



**Niedrigkoordinierte Germaniumverbindungen zwischen  
zweidimensionalen Cyclen und dreidimensionalen Clustern**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades und Titels eines  
**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

angenommene Dissertation

von

**M. Sc. Lukas Bührmann**

geboren am 02.02.1996 in Vechta



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2020 bis Juli 2024 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-MU-1440/13-1) und die Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unterstützt. Ein Auslandsaufenthalt an der University of Strathclyde in Glasgow, Schottland, wurde durch ScotCHEM und finanziell durch die Schottische Regierung im Rahmen des *SFC Saltire Emerging Researcher ScotCHEM European Exchanges Scheme* unterstützt. Die Berechnungen wurden an den HPC Clustern CARL und ROSA der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg durchgeführt. Diese wurden von der DFG (INST 184/108-1 FUGG und INST 184/225-1 FUGG) und dem Ministerium für Wissenschaft und Kultur (MWK) des Landes Niedersachsen finanziert.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. David Scheschkewitz

Tag der Disputation: 20.09.2024



## **Danksagung**

Zunächst gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchgeführt haben zu dürfen. Eine gute und intensive Betreuung, die Bereitschaft zu teils langandauernden Diskussionen sowie ein kritischer Blick auf die Dinge, aber auch die seinerseits gewährten vielen wissenschaftlichen Freiheiten haben sowohl zur Entwicklung des Themenfeldes als auch zu meinem Wissen beigetragen. Des Weiteren bedanke ich mich sehr für die Möglichkeiten, internationale Konferenzen besucht haben zu dürfen, die mir ein großes Vergnügen waren.

Herrn Prof. Dr. David Scheschkewitz danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie ScotCHEM und der Schottischen Regierung sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Ein großer Dank gilt Frau Dr. Lena Albers für ihre Unterstützung, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und für die gemeinsame Zeit in Schottland inklusive herrlicher Wandertouren. Many thanks to Dr. Catherine Weetman for hosting me in Glasgow! It was a great pleasure to be a member of your group for a few months! Frau Celine True und Herrn Uwe Vehlow gilt mein Dank für die Unterstützung in den alltäglichen Laborabläufen und bei technischen Fragestellungen. Weiterhin danke ich Frau Petra Rösner für ihre Hilfe und Expertise in bürokratischen Fragen. Ein ebenso großer Dank gilt den Mitarbeitern der zentralen Analytik: Für die Durchführung der zahlreichen NMR Experimente und die Erfüllung einiger Extrawünsche danke ich sehr herzlich Frau Andrea Tschirne und Frau Angela Sündermann. Herrn Dr. Marc Schmidtmann danke ich für die Durchführung der Röntgenstrahlbeugungsanalysen der nicht immer schönen Kristalle. Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabbretti danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Müller möchte ich sehr herzlich für eine wirklich schöne Zeit, eine gute Arbeitsatmosphäre, unzählige Diskussionen (nicht-)wissenschaftlicher Natur und für die gemeinsamen inner- sowie außeruniversitären Aktivitäten danken: Herzlichen Dank somit an Frau Dr. Sandra Künzler, Frau Dr. Anastasia Merk, Frau Dr. Wiebke Wohltmann, Herrn Dr. Jelte Nimoth und Frau Dr. Gül Özpinar sowie Herrn M.Sc. Chenghuan Liu, Frau M.Sc. Nadeschda Geibel und Frau M.Sc. Corinna Girschik! Ein großer Dank geht zudem an unsere aktuellen Masteranden Herrn B.Sc. Amrit Chandi, Herrn B.Sc. Otis Manthey, Herrn B.Sc. Tobias Bötel und Herrn B.Sc. Elias Drösemeyer für eine

angenehme Arbeitsatmosphäre während des Schreibprozesses! Des Weiteren danke ich Herrn B.Sc. Maximilian Beuß für seinen Beitrag zu dieser Arbeit und allen weiteren Studenten, die ich in welcher Form auch immer betreuen durfte.

My special thanks to my Irish friend M.Sc. Fáinché Murphy for the great time we spent together in the labs, in Prague as well as in Scottish and German pubs! Mein herzlicher Dank gilt ebenso Frau Dr. Saskia Rathjen, deren Unterstützung als gute Kollegin zu Beginn der Promotion und als gute Freundin zum Ende der Promotion ich sehr schätze! Sicherlich kein Geheimnis ist jedoch, dass mein größter Dank in diesem Zuge Frau Dr. Marie Würdemann gehört: Vielen Dank für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, (in denen wir uns nicht immer einig waren,) die Organisation der Arbeitsgruppenausflüge, vor allem aber für die gegenseitige Unterstützung und für deine gute Freundschaft über all die Jahre hinweg!

Den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen van der Vlugt und Beckhaus möchte ich für die gute Zusammenarbeit und gemeinsame Aktivitäten danken! Insbesondere gilt mein Dank dabei Herrn Dr. Simon de Graaff und Herrn Dr. Nils Frerichs für die schöne Zeit, die wir in den Laboren, im Kaffeeraum oder auch außerhalb der Universität hatten.

Für ihre mittlerweile langanhaltende gute Freundschaft und die gegenseitige Unterstützung während der Promotion, aber auch während des gesamten Studiums, möchte ich weiterhin Frau Dr. Svenja Speldrich und Frau Dr. Lena Gerhards herzlichst danken! Mein herzlichster Dank gilt jedoch nicht nur den hier genannten, sondern natürlich all meinen Freunden aus Oldenburg und der geliebten Heimat Bakum für ihre Unterstützung, der ich mir in jeder Lebenslage gewiss sein kann, und die gemeinsamen Unternehmungen! Mögen diese teils weit zurückreichenden Freundschaften noch ewig währen!

Auch wenn ich nicht gerade wortkarg daherkomme, kann ich meine Dankbarkeit gegenüber meiner Familie, meinen zwei Brüdern, insbesondere jedoch gegenüber meinen wunderbaren Eltern kaum in Worte fassen. Vielen lieben Dank, dass ihr immer für mich da seid! Es ist unglaublich schön, euch zu haben!

*„Bei den am Institut herrschenden rauen Sitten verließ man sich offenbar darauf, dass die natürliche Auslese ihr Werk tun und diejenigen von uns auserwählen würde, die zum physischen und beruflichen Überleben am meisten geeignet waren.“*

– Primo Levi, Chemiker,

in *Das Periodische System*, erschienen im Carl Hanser Verlag.





Die aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen sind im Folgenden aufgeführt:

L. Bührmann, L. Albers, M. Beuße, M. Schmidtman, T. Müller, **Aluminagerma-[5]pyrimidanes – Formation and Skeletal Rearrangement**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202401467.

Deutsche Version:

L. Bührmann, L. Albers, M. Beuße, M. Schmidtman, T. Müller, **Aluminagerma-[5]pyrimidane – Bildung und Gerüstumlagerung**, *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202401467.

Weitere Publikationen, an denen mitgewirkt wurde und die im Zeitraum der vorliegenden Arbeit veröffentlicht wurden, sind nachfolgend aufgeführt:

N. Geibel, L. Bührmann, L. Albers, M. Schmidtman, A. Weiz, T. Müller, **Germaaluminocenes – Masked Heterofulvenes**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202403652.

Deutsche Version:

N. Geibel, L. Bührmann, L. Albers, M. Schmidtman, A. Weiz, T. Müller, **Germaaluminocene – Maskierte Heterofulvene**, *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202403652.

H. H. Cramer, L. Bührmann, M. Schmidtman, T. Müller, **A phenyl-substituted germole dianion and its reaction with hafnocene dichloride**, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 46-48.

A. Merk, L. Bührmann, N. Kordts, K. Görtemaker, M. Schmidtman, T. Müller, **Intramolecular Halo Stabilization of Silyl Cations – Silylated Halonium- and Bis-Halo-Substituted Siliconium Borates**, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3496-3503.



## Kurzzusammenfassung

Die Einführung niedrigkoordinierten Germaniums in ungesättigte cyclische oder polyedrische Systeme klassischer organischer Verbindungsklassen vereint zwei wichtige Aspekte moderner Hauptgruppenchemie: Das Potential der Hauptgruppenelemente als reaktive Zentren in Bindungsaktivierungsreaktionen durch das Herbeiführen ungewöhnlicher elektronischer Situationen und das Streben nach Symmetrie auf molekularer Ebene. Die Kooperativität mit einem zweiten Hauptgruppenelement als reaktives Zentrum und die Auswahl der Substituenten üben erheblichen Einfluss auf die Gestaltung der elektronischen Situation und die Konstitutionsisomerie der betrachteten cyclischen oder polyedrischen Molekülverbindungen, die dadurch sogar ineinander umgewandelt werden können, aus. Germacyclopentadiene und deren dianionischen Derivate, die Germacyclopentadiendiide, bieten Zugang zu niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-, Germanium-Bor- und Germanium-Aluminium-Verbindungen, die neben interessanten elektronischen Eigenschaften und möglicher Reaktivität eine potentiell hohe strukturelle Flexibilität mit sich bringen. In dieser Arbeit wird insbesondere der Einfluss der Substituenten auf die elektronische Situation und die Konstitutionsisomerie der betrachteten Hauptgruppenelementverbindungen untersucht. Im ersten Teil wird die Synthese der durch N-heterocyclische Carbene (NHC) stabilisierten Germacyclopentadienyliide beschrieben. Isolobal zum bekannten Germacalicen, sind diese Germanium-Kohlenstoff-Ylide und besitzen keinen Germancharakter. Das freie Elektronenpaar ist am Germaniumatom lokalisiert und dieses somit trigonal-pyramidal umgeben. Dadurch ergeben sich ausgeprägte nucleophile Eigenschaften der nicht-aromatischen Verbindungen. Im zweiten Teil wird gezeigt, dass die Bildung der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe als Boragerma[5]pyramidan mit *nido*-Struktur thermodynamisch bevorzugt ist. Elektronenreiche Substituenten, wie z.B. Aminsubstituenten, können durch eine mögliche  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung die *nido*-Struktur der Cluster bzw. die  $\eta^5$ -koordinierten Komplexe zwar stark verzerren, die Beschreibung als [5]Pyramidan bzw.  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex bleibt jedoch gültig, da das Boratom weiterhin signifikant an der Clusterbildung beteiligt ist. Die erstmalige Beobachtung einer Silol-zu-Borol-Umlagerung führt des Weiteren zu einer silicumanalogen Verbindung, einem  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex. Die Abhängigkeit der Konstitutionsisomerie der Aluminagerma[5]pyramidane vom Substituenten des Aluminiumatoms wird im dritten Teil demonstriert. Mit einem elektronisch neutralen Arylsubstituenten wird ein  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex erhalten. Trotz starker Verzerrungen des *nido*-Clusters können signifikante kovalente Bindungen über alle sechs Gerüstatome festgestellt werden. Zugleich bietet diese thermolabile

Verbindung nach Eliminierung elementaren Germaniums Zugang zu einem donorfreen Alumol. Mit einem elektronenreichen Aminosubstituenten ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen einem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex und einem  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex, dessen Struktur vom Germaaluminocen bekannt ist. Neben der Untersuchung dieser seltenen Gerüstumlagerung zwischen zwei isomeren Strukturen durch den Austausch zweier Heteroatome in der apikalen Position eines *nido*-Clusters wird das Gleichgewicht zu deren Dimer untersucht, das im Festkörper als ungewöhnliche tricyclische Verbindung mit einem zentralen  $\text{Ge}_2\text{Al}_2\text{C}$ -Fünfring vorliegt. Zum Abschluss werden mögliche Wege zu NHC-stabilisierten Alumina-Bicyclohexen-Germylenen vorgestellt, die als [4]Pyramidane mit *arachno*-Struktur interpretiert werden können. Die in allen drei Kapiteln durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden durch DFT-Rechnungen unterstützt.

## Abstract

The introduction of low-coordinated germanium into unsaturated cyclic or polyhedral systems of classical organic compound classes combines two important aspects of modern main group chemistry: the potential of main group elements as reactive centers in bond activation reactions by inducing unusual electronic situations, and the impulse for symmetry at the molecular level. The cooperativity with a second main group element as the reactive center and the choice of substituents have a considerable influence on the design of the electronic situation and the constitutional isomerism of the cyclic or polyhedral molecular compounds. As a result, these can even be converted into one another. Germacyclopentadienes and their dianionic derivatives, the germacyclopentadienediides, provide access to low-coordinated germanium-carbon, germanium-boron and germanium-aluminium compounds that exhibit interesting electronic properties and potential reactivity as well as potentially high structural flexibility. In this work, the influence of the substituents on the electronic situation and the constitutional isomerism of the main group element compounds is examined in particular. The synthesis of germacyclopentadienylienes stabilised by N-heterocyclic carbenes (NHC), which are isolobal to the literature-known germacalocene, is described in the first part. These compounds are germanium-carbon ylides and possess no germene character. The lone pair is localised at the germanium atom. For that reason, it is in a trigonal-pyramidal coordination environment. This leads to pronounced nucleophilic properties of the non-aromatic compounds. In the second part, the thermodynamically favoured formation of the  $\eta^5$ -borole complexes of germanium(II) is shown. These complexes represent boragerma[5]pyrimidanes featuring a *nido* structure. Due to possible  $\pi$ -B-N interactions, the *nido* structure of the clusters or the  $\eta^5$ -coordinated complexes are strongly distorted by electron-rich substituents, such as amino-substituents. Since the boron atom is significantly involved in the cluster formation, the description as [5]pyrimidane or  $\eta^5$ -half-sandwich complex remains valid. The observation of the first silole-into-borole conversion also leads to a  $\eta^5$ -borole complex of silicon(II). The constitutional isomerism of aluminagerma[5]pyrimidanes depends on the substituent of the aluminium atom which is demonstrated in the third part of the thesis.  $\eta^5$ -Alumole complex of germanium(II) is formed with an aryl substituent. Multicenter bonding across all six vertices of the cluster with significant covalent interaction is indicated despite of strong distortion of the cluster. Formation of a solvent-free alumole is observed after reductive elimination of germanium from the thermolabile alumole germanium(II) complex. With an electron-rich amino substituent, an equilibrium between the isomeric  $\eta^5$ -alumole complex of germanium(II) and the  $\eta^3$ -germole complex of aluminylene,

structurally known from the germaaluminocene, is obtained. The interconversion of these two isomeric structures provides a rare example for an exchange of two heteroatoms at the apical position of a *nido* cluster. Additionally, the equilibrium to their dimer, an unprecedented tricyclic ring-system with a central five-membered Ge<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>C-ring moiety, is under investigation. Finally, possible synthetic routes for the formation of NHC-stabilised alumina-bicyclohexene-germylenes, which can be interpreted as [4]pyramidanes featuring an *arachno* structure, are demonstrated. In all three parts of this thesis, all experimental studies performed are supported by DFT calculations.

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Schwerere Analoga der Carbene sowie der Alkene und Alkine.....	2
1.1.1	Germylene und Strategien zu ihrer Stabilisierung .....	4
1.1.2	NHC-stabilisierte Germylene .....	10
1.1.3	Heteronukleare Alkenanaloga schwerer Tetrele mit Trielen.....	16
1.2	Aromatizität in Heterocyclopentadien(di)iden .....	21
1.2.1	Cyclopentadienidanaloga der Gruppe 13 und 14 Elemente .....	21
1.2.2	Sila- und Germacyclopentadiendiide .....	23
1.3	Von Heterocyclopentadiendiiden als Ligand in Komplexverbindungen über BCH-Tetrylene zu den [m]Pyramidanen.....	27
1.3.1	Umlagerungsprodukte der Heteropentafulvene.....	27
1.3.2	[m]Pyramidane der Tetrele und Triele .....	30
2	Motivation und Zielsetzung.....	39
3	Ergebnisse und Diskussion.....	45
3.1	Synthese der Edukte .....	45
3.1.1	Tetrole .....	45
3.1.2	Kaliumsalze der Tetroldianionen .....	48
3.1.3	Charakteristische NMR Parameter der Tetrole sowie Tetroldianionen und deren Bestimmung via $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC NMR Spektroskopie .....	50
3.1.4	Synthese des 2,5-trimethylsilylsubstituierten Dilithiobutadiens .....	53
3.1.5	Synthese der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) .....	54
3.1.6	Synthese der Borane .....	56
3.1.7	Synthese der einfach substituierten Aluminiumdichloride.....	58
3.2	Niedrigkoordinierte Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen in Form donorstabilisierter Germacyclopentadienylidene .....	61
3.2.1	Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten.....	61

---

3.2.2	NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylidene.....	68
3.2.3	Abschließende Bemerkungen zum Kapitel niedrigkoordinierter Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen .....	111
3.3	Niedrigkoordinierte Silicium- und Germanium-Bor-Verbindungen ausgehend von den Kaliumsalzen der Tetroldianionen .....	113
3.3.1	Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten .....	113
3.3.2	Boragerma[5]pyramidane .....	115
3.3.3	Borasila[5]pyramidane .....	163
3.3.4	Diboryltetrole .....	175
3.3.5	Boryltetrolide und monoanionische Bora-BCH-Tetrylene .....	189
3.4	Niedrigkoordinierte Germanium-Aluminium-Verbindungen ausgehend von den Kaliumsalzen der Germacyclopentadiendiide.....	197
3.4.1	Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten .....	197
3.4.2	Aluminagerma[5]pyramidane .....	202
3.4.3	Alumole.....	262
3.4.4	Dialanylgermole.....	280
3.4.5	NHC-stabilisierte Alumina-BCH-Germylene.....	291
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	307
5	Experimenteller Teil.....	317
5.1	Arbeitstechniken.....	317
5.2	Lösungsmittel und Chemikalien.....	317
5.3	Analytik .....	317
5.3.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	317
5.3.2	Röntgenstrahlbeugungsanalyse (sc-XRD) .....	319
5.3.3	Massenspektrometrie (MS) .....	319
5.4	Synthese der Edukte .....	320



---

5.4.1	Synthese der Gruppe 14 Heterole und der Kaliumsalze der Gruppe 14 Heteroldianionen .....	320
5.4.2	Synthese des Dilithiobutadiens.....	329
5.4.3	Synthese der Carbene .....	331
5.4.4	Synthese der Borane .....	334
5.4.5	Synthese der Alane .....	348
5.5	Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen.....	353
5.5.1	NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylidene .....	353
5.5.2	Reaktivität der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene .....	357
5.6	Tetrel-Bor-Verbindungen .....	358
5.6.1	Boratetrel[5]pyramidane .....	358
5.6.2	Diboryltetrole .....	367
5.7	Germanium-Aluminium-Verbindungen .....	369
5.7.1	Aluminagerma[5]pyramidane .....	369
5.7.2	Alumole .....	379
5.7.3	Dialanylgermole .....	382
5.7.4	NHC-stabilisierte Alumina-BCH-Germylene .....	384
6	Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen.....	387
7	Literaturverzeichnis .....	393
8	Abkürzungen und Symbole .....	405
9	Kristallographischer Anhang.....	409



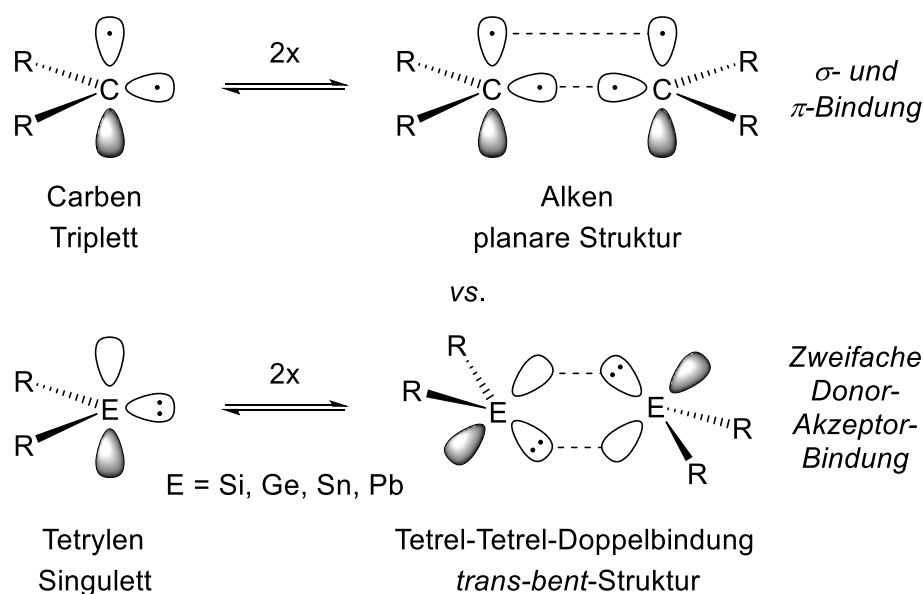
# 1 Einleitung

Geometrische Figuren in der Form zweidimensionaler regelmäßiger Polygone (Cyclen) und dreidimensionaler Polyeder (Cluster) stellen attraktive Grundgerüste für den Aufbau molekularer Strukturen dar.<sup>[1]</sup> Diese können zugleich ineinander umgewandelt werden<sup>[2-4]</sup>, da sie in der Regel fundamentalen Konzepten der Chemie wie der Aromatizität bzw. Nicht- oder Anti-Aromatizität nach HÜCKEL<sup>[5]</sup> für cyclische Systeme oder der *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory* (PSEPT) für  $n$ -Vertex Cluster, bekannt als WADE-MINGOS-RUDOLPH-Regeln<sup>[6-8]</sup>, unterliegen, in denen die Anzahl der Valenzelektronen mit einer bestimmten Molekülstruktur einhergeht. Klassischerweise angewendet auf organische Verbindungen, z.B. Benzol, oder homologe Reihen in der Boran-Cluster-Chemie, z.B.  $B_nH_{n+4}$ , spielen etwaige Grundgerüste sowie diese fundamentalen Konzepte auch im Zuge moderner Hauptgruppenchemie eine wichtige Rolle. Die Einbettung niedrigkoordinierter Hauptgruppenelemente in kohlenstoffhaltige zweidimensionale Cyclen und dreidimensionale Cluster vereint dabei zwei Dinge: das Streben nach Symmetrie und Ästhetik auf molekularer Ebene und die vorteilhafte Gestaltung ungewöhnlicher elektronischer Situationen von Hauptgruppenelementen. Die Kombination aus beiden Aspekten, vor allem aber letzteres für sich selbst stehend, hat Reaktivitäten der dargestellten Hauptgruppenelementverbindungen ähnlich zu Übergangsmetallkomplexen gegenüber kleinen Molekülen ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  etc.) und anderer starker Bindungen zum Ziel.<sup>[9-15]</sup> Schwerere Analoga der Carbene sowie Heteroalkene und Heteroalkyne bieten aufgrund ihrer energetisch nur moderat separierten Donor- und Akzeptororbitale gute Voraussetzungen für das besagte Ziel der Bindungsaktivierung. Das größte Problem dabei liegt jedoch in der späteren reduktiven Eliminierung des zuvor aktivierten Substrats, um Hauptgruppenelementverbindungen attraktiver für katalytische Prozesse zu machen. Im Zuge dessen könnte den Verbindungsklassen der Heteroaromaten und der Hetero[ $m$ ]pyramidane, die den genannten HÜCKEL- oder WADE-MINGOS-RUDOLPH-Regeln unterliegen und eng miteinander zusammenhängen, eine wichtige Rolle zukommen.<sup>[2-3, 14-18]</sup> Dieses Potential ist bei weitem nicht ausgeschöpft. Ein Fokus liegt in dieser Arbeit auf dem Germanium sowie dessen Kooperativität mit Kohlenstoff und den Gruppe 13 Elementen Bor und Aluminium. Einige Errungenschaften moderner Hauptgruppenchemie wurden zuerst anhand von Germaniumverbindungen demonstriert, sodass diese auch hier als Blaupause für etwaige Silicium- oder weitere Hauptgruppenelementanaloga dienen können.<sup>[18-21]</sup>

---

## 1.1 Schwerere Analoga der Carbene sowie der Alkene und Alkine

Die Verbindungsklasse der Tetrylene, Carbene und ihre schwereren Analoga der Gruppe 14, zeichnen sich durch zwei Substituenten sowie dem Vorliegen von lediglich sechs Valenzelektronen und dem Tetrrelatom in der Oxidationsstufe +II aus. Dies führt zu zwei möglichen elektronischen Grundzustandskonfigurationen. Während Carbene je nach den Substituenten R den Triplett-Grundzustand, z.B. bei  $\text{H}_2\text{C}:$ , oder den Singulett-Grundzustand, z.B. bei  $\text{F}_2\text{C}:$ , annehmen können, liegt für die schwereren Tetrylene der Singulett-Grundzustand vor, der sich in einem vakanten p-Orbital als niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) und einem freien Elektronenpaar mit hohem s-Orbitalcharakter als höchstes besetztes Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) äußert (Abbildung 1). Eine Ausnahme bildet dabei das im Triplett-Grundzustand vorliegende Silylen  $:\text{Si}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ .<sup>[22-23]</sup> Entlang der Gruppe 14 wird mit steigender Hauptquantenzahl  $n$  die energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO größer. Dadurch wird der Singulett-Grundzustand stabilisiert und es ergibt sich durch das freie Elektronenpaar und das vakante p-Orbital ein amphiphiler Charakter des Moleküls (Abbildung 1).<sup>[12, 19, 24-28]</sup>

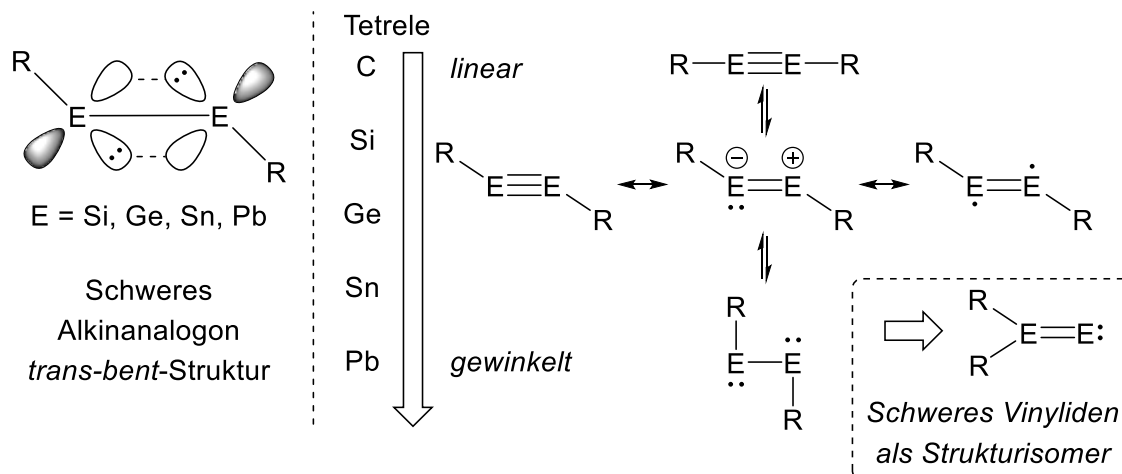


**Abbildung 1.** Vergleich der Tetrylene ( $\text{E} = \text{C} - \text{Pb}$ ) hinsichtlich der elektronischen Grundzustandskonfiguration sowie der Ausbildung der dimeren Formen, den Alkenen und Heteroalkenen.<sup>[25, 29-32]</sup>

---

Aus der formalen Dimerisierung der Carbene und ihrer schwereren Analoga ergeben sich die Alkene bzw. Heteroalkene. Die unterschiedlichen Strukturen zwischen planaren Alkenen und von der Planarität abweichenden Heteroalkenen lassen sich anhand des CARTER-GODDARD-MALRIEU-TRINQUIER-(CGMT)-Modells erklären.<sup>[25, 29-32]</sup> Entscheidend dabei ist, ob die Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien ( $\sum\Delta E_{ST}$ ) der Tetrylenfragmente größer oder kleiner ist als die halbe Wechselwirkungsenergie  $E_{\sigma+\pi}$ , die als Gesamtenergiegewinn einer klassischen planaren Doppelbindung aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung betrachtet wird. Für den Fall, dass  $\sum\Delta E_{ST}$  kleiner als die Hälfte von  $E_{\sigma+\pi}$  ( $\sum\Delta E_{ST} < 1/2 E_{\sigma+\pi}$ ) ist, liegt eine planare Struktur vor, im umgekehrten Fall ( $\sum\Delta E_{ST} > 1/2 E_{\sigma+\pi}$ ) eine *trans-bent*-Struktur, die einer doppelten Donor-Akzeptor-Bindung gleicht. Für Alkene aus Carbenfragmenten im Triplett-Grundzustand, für die ersteres erfüllt ist, ergibt sich also eine planare Struktur und für Heteroalkene mit Tetrylenfragmenten im stark stabilisierten Singulett-Grundzustand, für die zweiteres erfüllt ist, eine *trans-bent*-Struktur (Abbildung 1). Aus Carbenfragmenten im Singulett-Grundzustand wird jedoch ebenfalls eine planare Struktur erhalten. Für schwerere homo- oder heteronukleare Doppelbindungssysteme können zudem Grenzfälle beobachtet werden, in denen  $\sum\Delta E_{ST}$  und  $1/2 E_{\sigma+\pi}$  ungefähr gleichauf liegen. Bei diesen können bereits geringfügige Veränderungen der Umgebung eine Änderung der Molekülstruktur zur Folge haben, sodass auch für schwerere Alkenanaloga eine planare Struktur möglich ist.<sup>[25, 29-32]</sup>

