions* **2009**, 773-776.
[81] S. Ishida, T. Nishinaga, R. West, K. Komatsu, *Chemical Communications* **2005**, 778-780.
[82] A. Martens, P. Weis, M. C. Krummer, M. Kreuzer, A. Meierhöfer, S. C. Meier, J. Bohnenberger, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Chemical Science* **2018**, *9*, 7058-7068.
[83] S. Yamaguchi, K. Tamao, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 3693-3702.
[84] M. Saito, M. Yoshioka, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 765-780.
[85] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*.
[86] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11608-11609.
[87] R. Breslow, *The Chemical Record* **2014**, *14*, 1174-1182.
[88] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics* **1996**, *15*, 1755-1757.
[89] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8428-8429.
[90] Z. Dong, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 10858-10865.
[91] T. Müller, C. R. W. Reinhold, M. Schmidtmann, B. Tumanskii, *Chemistry – A European Journal*, *n/a*.
[92] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 10457-10468.
[93] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 882-884.
[94] M. D. Curtis, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 4241-4242.
[95] P. Dufour, J. Dubac, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001-3003.
[96] Y. Liu, D. Ballweg, T. Müller, I. A. Guzei, R. W. Clark, R. West, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12174-12181.
[97] A. Dhiman, Z.-R. Zhang, R. West, J. Y. Becker, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *573*, 139-146.
[98] Z. Dong, C. R. W. Reinhold, M. Schmidtmann, T. Müller, *Organometallics* **2018**, *37*, 4736-4743.

[99] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, R. H. Herber, M. Saito, *Organometallics* **2014**, *33*, 2910-2913.
[100] M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara, M. Minoura, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 4674-4676.
[101] E. G. Janzen, J. B. Pickett, W. H. Atwell, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *10*, P6-P8.
[102] I. S. Toulokhonova, T. C. Stringfellow, S. A. Ivanov, A. Masunov, R. West, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5767-5773.
[103] R. Breslow, *Accounts of Chemical Research* **1973**, *6*, 393-398.
[104] R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 5349-5350.
[105] P. Costa, I. Trosien, J. Mieres-Perez, W. Sander, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 13024-13030.
[106] N. C. Baird, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 4941-4948.
[107] K. Jorner, R. Emanuelsson, C. Dahlstrand, H. Tong, A. V. Denisova, H. Ottosson, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 9295-9303.
[108] T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 11684-11689.
[109] J. B. Lambert, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2278-2278.
[110] T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2276-2278.
[111] M. Otto, D. Scheschkewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2275-2276.
[112] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825-827.
[113] P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19*, 484-485.
[114] H. Sakurai, J. Hayashi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *63*, C10-C12.
[115] Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063-3065.
[116] D. Lutters, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2016**.
[117] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtmann, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952-4958.
[118] P. K. Freeman, L. Hutchinson, *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48*, 879-881.
[119] B. Bogdanovic, *Accounts of Chemical Research* **1988**, *21*, 261-267.
[120] P. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*.
[121] T. Norihiro, K. Kuniyuki, M. Tsuyoshi, O. Renji, *Chemistry Letters* **1995**, *24*, 827-828.
[122] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167-171.
[123] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10428-10429.
[124] W. J. Leigh, C. R. Harrington, I. Vargas-Baca, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16105-16116.
[125] G. Billeb, W. P. Neumann, G. Steinhoff, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*, 5245-5248.
[126] 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.
[127] A. D. Phillips, P. P. Power, *Acta Crystallographica Section C* **2005**, *61*, o291-o293.
[128] D. Mandal, D. Dhara, A. Maiti, L. Klemmer, V. Huch, M. Zimmer, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, A. Jana, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 2873-2878.
[129] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1993**, *48*, 973-977.
[130] P. Bleckmann, R. Minkwitz, W. P. Neumann, M. Schriewer, M. Thibud, B. Watta, *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 2467-2470.
[131] S. Fortier, Y. Zhang, H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* **2010**, *29*, 1041-1044.
[132] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2310-2312.
[133] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 1880-1889.