Die schwereren Alkinanaloga weisen ebenfalls eine *trans-bent*-Struktur auf (Abbildung 2). Während für klassische kohlenstoffbasierte Alkine die lineare Struktur üblich ist, steigt der Grad der Abwinkelung des Substituenten am Tetrelatom mit steigender Hauptquantenzahl  $n$  entlang der Gruppe 14. Damit einhergehend sinkt auch die Bindungsordnung der Tetrel-Tetrel-Bindung, sodass z.B. für Diplumbine aufgrund der deutlich geringeren Hybridisierung der s- und p-Orbitale fast orthogonale Winkel und eine Pb-Pb-Bindungslänge im Bereich einer Einfachbindung festgestellt werden konnten. Für den Fall des Germaniums ( $n = 4$ ) z.B. liegen in Digerminen hingegen neben einer zweifachen Donor-Akzeptor-Bindung (ähnlich zum Digermen) zwei nicht-bindende Elektronen vor, die entweder an einem oder an beiden Germaniumatomen lokalisiert sind. Zugleich sind Heteroalkine Strukturisomere der Vinylidenanaloga, die formal eine Zusammenführung von Tetrylenen und Heteroalkenen sind und für die eine entsprechend vielfältige Reaktivität zu erwarten ist (Abbildung 2).<sup>[9, 13, 27, 33-35]</sup>

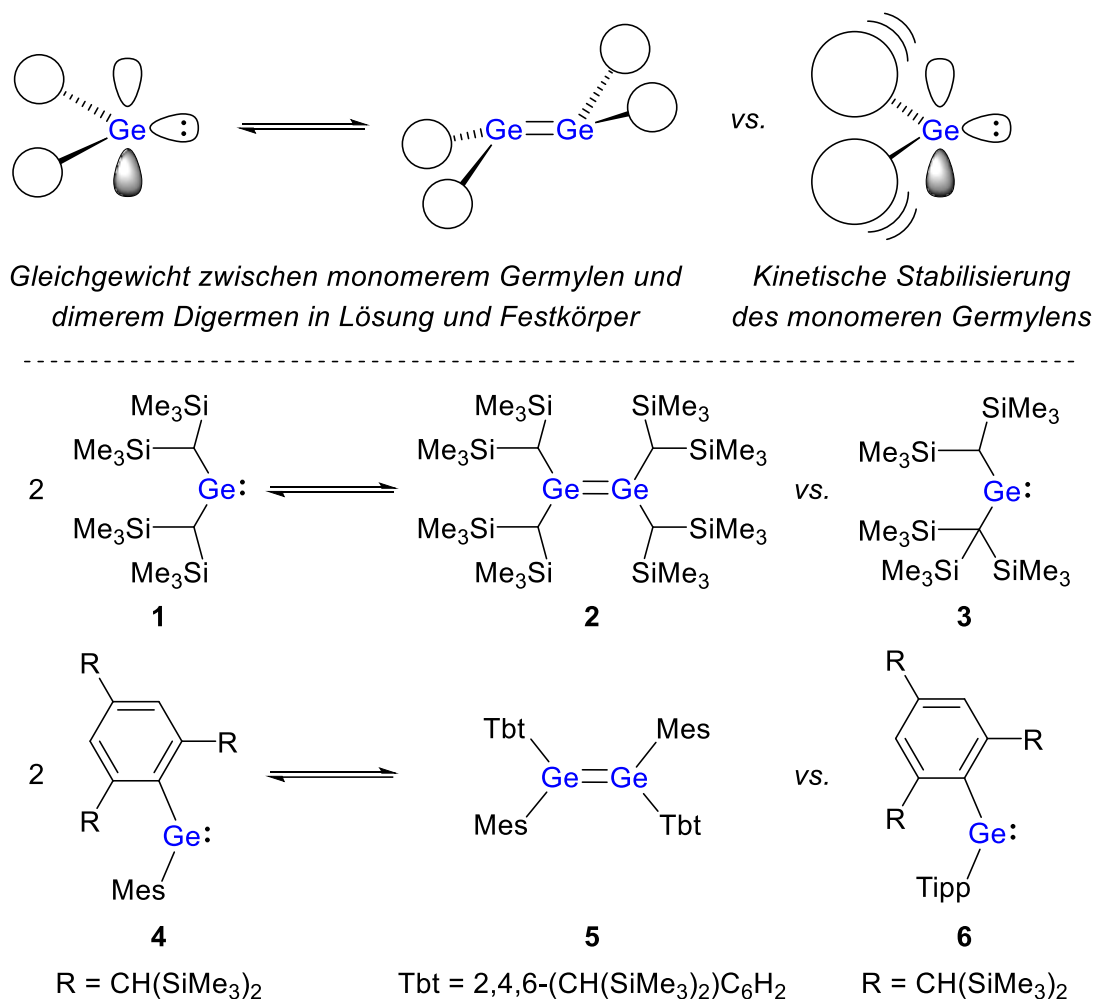


**Abbildung 2.** Bindungssituation und Strukturisomerie der Heteroalkyne der Gruppe 14.

Die Auswahl des Tetrelatoms sowie deren mit aufsteigender Hauptquantenzahl intrinsischen elektronischen Eigenschaften (z.B. *Inert-Pair*-Effekt und die damit einhergehende Bevorzugung einer niedrigeren Oxidationsstufe) sind, wie oben bereits kurz erwähnt, für die Struktur und Eigenschaften der angestrebten Verbindungen nicht allein entscheidend. Ein wichtiger Faktor ist zugleich die Auswahl der Substituenten, die zum einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität bzw. Reaktivität und zum anderen auf die Strukturisomerie der schwereren Tetrylene, Heteroalkene und Heteroalkyne ausüben. Anhand des Beispiels des Germaniums werden daher im folgenden etablierte Strategien zur Stabilisierung der niedrigkoordinierten Tetrelverbindungen vorgestellt.<sup>[9, 13, 18-21, 27, 36]</sup>

### 1.1.1 Germylene und Strategien zu ihrer Stabilisierung

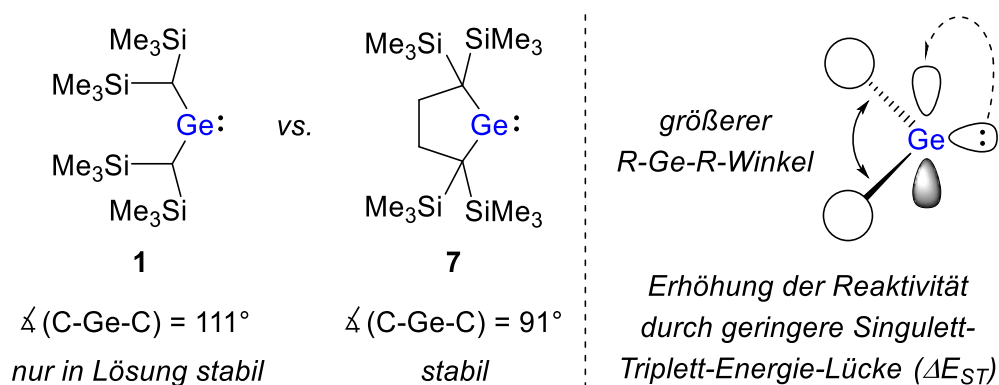
Das erste Dialkylgermylen **1**, welches bereits 1976 von LAPPERT vorgestellt wurde und zwei Bis(trimethylsilyl)methylgruppen als Substituenten trägt, liegt lediglich in Lösung als solches vor und befindet sich in einem Gleichgewicht mit dem Digermen **2**, dessen Struktur im Festkörper erhalten wurde (Abbildung 3).<sup>[37-38]</sup>



**Abbildung 3.** Gleichgewicht zwischen alkyl- und arylsubstituierten Germylenen und Digermenen und die kinetische Stabilisierung der monomeren Germylene durch Erhöhung des sterischen Anspruchs.<sup>[37-41]</sup>

Ein solches Gleichgewicht zwischen monomerer Form in Lösung und dimerer Form im Festkörper kann auch für das diarylsubstituierte Germylen **4** bzw. das Digermen **5** beobachtet werden.<sup>[41]</sup> Bereits geringfügige Änderungen in der räumlichen Größe eines der Alkyl-(-C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in **3** statt -CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in **1**) bzw. Arylsubstituenten (Tipp- in **6** statt Mes- in **4**) verlagert jedoch das Gleichgewicht auf die Seite der monomeren Germylene **3** bzw. **6** sowohl in Lösung als auch im Festkörper.<sup>[39-40]</sup> Der höhere sterische Anspruch der Substituenten verringert die Triebkraft zur Bildung des Digermens. Der Entropiegewinn überwiegt. Die Germylene **3** und **6** sind somit kinetisch stabilisiert (Abbildung 3).

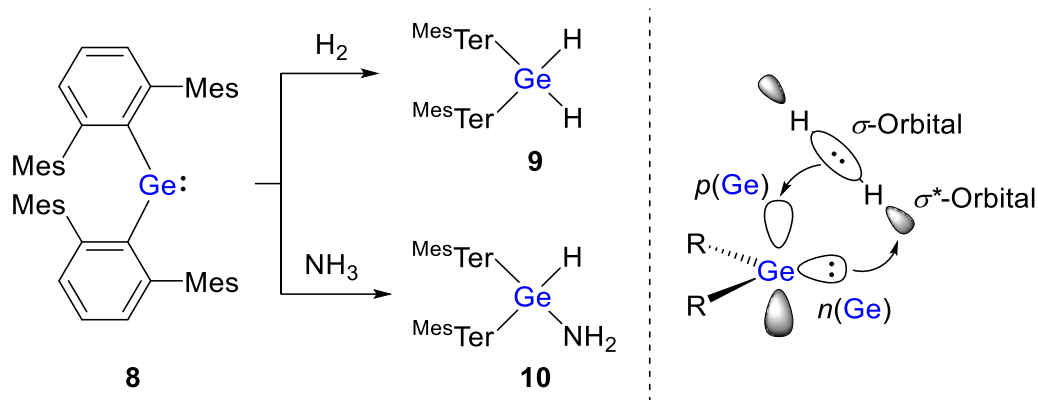
Der räumliche Anspruch der zwei Substituenten beeinflusst des Weiteren den Winkel, der zwischen den Resten und dem zentralen Germaniumatom aufgespannt wird. Dabei gilt, dass mit einem größeren Winkel der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Grundzustand geringer wird und somit die Reaktivität des Tetrylens erhöht wird. Umgekehrt vergrößert sich der Energieabstand  $\Delta E_{ST}$  bei kleineren R-Ge-R-Winkeln und stabilisiert die Tetrylenstruktur. Ein anschauliches Beispiel bietet der Vergleich zwischen dem bereits betrachteten acyclischen Germylen **1** und dem cyclischen Dialkylgermylen **7** von KIRA, die aufgrund der silylsubstituierten Alkylreste elektronisch gleichwertig stabilisiert werden.<sup>[37-38, 42]</sup> Aufgrund des Ringschlusses ergibt sich in Verbindung **7** jedoch ein kleinerer C-Ge-C-Winkel von lediglich  $91^\circ$  gegenüber  $111^\circ$  in Verbindung **1**. Das Germylen **7** ist somit weniger reaktiv und liegt im Gegensatz zu Germylen **1** im Festkörper nicht als Dimer vor (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Einfluss des R-Ge-R-Winkels auf die Reaktivität bzw. Stabilität von Germylenen.<sup>[37-38, 42]</sup>

Die erste Aktivierung von  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch ein Germylen wurde erst im Jahr 2009 von POWER und Mitarbeitern beschrieben und kann neben der kurz zuvor beschriebenen  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch ein Digermin von derselben Arbeitsgruppe als bahnbrechend für die Hauptgruppenchemie gewertet werden.<sup>[43-44]</sup> Unter dem Einsatz der sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylreste, was zu einer geringen HOMO-LUMO-Lücke führte, gelang mit dem Diarylgermylen **8** eine  $\text{NH}_3$ -Aktivierung bei Raumtemperatur und eine  $\text{H}_2$ -Aktivierung unter erhöhten Temperaturen. Dabei wurden das German **9** sowie das Aminogerman **10** erhalten (Abbildung 5).<sup>[44]</sup>



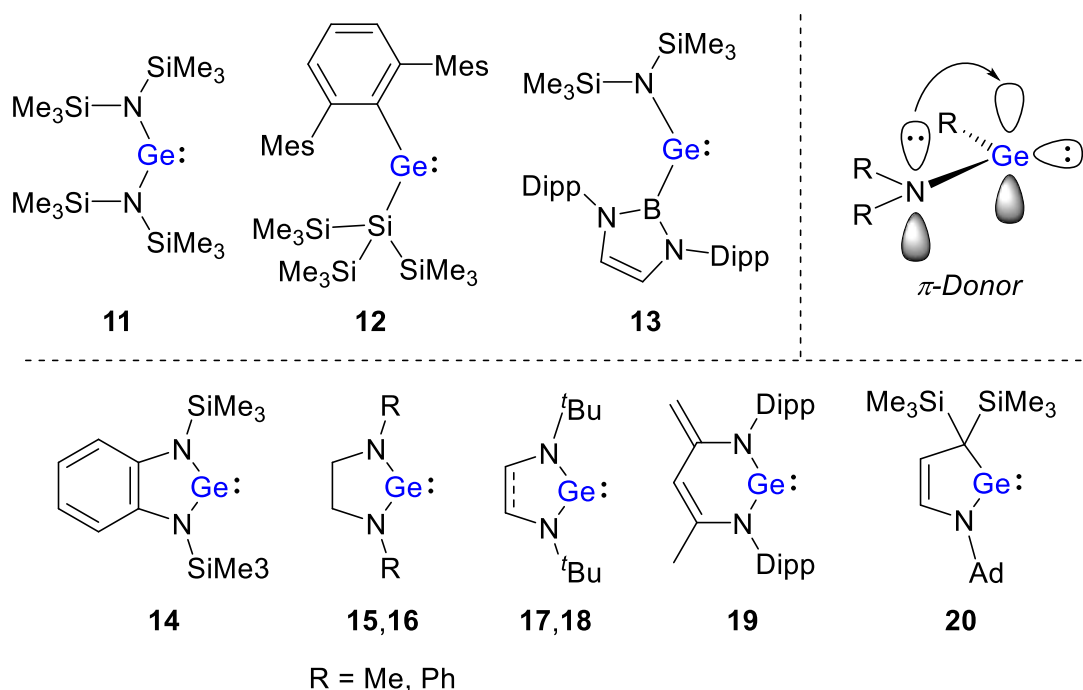


**Abbildung 5.** Aktivierung von  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch ein Diarylgermylen.<sup>[44]</sup>

Zweifach substituierte Germylene können neben einer kinetischen Stabilisierung auch thermodynamisch stabilisiert werden. Die thermodynamische Stabilisierung erfolgt über die Einführung von elektronendonierenden Nachbaratomen bzw. -gruppen. Hierbei stehen insbesondere Aminosubstituenten hervor. Das zum zentralen Germaniumatom benachbarte Stickstoffatom doniert mit seinem freien Elektronenpaar in das vakante p-Orbital des Germaniumatoms und gilt somit als  $\pi$ -Donor. Die elektronische Stabilisierung durch den Stickstoffdonor führte zur ersten Synthese eines Germylens, Diaminogermylene **11**, durch LAPPERT.<sup>[37, 45]</sup> Die Arbeitsgruppe ALDRIDGE zeigte anhand der Germylene **12** und **13**, dass starke  $\sigma$ -Donorsubstituenten wie die elektropositiven Silyl- oder Borylsubstituenten hingegen zu einer geringeren HOMO-LUMO-Lücke führen. Für die Germylene **12** und **13** wurde jeweils eine leicht ablaufende  $\text{H}_2$ -Aktivierung bei Raumtemperatur beschrieben.<sup>[46]</sup> Der dabei genutzte Diazaborylsubstituent, der vorrangig als sehr guter  $\sigma$ -Donor und weniger als  $\pi$ -Akzeptor gilt, findet in der Hauptgruppenchemie seit einigen Jahren breite Anwendung.<sup>[47-48]</sup>

Neben einigen weiteren acyclischen Germylenen, die durch ein vielfältiges Ligandendesign thermodynamisch stabilisiert sind und interessante Reaktivitäten aufweisen<sup>[46, 49-52]</sup>, sind unter den  $\pi$ -elektronenstabilisierten Germylenen vor allem N-heterocyclische Germylene ( $\text{NHGe}'\text{s}$ ) zu nennen (Abbildung 6). Die Verbindungsklasse der N-heterocyclischen Germylene ist gut untersucht und zeichnet sich durch eine hohe Stabilität der isolierten Verbindungen aus.<sup>[53]</sup> Daher sind an dieser Stelle nur einige Beispiele gezeigt. Auf die Pionierarbeiten über die  $\text{NHGe}'\text{s}$  **14-16** von MELLER<sup>[54]</sup> folgte u.a. die Synthese und Charakterisierung der gesättigten und ungesättigten  $\text{NHGe}'\text{s}$  **17** und **18** von HERRMANN, die *tert*-Butylgruppen an den

Stickstoffatomen tragen.<sup>[55]</sup> Aufgrund der ausgeprägten  $\pi$ -Elektronendonierung in das vakante p-Orbital des Germaniumzentrums gelten NHGe's ähnlich zu ihren leichteren Homologen, den N-heterocyclischen Carbenen (NHCs), als gute Nucleophile und weniger als Elektrophile. Dennoch wiegen die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten etwas stärker, sodass z.B. für Germylen **19**, ursprünglich von DRIESS und Mitarbeitern beschrieben<sup>[56]</sup>, von ZHAO und Mitarbeitern Anwendungen in der Hydroborierung von Ketonen und Aldehyden demonstriert werden konnten.<sup>[57]</sup>

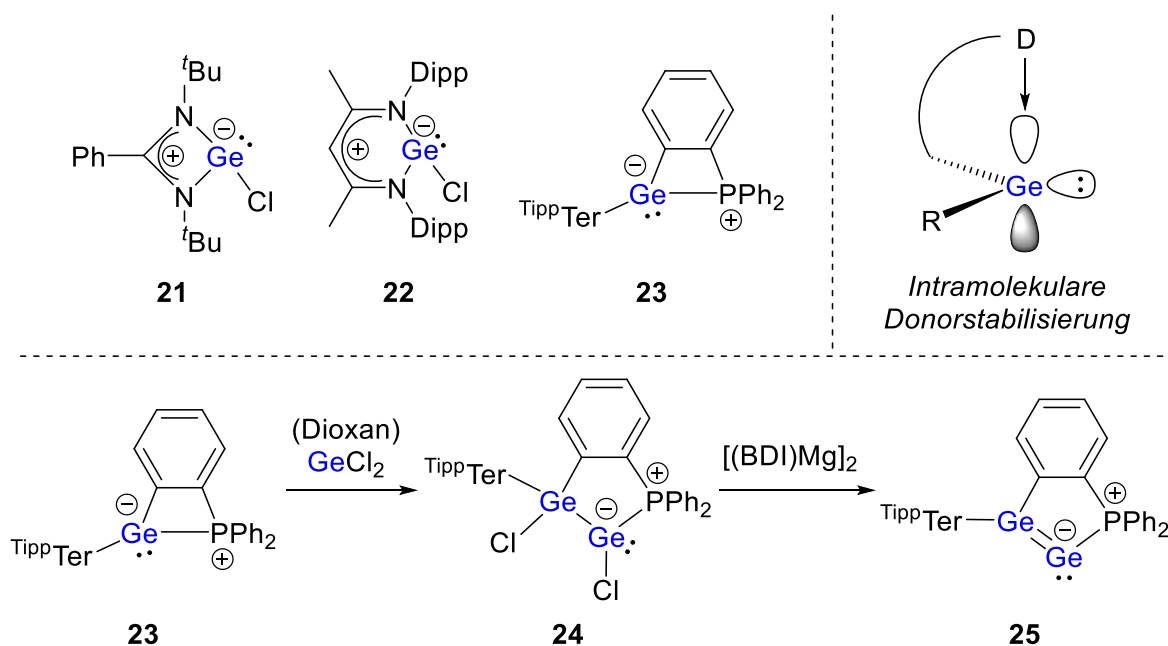


**Abbildung 6.** Thermodynamische Stabilisierung acyclischer und N-heterocyclischer Germylene durch  $\pi$ -Elektronendonation oder starker  $\sigma$ -Donorsubstituenten.<sup>[45-46, 54-56, 58]</sup>

Die cyclischen Alkylaminogermylene, z.B. cAAGe **20**, als schwerere Analoga der cyclischen Alkylaminocarbene (cAACs) können zu dieser Verbindungsklasse gezählt werden.<sup>[58]</sup> Durch das Vorliegen nur noch eines Donoratoms wird die Reaktivität deutlich erhöht, was sich durch einen stärkeren amphiphilen Charakter äußert.

Die Stabilisierung eines zweifach substituierten Germylens über eine Elektronendonation in das vakante p-Orbital des Germaniumzentrums kann des Weiteren über die Koordination einer LEWIS-Base an das Germaniumatom erfolgen. Dadurch erhöht sich die Koordinationszahl

(KoZ) des Germaniumatoms je nach Anzahl der Donorgruppen auf KoZ = 3 oder gar KoZ = 4, sodass das Germylen nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch stabilisiert wird. Ist die LEWIS-Base Teil eines der Substituenten, liegt eine intramolekulare Stabilisierung vor. Sehr bekannte und viel untersuchte Beispiele sind das Amidinatochlorgermylen **21**<sup>[59]</sup> und das  $\beta$ -Diketiminatochlorgermylen **22**<sup>[60]</sup>, die insbesondere aufgrund ihrer Chlorfunktion, aber auch durch Variation der Ligandensysteme, die Möglichkeit zahlreicher weiterer Funktionalisierungen bieten. Trotz der Erhöhung der Koordinationszahl bietet die intramolekulare Stabilisierung weiterhin die Möglichkeit einer amphiphilen Reaktivität des Germaniumzentrums, da im Prinzip der Donor abstrahiert werden kann. Entscheidender Faktor ist somit die Bindungsstärke zwischen LEWIS-basischem Zentrum und Germaniumatom. Im Fall des Amidinatochlorgermylens **21** oder des  $\beta$ -Diketiminatochlorgermylens **22** jedoch ist die Donor-Akzeptor-Bindung so stark ausgeprägt, dass der Germylencharakter sinkt und in den meisten Fällen lediglich eine LEWIS-basische Reaktivität vorliegt. Ein solches intramolekular stabilisiertes Germylen kann daher als Synthon für ein „neutrales Germylanion“ angesehen werden (Abbildung 7).

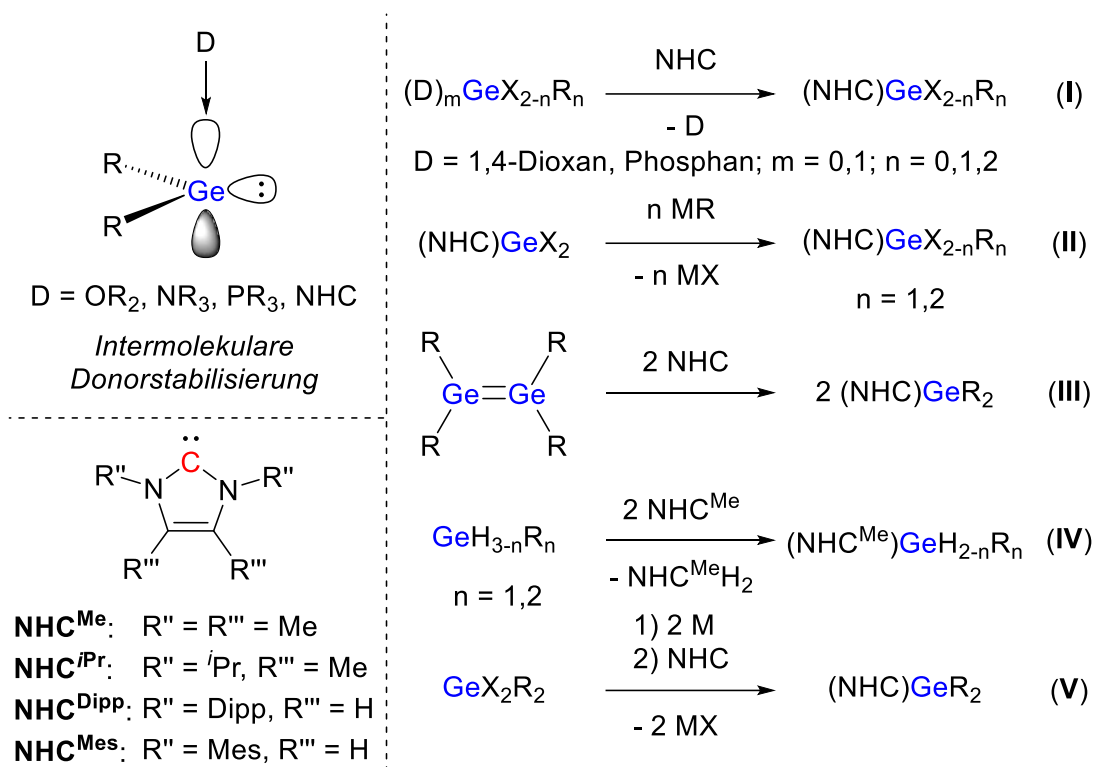


**Abbildung 7.** Intramolekulare Stabilisierung von Germylenen und Bildung eines intramolekular stabilisierten Digermavinylidens ( $[(\text{BDI})\text{Mg}]_2 = [(\text{CH}(\text{MeC}(\text{Mes})\text{N})_2)\text{Mg}]_2$ ).<sup>[59-61]</sup>

Dennoch gibt es einige Beispiele für intramolekular stabilisierte Germylene, die weiterhin einen amphiphilen Charakter des Germaniumzentrums aufweisen. Bei dem in Abbildung 7 gezeigten Beispiel von WESEMANN und Mitarbeitern handelt es sich um ein intramolekular phosphanstabiliertes Germylen **23**.<sup>[61]</sup> In einer Umsetzung mit Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt insertiert das Germylen in eine der Ge-Cl-Bindungen. Das erhaltene Germylgermylen **24** bietet nach Reduktion Zugang zum intramolekular phosphanstabilierten Digermavinyliden **25** (Abbildung 7).<sup>[61]</sup> Das hierbei eingesetzte Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt ist eine der wichtigsten Vorläuferverbindungen in der Chemie des niedrigkoordinierten Germaniums. Das 1,4-Dioxan fungiert dabei als externer Donor, der durch Koordination an das Germaniumatom das Dichlorgermylen  $\text{Cl}_2\text{Ge}$ : intermolekular stabilisiert. Die intermolekular stabilisierten Germylene, insbesondere die NHC-stabilisierten, werden im Folgenden genauer betrachtet.<sup>[62]</sup>

### 1.1.2 NHC-stabilisierte Germylene

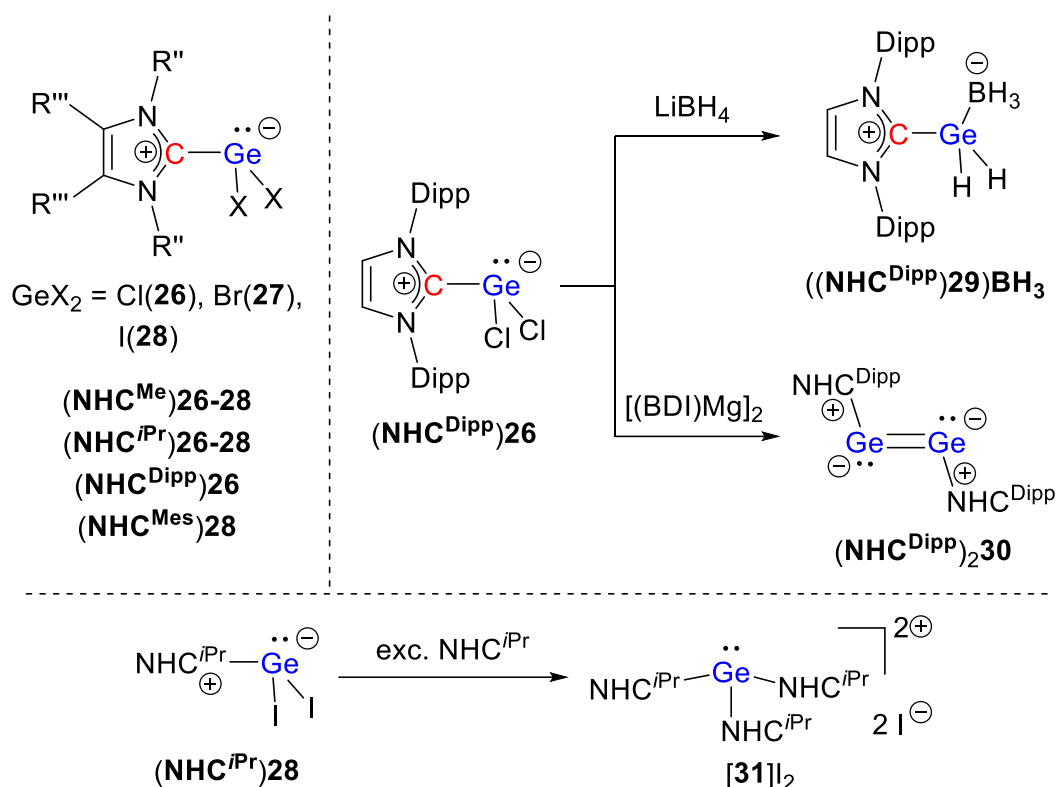
Das Prinzip intermolekular stabilisierter Germylene entspricht weitestgehend dem der intramolekular stabilisierten Verbindungen, indem das freie Elektronenpaar einer externen LEWIS-Base in das leere p-Orbital des Germaniumzentrums doniert. Häufige externe Donoren sind dabei 1,4-Dioxan, wie im Fall des oft genutzten Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukts, oder auch Phosphane wie Trimethylphosphan. Als deutlich stärkere Donoren gelten jedoch N-heterocyclische Carbene (NHCs), die eine breite Anwendung in der Stabilisierung von Germylenen finden und eine Isolierung vieler Verbindungen erst möglich machen. Im Kontext dieser Arbeit werden unter den NHCs die Imidazol-2-ylidene verstanden (Abbildung 8). Die Synthese NHC-stabilisierter Germylene kann im Allgemeinen über die Routen **I-V** erfolgen, die in Abbildung 8 aufgeführt sind.<sup>[62-64]</sup>



**Abbildung 8.** Intermolekular stabilisierte Germylene und allgemeine Syntheserouten für NHC-stabilisierte Germylene.

Syntheseroute **I** beschreibt dabei sowohl die Addition des NHCs an ein freies Germylen als auch den Austausch eines schwächeren Donors wie 1,4-Dioxan oder einem Phosphan gegen ein NHC. Über diese Route wurden unter anderem auch die NHC-stabilisierten dihalogensubstituierten Germylene (**NHC**)**26-28** synthetisiert, darunter das (**NHC<sup>Mes</sup>**)**28** von ARDUENGO ET AL., welches als das erste NHC-stabilisierte Germylen gilt.<sup>[65]</sup> Vor allem jedoch ausgehend von den chloresubstituierten Verbindungen (**NHC**)**26** erfolgt eine breit gefächerte Chemie.<sup>[66-69]</sup> Zwei wichtige Beispiele dafür stellen die in Abbildung 9 gezeigten Reaktionen der Arbeitsgruppen RIVARD und JONES dar. Dabei werden aus dem (**NHC<sup>Dipp</sup>**)**26** unter verschiedenen reduktiven Bedingungen das NHC-stabilisierte Germaniumdihydrid-Boran-Addukt ((**NHC<sup>Dipp</sup>**)**29**)**BH<sub>3</sub>** und das NHC-stabilisierte Digermanium (**NHC<sup>Dipp</sup>**)**230** erhalten.<sup>[69-70]</sup> Aus diesen Ergebnissen geht zum einen hervor, dass NHC-stabilisierte Germylene, wie bereits für intramolekular stabilisierte Germylene diskutiert (s. Kapitel 1.1.1), als Synthone für Germylanionen eine vorrangig LEWIS-basische Reaktivität aufweisen können. Zum anderen ist gezeigt, dass die als dative Bindung beschriebene Germanium-Carbenkohlenstoff-Bindung

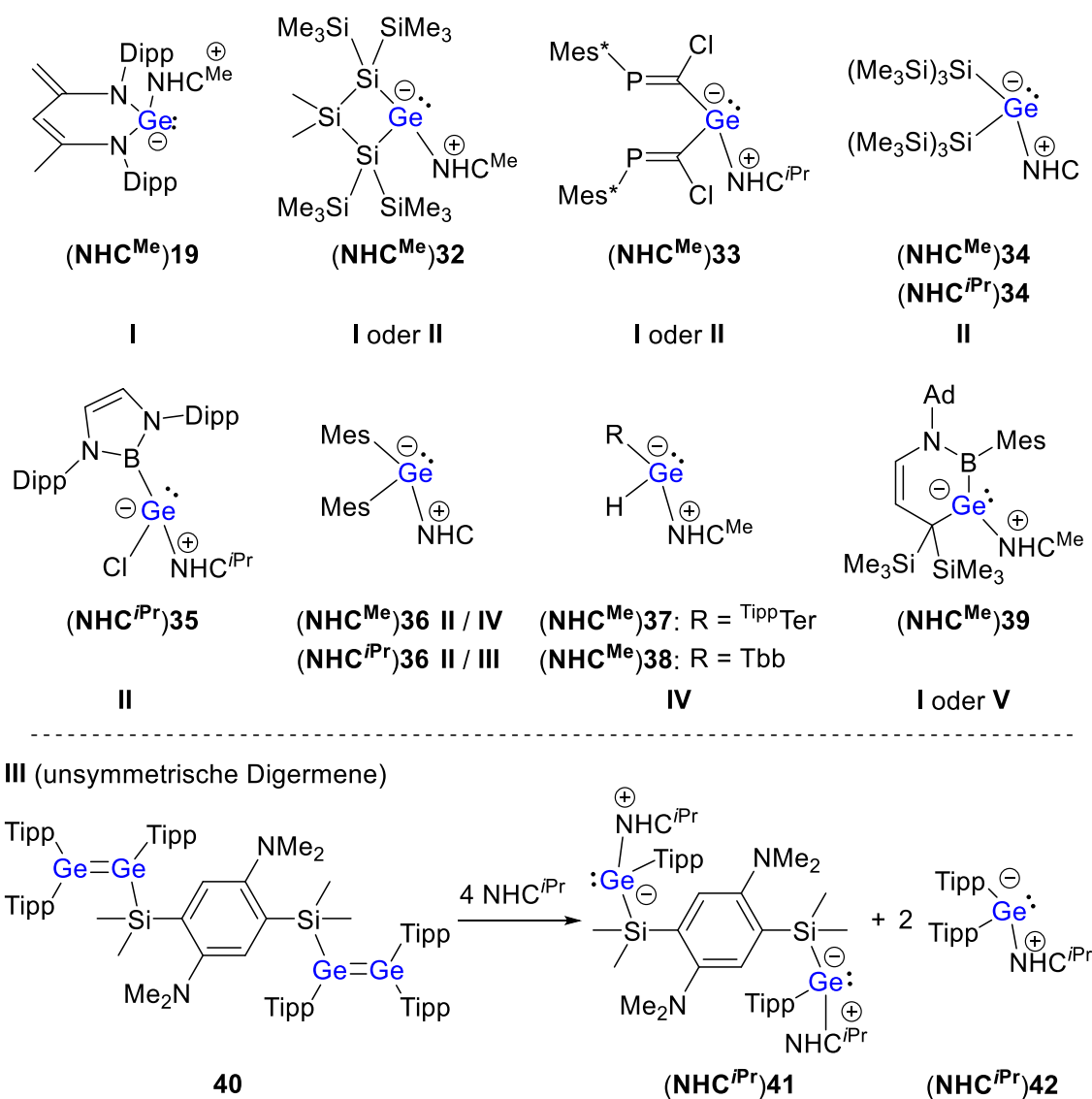
unter der Bindungsstärke einer kovalenten Bindung liegt, sodass in Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Dipp}})_2\mathbf{30}$  für beide Germaniumatome eine Oxidationsstufe  $\pm 0$  diskutiert wird.<sup>[70]</sup> Des Weiteren konnte von BAINES das tris-NHC-stabilisierte Germanium(II)dikation  $\mathbf{31}$  als Iodidsalz nach NHC-induzierter Iodidabstraktion erhalten werden. Das Germaniumatom ist dabei trigonal-pyramidal umgeben, die drei Carbene  $\text{NHC}^{\text{iPr}}$  sind identisch.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 9.** NHC-stabilisierte Germaniumdihalogenide und die Reaktivität des  $(\text{NHC}^{\text{Dipp}})\mathbf{26}$  unter reduktiven Bedingungen ( $[(\text{BDI})\text{Mg}]_2 = [(\text{CH}(\text{MeC}(\text{Mes})\text{N})_2)\text{Mg}]_2$ ) sowie Germanium(II)dikation  $\mathbf{31}$  nach NHC-induzierter Iodidabstraktion.<sup>[65-71]</sup>

Die Funktionalisierung der NHC-stabilisierten Germaniumdihalogenide  $(\text{NHC})\mathbf{26-28}$  durch Salzmetathesereaktionen führt zu vielen weiteren NHC-stabilisierten Gernylenen. Einige Beispiele für die nach Syntheseroute **II** dargestellten Verbindungen sind in Abbildung 10 aufgeführt.<sup>[51, 67, 71-79]</sup> Während die Syntheserouten **I**<sup>[80]</sup> und **II** aufgrund des leichten Zugangs zu Germanium(II)-Quellen sehr häufig genutzt werden, gibt es insgesamt nur wenige Beispiele

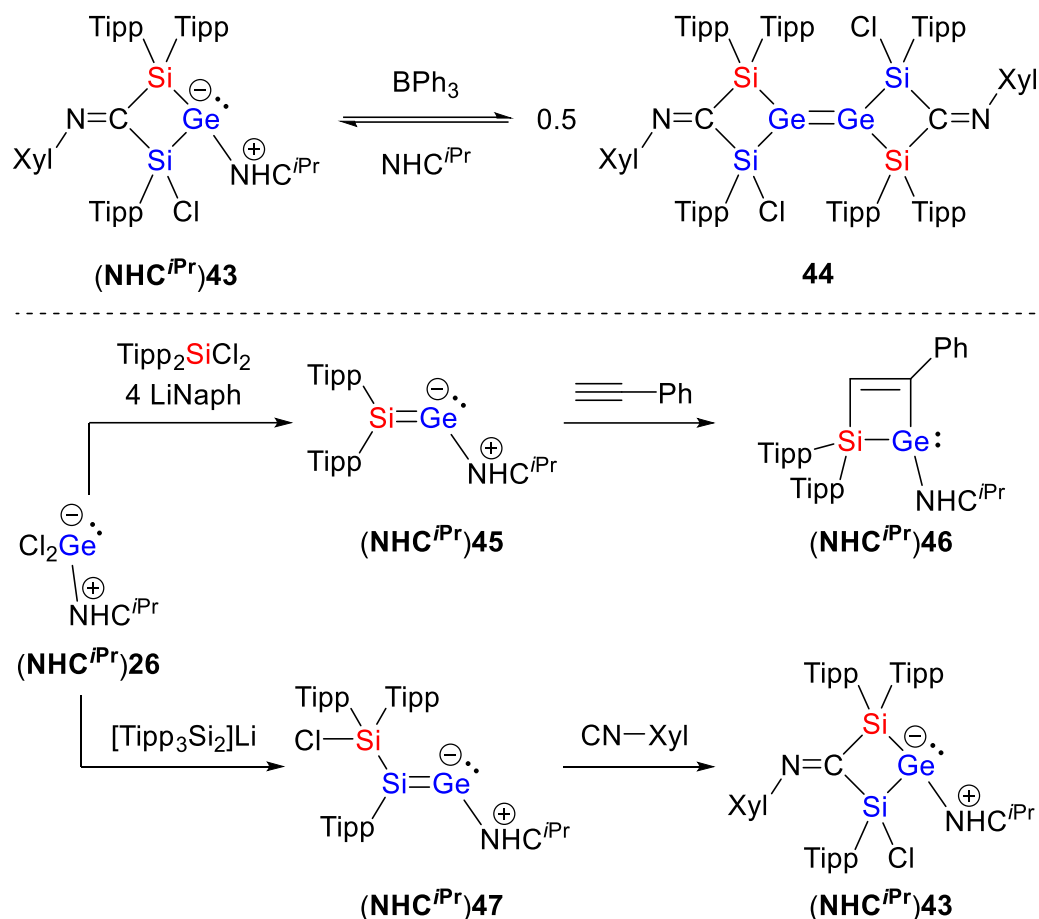
für NHC-stabilisierte Germylene, die nach den Syntheserouten **III**, **IV** und **V** dargestellt wurden.



**Abbildung 10.** Beispiele für NHC-stabilisierte Germylene, die nach den beschriebenen Routen **I-V** synthetisiert wurden.<sup>[51, 67, 71-82]</sup>

Syntheseroute **III** wurde erstmalig von BAINES beschrieben. Das Addukt **(NHC<sup>iPr</sup>)<sub>36</sub>** wurde dabei durch Umsetzung des Carbens **NHC<sup>iPr</sup>** mit dem entsprechenden Digermen, dem Dimer des freien Germylens **36**, erhalten.<sup>[77]</sup> Für unsymmetrische Digermene wie dem verbrückten Bis(digermen) **40**, welches zuvor als Vorläuferverbindung für ein Polygermen beschrieben

wurde, wurde dies erst kürzlich von der Arbeitsgruppe SCHESCHKEWITZ gezeigt (Abbildung 10).<sup>[81-82]</sup> Die resultierenden NHC-stabilisierten verbrückten Bis(germylene) (**NHC<sup>iPr</sup>**)**41** weisen dabei aufgrund von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Konjugation über den verbrückenden Substituenten hinweg im Vergleich zu anderen NHC-Germylen-Addukten eine schwächere Nucleophilie auf.<sup>[81]</sup>



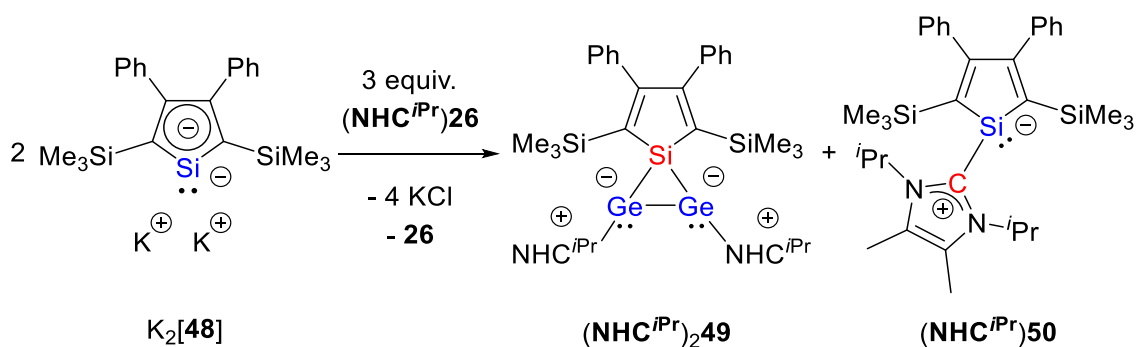
**Schema 1.** Reversible Reaktion zwischen NHC-stabilisiertem Germylen und Digermenen durch Abstraktion des NHCs und erneute Zugabe sowie Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Silagermynylidene.<sup>[83-85]</sup>

Durch den Einsatz einer LEWIS-Säure wie  $\text{BPh}_3$  kann für einige Verbindungen das NHC wieder abstrahiert werden. Ebenfalls von SCHESCHKEWITZ gezeigt, wurde aus dem cyclischen Germylen-NHC-Addukt (**(NHC<sup>iPr</sup>)41**) zunächst das Digermene **44** erhalten. Nach erneuter Zugabe des freien NHCs wurde sodann das Addukt (**(NHC<sup>iPr</sup>)43**) zurückerhalten (Schema 1).<sup>[85]</sup>



Das Addukt ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{43}$ ) wurde zuvor innerhalb der Reaktivitätsstudien eines NHC-stabilisierten Silagermavinylidens ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{47}$ ) erhalten.<sup>[84-85]</sup> Nicht nur für ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{47}$ ), sondern auch für das NHC-stabilisierte Silagermavinyliden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{45}$ ) ergibt sich aufgrund der Vinylidenfunktion eine vielfältige Reaktivität.<sup>[83]</sup> Diese beruht für ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{47}$ ) zugleich auf der hohen Flexibilität der Disileneinheit sowie der Chlorfunktion (Schema 1).<sup>[84-85]</sup>

Mit dem Ziel der Synthese eines NHC-stabilisierten Silagermavinylidens als Teil eines Silagermapentafulvens ausgehend vom Kaliumsalz des Silacyclopentadiendiids  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  wurden in Arbeiten der Arbeitsgruppe MÜLLER nach Umsetzung mit dem Addukt ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{26}$ ) aus der Reaktionsmischung zwei Hauptprodukte erhalten. Dabei handelte es sich zum einen um das NHC-stabilisierte Siladigermiran ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{29}$ ) und zum anderen um das NHC-stabilisierte Silacyclopentadienylyden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{50}$ ) (Schema 2). Das Siladigermiran ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{29}$ ) liegt in der Form eines NHC-stabilisierten Digermylens vor, sodass die Ringspannung im Dreiring abgeschwächt ist.<sup>[35]</sup>



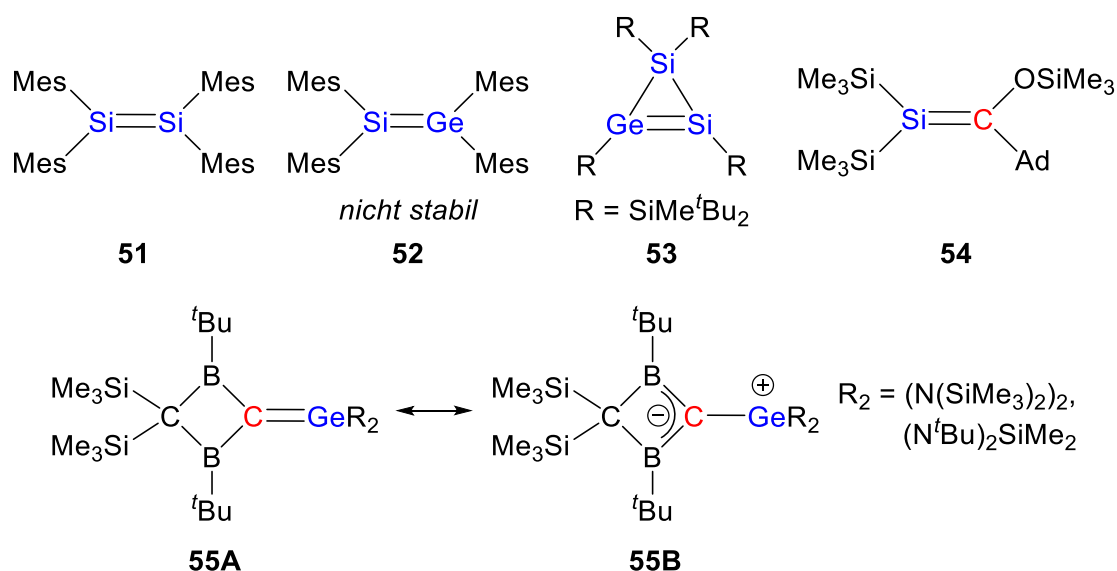
**Schema 2.** Synthese eines NHC-stabilisierten Siladigermirans ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{29}$ ) in Form eines Digermylens und des NHC-stabilisierten Silacyclopentadienylydens ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{50}$ ).<sup>[35]</sup>

NHC-stabilisierte Silacyclopentadienylydene wie ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{50}$ ) können als Silapentafulvene interpretiert werden. Aufgrund der stark ausgeprägten elektronischen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms in der NHC-Einheit gelten diese als schlechte  $\pi$ -Akzeptoren.<sup>[24, 86-88]</sup> Eine  $\pi$ -Rückbindung ist wie für alle NHC-stabilisierten Germylene und Silylene somit nahezu ausgeschlossen, das freie Elektronenpaar ist am Tetrelatom lokalisiert und das Tetrelzentrum trigonal-pyramidal umgeben. Die Ausbildung einer möglichen Germanium- oder Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung, wie z.B. in Silapentafulven ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\mathbf{50}$ ), wird demnach

unterdrückt, sodass es in seiner ylidischen Form vorliegt.<sup>[35, 89]</sup> Nicht nur die Betrachtung der NHC-stabilisierten Germylene und Silylene als ylidische Formen von Germanium-Kohlenstoff- bzw. Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen, sondern auch die gezeigten stabilisierten Silagermavinylidene stellen einen Übergang zu den heteronuklearen schwereren Alkenanaloga dar. Diese werden im nachfolgenden Kapitel genauer behandelt.

### 1.1.3 Heteronukleare Alkenanaloga schwerer Tetrele mit Trielen

Aus den Kapiteln 1.1.1 und 1.1.2 geht hervor, dass homonukleare Alkenanaloga des Germaniums, die Digermene, bereits seit einigen Jahrzehnten bekannt sind und vielfach beschrieben wurden.<sup>[20]</sup> Dies gilt auch für die leichteren Analoga, die Disilene, deren erstes Beispiel, das Tetramesityldisilen **51** von WEST beschrieben wurde (Abbildung 11).<sup>[90]</sup> Beispiele für heteronukleare Alkenanaloga des Siliciums und des Germaniums mit anderen Gruppe 14 Elementen, zu denen die Verbindungsklassen der Silene, Germene sowie Silagermene gezählt werden können, sind ebenso bereits häufiger beschrieben und untersucht worden.<sup>[20, 27, 33, 91-93]</sup> Erste beschriebene Vertreter dieser drei Verbindungsklassen sind in Abbildung 11 aufgeführt.<sup>[94-98]</sup>



**Abbildung 11.** Erste Beispiele für Disilene (**51**), Silagermene (**52** und **53**), Silene (**54**) und Germene (**55**).<sup>[94-98]</sup>

---

Für das Beispiel des Germens **55** wurde wie bei den NHC-stabilisierten Germylenen und Silylenen ein hoher Anteil der ylidischen Resonanzstruktur **55B** diskutiert.<sup>[97]</sup> Allerdings ist die Germanium-Kohlenstoff-Bindung im Vergleich zu den ylidischen NHC-stabilisierten Tetrylenen entgegengesetzt polarisiert. Dies spiegelt zum einen wider, dass das Kohlenstoffatom eine höhere Elektronegativität als das Germaniumatom besitzt. Zum anderen liegt in diesem Fall auch eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen zu den Boratomen vor, deren vakante p-Orbitale somit Teil des  $\pi$ -Systems sind.<sup>[97]</sup>

Ähnliche Reaktivitäten aufgrund polarisierter Bindungen können für heteronukleare Mehrfachbindungssysteme zwischen Gruppe 14 Elementen und Gruppe 13 Elementen erwartet werden. Während Bor-Kohlenstoff-Systeme schon länger bekannt sind und entsprechend einige Beispiele mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungen isoliert werden konnten<sup>[99-105]</sup>, gibt es für die nächst schwereren Analoga mit Silicium-Bor-Doppelbindung nur wenige Beispiele. Das erste stabile Borasilen **57** wurde in Arbeiten von SEKIGUCHI beschrieben (Abbildung 12a).<sup>[106]</sup> Dieses wurde nach Salzmetathese mit dem Dilithiumsilandiid  $\text{Li}_2$ [**56**] mit einem Aminodichlorboran erhalten. Die Aminogruppe stabilisiert dabei als  $\pi$ -Donor das LEWIS-acide Borzentrum. Ein entsprechendes Derivat mit dem Mesitylsubstituenten am Boratom hingegen konnte nur intermediär erhalten werden.<sup>[107]</sup> Des Weiteren wird die hohe LEWIS-Acidität des Borzentrums anhand der Reaktion von **57** gegenüber einem Acetylid deutlich, aus dem das Lithiumborasilenid  $\text{Li}$ [**58**] erhalten wurde. Trotz einer größeren Si-B-Bindungslänge ( $d(\text{Si}=\text{B}) = 193.3 \text{ pm}$ ) gegenüber **57** ( $d(\text{Si}=\text{B}) = 183.8 \text{ pm}$ ) bleibt in  $\text{Li}$ [**58**] der Doppelbindungscharakter erhalten (Abbildung 12a).<sup>[106]</sup> Ein ähnliches System, das chloresubstituierte Borasilen  $[\text{K}(18\text{-Kr-6})]$ [**62**], mit einer stabilen Silicium-Bor-Doppelbindung ( $d(\text{Si}=\text{B}) = 185.9 \text{ pm}$ ) wurde von IWAMOTO vorgestellt. Die Silicium-Bor-Verbindung wies dabei eine fast planare Struktur auf (Abbildung 12c).<sup>[108]</sup> Weitere Silicium-Bor-Doppelbindungssysteme zeichnen sich durch eine ausgeprägte  $\pi$ -Elektronen-delokalisierung wie in dem Push-Pull-Disilen **59** von IWAMOTO (Abbildung 12b) oder dem NHC-stabilisierten Borasilen **63** von INOUE (Abbildung 12d) aus, in denen die entsprechenden Resonanzstrukturen **59B** und **63C** einen signifikanten Beitrag an der Gesamtstruktur der Verbindungen leisten.<sup>[109-110]</sup> Ein zu Verbindung **59** ähnliches System wurde des Weiteren von SEKIGUCHI beschrieben.<sup>[111-112]</sup>

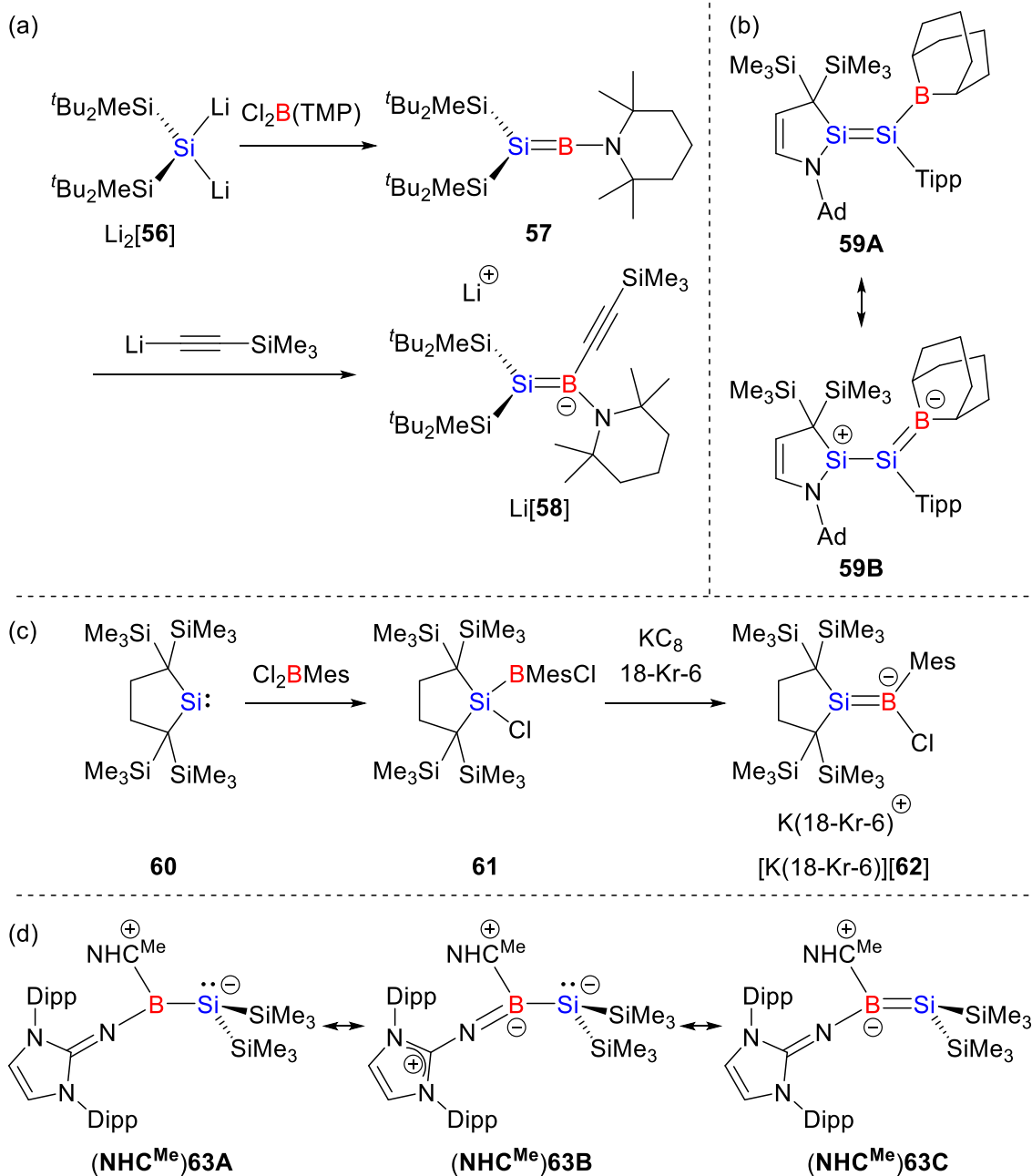
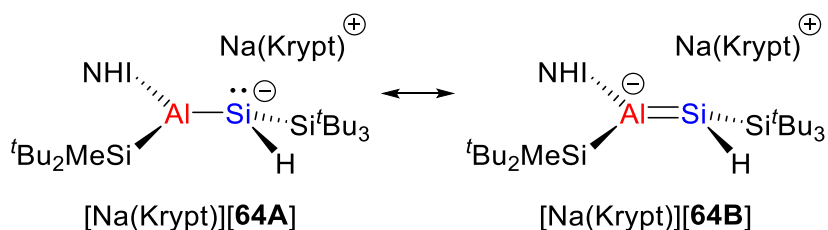


Abbildung 12. Stabile Borasilene und Boratasilene.<sup>[106, 108-110]</sup>

Neutrale Aluminasilene sind in der Literatur bislang nicht beschrieben worden. Erst kürzlich gelang jedoch der Arbeitsgruppe INOUE, das Aluminasilanid **64** als Natriumsalz darzustellen. Die Komplexierung des Natriumions durch Zugabe eines Kryptanden führte zur Erhöhung des Doppelbindungscharakters zwischen Aluminium- und Siliciumatom. Dies ist anhand der Resonanzstrukturen, dem Alumanylsilanid **64A** und dem Aluminatasilen **64B**, in Abbildung 13

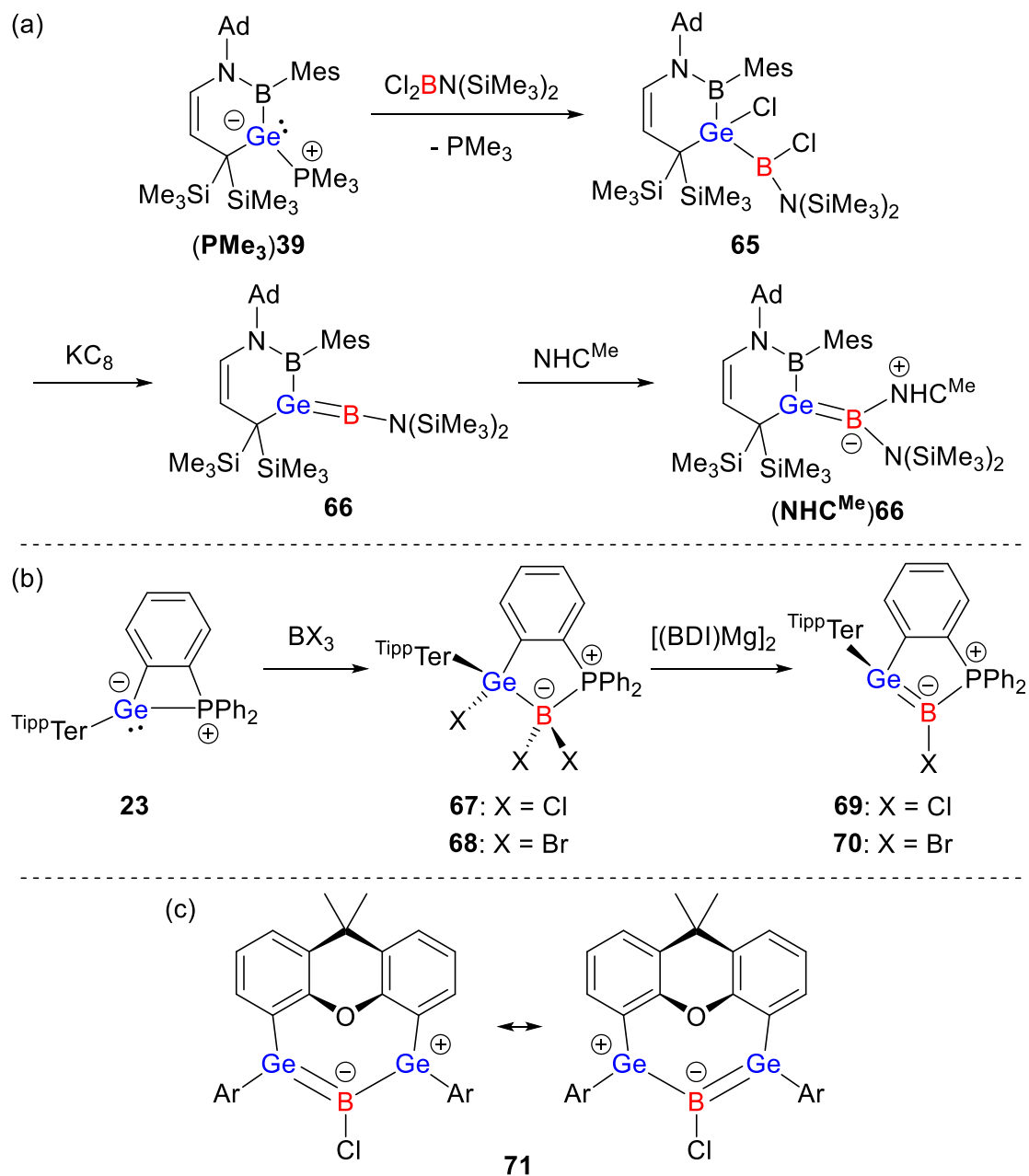
gezeigt. Weiterhin konnte für die anionische Verbindung **64** gezeigt werden, dass entsprechend der Resonanzstrukturen das Siliciumatom als LEWIS-basisches und das Aluminiumatom als LEWIS-acides Zentrum fungiert.<sup>[113]</sup>



**Abbildung 13.** Anionische Aluminium-Silicium-Verbindung mit hohem Doppelbindungscharakter, gezeigt anhand der Aluminatasilenstruktur **64B**.<sup>[113]</sup>

Die Germanium-Bor-Doppelbindung ist aufgrund der ineffizienten Orbitalüberlappung zwischen 4p- und 2p-Orbital sehr reaktiv, sodass stabile und isolierte Boragermene erst seit wenigen Jahren bekannt sind.<sup>[105]</sup> Intermediär erhaltene Boragermene wurden jedoch zuvor von der Gruppe SEKIGUCHI und der Gruppe MÜLLER, deren intermediäre Verbindungen in Kapitel 1.2 behandelt werden, beschrieben.<sup>[107, 114-115]</sup> Die stabilen Boragermene **66** von KINJO und Mitarbeitern sowie **69-71** von WESEMANN und Mitarbeitern wurden nach einem ähnlichen Prinzip dargestellt. In einem ersten Schritt wurden die Borhalogenide oxidativ an die jeweiligen Germolenzentren addiert, in einem zweiten Schritt wurden nach Reduktion die Boragermene erhalten (Abbildung 14a+b).<sup>[116-117]</sup> Verbindung **71** ist ein Boradigermaallylsystem und befindet sich einer isolobalen Beziehung zu Allylkationen (Abbildung 14c).<sup>[118]</sup>

Verbindungen, die eine Germanium-Aluminium-Doppelbindung beinhalten, sind in der Literatur als solche nicht beschrieben. Allerdings wurde von der Arbeitsgruppe MÜLLER ein Germaaluminocen beschrieben, welches als getarntes Aluminagermapentafulven betrachtet werden kann.<sup>[115, 119]</sup> Die Synthese dieser und ähnlicher Heteropentafulvene sowie Komplexverbindungen erfolgte auf Grundlage der schweren Cyclopentadien(di)idanaloga der Gruppe 13 und Gruppe 14 Elemente, worauf im nächsten Kapitel genauer eingegangen wird.