[134] N. B. Ambhaikar, J. M. Campagne, I. E. Celik, V. M. Dembitsky, M. A. Graham, K. Holzschneider, M. Jaschinski, W. Kipke, S. F. Kirsch, K. Kunz, E. Leclerc, G. Li, Z. Li, W. Makow, T. Müller, C. L. Ochoa, I. M. Ramirez y Medina, C. M. Rayner, A. Staubitz, X. L. Sun, M. Szostak, U. K. Tambar, T. Tian, M. L. Tong, X. Y. Wang, I. A. Yaremenko, N. Yoshikai, (Eds.: M. Christmann, Z. Huang, J. A. Joule, C. J. Li, J. J. Li, C. Marschner, E. J. Petersson, H. U. Reissig, A. O. Terent'ev), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2020**.
[135] C. R. W. Reinhold, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Oldenburg, **2016**.
[136] M. Westerhausen, B. Stein, M. W. Ossberger, H. Görls, J. C. Galvez Ruiz, H. Nöth, P. Mayer, *Arkivoc* **2007**, 46-59.
[137] X. Yan, C. Xi, *Accounts of chemical research* **2015**, *48*, 935-946.
[138] L. Möllmann, Forschungsbericht, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2021**.
[139] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie, Vol. 6*, Thieme, Stuttgard, **2009**.
[140] K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Coordination chemistry reviews* **1995**, *145*, 157-200.
[141] M. Talavera, G. Meißner, S. G. Rachor, T. Braun, *Chemical Communications* **2020**, *56*, 4452-4455.
[142] W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, *Organometallics* **1989**, *8*.
[143] C. Burmester, F. Diederich, A. G. Fallis, R. Faust, R. A. Aitken, **2014**.
[144] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 2729-2736.
[145] A. Schäfer, A. Schäfer, T. Müller, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 9296-9303.
[146] T. V. Leshina, O. S. Volkova, M. B. Taraban, *Russian Chemical Bulletin* **2001**, *50*, 1916-1928.
[147] M. Schriewer, W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **1981**, *93*.
[148] I. Kaya, M. Yıldırım, M. Kamacı, *European polymer journal* **2009**, *45*, 1586-1598.
[149] J. Shinar, H. S. Wu, R. Shinar, H. R. Shanks, *Journal of Applied Physics* **1987**, *62*, 808-812.
[150] Spectral Database for Organic Compunds SDBS.
[151] I. Nehls, *Solid state NMR for chemists. Von COLIN A. FYFE. ISBN 0-88955-038-7. Guelph, Ontario, Canada, N1H6Z9: C. F. C. Press, P.O. Box 1720: 1983. 593 S., geb., $ 55.00, Vol. 38*, **1987**.
[152] E. Carberry, B. Dombek, C. S. Cohen, *journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *36*.
[153] K. Mochida, H. Chiba, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *473*.
[154] W. A. Yager, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 2033-2034.
[155] Z. Wang, Y. Zhou, J.-X. Zhang, I. Krummenacher, H. Braunschweig, Z. Lin, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 9612-9621.
[156] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800-6803.
[157] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9604-9606.
[158] C. Eschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
[159] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*.
[160] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 1112-1119.
[161] C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, P. Rashidi-Ranjbar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 12630-12637.
[162] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1821-1830.
[163] L. Greb, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 17881-17896.
[164] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7659-7663.
[165] J. Y. Corey, D. Gust, K. Mislow, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *101*, C7-C8.
[166] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241-249.
[167] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **1975**, *106*, 1235-1257.

[168] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.
[169] A. Budanow, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 2524-2527.
[170] J. Behrends, Forschungsbericht, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,