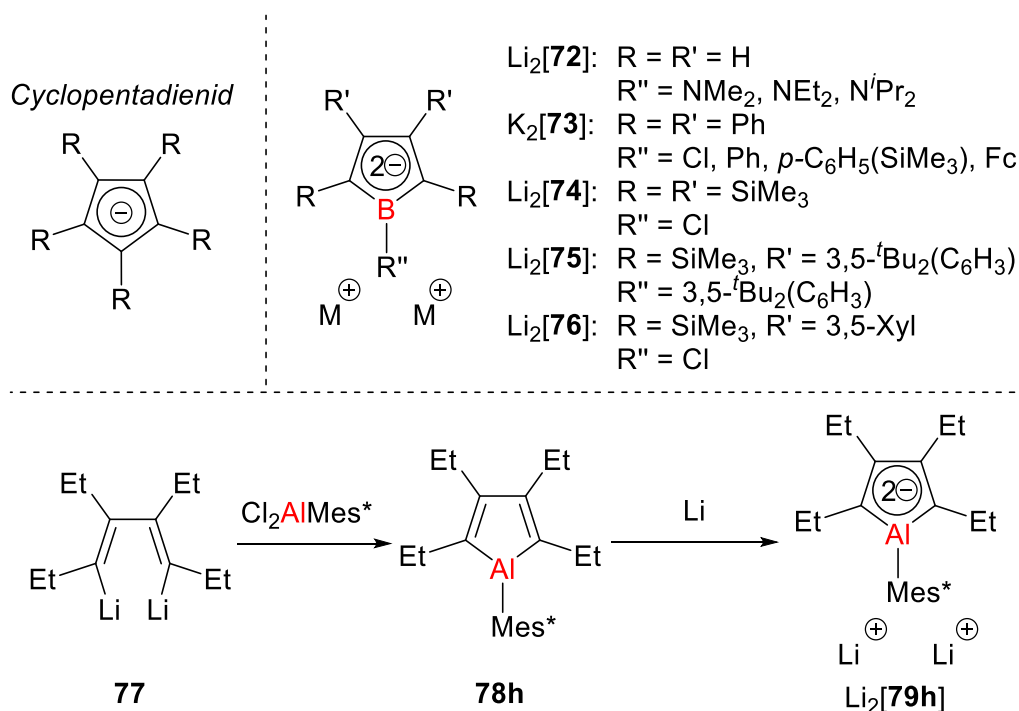


**Abbildung 14.** Nicht-stabilisierte und donorstabilisierte Boragermene sowie Resonanzstrukturen eines Boradigermaallylsystems ( $[(\text{BDI})\text{Mg}]_2 = [(\text{CH}(\text{MeC}(\text{Mes})\text{N})_2)\text{Mg}]_2$ ).<sup>[116-118]</sup>

## 1.2 Aromatizität in Heterocyclopentadien(di)iden

### 1.2.1 Cyclopentadienidanaloga der Gruppe 13 und 14 Elemente

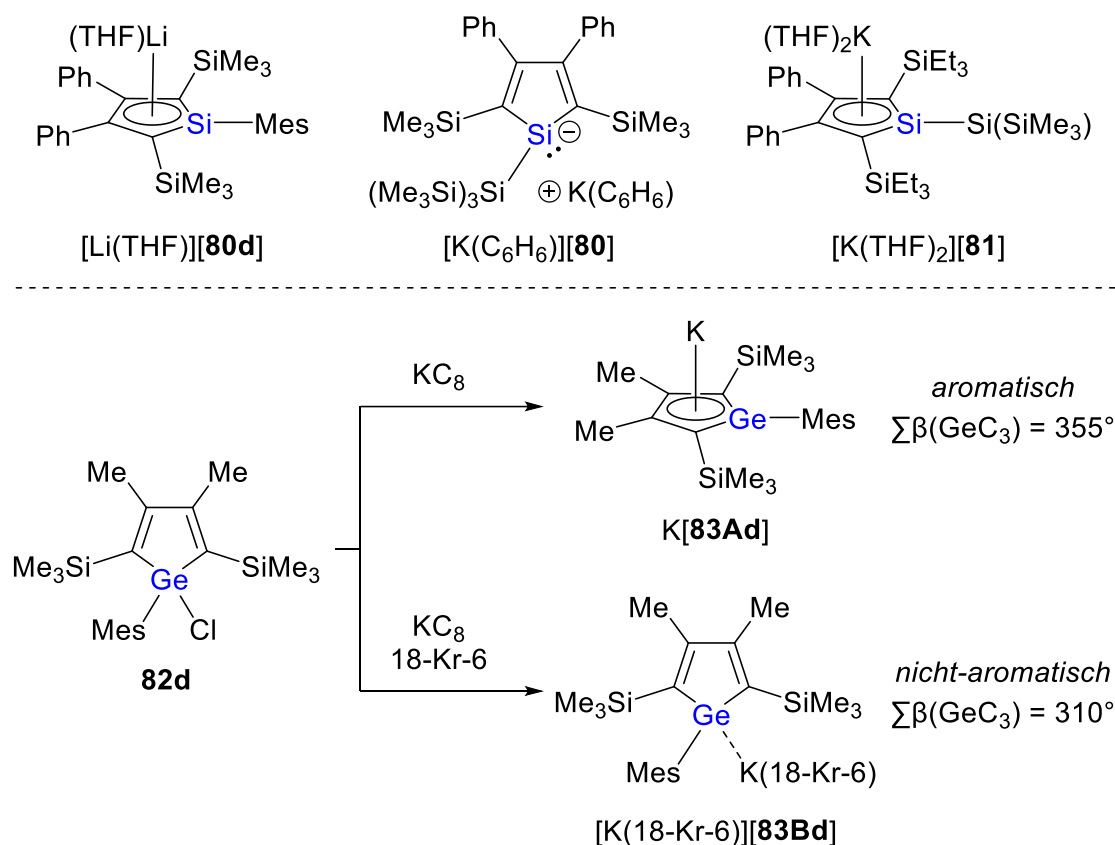
Das rein kohlenstoffbasierte Cyclopentadienid ist eine monoanionische aromatische Verbindung, die sehr breite Anwendung als flexibel koordinierender Ligand sowohl in der Hauptgruppenchemie als auch in der Übergangsmetallchemie findet.<sup>[120]</sup> Die Einführung eines Trielementes wie Bor oder Aluminium in den Fünfring führt zu den dianionischen Borol- und Alumoldianionen, die ebenfalls aromatisch sind. Über die letzten Jahrzehnte wurden zahlreiche verschiedene Metallsalze der Boroldianionen  $M_2$ [**72-76**] synthetisiert und ihre Eigenschaften eingehend untersucht.<sup>[121-128]</sup> Die schwereren Analoga, die Alumoldianionen, hingegen sind bisher kaum untersucht worden. Das Lithiumsalz des Alumoldianions  $Li_2$ [**79h**] wurde von der Arbeitsgruppe TOKITOH vorgestellt (Abbildung 15).<sup>[129]</sup>



**Abbildung 15.** Metallsalze der Borol- und Alumoldianionen als Cyclopentadienidanaloga der Gruppe 13 Elemente Bor und Aluminium ( $Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl).<sup>[121-129]</sup>

Die Syntheseroute zum Lithiumsalz des Alumoldianions  $Li_2$ [**79h**] steht beispielhaft für den allgemeinen Zugang zu den bisher bekannten Alkalimetallsalzen der Trieloldianionen. Borole

und Alumole, wie z.B. Alumol **78h**, sind gemäß den HÜCKEL-Regeln potentiell antiaromatische Verbindungen und können leicht reduziert werden.<sup>[129]</sup> Die potentiell antiaromatischen Alumole, erst in den letzten Jahren wieder in den Fokus der Forschung gerückt (siehe Kapitel 3.4.3), mit einem cyclischen  $4\pi$ -Elektronensystem und einem LEWIS-aciden Aluminiumzentrum sind planar.<sup>[129-131]</sup> Für das Alumoldianion **79h** konnte hingegen, unterstützt von Dichtefunktionalrechnungen, gezeigt werden, dass die Planarität um das Aluminium und damit auch die Aromatizität der Verbindung von der Koordination beider Lithiumkationen abhängig ist. In der freien dianionischen Struktur **79h** ist ein freies Elektronenpaar am Aluminiumatom lokalisiert. Das Aluminiumzentrum ist in diesem Fall trigonal-pyramidal umgeben und das freie Alumoldianion nicht-aromatisch.<sup>[129]</sup>



**Abbildung 16.** Aromatizität und Nicht-Aromatizität in Alkalimetallsalzkomplexen der 2,5-bissilylsubstituierten Sila- und Germacyclopentadienide.<sup>[132-135]</sup>

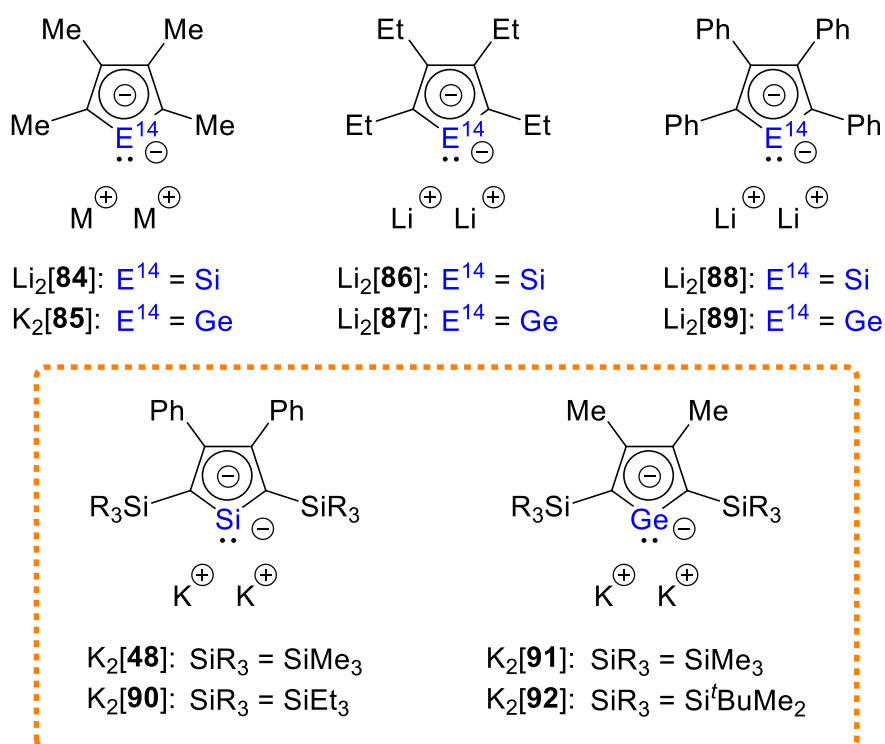


Das Vorliegen eines aromatischen oder eines nicht-aromatischen Zustands in Sila- und Germacyclopentadieniden, den nächst schwereren Analoga des Cyclopentadienids, war ebenso Gegenstand vieler Untersuchungen. Eine mögliche Aromatizität der monoanionischen Verbindungen wurde zwar theoretisch diskutiert<sup>[136-137]</sup>, konnte für lange Zeit experimentell jedoch nicht für die Alkalimetallsalze der Silolide und Germolide beobachtet werden.<sup>[138-139]</sup> Stattdessen wiesen spektroskopische Daten und Einkristallstrukturanalysen auf pyramidalisierte Silicium- und Germaniumzentren und damit auf eine Nicht-Aromatizität in Systemen lokalisierter  $\pi$ -Elektronen hin.<sup>[132-137, 139-142]</sup> TILLEY und RHEINGOLD konnten jedoch zeigen, dass Silolide und Germolide, eingesetzt als Liganden in Übergangsmetallkomplexen, eine  $\eta^5$ -Koordination aufweisen und einen aromatischen Zustand annehmen.<sup>[143-145]</sup> Die Einführung von Silylsubstituenten in 2,5-Position des Rings führte dazu, dass auch für die Alkalimetallsalze der Silolide und Germolide ein aromatischer Zustand erhalten wird. KOVÁCS, NYULÁSZI ET AL. konnten dies erstmalig anhand des Lithiumsalzes des Silolids [Li(THF)][**80d**] zeigen, in dem das Lithiumkation ähnlich wie in Dilithiumalumoldianion  $\text{Li}_2$ [**79a**]  $\eta^5$ -koordiniert ist.<sup>[132]</sup> REINHOLD ET AL. beschrieben mit dem Kaliumsalz  $[\text{K}(\text{THF})_2][\mathbf{81}]$  ein weiteres Beispiel für ein im aromatischen Zustand vorliegendes Silacyclopentadienid, während in der leichteren homologen Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)][\mathbf{80}]$  interessanterweise ein nicht-aromatischer Zustand vorliegt.<sup>[133-134]</sup> Dass nur geringfügige Änderungen für die  $\eta^1$ -Koordination oder  $\eta^5$ -Koordination des Alkalimetalls und damit für den nicht-aromatischen oder aromatischen Zustand der Tetrolide entscheidend sind, zeigten DONG ET AL. am Beispiel des Kaliumgermolids  $\text{K}[\mathbf{83Ad}]$ , das im aromatischen Zustand vorliegt. Durch Komplexierung des Kaliumkations durch Kronenether geht das Germolid jedoch in den nicht-aromatischen Zustand **83Bd** über. Das Germaniumatom in  $[\text{K}(18\text{-Kr-6})][\mathbf{80Bd}]$  ist hier trigonal-pyramidal umgeben.<sup>[135]</sup>

## 1.2.2 Sila- und Germacyclopentadiendiide

Gegenüber den monoanionischen Sila- und Germacyclopentadieniden weisen die dianionischen Sila- und Germacyclopentadiendiide (oder auch Silol- und Germoldianionen) einen signifikanten aromatischen Charakter auf.<sup>[139-142, 146-156]</sup> Spektroskopie, Strukturanalyse und theoretische Berechnungen der zu Cyclopentadiendiid analogen Verbindungen offenbarten stark delokalisierte  $\pi$ -Elektronensysteme in jeweils planaren Strukturen und Kohlenstoff-

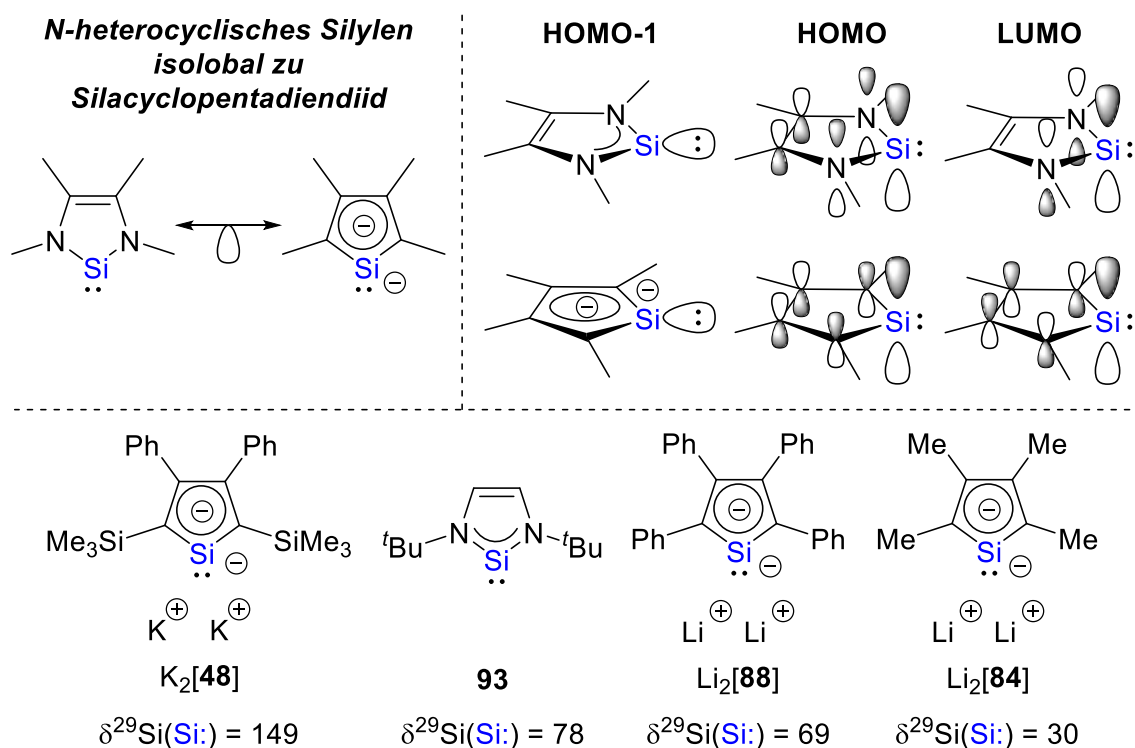
Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen Einfach- und Doppelbindungen. In Abbildung 17 sind einige der Alkalimetallsalze der Sila- und Germacyclopentadiendiide  $M_2[48,84-92]$  in vereinfachter LEWIS-Schreibweise gezeigt. <sup>[139, 148-149, 151, 153, 155, 157]</sup> In der Festkörperstruktur ergaben sich für die hier gezeigten Verbindungen verschiedenste Koordinationsmodi der Alkalimetallionen an die Dianionen, die jedoch anders als bei den monoanionischen Systemen keinen Einfluss auf den aromatischen Zustand haben.



**Abbildung 17.** Alkalimetallsalze der Sila- und Germacyclopentadiendiide. <sup>[139, 148-149, 151, 153, 155, 157]</sup>

Weiterführende Untersuchungen der Verbindungen  $Li_2[84-89]$  wiesen vor allem auf ein Verhalten der Verbindungen als Nucleophil oder als starkes Reduktionsmittel hin. Die elektronische Situation der Tetroldianionen steht in einem isolobalen Verhältnis zu den N-heterocyclischen Tetrylenen, deren Molekülorbitale eine sehr ähnliche Gestalt aufweisen. In Abbildung 18 ist dies am Beispiel der siliciumanalogen Verbindungen demonstriert. Die Arbeitsgruppe MÜLLER konnte anhand der Kaliumsalze der Siloldianionen  $K_2[48,90]$  und Germoldianionen  $K_2[91,92]$  zeigen (Abbildung 17), dass die Einführung von Silylgruppen in

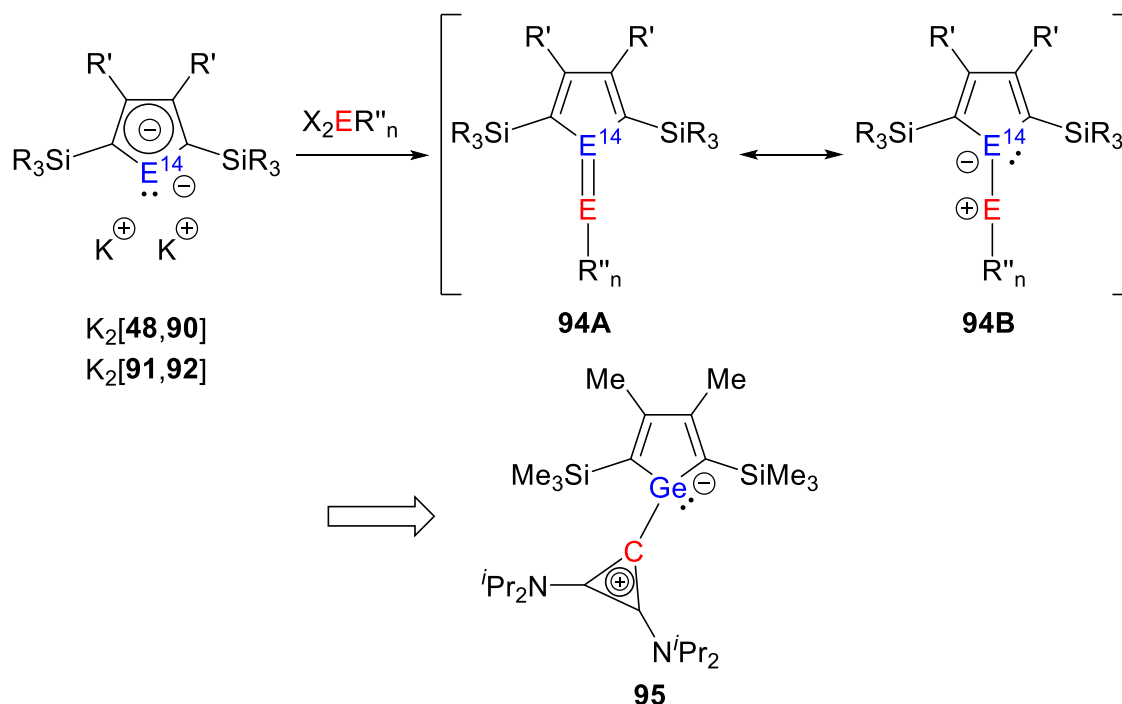
2,5-Position des Fünfrings deren Tetrylencharakter erhöht. Dies ist auf eine signifikante Hyperkonjugation zwischen den Trialkylsilylgruppen und dem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem im Ring zurückzuführen, die den Energieabstand zwischen den tetrylenartigen Molekülorbitalen (HOMO-1 und LUMO) senkt. Zudem trägt die Hyperkonjugation zu einer insgesamt Stabilisierung der trialkylsilylsubstituierten Silol- und Germoldianionen bei.<sup>[149, 155, 158-159]</sup> Nicht unerwähnt sollte an dieser Stelle bleiben, dass der erhebliche Einfluss der Trialkylsilylsubstituenten in 2,5-Position auf die elektronische Situation der Heterocyclopentadiendiide der Gruppe 14 Elemente bereits zuvor an den zinn- und bleianalogen Verbindungen durch die Arbeitsgruppe SAITO demonstriert wurde.<sup>[160-161]</sup>



**Abbildung 18.** Vergleich der elektronischen Situation der Silacyclopentadiendiide zu den N-heterocyclischen Silylenen und Einfluss der unterschiedlichen Substituenten des Rings auf die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebung der Silacyclopentadiendiide.<sup>[149, 151, 155, 158-159, 162]</sup>

Der erhöhte Tetrylencharakter äußert sich für die siliciumanalogen Verbindungen in der  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie. Dabei kann eine signifikante Tieffeldverschiebung für das Siliciumatom im Ring für Verbindung  $\text{K}_2[48]$  gegenüber den methyl- und phenylsubstituierten

Dilithiumsiloldianionen  $\text{Li}_2[\mathbf{84},\mathbf{88}]$ , aber auch gegenüber dem  $\text{NHSi } \mathbf{93}$  festgestellt werden (Abbildung 18).<sup>[149, 151, 155, 162]</sup> Eine Arbeit von KOVÁCS, NYULÁSZI ET AL., die die Synthese und Eigenschaften des trialkylsilylsubstituierten Siloldianions  $\mathbf{48}$  als Lithium- oder Natriumsalz untersuchte, unterstützt diesen beobachteten Trend, auch wenn sich je nach Gegenkation Unterschiede in den  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen ergeben (z.B.  $\delta^{29}\text{Si}(\text{Si}:) = 109$  für  $\text{Li}_2[\mathbf{48}]$ ).<sup>[156]</sup>



**Abbildung 19.** Geplante Synthese der Heteropentafulvene als Heteroalken **94A** oder als Ylid **94B** nach Salzmetathese der Dikaliumtetrolidien  $\text{K}_2[\mathbf{48},\mathbf{90}-\mathbf{92}]$  mit Elementhalogeniden sowie Darstellung des Germacalicens **95**.<sup>[16, 155, 163]</sup>

Durch den erhöhten Tetrylencharakter der Kaliumsalze der Siloldianionen  $\text{K}_2[\mathbf{48},\mathbf{90}]$  und Germoldianionen  $\text{K}_2[\mathbf{91},\mathbf{92}]$  wurde für diese ein größeres synthetisches Potential als für die alkyl- und phenylsubstituierten Derivate vermutet.<sup>[16, 155]</sup> Mit dem Ziel der Synthese von Heteropentafulvenen **94** als Heteroalken **A** oder als Ylid **B** wurde u.a. das Germacalicen **95** erhalten.<sup>[163]</sup> Dieses liegt in ylidischer Form vor, das Germaniumatom ist trigonal-pyramidal umgeben. Das LEWIS-acide Kohlenstoffzentrum wird dabei durch die Aromatizität des Cyclopropenylidiums stabilisiert. Daher reagiert das Germacalicen **95** vorrangig als Nucleophil.<sup>[163]</sup> In weiteren Studien wurden die Heteropentafulvene **94** lediglich als

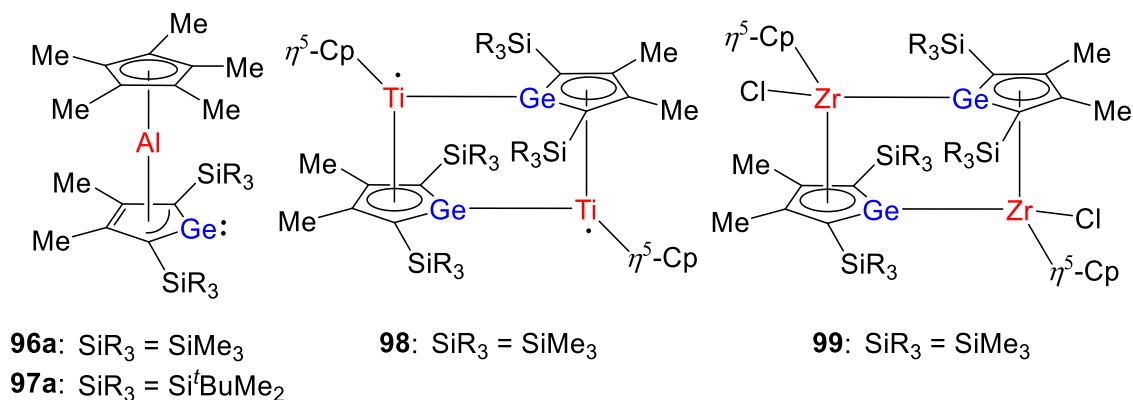
---

Intermediate erhalten, denen eine Umlagerung nachfolgte. Die Reaktivität der Dikaliumtetroldianionen  $K_2[48,90-92]$  gegenüber Elementhalogeniden aus dem p-, d- oder f-Block des Periodensystems führte daher zu Komplexen verschiedenster Art.<sup>[16-17, 115, 119, 164]</sup> Diese sowie Komplexe der trialkylsilylsubstituierten Boroldianionen **74-76**, die in Kapitel 1.2.1 behandelt wurden, sind Thema des nächsten Kapitels.<sup>[126-128]</sup> Für das Alumoldianion **79h** sind keine weiterführenden Studien bekannt.<sup>[129]</sup>

### 1.3 Von Heterocyclopentadieniden als Ligand in Komplexverbindungen über BCH-Tetrylene zu den $[m]$ Pyramidenen

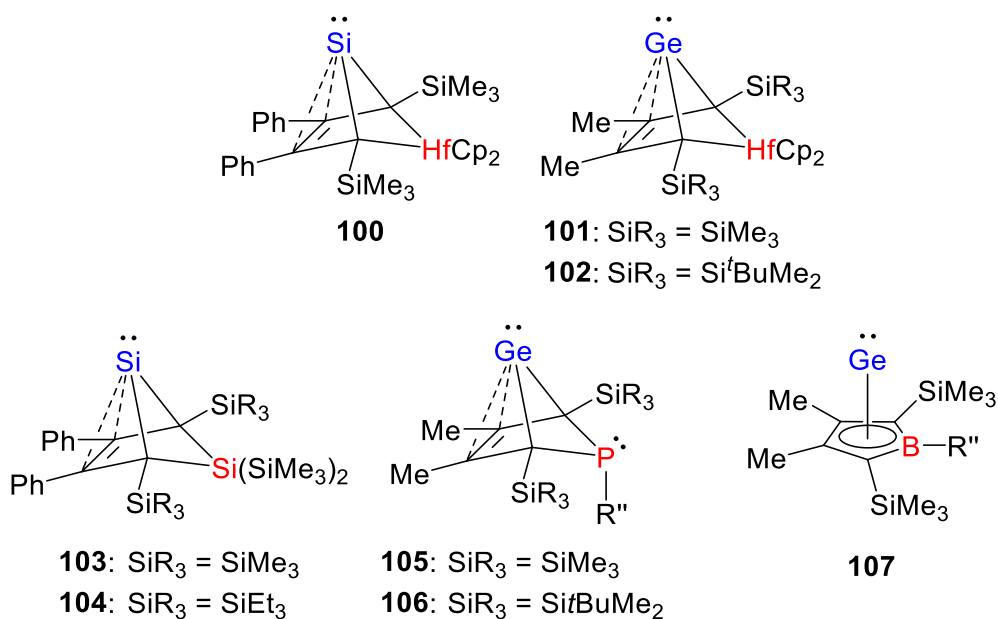
#### 1.3.1 Umlagerungsprodukte der Heteropentafulvene

Die Umlagerung der anfänglich angestrebten, jedoch nur intermediär auftretenden Heteropentafulvene der allgemeinen Form **94** führte in Studien der Arbeitsgruppe MÜLLER zu den Germaaluminocenen **96** und **97** als Germolkomplexe des Cp\*-substituierten Aluminyllens und zu den dimeren Strukturen des Germol-Titan(III)-Komplexes **98** sowie des Germol-Zirconium(IV)-Komplexes **99** (Abbildung 20).<sup>[115, 119, 165]</sup> Für die Germaaluminocene **96** und **97** wurde in Reaktivitätsstudien ein amphiphiler Charakter festgestellt. Dabei fungierte das Germanium als LEWIS-basisches und das Aluminium als LEWIS-acides Zentrum.<sup>[119]</sup> Aufgrund der trotz Umlagerung weiterhin bestehenden signifikanten Bindung zwischen Aluminium- und Germaniumatom sowie des amphiphilen Charakters können die Germaaluminocene **96** und **97** als getarnte Aluminagermapentafulvene betrachtet werden.<sup>[115, 119]</sup> Ähnliche monomere und dimere Struktur motive, in denen die Germa- und auch Silacyclopentadieniide als  $\eta^5$ -koordinierender Ligand in Komplexen einiger Metalle des d- und f-Blocks fungieren, wurden ebenso in den letzten Jahren untersucht, sind an dieser Stelle jedoch nicht abgebildet.<sup>[17]</sup> Die Ausbildung der dimeren Strukturen wie in **98** und **99** deuten durch den angenommenen  $\eta^1, \eta^5$ -Koordinationsmodus der Germoleinheiten einen ähnlichen amphiphilen Charakter der monomeren Germol-Metall-Komplexe ähnlich wie in den Germaaluminocenen **96** und **97** an.<sup>[115, 119, 165]</sup>



**Abbildung 20.** Germaaluminocene **96-97** sowie ausgewählte Beispiele für dimere Metallkomplexe mit Germacyclopentadiendiid als  $\eta^1, \eta^5$ -Ligand.<sup>[115, 119, 165]</sup>

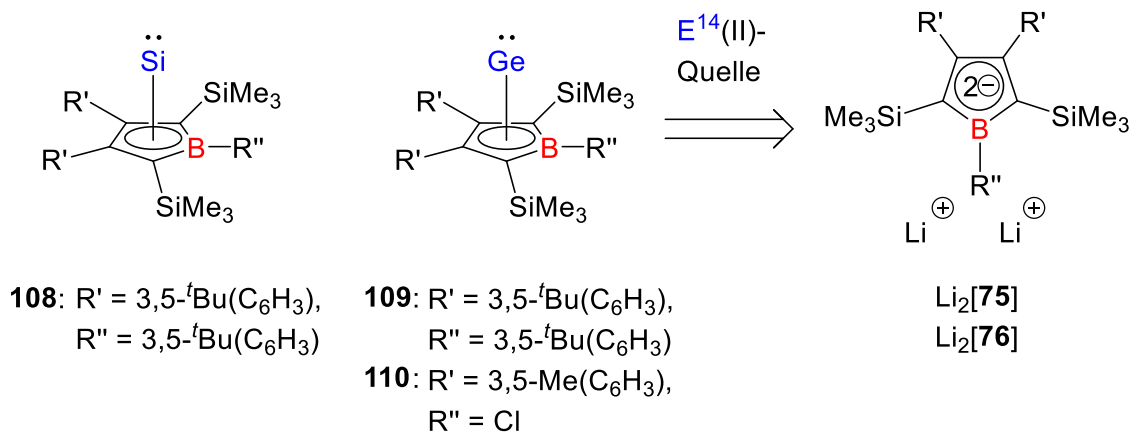
Weitere Arbeiten der Arbeitsgruppe MÜLLER zeigten, dass im Gegensatz zu den meisten Komplexen der d- und f-Blockelemente sowie zu den Germaaluminocenen **96** und **97** der  $\eta^5$ -Koordinationsmodus der Sila- und Germacyclopentadieneinheiten für einige Elemente nicht die energetisch stabilste Form ist.<sup>[16, 114-115, 164, 166-169]</sup> Stattdessen lagern die zuvor gebildeten Heteropentafulvene zu Bicyclohexen[2.1.1](BCH)-Tetrylenen oder zu Halbsandwichkomplexen der Tetrelatome um (Abbildung 21).<sup>[16]</sup> Die Hafnocena-BCH-Tetrylene **100-102**<sup>[166-167, 169]</sup> (ein Zinnanalogon wurde von der Arbeitsgruppe SAITO beschrieben<sup>[170]</sup>), die Sila-BCH-Silylene **103-104**<sup>[168]</sup> und die Phospha-BCH-Germylene **105-106**<sup>[164]</sup> zeichnen sich dabei durch die Homokonjugation als eine Form der intramolekularen Stabilisierung aus. Dabei kommt es zur Wechselwirkung zwischen den delokalisierten  $\pi$ -Elektronen der C-C-Doppelbindung und dem vakanten 4p-Orbital des Germylenzentrums. Diese Form der Stabilisierung wurde bis dahin vor allem für Borane und Tetrylkationen beschrieben.<sup>[98, 171-175]</sup> Innerhalb der Verbindungsklasse der Tetrylene wurde diese zuvor nur für ein Silylen in einer Argonmatrix beobachtet.<sup>[176]</sup> Weiterführende Untersuchungen der BCH-Tetrylene **100-106** offenbarten vor allem einen LEWIS-basischen Charakter des Germylenzentrums, für die Phospha-BCH-Germylene **105-106** hingegen wurde insgesamt ein amphiphiler Charakter des Germylenzentrums festgestellt.<sup>[16, 164, 166, 168-169, 177-178]</sup>



**Abbildung 21.** Darstellung der Hafnocena-BCH-Tetrylene **100-102**, Sila-BCH-Silylene **103-104**, Phospha-BCH-Germylene **105-106** und  $\eta^5$ -Borol-Komplexe des Germaniums(II) **107**.<sup>[114-115, 164, 166-169]</sup>

Die Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** als stabilste Umlagerungsprodukte weisen aufgrund signifikanter Wechselwirkungen zwischen Germaniumatom und allen Atomen des Borolrings eine  $\eta^5$ -Koordination auf. Neben der Beschreibung einer ersten Germol-zu-Borol-Umlagerung stellen die Komplexe **107** erste Beispiele für Borol-Komplexe eines p-Block-Elements dar (Abbildung 21).<sup>[114-115]</sup> SINDLINGER und Mitarbeiter zeigten, dass  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe auch aus den 2,5-trialkylsilylsubstituierten Dilithiumboroldianionen Li<sub>2</sub>[**75-76**] erhalten werden können (Abbildung 22). Die entsprechenden Zinnanaloga sind an dieser Stelle nicht gezeigt.<sup>[127-128]</sup> Für den  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex **108** wurde durch das freie Elektronenpaar am apikalen Siliciumatom zudem eine nucleophile Reaktivität festgestellt.<sup>[127]</sup> Dies steht im Gegensatz zum isoelektronischen kationischen [Cp\*Si(II)]<sup>+</sup> (**111**) von JUTZI (Abbildung 23, Kapitel 1.3.2), welches als Elektrophil reagiert.<sup>[10, 179-180]</sup> Eine starke Abschirmung des apikalen Siliciumatoms äußert sich jedoch für beide Verbindungen durch <sup>29</sup>Si NMR chemische Verschiebungen von  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{108}) = -349$  und  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{111}) = -399$ .<sup>[127, 179]</sup> Verbindungsklassen dreidimensionaler Systeme wie die Bicyclohexen[2.1.1]-Tetrylene **100-106**<sup>[16, 164]</sup>, vor allem jedoch Halbsandwichkomplexe wie die  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe **107-110**<sup>[114-115, 127-128, 181]</sup>, werden des Weiteren im Kontext der *[m]*Pyramidane diskutiert.

Daraus folgt zugleich eine Interpretation der Verbindungen als Cluster im Sinne der WADE-MINGOS-RUDOLPH-Regeln.<sup>[6-8]</sup>



**Abbildung 22.** Retrosynthetische Bildung der  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe **108-110** aus den Dilithiumboroldianionen Li<sub>2</sub>[**75-76**], beschrieben von der Arbeitsgruppe SINDLINGER.<sup>[127-128]</sup>

### 1.3.2 [*m*]Pyramidane der Tetrele und Triele

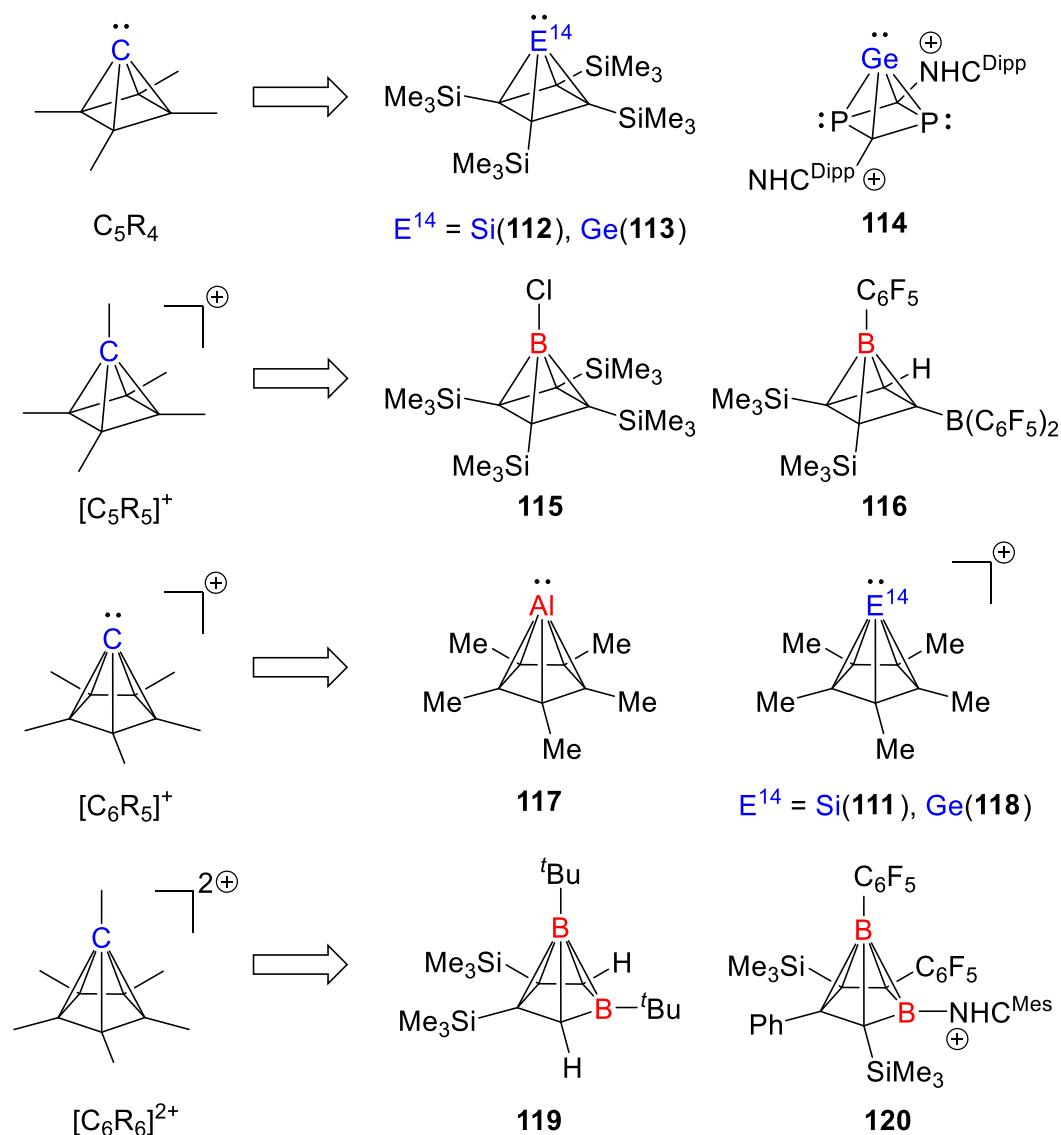
Die [*m*]Pyramidane zeichnen sich durch pyramidale Strukturen aus, die sich aus einer Basis von *m* Atomen und einem weiteren Atom in der apikalen Position über dem Ring ergeben, sodass diese nach den WADE-MINGOS-RUDOLPH-Regeln *n*-Vertex *nido*-Cluster ( $n = m + 1$ ) darstellen.<sup>[2-3, 6-8]</sup> Obwohl bereits auch [3]- und [6]Pyramidane beschrieben sind, werden im Folgenden lediglich die [4]- und [5]Pyramidane behandelt. Diese leiten sich von den [4]Pyramidanen C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> sowie den [5]Pyramidanen [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> und [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ab.<sup>[2-3]</sup> In der Theorie sind daraus eine Reihe von Derivaten mit weiteren Hauptgruppenelementen der Gruppen 13-15 möglich. Wie auch schon in den vorherigen Kapiteln soll der Fokus jedoch vor allem auf den Elementen Silicium und Germanium (Gruppe 14) sowie Bor und Aluminium (Gruppe 13) liegen, entsprechende Pnictogenanaloga werden hier nicht beschrieben.<sup>[179, 182-194]</sup>

In Abbildung 23 sind wichtige, zumeist erst kürzlich beschriebene Derivate der vier betrachteten Elemente dargestellt. Die Cp\*-substituierten Verbindungen wie SCHNÖCKELS Aluminyle **117** oder auch das Silicocenium **111** und Germanocenium **118** von JUTZI sind bereits länger bekannt und eingehend untersucht.<sup>[179, 184, 189, 191]</sup> Derivate des [C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> sind vor allem als Bora- oder Dibora[5]pyramidane, z.B. **119** von BERNDT und **120** von ERKER,



bekannt.<sup>[195-196]</sup> Erwähnenswert ist allerdings das Hexamethylbenzoldikation  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]^{2+}$ , das ein seltenes Beispiel für ein rein kohlenstoffhaltiges Derivat darstellt. Dieses wurde erstmals von HOGEVEEN NMR spektroskopisch charakterisiert, die strukturelle Charakterisierung erfolgte später durch MALISCHEWSKI und SEPPELT.<sup>[197-198]</sup>

LEE ET AL. gelang die Synthese des Chlorbora[4]pyramidans **115** und des Germapyramidans **113** sowie weiterer Analoga nach Salzmetathese des Lithiumsalz des Cyclobutadiendiids und den entsprechenden Elementdihalogeniden.<sup>[2, 126, 199-200]</sup> Das Silapyridan **112** konnte nicht durch ein solches Vorgehen synthetisiert werden. Dieses wurde von ANDRADA, NAKAMOTO und SCHESCHKEWITZ erst nach Reduktion eines Chlorsilens erhalten. Eine gemessene  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{112}) = -448$  weist dabei auf eine ungewöhnlich starke Abschirmung des apikalen Siliciumatoms hin.<sup>[201]</sup> COBURGER und GRÜTZMACHER beschrieben zudem das Germa[4]pyridan **114** als Teil einer umfassenden Studie über Redoxprozesse dieser Verbindung.<sup>[202]</sup>



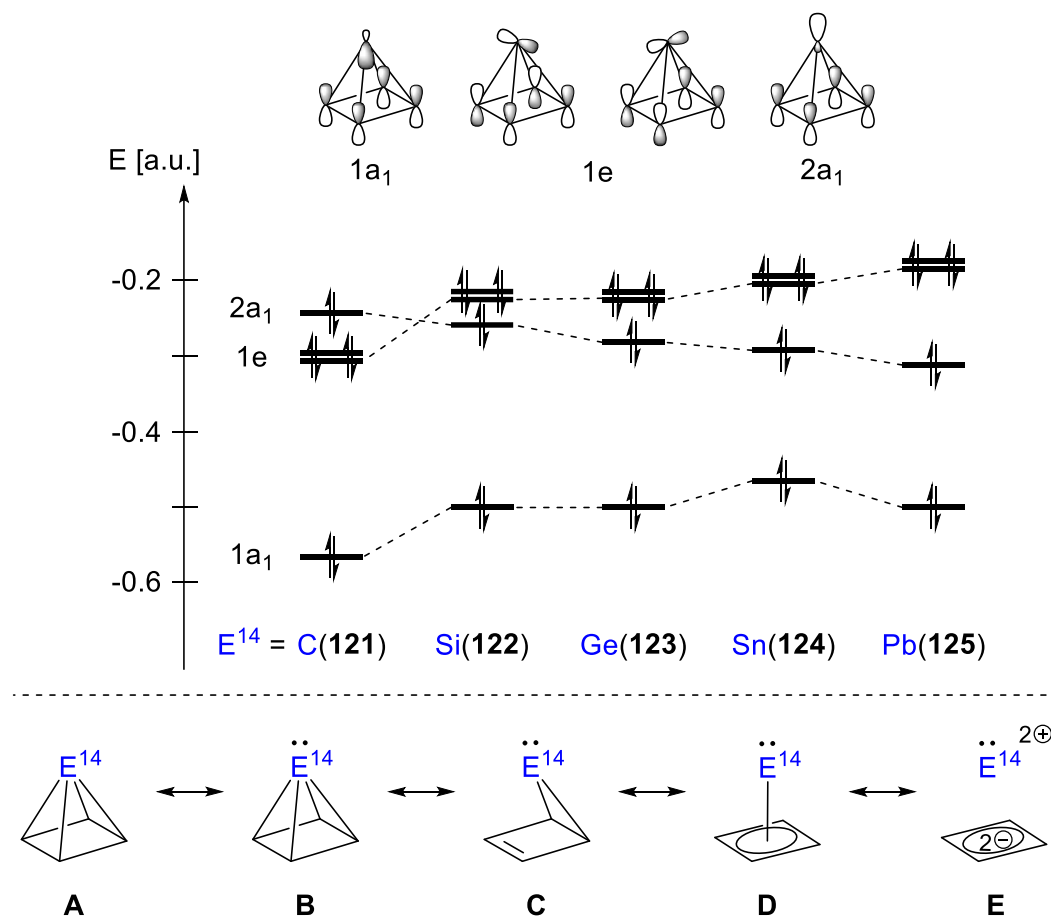
**Abbildung 23.** Derivate der Gruppe 13 und 14 Elemente Bor, Aluminium, Silicium und Germanium der kohlenstoffhaltigen [4-5]Pyramidane.<sup>[2-3, 126, 179, 184, 189, 191, 195-196, 199-203]</sup>

Die Einführung der schwereren Elemente in der apikalen Position der  $n$ -Vertex *nido*-Cluster übt erheblichen Einfluss auf die Bindungssituation zwischen *apex*-Atom und den Kohlenstoffatomen in der Basis aus. Dies sei für die modellhaften [4]Pyramidane **121-125** der Form  $E^{14}[C_4H_4]$  demonstriert (Abbildung 24).<sup>[2-3, 199-200]</sup> Die Erkenntnisse aus der Bindungssituation in [4]Pyramidanen und den daraus abgeleiteten potentiellen Resonanzstrukturen können allerdings auf die [5]Pyramidane übertragen werden. Im reinen Kohlenstoffgerüst  $C_5H_4$  (**121**) besitzen die Bindungen zwischen dem tetragonal-pyramidal

---

umgebenen *apex*-Kohlenstoffatom und den Basiskohlenstoffatomen einen eindeutig kovalenten Charakter. Die Bindungen zwischen schwereren Tetrelatomen in *apex*-Position ( $E^{14} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) und den Basiskohlenstoffatomen der schwereren Analoga hingegen sind deutlich polarisierter und weisen Charakteristika ionischer Bindungen auf. Dies konnte sowohl anhand experimenteller Daten als auch anhand quantenmechanischer Analysen festgestellt werden. Bemerkenswert an dieser Stelle sind insbesondere die jeweils stark hochfeldverschobenen NMR Signale der apikalen Tetrelatome (Si:  $\delta^{29}\text{Si} = -448$ , Sn:  $\delta^{119}\text{Sn} = -2441$ , Pb:  $\delta^{207}\text{Pb} = -5359$ ) in den tetra(trimethylsilyl)substituierten Pyramidanen (siehe Verbindung **112-113**).<sup>[199-201]</sup> Mit aufsteigender Hauptquantenzahl innerhalb der Gruppe 14 wird das Molekülorbital, welches das freie Elektronenpaar am apikalen Atom beschreibt, energetisch stabilisiert und besitzt einen hohen s-Charakter. Gleichzeitig steigen die Molekülorbitale, die die Bindung zwischen *apex*-Atom und Kohlenstoffbasis beschreiben, in ihrer Energie und werden destabilisiert. Daraus erfolgt eine Schwächung der Wechselwirkung zwischen *apex*-Atom und Basis. Gezeigt ist dies anhand des Vergleichs der MO-Diagramme für die modellhaften Pyramidane **121-125** (Abbildung 24).<sup>[2-3, 199-200]</sup>

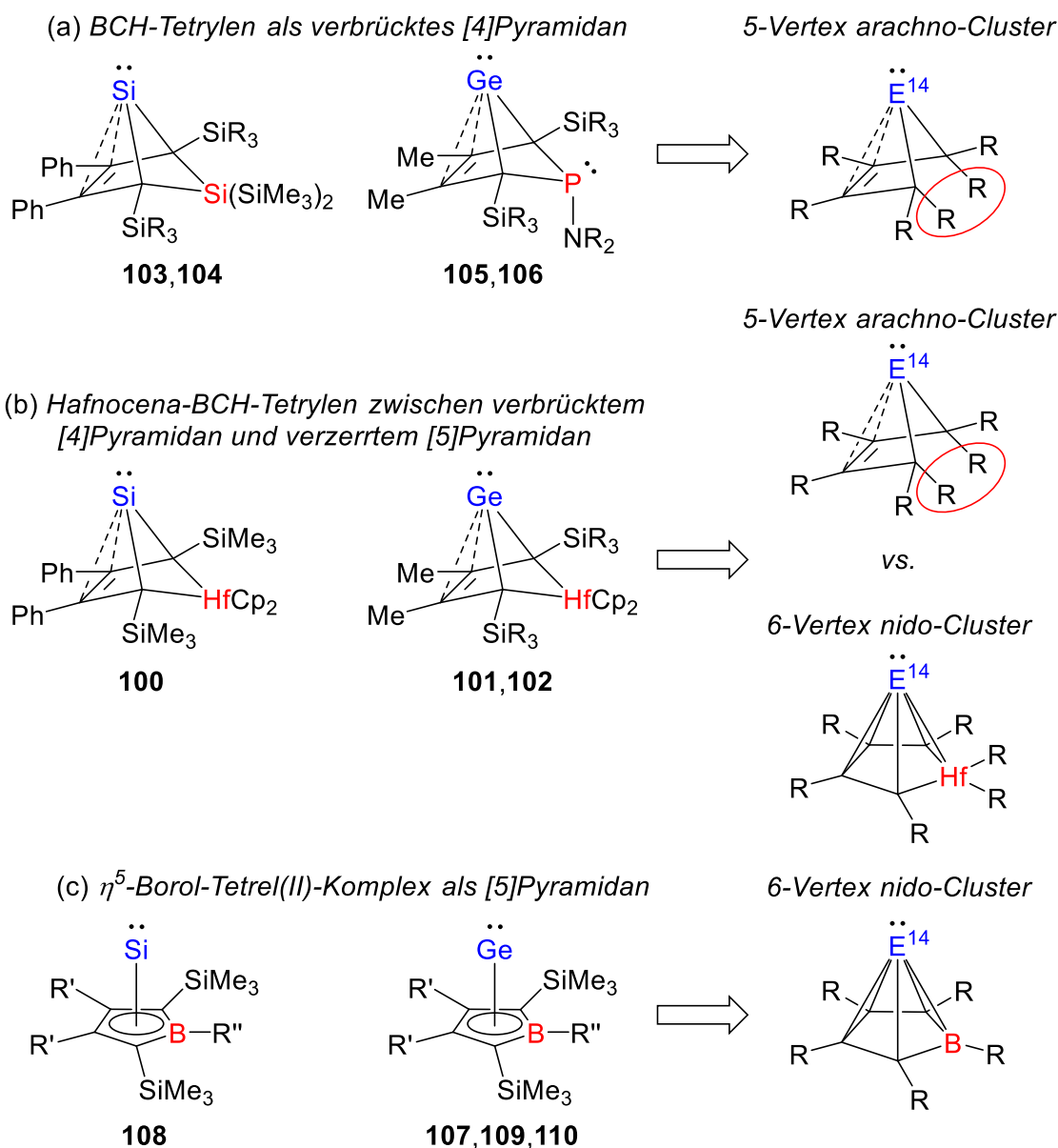
Insgesamt lassen sich aus dem Vergleich der bindenden Molekülorbitale der Modelle **121-125** verschiedene Resonanzstrukturen **A-E** für die [4]Pyramidane ableiten.<sup>[2, 204]</sup> Diese liegen zwischen Struktur **A**, mit einem vierfach gebundenen, jedoch tetragonal-pyramidal umgebenen *apex*-Tetrelatom, und ionischer Struktur **E** als Komplex zwischen Cyclobutadiendiid und dikationischem Tetrelatom. Während Resonanzstruktur **D** die eher klassische Darstellung als Halbsandwichkomplex verfolgt, stellt Struktur **B** einen *nido*-Cluster dar. Die Resonanzstrukturen **A** und **B** sind elektronisch gleich, unterscheiden sich jedoch in klassischer und nicht-klassischer Schreibweise: Resonanzstruktur **A** kann als klassische Valenzstrichformel eingeordnet werden, ist bei der Beschreibung nicht-klassischer Verbindungen wie den [*m*]Pyramidanen jedoch zumindest in Frage zu stellen. Daher wird in Struktur **B** das freie Elektronenpaar des apikalen Tetrelatoms, welches außerhalb des Clusters liegt (Abbildung 24) und als potentielles LEWIS-basisches Zentrum agieren kann, hervorgehoben. Struktur **C** kann als Hausenform bezeichnet werden und beschreibt die Pyramidane als bicyclische Tetrylene, die durch Homokonjugation stabilisiert werden.