Oldenburg, **2021**.
[171] C. Fekete, I. Kovács, L. Nyulászi, T. Holczbauer, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 11064-11067.
[172] P. Vollhardt, N. Schore, *Organische Chemie Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
[173] P. Che, F. Lu, X. Nie, Y. Huang, Y. Yang, F. Wang, J. Xu, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 1077-1080.
[174] K. Trainor, J. A. Palumbo, D. W. S. MacKenzie, E. M. Meiering, *Protein Science* **2020**, *29*, 306-314.
[175] G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *Organometallics* **1984**, *3*, 1337-1340.
[176] W. Uhlig, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1994**, *49*, 609-614.
[177] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815-5824.
[178] R. Becerra, R. Walsh, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 988-1008.
[179] K. V. Zaitsev, A. A. Kapranov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, B. N. Tarasevich, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *700*, 207-213.
[180] K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Main Group Metal Chemistry* **2014**, *37*, 67-74.
[181] A. Hermannsdorfer, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 23132-23136.
[182] D. Lutters, A. Merk, M. Schmidtmann, T. Müller, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 9026-9032.
[183] C. Eisenhut, T. Szilvási, G. Dübek, N. C. Breit, S. Inoue, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 10061-10069.
[184] P. Frisch, T. Szilvási, A. Porzelt, S. Inoue, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 14931-14937.
[185] D. Sarkar, C. Weetman, S. Dutta, E. Schubert, C. Jandl, D. Koley, S. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 15403-15411.
[186] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 245-250.
[187] M. F. Silva Valverde, E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 9400-9408.
[188] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 801-808.
[189] G. Hilt, A. Nödling, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 7071-7075.
[190] S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871-885.
[191] F. Hanusch, L. Groll, S. Inoue, *Chemical Science* **2021**, *12*, 2001-2015.
[192] G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 2778.
[193] K. A. Al-Farhan, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1992**, *22*, 687-689.
[194] S. Rathjen, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2021**.
[195] S. Künzler, (Ed.: C. v. O. U. Oldeburg), Dissertation, Oldenburg, **2019**.
[196] P. Vermeeren, T. A. Hamlin, I. Fernández, F. M. Bickelhaupt, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 6201-6206.
[197] F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro, *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, *2001*, 439-455.
[198] U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chemical reviews* **1993**, *93*, 741-761.
[199] S. Künzler, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. Oldenburg, **2019**.
[200] P. Yates, P. Eaton, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 4436-4437.
[201] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302-308.

[202] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4421-4428.
[203] A. Pöcheim, G. A. Özpınar, T. Müller, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 17252-17260.
[204] A. V. Denisova, J. Tibbelin, R. Emanuelsson, H. Ottosson, *Molecules* **2017**, *22*, 370.
[205] X. Zhan, S. Barlow, S. R. Marder, *Chemical Communications* **2009**, 1948-1955.
[206] I.-M. R. y. Medina, Dissertation, Universität Bremen, Bremen, **2021**.
[207] I.-M. Ramirez y Medina, M. Rohdenburg, F. Mostaghimi, S. Grabowsky, P. Swiderek, J. Beckmann, J. Hoffmann, V. Dorcet, M. Hissler, A. Staubitz, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 12562-12575.
[208] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2007**.
[209] G. M. Sheldrick, in *TWINABS 2012/1* (Ed.: Brucker), Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
[210] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
[211] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst* **2015**, *48*, 3-10.
[212] L. E. Aleandri, B. Bogdanovic, in *Active Metals*, pp. 299-338.
[213] C. R. W. Reinhold, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2016**.
[214] F. Fringuelli, R. Girotti, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Organic Letters* **2006**, *8*, 2487-2489.
[215] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. , X. L. Nakatsuji, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, , D. W.-Y. J. L. Sonnenberg, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. , J. G. Zakrzewski, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, , H. N. O. Kitao, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. , V. N. S. Kudin, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. , J. M. M. Cossi, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox,, *Gaussian16, Revision A, Inc., Wallingford CT* **2016**, *121*, 150-166.
[216] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215-241.
[217] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
[218] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. Im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Oldenburg, 01. Oktober 2021

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Wiebke Marie Wohltmann

Geburtsdatum: 15.07.1992

Geburtsort: Bremen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

seit 10/2017	**Promotion** Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg)
10/2014 – 11/2016	**Master of Science Chemie** Universität Bremen Abschlussarbeit: *Synthese von peri-substituierten Tellurverbindungen zur Wechselwirkungsanalyse*
10/2011 – 09/2014	**Bachelor of Science Chemie** Universität Bremen Abschlussarbeit: *Intramolekular koordinierte Tellurverbindungen*
2011	**Abitur** Schulzentrum am Rübekamp (Bremen)

Konferenzteilnahmen

03/2021	Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation, Oldenburg
10/2019	22. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Oldenburg (Poster)
09/2019	International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Saitama (Japan) (Poster)
03/2019	Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation, Oldenburg (Poster)
09/2018	9th European Silicon Days, Saarbrücken