**Abbildung 24.** Vergleich der bindenden Molekülorbitale für die Modellpyramidane  $E^{14}[C_4H_4]$  (121-125) und deren mögliche Resonanzstrukturen **A-E**.<sup>[2-3, 199-200]</sup>

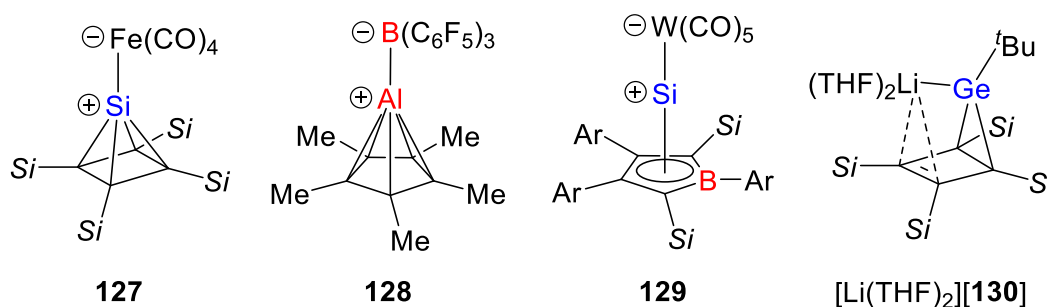
Das Strukturmuster der Resonanzstruktur **C** (Abbildung 24) findet sich in den Verbindungsklassen der BCH-Tetrylene wieder. Ausgehend von Struktur **C** stellen Sila-BCH-Silylene **103-104** und Phospha-BCH-Germylene **105-106** hauptgruppenelementverbrückte [4]Pyramidane dar (Abbildung 25).<sup>[164, 168]</sup> Formal insertiert dabei ein Silylen bzw. ein Phosphinidin in die C-C-Einfachbindung des Pyramidans bzw. Hausens. Da das insertierte Silicium- oder Phosphoratom jeweils nur zwei statt drei freie Orbitale besitzen und somit nicht an der Bildung des Clusters beteiligt sind, nehmen die hauptgruppenelementverbrückten [4]Pyramidane eine 5-Vertex *arachno*-Struktur ein (Abbildung 25a). Für die  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe **107-111** hingegen liegt eine isoelektronische Struktur zu Aluminen **117** sowie den Silico- und Germanoceniumionen **111** und **118** vor.<sup>[114-115, 127-128, 179, 184, 189, 191]</sup> Das Boratom ist demnach an der Bildung des Clusters beteiligt. Es liegt ein [5]Pyramidane mit

6-Vertex *nido*-Struktur vor. Die  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe sind daher seltene Beispiele für das Vorliegen dreier verschiedener Hauptgruppenelemente in Strukturen der [5]Pyramidane.<sup>[114-115, 127-128]</sup>



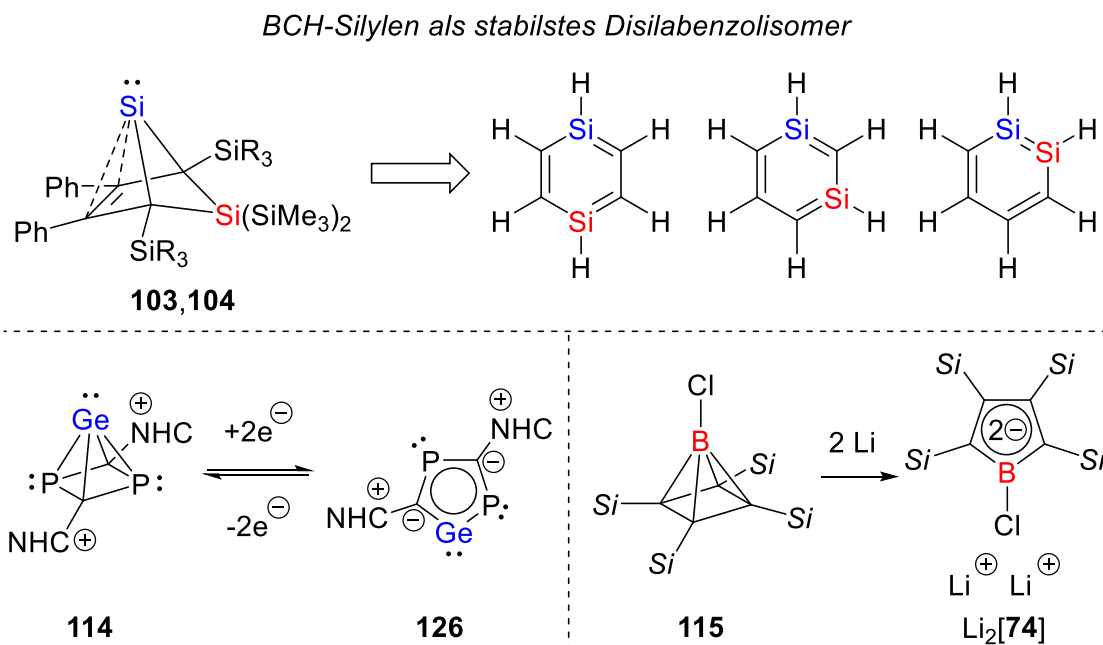
**Abbildung 25.** Einordnung der BCH-Tetrylene und der  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe in den Kontext der [*m*]Pyramidane sowie Darstellung als *n*-Vertex Cluster nach den WADE-MINGOS-RUDOLPH-Regeln.<sup>[2-3, 6-8, 114-115, 127-128, 164, 166-169]</sup>

Die Einordnung der Hafnocena-BCH-Tetrylene **100-102** in den Kontext der  $[m]$ Pyramidane gestaltet sich aufgrund der d-Orbitale des Hafniums deutlich schwieriger als für die Hauptgruppenelementbeispiele, sodass sowohl eine Beschreibung als verbrücktes [4]Pyramidan (5-Vertex *arachno*-Cluster) als auch als verzerrtes [5]Pyramidan (6-Vertex *nido*-Cluster) erfolgen kann (Abbildung 25). Dies spiegelt die Flexibilität der Verbindungen **100-102** wider, die anhand von Reaktivitätsstudien gezeigt wurde, in denen die  $\text{Cp}_2\text{Hf}$ -Einheit je nach Elektronenbedarf reagiert.<sup>[166-167, 169]</sup>



**Abbildung 26.** Ausgewählte Beispiele aus bislang durchgeführten Reaktivitätsstudien der [4]- und [5]Pyramidane.<sup>[127, 201, 204-205]</sup>

Während für einige der gezeigten [5]Pyramidane bereits Reaktivitätsstudien durchgeführt wurden, sind insbesondere die [4]Pyramidane diesbezüglich noch wenig untersucht. Das Aluminylen  $\text{Cp}^*\text{Al}$ : (**117**) zeigt eine vielfältige Reaktivität, vor allem jedoch eine nucleophile, demonstriert anhand dessen BCF-Addukts **128**<sup>[205]</sup> und vieler weiterer Beispiele in der Literatur<sup>[206-208]</sup>, ebenso wie der  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex **108**. Aus diesem konnte u.a. der Wolfram-Komplex **129** erhalten werden.<sup>[127]</sup> Interessanterweise weisen im Kontrast dazu die isoelektronischen Silico- und Germanoceniumionen **111** und **118** lediglich elektrophilen Charakter auf. Für die nicht-verbrückten [4]Pyramidane konnte ebenfalls ein amphiphiler Charakter demonstriert werden. Dies zeigen der Silapyramidan-Eisen-Komplex **127** und das Lithiumsalz  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\mathbf{130}]$ , das durch Umsetzung des Germapyramidans **113** mit  $t\text{BuLi}$  erhalten wurde.<sup>[201, 204]</sup>



**Abbildung 27.** Zusammenhang zwischen  $[m]$ Pyramidanen und Heteroaromaten.<sup>[126, 168, 202]</sup>

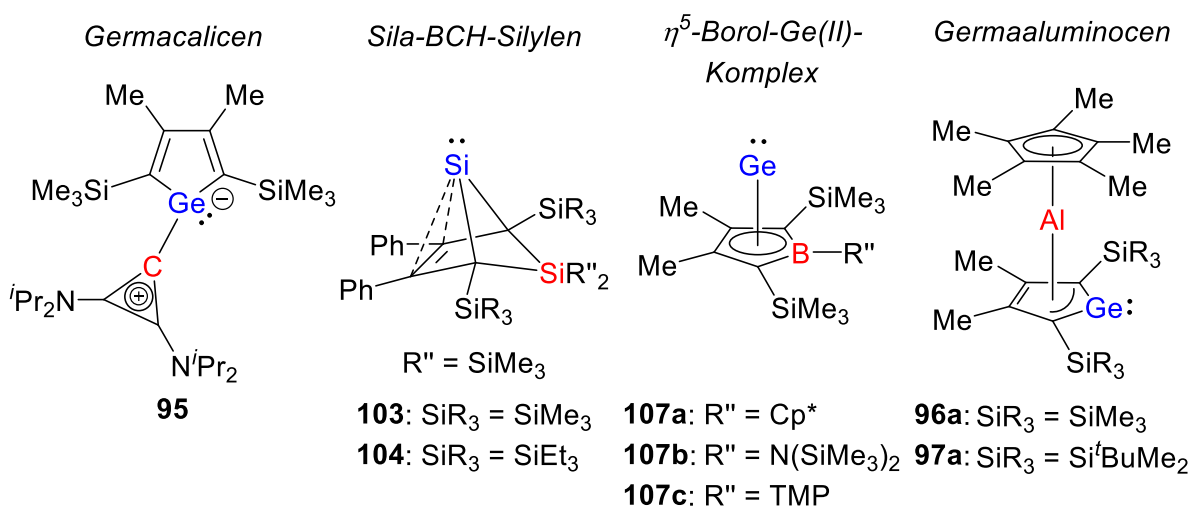
Der enge Zusammenhang zwischen zweidimensionalen Heteroaromaten und den dreidimensionalen Clusterstrukturen der diskutierten  $[m]$ Pyramidane ist in Abbildung 27 gezeigt. Die BCH-Silylene **103-104**, interpretiert als verbrückte  $[4]$ Pyramidane bzw. *arachno*-Cluster, sind die stabilsten Strukturisomere des entsprechenden Disilabenzols.<sup>[168]</sup>  $[4]$ Pyramidane wie **114** und **115** mit *nido*-Strukturen hingegen sind Isomere potentiell antiaromatischer Verbindungen, die entweder durch einen externen Donor stabilisiert werden müssen oder nach zweifacher Reduktion heteroaromatische Systeme ausbilden. In diesen Fällen sind die zweidimensionalen Strukturen, Germylene **126** und Boroldianion **74**, energetisch bevorzugt (siehe auch Kapitel 1.2).<sup>[126, 202]</sup> In manchen Fällen, wie zwischen Germapyridan **114** und cyclischem Germylene **126** sowie für Dibora[5]pyridan **119** gezeigt, ergibt sich dabei sogar ein Redoxgleichgewicht.<sup>[195, 202, 209]</sup>





## 2 Motivation und Zielsetzung

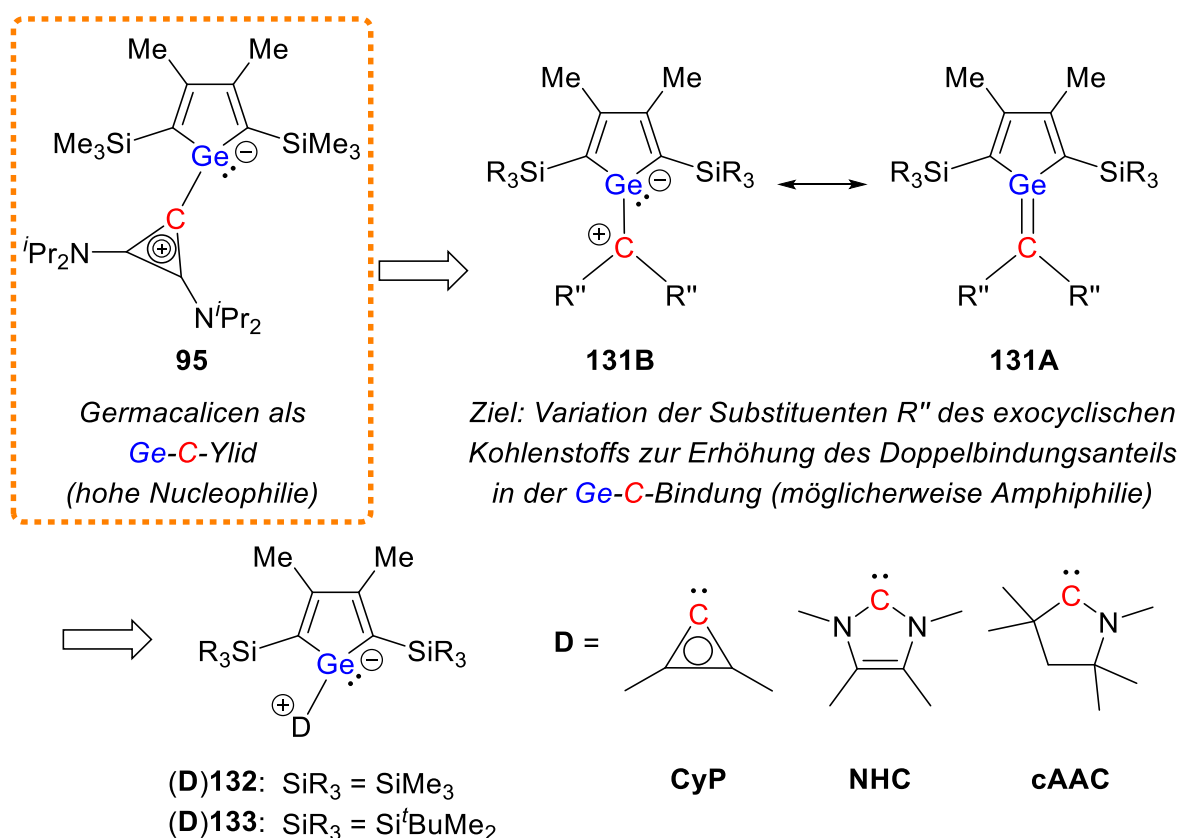
Durch die Einbettung schwerer Hauptgruppenelemente in cyclische und polyedrische Verbindungen klassischer organischer Chemie werden ungewöhnliche elektronische Situationen dieser Hauptgruppenelemente hervorgerufen. Daraus sind Verbindungsklassen verschiedenster Art hervorgegangen, die, wie in Kapitel 1 beschrieben, häufig miteinander verwandt sind. Bereits geringe Veränderungen eines Systems der einen Verbindungsklasse können zu einem stabileren Struktur- bzw. Konstitutionsisomer und zur Einordnung in eine andere Verbindungsklasse führen. Neben der Auswahl der Hauptgruppenelemente selbst und ihren intrinsischen Eigenschaften beeinflusst die Umgebung, in der die reaktiven Hauptgruppenelementzentren eingebettet sind, maßgeblich deren elektronische Situation, der für spätere Reaktivitäten eine entscheidende Rolle zukommt.



**Abbildung 28.** Beispiele verwandter Verbindungsklassen niedrigkoordinierten Siliciums und Germaniums in Kooperativität mit einem zweiten Hauptgruppenelement.<sup>[114-115, 119, 163, 168]</sup>

In den letzten Jahren gelang in Arbeiten der Gruppe MÜLLER die Synthese verschiedenster, aber verwandter Verbindungsklassen des niedrigkoordinierten Siliciums und Germaniums in Kooperativität mit einem weiteren Element.<sup>[16, 35, 115, 119]</sup> Das dabei angestrebte Ziel, die Synthese von Heteropentafulvenen, führte zur Darstellung des Germacalicens **95**, einem Germanium-Kohlenstoff-Ylid (Abbildung 28).<sup>[163]</sup> Für weitere Elemente der Gruppen 4 und 14

erfolgte wie im Fall von Hafnium (**100-102**) und Silicium (**103-104**) nach Umlagerung der nur intermediär auftretenden Heteropentafulvene die Bildung der Bicyclohexen[2.1.1](BCH)-Tetrylene.<sup>[166-169]</sup> Die Sila-BCH-Silylene **103-104**, auch als siliciumverbrückte Sila-[4]pyramidane interpretiert, sind in Abbildung 28 dargestellt. Interessanterweise führte die Kooperativität zwischen Germanium und Bor sowie Aluminium, obwohl beides Elemente der Gruppe 13, zu unterschiedlichen Verbindungsklassen.<sup>[114-115, 119]</sup> Im Fall des Bors konnte eine Germol-zu-Borol-Umlagerung beobachtet werden. Die  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c** wurden erhalten, die auch als Boragerma[5]pyramidane mit einer *nido*-Struktur (16 Gerüstelektronen bei 6 Gerüstatomen) betrachtet werden können.<sup>[114-115]</sup> Im Fall des Aluminiums hingegen wurden Germol-Aluminylen-Komplexe ausgebildet, bekannt als Germaaluminocene **96a-97a** (Abbildung 28). Auch diese können als Aluminagerma-[5]pyramidane mit *nido*-Struktur (16 Gerüstelektronen bei 6 Gerüstatomen) beschrieben werden. In **96a-97a** befindet sich das Aluminiumatom in der apikalen Position.<sup>[115, 119]</sup>



Ansatz: Interpretation des Germacalicylens als *carben*stabilisiertes Germacyclopentadienyliden

**Abbildung 29.** Projekt 1: Mögliche Synthese carbenstabilisierter Germacyclopentadienylidene.

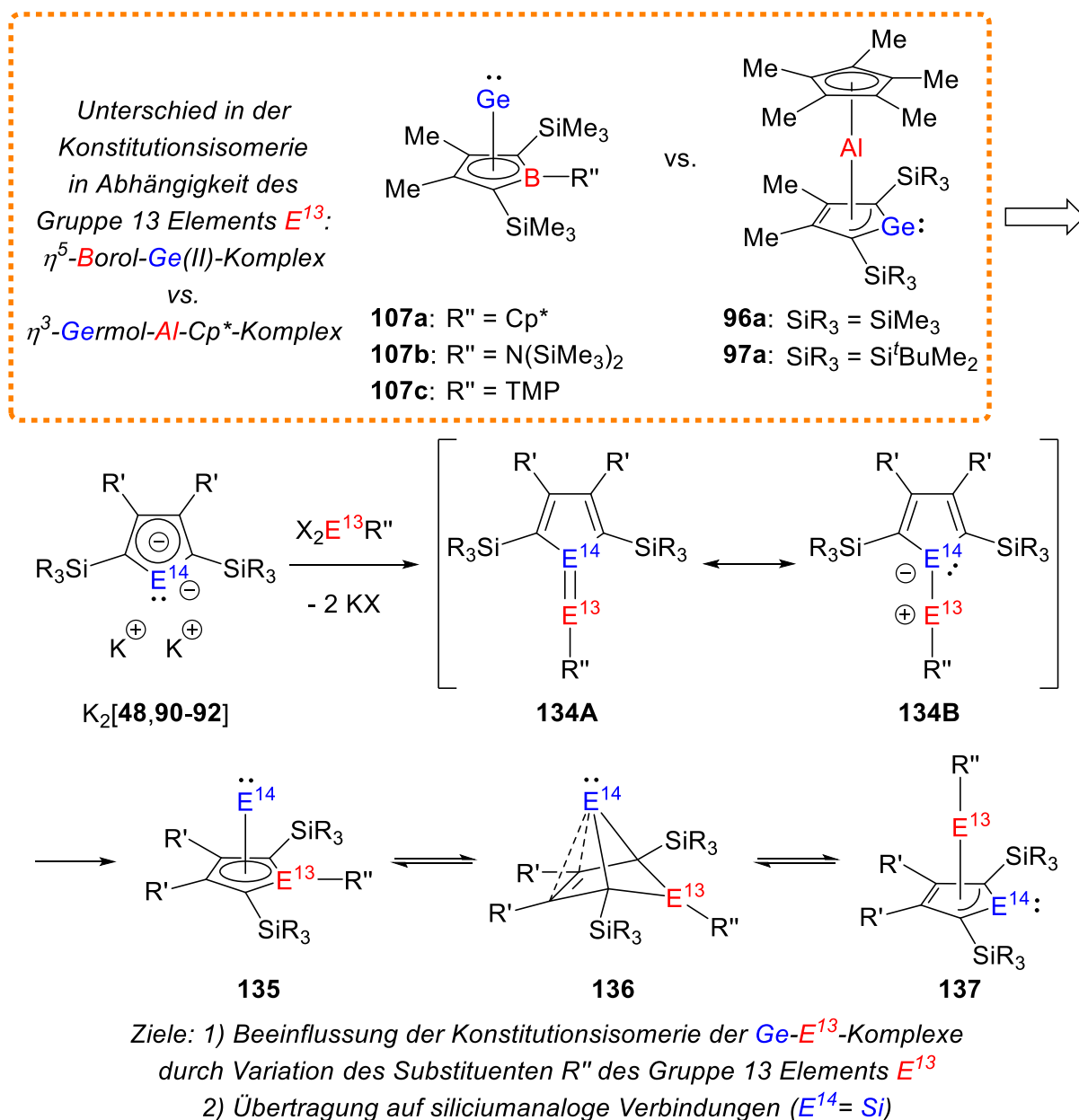
---

Während der Einfluss des zweiten Elements auf die Strukturisomerie der bislang bekannten Verbindungen gezeigt ist (Abbildung 28), ist kaum untersucht, welcher Einfluss auf die Strukturisomerie der Verbindungen bzw. auf die Umlagerung von den Substituenten bzw. der Koordinationsumgebung der eingesetzten Elemente ausgeht. Aufgrund der Stabilisierung des LEWIS-sauren Kohlenstoffzentrums durch ein aromatisches System reagiert das Germacalicen **95** nicht amphiphil, sondern rein nucleophil. Durch das stark am Germaniumatom lokalisierte Elektronenpaar ist das Germaniumzentrum trigonal-pyramidal umgeben, eine  $\pi$ -Bindung zum exocyclischen Kohlenstoffatom ist nicht möglich. Durch Variation der Substituenten des Kohlenstoffatoms (**131B**), die weniger stark stabilisierend durch Elektronendonierung wirken, könnte die  $\pi$ -Ge-C-Bindung in höherem Maße vorliegen bzw. möglich werden. Dies könnte zu einer potentiellen LEWIS-Amphiphilie eines Germens (**131A**) mit einer weniger stark polarisierten Ge-C-Bindung führen (Abbildung 29). Ein Ansatz, um die Substituenten des Kohlenstoffzentrums zu variieren, ist die Interpretation des Germacalicens **95**<sup>[163]</sup> als donorstabilisiertes Germacyclopentadienyliden (**D**)**132-133**. Der dabei angestrebte Einsatz der häufig in der Hauptgruppenchemie verwendeten *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) und cyclischen Alkylaminocarbone (cAACs) als Donor liegt somit nahe (Abbildung 29). Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der donorstabilisierten Germacyclopentadienylidene (**D**)**132-133** werden Reaktivitätsstudien angestrebt.

Die Reaktion der Dikaliumgermacyclopentadiendiide  $K_2$ [**91-92**] führte gegenüber einfach substituierten Trieldihalogeniden je nach Element zu zwei unterschiedlichen Konstitutionsisomeren: Im Fall des Bors wurden  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c**, im Fall des Aluminiums die  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe **96a-97a** erhalten.<sup>[114-115, 119]</sup> Ausgehend davon stellt sich die Frage, ob unabhängig des Elements und allein durch die Variation der Substituenten die Konstitutionsisomerie der Umlagerungsprodukte beeinflusst werden kann. Aus der Umlagerung der Trierl-Tetrel-Pentafulvene **134** ergeben sich drei mögliche Isomere: Trierlol-Tetrel(II)-Komplexe **135** (*nido*-Struktur), trierlbasierte BCH-Tetrylene **136**, in denen das Trierlelement nicht an der Bildung des Clusters (*arachno*-Struktur) beteiligt wäre, und Tetrol-Trierlylen-Komplexe **137** (*nido*-Struktur). Im Rahmen der eigenen Masterarbeit konnten hierbei erste Ergebnisse erzielt werden, in denen aminosubstituierte Alumol-Germanium-Komplexe als Umlagerungsprodukte gebildet werden und das Germaniumatom in apikaler Position liegt.<sup>[210]</sup> Innerhalb der hier angestrebten Untersuchungen liegt das Hauptaugenmerk auf der Kooperativität zwischen Germanium und Bor bzw. Aluminium. Im Rahmen dieser

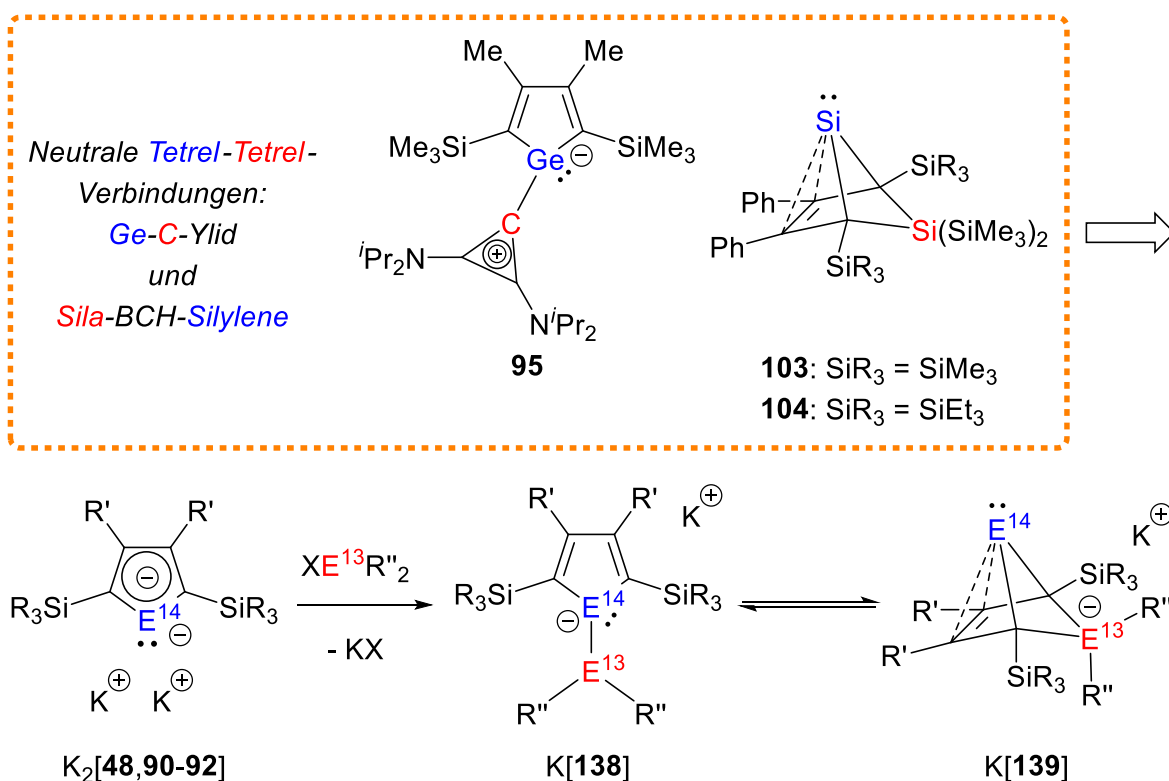
---

Untersuchungen wird als ein weiteres Ziel die Übertragung der erhaltenen Germanium-Bor- und Germanium-Aluminium-Verbindungen auf die entsprechenden Siliciumanaloga angestrebt (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Projekt 2: Untersuchung des Einflusses der Substituenten des Trielementes auf die Konstitutionsisomerie der Umlagerungsprodukte nach erfolgter Salzmetathese zwischen Dikaliumtetroldiiden und Trielementdihalogeniden.

Die Einführung eines zweiten Substituenten an das Gruppe 13 Element und die daraus folgende Umsetzung der Dikaliumtetrolidiide  $K_2[48,90-92]$  mit monohalogenierten Trielverbindungen könnte zur Bildung der Kaliumsalze der Trielyltetrolide  $K[138]$  führen. Die Trielyltetrolide weisen eine Isolobalität zu den insgesamt neutralen Germanium-Kohlenstoff-Yliden wie dem Germacalicen **95**<sup>[163]</sup> auf und besitzen somit potentiell einen amphiphilen Charakter. Möglich ist jedoch auch eine Umlagerung der monoanionischen Verbindungen zu den konstitutionsisomeren Kaliumsalzen der Trielata-BCH-Tetrylene  $K[139]$ . Diese stehen in einer Isolobalitätsbeziehung zu den neutralen Sila-BCH-Silylenen **103-104**<sup>[168]</sup> und lassen potentiell eine entsprechende Tetrylenreaktivität erwarten. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese der bislang unbekanntenen Kaliumtrielyltetrolide  $K[138]$  und der Kaliumtrielata-BCH-Tetrylene  $K[139]$  und die Untersuchung eines möglichen Einflusses der Substituenten auf deren Konstitutionsisomerie angestrebt (Abbildung 31).



Ziel: Synthese der Kaliumsalze der *Trielyltetrolide* (isolobal zu *Ge-C-Yliden*) oder der konstitutionsisomeren *trielata*-basierten *BCH-Tetrylene* (isolobal zu *Sila-BCH-Silylenen*)

**Abbildung 31.** Mögliche Synthese der Kaliumtrielyltetrolide oder der isomeren Kaliumtrielata-BCH-Tetrylene als isolobale Verbindungen zu neutralen Tetrel-Tetrel-Systemen.



## 3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse, teilweise unterstützt durch quantenchemische Rechnungen, vorgestellt. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der Synthese der eingesetzten Edukte (Kapitel 3.1). Darauf aufbauend folgen die Synthese und die Charakterisierung der Zielprodukte oder Syntheseversuche zu diesen: Beginnend mit den carbenstabilisierten Germacyclopentadienylidenen (Kapitel 3.2) folgen daraufhin die Untersuchungen der Dikaliumsila- und germacyclopentadiendiide gegenüber den Borhalogeniden (Kapitel 3.3). Im letzten Kapitel werden die Aluminagerma[5]pyramidane sowie weitere Verbindungsklassen, die daraus erhalten werden, wie z.B. die Alumole, untersucht (Kapitel 3.4). Diesen Kapiteln gehen ein genauerer Überblick über Vorarbeiten und allgemeinen Aspekten sowie in Kapitel 3.3 und 3.4 erste theoretische Studien hinsichtlich erwarteter Produkte und möglicher Konstitutionsisomere voraus.

### 3.1 Synthese der Edukte

#### 3.1.1 Tetrole

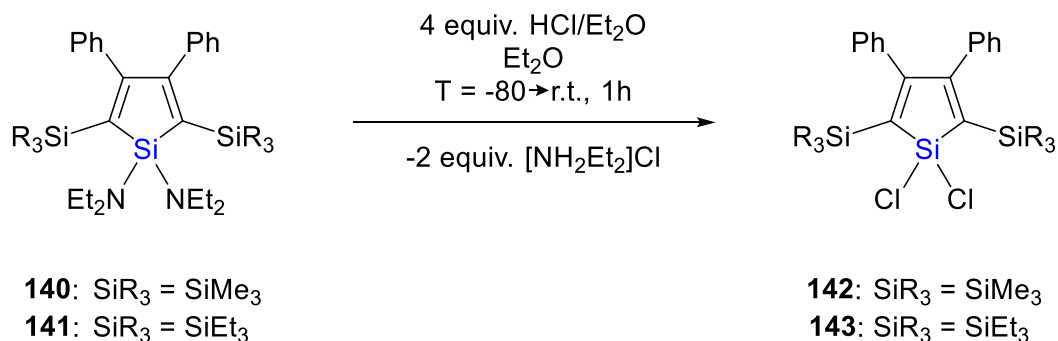
Sila- und Germacyclopentadiene, nach HANTZSCH-WIDMAN-Nomenklatur auch als Silole und Germole bekannt, sind schwere Homologe des Cyclopentadiens und zeichnen sich durch interessante elektronische Eigenschaften aus. Dadurch ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften. Insbesondere sind sie jedoch hinsichtlich des AIE-Effekts (AIE – *aggregation-induced emission*) bekannt.<sup>[132-135, 155-156, 168]</sup> In zahlreichen Untersuchungen konnte jedoch auch ihr synthetisches Potential demonstriert werden. Dies ergibt sich vor allem ausgehend von den 1,1-dihalogenierten Spezies, wie z.B. den hier genutzten 1,1-Dichlorsilolen und 1,1-Dichlorgermolen, die sich reaktiv zu anionischen Spezies enthalogenieren lassen.

##### 3.1.1.1 Synthese der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorsilole

Die Darstellung der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorsilole **142** und **143** erfolgte nach Literaturvorschriften aus den 2,5-silylsubstituierten 1,1-Bis(diethylamino)silolen **140** und **141** (Schema 3).<sup>[134, 155, 211]</sup> Hierbei werden die Aminoschutzgruppen am Siliciumatom entfernt und

---

nach Reaktion mit HCl/Et<sub>2</sub>O-Lösung durch Chlorsubstituenten ersetzt. Die Zielprodukte **142** und **143** wurden in guten Ausbeuten von 76% bzw. 99% als farblose Kristalle erhalten.



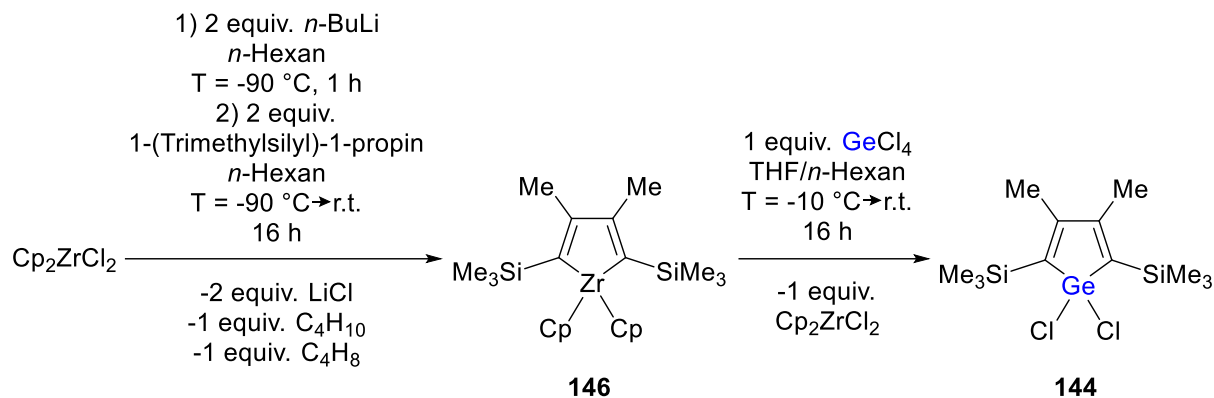
**Schema 3.** Darstellung der 1,1-Dichlorsilole **142-143** nach Chlorierung der 1,1-Bis(diethylamino)silole **140-141**.<sup>[134, 155, 211]</sup>

### 3.1.1.2 Synthese der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorgermole

Die Darstellung der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorgermole **144** und **145** erfolgte ausgehend von Zirconocendichlorid über eine mehrstufige Synthese nach FAGAN und NUGENT, in der in einer Kupplungsreaktion nach NEGISHI zwei Äquivalente des jeweiligen 1-Silylpropins zu den Zirconocenacyclopentadienen **146** und **147** cyclisiert werden. In einer anschließenden Elementaustauschreaktion wird das Startmaterial Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> zurückgewonnen und das entsprechende 1,1-Dichlorgermol **144** oder **145** erhalten.<sup>[134, 155, 212]</sup>

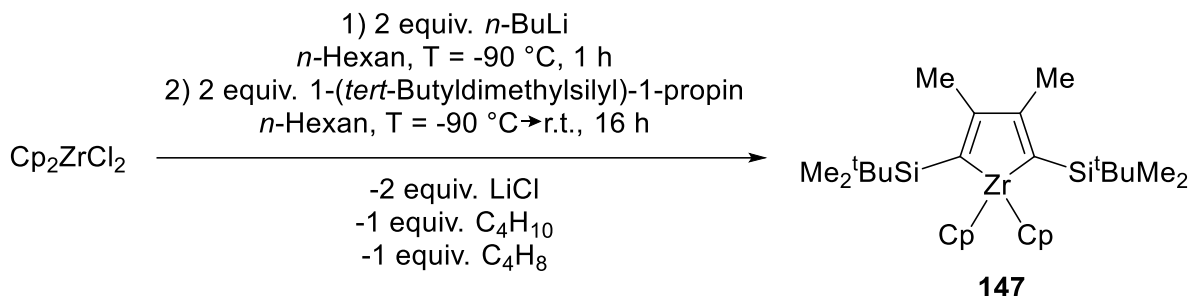
Für das 2,5-trimethylsilylsubstituierte 1,1-Dichlorgermol **144** wurde, wie durch REINHOLD ET AL. beschrieben, die mehrstufige Synthese *in situ* durchgeführt (Schema 4).<sup>[134, 155]</sup> Die Aufarbeitung wurde leicht modifiziert. Zunächst wurde die Reaktion mit wenigen Tropfen Wasser versetzt. Nach Rückgewinnung des Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> wurde das Rohprodukt in *n*-Pentan über Kieselgel filtriert. Nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei T = -70 °C wurde das Germol **144** in einer guten Ausbeute von 77% erhalten.





**Schema 4.** Mehrstufige Synthese des 1,1-Dichlorgermols **144**.

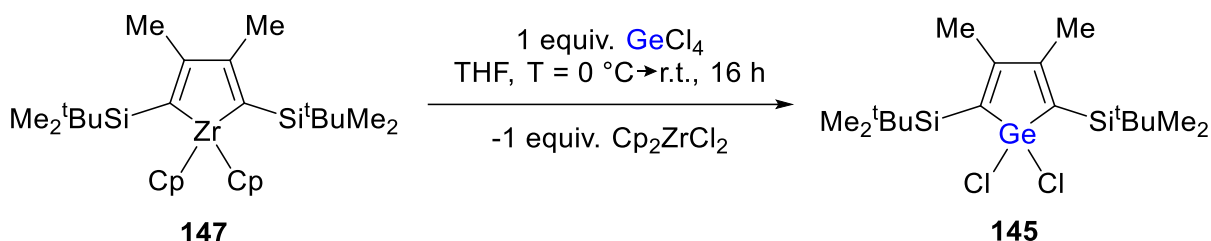
In Zusammenarbeit mit MARIE WÜRDEMANN wurde die Synthese des 2,5-*tert*-butyldimethylsilylsubstituierten 1,1-Dichlorgermols **145** optimiert. Dies wurde angestrebt, da nach Literaturvorschrift von REINHOLD ET AL. das Germol **145** nur in relativ geringer Ausbeute von 18% erhalten wurde. Statt des Eintopfverfahrens wurde der Zirconocenacyclus **147** zunächst synthetisiert und in einer Ausbeute von 89% isoliert (Schema 5).



**Schema 5.** Darstellung des 2,5-*tert*-butyldimethylsilylsubstituierten Zirconocenacyclopentadiens **147**.

Die anschließende Elementaustauschreaktion wurde in THF durchgeführt (Schema 6). Nach Aufarbeitung wie für das Germol **144** und Umkristallisation aus *n*-Pentan bei T = -70 °C wurde das 2,5-*tert*-butyldimethylsilylsubstituierte 1,1-Dichlorgermol **145** in einer Ausbeute von 32% erhalten. Eine nochmalige Optimierung gelang nach Aufarbeitung in einem Et<sub>2</sub>O/*n*-Pentan-Gemisch (1:1) statt in reinem *n*-Pentan. Das 2,5-*tert*-butyldimethylsilylsubstituierte

1,1-Dichlorgermol **145** wurde in einer Rohausbeute von 83% und nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei  $T = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Reinprodukt in Form farbloser Kristalle in Ausbeuten von 65-70% erhalten.



**Schema 6.** Synthese des 2,5-*tert*-butyldimethylsilylsubstituierten 1,1-Dichlorgermols **145** nach Elementaustauschreaktion in THF.

### 3.1.2 Kaliumsalze der Tetroldianionen

Die Reduktion mit Alkalimetallen der 1,1-Dichlorsilole **142-143** und -germole **144-145** führt zu den Alkalimetallsalzen der Sila- und Germacyclopentadiendiide  $\text{K}_2[\mathbf{48},\mathbf{90}]$  und  $\text{K}_2[\mathbf{91}-\mathbf{92}]$ , die auch als Silol- oder Germoldianionen bezeichnet werden. Ihre Eigenschaften sind in Kapitel 1.2 genauer erläutert. Zur weiteren Untersuchung des synthetischen Potentials der Kaliumsalze  $\text{K}_2[\mathbf{48},\mathbf{90}-\mathbf{92}]$  wurde von der Arbeitsgruppe MÜLLER ein Syntheseprotokoll vorgestellt, welches diese Verbindungen in quantitativer Ausbeute zugänglich macht.<sup>[155]</sup>

#### 3.1.2.1 Synthese der 2,5-silylsubstituierten Dikaliumsiloldiide

Die 2,5-silylsubstituierten Dikaliumsiloldiide  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  und  $\text{K}_2[\mathbf{90}]$  wurden nach einer Literaturvorschrift von DONG und REINHOLD ET AL. synthetisiert. Dazu wurden die 1,1-Dichlorsilole **142** und **143** jeweils mit einem zehnfachen Überschuss elementaren Kaliums in THF oder  $\text{Et}_2\text{O}$  gerührt. Nach 16 bis 72 h wurde die Lösung in THF bzw. die Suspension in  $\text{Et}_2\text{O}$  vom restlichen Kalium separiert. Für weitere Umsetzungen wurde keine Reaktionskontrolle durchgeführt.<sup>[155]</sup> Wie bereits im Rahmen der eigenen Masterarbeit festgestellt, ist die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung zum Dikaliumsiloldiid  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  bzw.  $\text{K}_2[\mathbf{90}]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  deutlich länger als in THF. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die

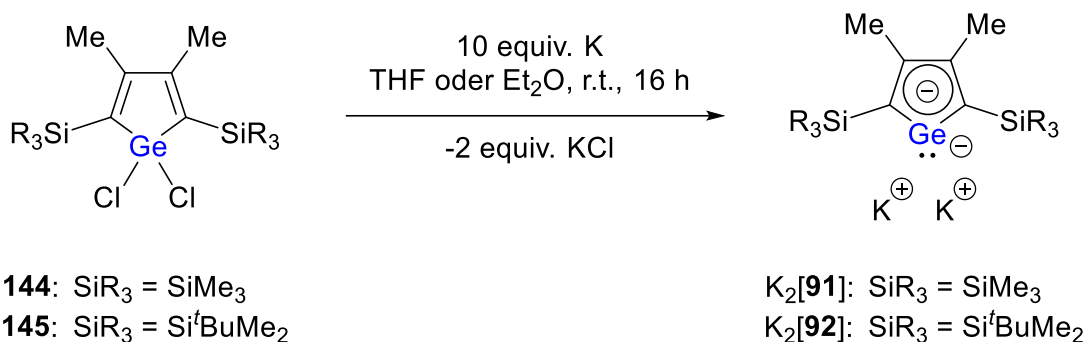
Reaktionszeit der Reduktion mit elementaren Alkalimetallen von 1,1-Dichlorsilolen wie **142** wurde kürzlich von der Gruppe um KOVÁCS genauer untersucht. Hierbei wurde ebenfalls festgestellt, dass die Reduktionsreaktion in THF am schnellsten ist, während in DME, ähnlich wie in Et<sub>2</sub>O, mehrere Tage bis zur vollständigen Umsetzung benötigt werden.<sup>[156, 210]</sup>



**Schema 7.** Reduktion der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorsilole **142** und **143** zu den entsprechenden Dikaliumsiloldiiden K<sub>2</sub>[**48**] und K<sub>2</sub>[**90**] in THF oder Et<sub>2</sub>O.<sup>[155]</sup>

### 3.1.2.2 Synthese der 2,5-silylsubstituierten Dikaliumgermoldiide

Die Darstellung der 2,5-silylsubstituierten Dikaliumgermoldiide K<sub>2</sub>[**91**] und K<sub>2</sub>[**92**] erfolgte, wie zuvor für die siliciumanalogen K<sub>2</sub>[**48**] und K<sub>2</sub>[**92**] beschrieben, nach einer Literaturvorschrift von DONG, REINHOLD ET AL.<sup>[155]</sup> Die entsprechenden 1,1-Dichlorgermole **144** und **145** wurden mit einem zehnfachen Überschuss elementaren Kaliums in THF oder Et<sub>2</sub>O gerührt. Für weitere Umsetzungen wurden die Lösungen bzw. Suspensionen in THF oder Et<sub>2</sub>O vom restlichen Kalium getrennt und ohne Reaktionskontrolle eingesetzt. Anders als bei den siliciumanalogen Verbindungen war keine längere Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung zu den Dikaliumgermoldiiden K<sub>2</sub>[**91**] und K<sub>2</sub>[**92**] in Et<sub>2</sub>O notwendig.



**Schema 8.** Reduktion der 2,5-silylsubstituierten 1,1-Dichlorgermole **144** und **145** zu den entsprechenden Dikaliumgermoldiiden K<sub>2</sub>[**91**] und K<sub>2</sub>[**92**] in THF oder Et<sub>2</sub>O.<sup>[155]</sup>

### 3.1.3 Charakteristische NMR Parameter der Tetrole sowie Tetroldianionen und deren Bestimmung via <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C HMBC NMR Spektroskopie

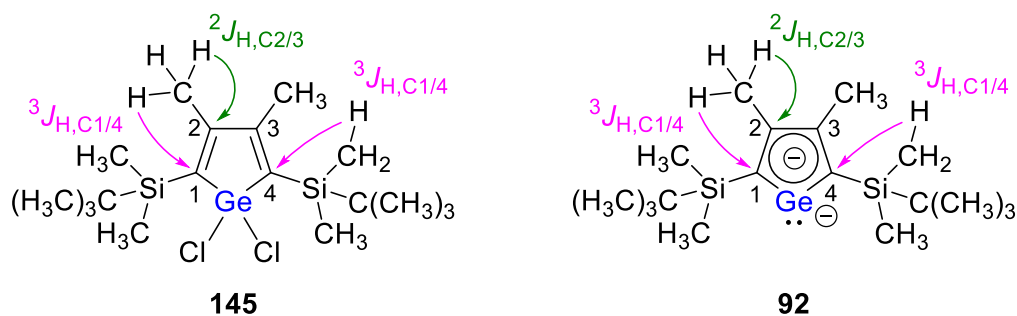
Die Charakterisierung der synthetisierten Silole **142-143** und Germole **144-145** sowie der entsprechenden Kaliumsalze der Tetroldianionen K<sub>2</sub>[**48,90**] und K<sub>2</sub>[**91-92**] wurde bereits in vorherigen Arbeiten vorgenommen und die Ergebnisse wurden dementsprechend diskutiert. Die hier bestimmten NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen stimmen mit der Literatur überein. In der folgenden Übersicht sind die charakteristischen NMR Signale der 2,5-silylsubstituierten Tetrole und der Kaliumsalze der Tetroldianionen aufgeführt (Tabelle 1).

**Tabelle 1.** Vergleich der charakteristischen NMR chemischen Verschiebungen der genutzten 2,5-silylsubstituierten Tetrole **142-145** und Kaliumsalze der Tetroldianionen K<sub>2</sub>[**48,90-92**].

Verbindung	E <sup>14</sup>	δ <sup>13</sup> C(C <sup>1/4</sup> )	δ <sup>13</sup> C(C <sup>2/3</sup> )	δ <sup>29</sup> Si
<b>142</b> <sup>[a]</sup>	Si	136.5	170.2	19.0 (C <sub>4</sub> Si), -8.0 (SiMe <sub>3</sub> )
<b>143</b> <sup>[a]</sup>	Si	134.9	170.7	19.0 (C <sub>4</sub> Si), 0.3 (SiEt <sub>3</sub> )
<b>144</b> <sup>[a]</sup>	Ge	132.8	160.9	-7.7 (SiMe <sub>3</sub> )
<b>145</b> <sup>[a]</sup>	Ge	132.2	161.7	0.4 (Si <sup>i</sup> BuMe <sub>2</sub> )
K <sub>2</sub> [ <b>48</b> ] <sup>[b]</sup>	Si	145.8	140.5	148.5 (C <sub>4</sub> Si), -15.8 (SiMe <sub>3</sub> )
K <sub>2</sub> [ <b>90</b> ] <sup>[b]</sup>	Si	140.1	140.3	161.4 (C <sub>4</sub> Si), -6.3 (SiEt <sub>3</sub> )
K <sub>2</sub> [ <b>91</b> ] <sup>[b]</sup>	Ge	156.2	130.8	-15.9 (SiMe <sub>3</sub> )
K <sub>2</sub> [ <b>92</b> ] <sup>[b]</sup>	Ge	150.8	129.6	-5.9 (Si <sup>i</sup> BuMe <sub>2</sub> )

[a] Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; [b] Lösungsmittel: THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare

Die Detektion der Silylgruppen in 2,5-Position erfolgte mithilfe der  $^{29}\text{Si}$  (INEPT) NMR Spektroskopie. Aus den Daten lassen sich zwei Trends erkennen. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Trimethylsilylgruppen ( $\text{SiMe}_3$ ) sind verglichen zu den Silylgruppen mit größeren Alkylgruppen ( $\text{SiEt}_3$  und  $\text{Si}^i\text{BuMe}_2$ ) leicht abgeschirmt (Beispiel:  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{144}) = -7.7$  vs.  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{145}) = 0.4$ ), während die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Silylgruppen der Tetrole gegenüber denen der Tetroldianionen (Beispiel:  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{91}) = -7.7$  vs.  $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{92}) = -15.9$ ) leicht entschirmt sind. Des Weiteren ist für die silolbasierten Verbindungen die NMR chemische Verschiebung des Ringsiliciumatoms von zentraler Bedeutung. Diese ist bedingt durch die 2,5-Silylsubstitution mit  $\delta^{29}\text{Si} = 148.5$  bzw.  $\delta^{29}\text{Si} = 161.4$  für die Dikalumsiloldianionen  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  und  $\text{K}_2[\mathbf{90}]$  zu hoher Frequenz verschoben.

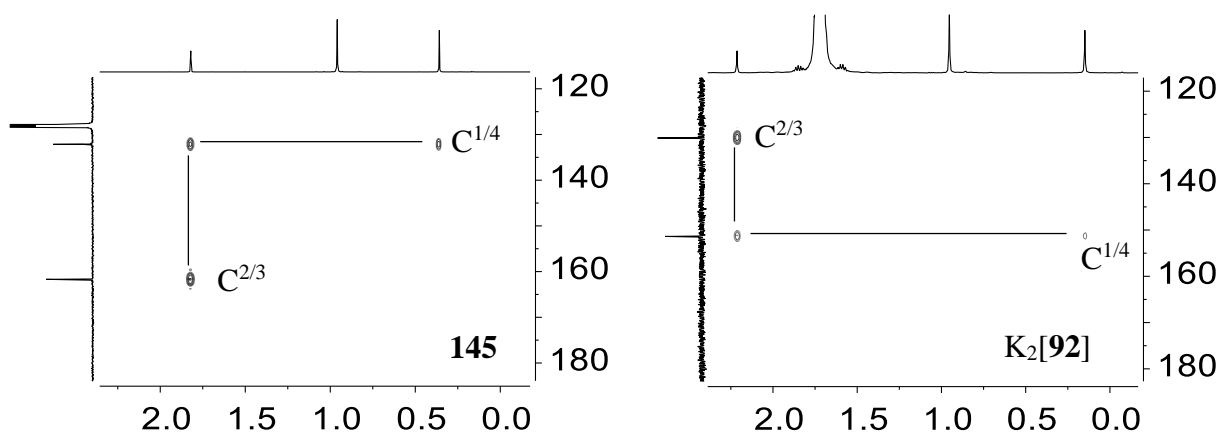


**Abbildung 32.** Nummerierung der Ring-C-Atome sowie Darstellung der  $^2J$ - (grün) und  $^3J$ -Kopplungen (violett) zwischen den H-Atomen der Methylgruppen in 3,4-Position des Rings und den Ring-C-Atomen  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  sowie der  $^3J$ -Kopplungen (violett) zwischen den H-Atomen der Silylgruppen in 2,5-Position und den Ring-C-Atomen  $\text{C}^{1/4}$  am Beispiel des Germols **145** und Germoldianions **92**, welche aufgrund des Substitutionsmusters im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum eine einfache Zuordnung der charakteristischen Signale der Ring-C-Atome in germolbasierten Verbindungen ermöglichen.

Weitere charakteristische Signale der Tetrole und Tetroldianionen sind die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$ . Die NMR spektroskopischen Daten der Silole **142-143** und Germole **144-145** liegen mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 132.2-136.5$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 160.9-170.2$  jeweils in Bereichen für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome. Dabei liegen die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome weiter im Hochfeld als die der  $\text{C}^{2/3}$ -Atome. Ein gegenläufiger Trend ist für die Tetroldianionen festzustellen. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome liegen für die

Dikaliumgermoldianionen  $K_2[91]$  bzw.  $K_2[92]$  bei  $\delta^{13}C = 156.2$  bzw.  $\delta^{13}C = 150.8$  und sind somit entschirmt gegenüber den Resonanzen der  $C^{2/3}$ -Atome mit  $\delta^{13}C = 130.8$  bzw.  $\delta^{13}C = 129.6$ . Bei den Dikaliumsiloldianionen  $K_2[48]$  mit  $\delta^{13}C(C^{1/4}) = 145.8$  und  $\delta^{13}C(C^{2/3}) = 140.5$  und  $K_2[90]$  mit  $\delta^{13}C(C^{1/4}) = 140.1$  und  $\delta^{13}C(C^{2/3}) = 140.3$  führt die Annäherung der  $^{13}C$  NMR chemischen Verschiebungen der  $C^{1/4}$ - und  $C^{2/3}$ -Atome der Tetroldianionen zu fast identischen chemischen Verschiebungen.

Für germolbasierte Systeme wie **145** und **92** kann eine einfache Bestimmung der charakteristischen NMR Signale der Ringkohlenstoffatome  $C^{1/4}$  und  $C^{2/3}$  über die  $^1H^{13}C$  HMBC NMR Spektroskopie erfolgen. Dies liegt dem Substitutionsmuster zugrunde, bei dem sich in 2,5-Position Silylgruppen mit mindestens einer Methylgruppe sowie in 3,4-Position Methylgruppen befinden. Dies ermöglicht  $^2J$ - und  $^3J$ -Kopplungen zwischen den Protonen der Substituenten und den Ringkohlenstoffatomen (Abbildung 32), welche im  $^1H^{13}C$  HMBC NMR Spektrum durch entsprechende Kreuzsignale angezeigt werden (Abbildung 33). Für silolbasierte Systeme ist aufgrund der Phenylgruppen in 3,4-Position lediglich die  $^3J$ -Kopplung zwischen Silylgruppenprotonen und  $C^{1/4}$ -Atomen erkennbar.

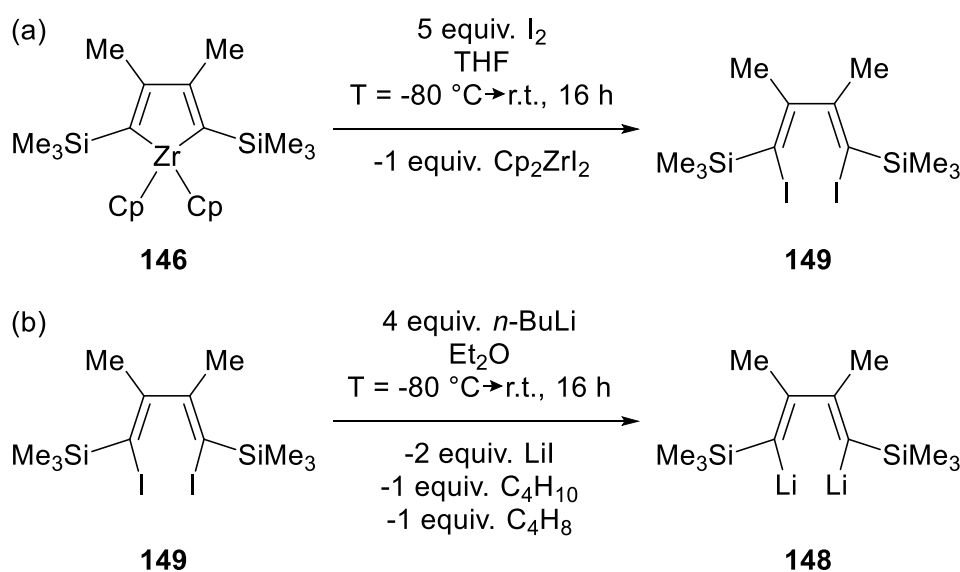


**Abbildung 33.**  $^1H^{13}C$  HMBC NMR Spektren (499.9 MHz, 305.0 K) des 1,1-Dichlorgermols **145** (in  $C_6D_6$ ) und des Dikaliumgermoldianions  $K_2[92]$  (in THF mit  $D_2O$ -Kapillare).

### 3.1.4 Synthese des 2,5-trimethylsilylsubstituierten Dilithiobutadiens

Für die spätere Synthese eines Alumols (siehe Kapitel 3.4.3) wurde das 2,5-trimethylsilylsubstituierte Dilithiobutadien **148** entlang einer mehrstufigen Syntheseroute nach Literaturvorschriften dargestellt. Die dazu benötigte Vorstufe, das Diiodbutadien **149**, wurde nach einer Metall-Halogen-Austauschreaktion aus dem Zirconocenacyclopentadien **146** und nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 69% erhalten (Schema 9a). Der Zirconocenacyclus **146** selbst wurde wie bereits in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben synthetisiert (Schema 4). Durch eine Halogen-Metall-Austauschreaktion wurde im nächsten Schritt das Zielprodukt erhalten. Das Diiodbutadien **149** wurde mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium in Et<sub>2</sub>O bei T = -80 °C versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 16 h wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei T = -16 °C wurde das 2,5-trimethylsilylsubstituierte Dilithiobutadien **148** in einer Ausbeute von 62% isoliert (Schema 9b).<sup>[213-214]</sup>

Die aufgenommenen NMR spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[213-214]</sup>



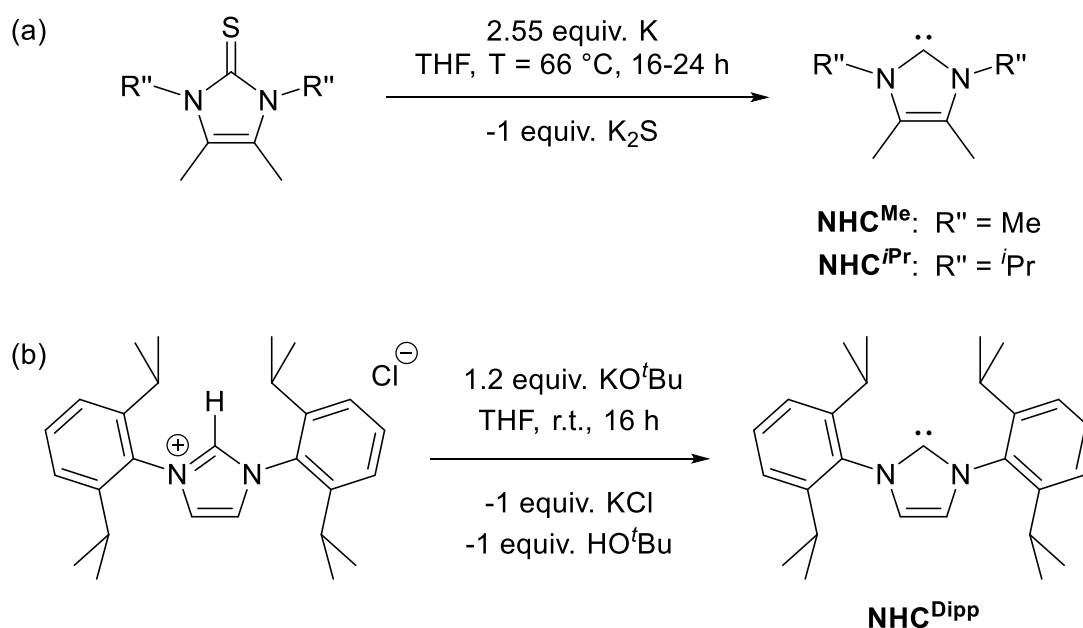
**Schema 9.** Mehrstufige Syntheseroute zum 2,5-trimethylsilylsubstituierten Dilithiobutadien

**148:** (a) Metall-Halogen-Austauschreaktion ausgehend von Zirconocenacyclus **146** zum Diiodbutadien **149**. (b) Halogen-Metall-Austauschreaktion zum Dilithiobutadien **148**.<sup>[213-214]</sup>

### 3.1.5 Synthese der N-heterocyclischen Carbene (NHCs)

N-heterocyclische Carbene (kurz: NHCs) sind Imidazol(in)-2-ylidene des ARDUENGO-Typs. ARDUENGO und Mitarbeiter konnten als erstes ein solches freies NHC charakterisieren und im größeren Maßstab isolieren.<sup>[88]</sup> Im Allgemeinen lassen sich NHCs über verschiedene Routen synthetisieren. Der am häufigsten genutzte Syntheseweg führt je nach Zielprodukt über die jeweilige Imidazoli(ni)umsalzvorstufe, die unter milden Bedingungen deprotoniert werden kann. Für einige N-heterocyclische Carbene besteht die Möglichkeit, diese ausgehend von Thioharnstoffderivaten zu synthetisieren. In siedendem THF werden diese mit geschmolzenem Kalium entschwefelt. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass  $K_2S$  als Koppelprodukt leicht abtrennbar ist.<sup>[24, 215-217]</sup>

Die Synthese der drei in dieser Arbeit eingesetzten N-heterocyclischen Carbene des ARDUENGO-Typs erfolgte nach Literaturvorschriften von KUHN und KRATZ für das  $NHC^{Me}$  und das  $NHC^{iPr}$  sowie nach einer Vorschrift von NOLAN und Mitarbeitern für das  $NHC^{Dipp}$  in ähnlich guten Ausbeuten von 74-86% (Schema 8).<sup>[215-217]</sup>

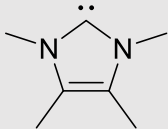
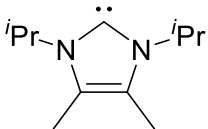
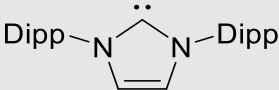


**Schema 10.** Syntheserouten zur Darstellung der N-heterocyclischen Carbene: (a)  $NHC^{Me}$  und  $NHC^{iPr}$  nach Reduktion von Tetraalkylimidazol-2-thionen. (b)  $NHC^{Dipp}$  nach Deprotonierung der Imidazoliumsalzvorstufe mithilfe einer Base.<sup>[215-216]</sup>



Die hier eingesetzten Carbene sind bereits vollständig charakterisiert und vielfach eingesetzt worden, daher wird mit Verweis auf die Literatur auf eine genauere Diskussion der NMR spektroskopischen Daten verzichtet.<sup>[215-217]</sup> Da im weiteren Verlauf der Arbeit die NHCs jedoch von Bedeutung sind und nach weiteren Umsetzungen ihre charakteristischen Signale als NMR Sonden dienen, sind in der Tabelle 2 die NMR spektroskopischen Daten der synthetisierten freien NHCs aufgeführt. Das charakteristischste Signal aller Verbindungen findet sich im <sup>13</sup>C NMR Spektrum wieder, welches von den Carbenkohlenstoffatomen bzw. den C2-Atomen relativ weit ins Tieffeld verschoben hervorgerufen wird, diese durch Koordination allerdings eine relativ starke Abschirmung erfahren.

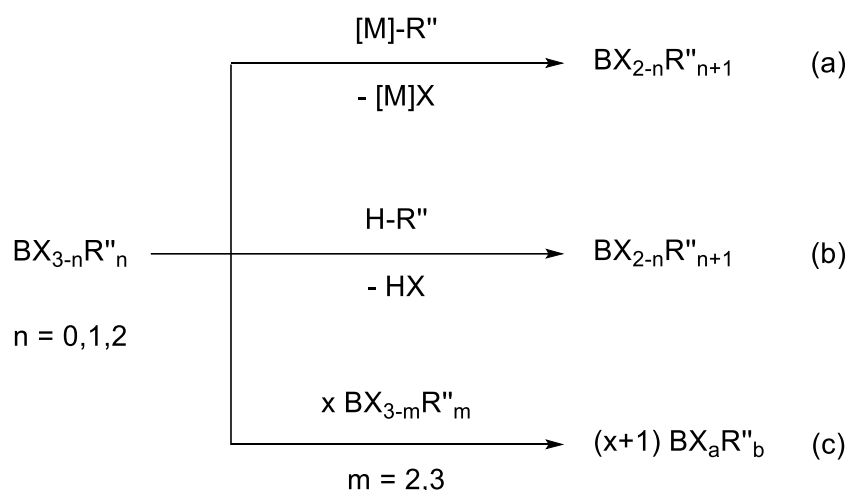
**Tabelle 2.** Übersicht und Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der N-heterocyclischen Carbene **NHC<sup>Me</sup>**, **NHC<sup>iPr</sup>** und **NHC<sup>Dipp</sup>**.

Carben	$\delta^1\text{H}^{[a]}$	$\delta^{13}\text{C}^{[a]}$
<b>NHC<sup>Me</sup></b> 	1.61 (N-C- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 3.37 (N- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	8.8 (N-C- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 35.2 (N- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 122.6 (N- <u>C</u> -CH <sub>3</sub> ) 212.9 (C <sup>Carben</sup> )
<b>NHC<sup>iPr</sup></b> 	1.61 (N-C- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 1.78 (N-CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 3.97 (N- <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	8.8 (N-C- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 24.5 (N-CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 48.2 (N- <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 121.2 (N- <u>C</u> -CH <sub>3</sub> ) 207.1 (C <sup>Carben</sup> )
<b>NHC<sup>Dipp</sup></b> 	1.19 (CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 1.29 (CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 2.96 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 6.63 (N- <u>CH</u> ) 7.20-7.18 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 7.32-7.28 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	23.7 (CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 24.8 (CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 28.8 ( <u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 121.6 (N- <u>CH</u> ) 123.7 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 129.0 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 139.0 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 146.3 (N- <u>C</u> <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 220.6 (C <sup>Carben</sup> )

[a] Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

### 3.1.6 Synthese der Borane

Die in dieser Arbeit eingesetzten Borane wurden ausgehend von Bortrichlorid oder Bortribromid nach Literaturvorschriften, welche teilweise leicht modifiziert wurden, synthetisiert. Im Allgemeinen wurden für die hier synthetisierten Borane drei unterschiedliche Syntheserouten angewandt, die im Folgenden skizziert sind (Schema 11).



**Schema 11.** Mögliche Synthesewege zur Darstellung von verschieden substituierten und halogenierten Boranen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R}'' = \text{Amino}, \text{Aryl etc.}$ ;  $[\text{M}] = \text{Li}, \text{MgBr}, \text{Cu etc.}$ ) ausgehend von Borhalogeniden: (a) Synthese eines Borans  $\text{BX}_{2-n}\text{R}_{n+1}$  durch Metallhalogenidmetathese nach vorheriger Metallierung des Substituenten R. (b) Synthese eines Borans  $\text{BX}_{2-n}\text{R}_{n+1}$  durch die formale Abspaltung eines Halogenwasserstoffmoleküls. (c) Ligandenkomproportionierungsreaktion zweier verschiedener Borane zum Boran  $\text{BX}_a\text{R}_b$ .

Der erste Weg führt über die Metallierung des jeweiligen Substituenten im ersten Schritt und anschließender Umsetzung mit dem Borhalogenid im zweiten Schritt (Schema 11a).<sup>[218-222]</sup> Dabei wird das jeweilige Metallhalogenid abgespalten, welches als Feststoff ausfällt, und es kommt zur Bindungsbildung zwischen Bor und dem Substituenten. Diese Syntheseroute kommt vorrangig bei Arylsubstituenten oder bei weniger basischen Aminen zum Einsatz. Zu dieser Route kann auch die Transmetallierungsreaktion gezählt werden. Häufig wird dazu zunächst die jeweilige Zinn(IV)-Verbindung dargestellt und diese anschließend mit dem Borhalogenid umgesetzt. Die zweite Syntheseroute kommt vor allem für sekundäre Amine, aber auch für das

---

Ferrocen in Frage (Schema 11b).<sup>[223-231]</sup> Dabei kommt es zunächst zu einem nucleophilen Angriff dieser Verbindungen an das elektrophile Borzentrum des Borhalogenids. Danach erfolgt die formale Abspaltung des Halogenwasserstoffs vom gebildeten Addukt, die im Falle des Ferrocenyldibromborans **151g** thermisch erfolgt. Bei den sekundären Aminen wird ein zweites Äquivalent des Amins hinzugegeben. In seiner Funktion als BRÖNSTEDT-Base deprotoniert dieses zweite Äquivalent Amin den N-Substituenten des Amin-Boran-Addukts und fällt als das jeweilige Ammoniumchlorid aus. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Komproportionierung zweier verschiedener Borane (Schema 11c).<sup>[230-231]</sup> Dabei wird ein bereits nach Möglichkeit (a) oder (b) dargestelltes mehrfach substituiertes Boran mit einem Borhalogenid umgesetzt. Je nach Zielprodukt und Stöchiometrie ergibt sich daraus ein ein- oder zweifach substituiertes Bordi- oder -monohalogenid. Diese Route ist von Vorteil, wenn Route (a) oder (b) zu unselektiv sind und sich Mischungen aus ein- und mehrfach substituierten Boranen ergeben. Die über die drei hier beschriebenen Syntheserouten (a)-(c) dargestellten Borane sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Darstellung der Borane erfolgte je nach Substituent in moderaten bis guten Ausbeuten, welche im Einzelnen der Tabelle 3 und dem Experimentaltel (Kapitel 5.4.4) zu entnehmen sind. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte NMR spektroskopisch. Charakteristisch für alle Verbindungen ist das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal, welches sich in späteren Umsetzungen als gute NMR spektroskopische Sonde anbietet. Die entsprechenden Daten sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt. In den experimentell bestimmten  $^{11}\text{B}$  NMR chemischen Verschiebungen spiegeln sich die unterschiedlichen Substituentenklassen wider. Arylsubstituenten gelten als neutrale Substituenten. Die  $^{11}\text{B}$  NMR chemischen Verschiebungen liegen im Bereich  $\delta^{11}\text{B} = 72.6\text{-}55.9$ . Die Einführung des Ferrocenylsubstituenten, der als elektronenreicher Arylrest gilt, führt zu einer stärkeren Abschirmung. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal liegt hier bei  $\delta^{11}\text{B} = 46.2$ . Eine noch stärkere Verschiebung ins Hochfeld erfährt der  $^{11}\text{B}$  Kern durch Aminosubstituenten. Diese sind vergleichsweise gute Elektronendonoren, sodass die  $^{11}\text{B}$  NMR chemischen Verschiebungen für aminosubstituierte Borane im Bereich  $\delta^{11}\text{B} = 37.0\text{-}28.6$  liegen.

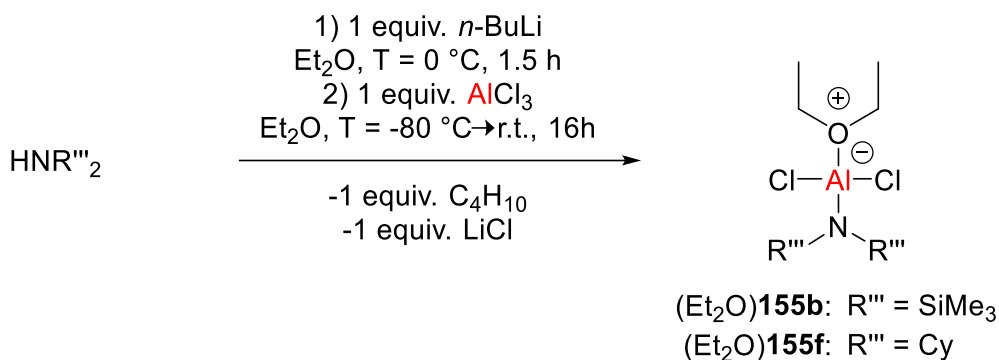
**Tabelle 3.** Dargestellte Borane nach den in Schema 11 beschriebenen Syntheserouten (a), (b) und (c) und ihre  $^{11}\text{B}$  NMR chemischen Verschiebungen.

Boran	Syntheseroute	Ausbeute	$\delta^{11}\text{B}$
$\text{Br}_2\text{BMes}$ ( <b>151d</b> )	<b>a</b> <sup>[218]</sup>	51%	62.6
$\text{Cl}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$ ( <b>150e</b> )	<b>b</b> <sup>[223]</sup>	86%	30.4
$\text{Cl}_2\text{BNCy}_2$ ( <b>150f</b> )	<b>b</b> <sup>[224]</sup>	88%	31.2
$\text{Br}_2\text{BFc}$ ( <b>151g</b> )	<b>b</b> <sup>[225-228]</sup>	85%	46.2
$\text{Cl}_2\text{BMes}^*$ ( <b>150h</b> )	<b>a</b> <sup>[219]</sup>	68%	60.1
$\text{Cl}_2\text{BC}_6\text{F}_5$ ( <b>150i</b> )	<b>a</b> <sup>[220]</sup>	42%	55.9
$\text{BrBMes}_2$ ( <b>153d</b> )	<b>a</b> <sup>[218]</sup>	88%	72.6
$\text{ClB}(\text{NCy}_2)_2$ ( <b>152f</b> )	<b>b</b> <sup>[229]</sup>	67%	31.2
$\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ( <b>152i</b> )	<b>a</b> <sup>[221-222]</sup>	88%	58.3
$\text{ClB}(\text{NEt}_2)_2$ ( <b>152k</b> )	<b>c</b> <sup>[230-231]</sup>	89%	28.6
$\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ ( <b>154k</b> )	<b>b</b> <sup>[230-231]</sup>	85%	28.9

Mes = Mesityl-,  $^i\text{Pr}$  = *iso*-Propyl-, Cy = Cyclohexyl-, Fc = Ferrocenyl-, Mes\* = 2,4,6-(Tri-*tert*-butylphenyl- bzw. Supermesityl-, Et = Ethyl-.

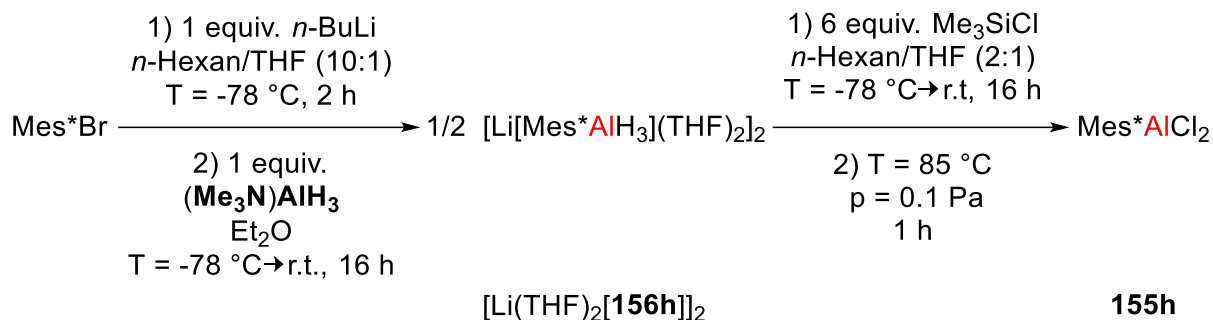
### 3.1.7 Synthese der einfach substituierten Aluminiumdichloride

In dieser Arbeit wurden für die späteren Umsetzungen drei einfachsubstituierte Aluminiumdichloride **155** dargestellt, deren Synthesevorschriften bereits literaturbekannt waren und teilweise leicht modifiziert wurden.<sup>[232-233]</sup> Die drei verschiedenen Substituenten unterteilen sich in einen Arylrest (-Mes\*(**h**)) sowie zwei Aminoreste (-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**b**), -NCy<sub>2</sub>(**f**)). Mit Ausnahme des Mes\*AlCl<sub>2</sub> (**155h**) wurden die Aluminiumverbindungen in Form ihrer Et<sub>2</sub>O-Addukte dargestellt. Die leicht modifizierten Synthesen der Aminoaluminiumdichlorid-Et<sub>2</sub>O-Addukte (Et<sub>2</sub>O)**155b,f** wurden bereits in der eigenen Masterarbeit beschrieben und aus dieser übernommen (Schema 12).<sup>[210]</sup> Bei der Synthese der Aminoaluminiumdichlorid-Et<sub>2</sub>O-Addukte wurde im ersten Schritt das entsprechende Amin bei T = 0 °C in Et<sub>2</sub>O lithiiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf T = -80 °C gekühlt und *in situ* mit Aluminiumtrichlorid umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion und entsprechender Aufarbeitung wurden die (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N- und Cy<sub>2</sub>N-substituierten Aluminiumdichlorid-Et<sub>2</sub>O-Addukte (Et<sub>2</sub>O)**155b,f** isoliert (Schema 12).<sup>[232-233]</sup> Die erzielten Ausbeuten lagen bei 87% bzw. 50%.



**Schema 12.** Synthesen der bis(trimethylsilyl)amino- und dicyclohexylaminosubstituierten Aluminiumdichlorid-Et<sub>2</sub>O-Addukte (Et<sub>2</sub>O)**155b** und (Et<sub>2</sub>O)**155f** nach Lithiierung des Substituenten und anschließender Salzmetathesereaktion mit AlCl<sub>3</sub>.<sup>[129, 234]</sup>

Die Darstellung des Supermesitylaluminiumdichlorids **155h** erfolgte zunächst nach einer Vorschrift von WEHMSCHULTE und POWER ähnlich zu den zwei anderen Aluminiumverbindungen über die Lithiierung des Mes\*-Substituenten und anschließender Umsetzung mit AlCl<sub>3</sub>.<sup>[129, 234]</sup> Auch wenn diese Route zur Synthese des Zielprodukts führte, so gestaltete sich die Aufreinigung des Produkts als schwierig. Ein Reinprodukt konnte nach Durchführung dieser Route nicht erhalten werden, da sich die Nebenprodukte nicht vollständig abtrennen ließen. Als eine der Verunreinigungen konnte Mes\*H identifiziert werden, welche für Mes\*-substituierte Verbindungen nicht unüblich und bereits in der Literatur beschrieben ist.<sup>[234-236]</sup> Aufgrund dessen wurde eine alternative Syntheseroute genutzt, um die Aluminiumverbindung **155h** zu synthetisieren, welche ebenfalls von WEHMSCHULTE und POWER vorgestellt wurde (Schema 13). Ausgehend von Trimethylamin-Aluminiumtrihydrid-Addukt (**Me<sub>3</sub>N**)AlH<sub>3</sub> wurde durch die Umsetzung mit dem lithiierten Mes\*-Substituenten bei T = -78 °C in Et<sub>2</sub>O zunächst das Lithiumsalz [Li(THF)<sub>2</sub>[**156h**]]<sub>2</sub> dargestellt und nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O in einer Ausbeute von 55% isoliert. Anschließend wurde [Li(THF)<sub>2</sub>[**156h**]]<sub>2</sub> bei T = -78 °C in einem *n*-Hexan/THF-Gemisch mit einem sechsfachen Überschuss Me<sub>3</sub>SiCl behandelt, um das Addukt (THF)**155h** zu erhalten. Das THF, welches in weiteren Umsetzungen vermieden werden sollte, konnte durch Erhitzen des farblosen Feststoffs unter vermindertem Druck entfernt werden. Das Zielprodukt **155h** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 64% isoliert und enthielt deutlich weniger Verunreinigungen als nach der vorherigen Route.<sup>[234, 237-238]</sup>



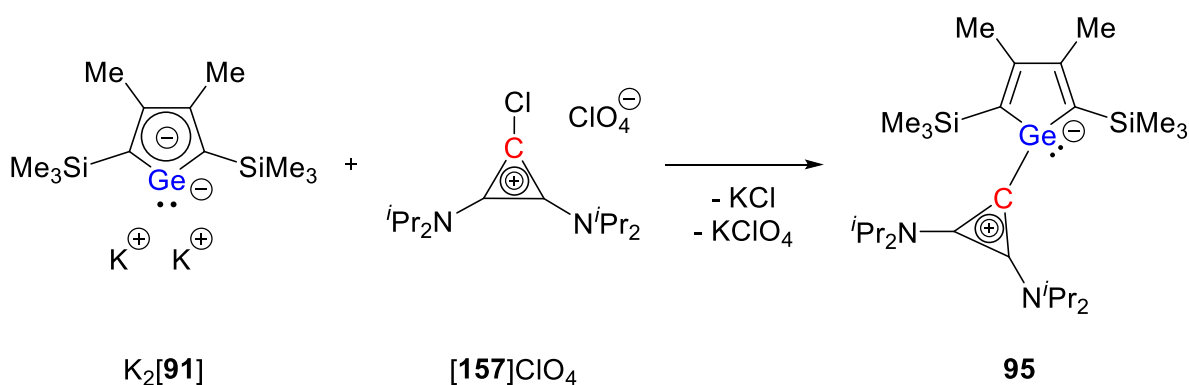
**Schema 13.** Syntheseroute zur Darstellung des Mes\*AlCl<sub>2</sub> (**155h**).<sup>[234, 237-238]</sup>

Die Charakterisierung der literaturbekannten Verbindungen erfolgte mittels NMR Spektroskopie. Die ermittelten Daten stimmen mit den NMR spektroskopischen Daten in der Literatur überein. Anders als bei den Borverbindungen, bei denen sich das jeweilige <sup>11</sup>B NMR Signal als eine aussagekräftige NMR spektroskopische Sonde anbietet, gilt dies für die <sup>27</sup>Al NMR Spektroskopie nur eingeschränkt. Aufgrund der Kernspinzahl  $I = 5/2$  und des vergleichsweise hohen Quadrupolmoments des <sup>27</sup>Al Kerns kann es selbst bei geringfügig unsymmetrisch umgebenen Aluminiumatomen zu einer ausgeprägten Linienverbreiterung der <sup>27</sup>Al NMR Signale kommen, sodass das Signal nicht im Spektrum zu erkennen ist. Dies ist vor allem in der Flüssig-NMR Spektroskopie bzw. für Molekülverbindungen ein Problem.<sup>[239]</sup>

## 3.2 Niedrigkoordinierte Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen in Form donorstabilisierter Germacyclopentadienylidene

### 3.2.1 Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten

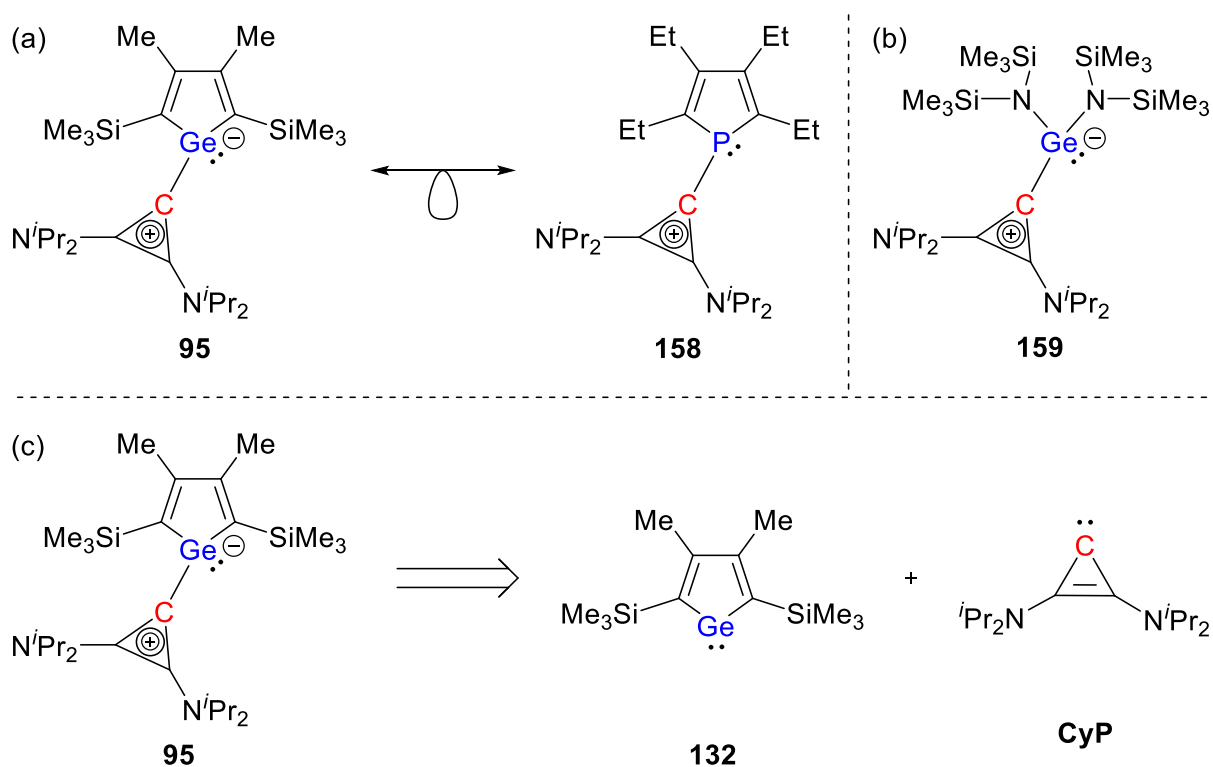
Untersuchungen zum Verhalten der Kaliumsalze der Germacyclopentadienylidene  $K_2[91-92]$  gegenüber Elementdihalogeniden, insbesondere durch die Arbeitsgruppe MÜLLER, zeigten, dass die angestrebten germolbasierten Heteropentafulvene lediglich als Intermediate erhalten wurden.<sup>[16, 115]</sup> Die anschließenden Umlagerungen verschiedenster Komplexarten waren thermodynamisch dabei stets begünstigt. Diesen Studien gegenüber jedoch steht das Germacalicen **95**, das nach Umsetzung des Dikaliumgermoldianions  $K_2[91]$  mit Chlorcyclopropenylperchlorat  $[157]ClO_4$  als Germacarbafulven in seiner ylidischen Form erhalten wurde (Schema 14).<sup>[163]</sup>



**Schema 14.** Synthese des Germacalicens **95** als Germanium-Kohlenstoff-Ylid.<sup>[163]</sup>

Die exocyclische Germanium-Kohlenstoff-Bindung ist dabei stark polarisiert und es konnte ein LEWIS-amphiphiles Verhalten erwartet werden. Aufgrund der Orthogonalität der Germol- und der Cyclopropenylringeneinheit zueinander sowie des am Germaniumatom lokalisierten freien Elektronenpaares liegt eine trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung des Germaniumatoms vor, sodass eine  $\pi$ -Germanium-Kohlenstoff-Bindung nicht möglich ist. Das Germaniumatom ist daher als LEWIS-basisches Zentrum zu betrachten. Diese ausgeprägte Nucleophilie des Germaniumzentrums konnte anhand von einigen Reaktivitätsstudien demonstriert werden. Das LEWIS-saure Kohlenstoffzentrum wird hingegen durch die

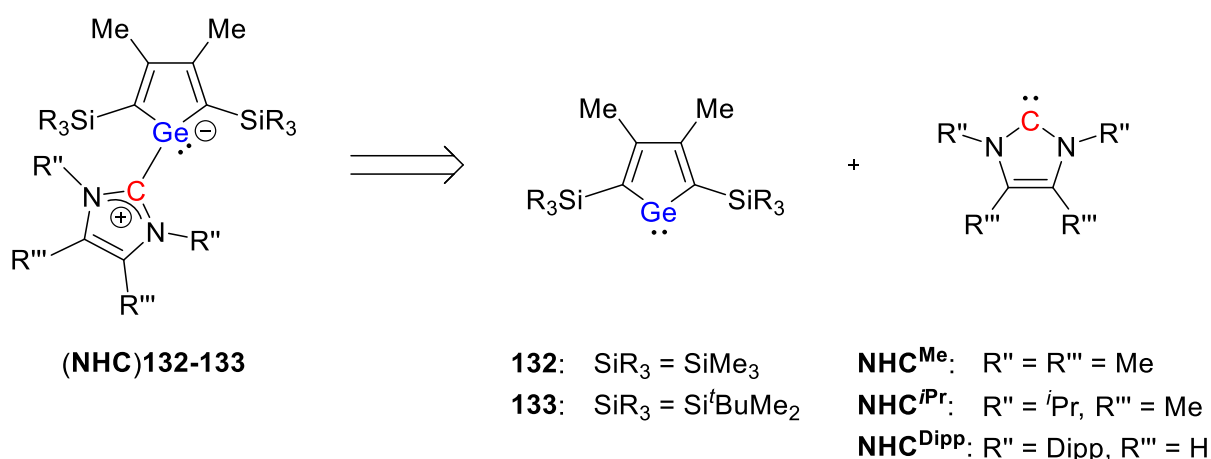
Aromatizität der Cyclopropenylideneinheit stabilisiert, sodass dadurch gleichzeitig die LEWIS-Acidität der gesamten Verbindung abgeschwächt ist.<sup>[163]</sup> Das Germacalicen **95** weist somit eine Isolobalität zu den  $\alpha$ -kationischen Phosphanen (**158**) auf, die von der Gruppe um ALCARAZO vorgestellt wurden (Abbildung 34a).<sup>[240-241]</sup> Zugleich ist die ylidische Struktur mit einem formal negativ geladenen Germaniumatom und einem formal positiv geladenen Kohlenstoffatom, eingebettet in eine Cyclopropenylideneinheit, aus der Literatur von SCHUMANN ET AL. bekannt.<sup>[242]</sup> Das strukturell ähnliche Germanium-Kohlenstoff-Ylid **159** wird dabei als ein cyclopropenylidenstabilisiertes Germynen beschrieben (Abbildung 34b). Daher könnte das Germalicen **95** auch als cyclopropenylidenstabilisiertes Germacyclopentadienyliden beschrieben werden (Abbildung 34c), welches sodann formal in eine Germynen- und in eine Carbeneinheit getrennt werden kann.<sup>[163]</sup>



**Abbildung 34.** (a) Isolobalitätsbeziehung zwischen dem Germacalicen **95**<sup>[163]</sup> und dem  $\alpha$ -kationischen Phosphan **158**<sup>[241]</sup>, (b) Literaturbeispiel eines cyclopropenylidenstabilisierten Germynens **159**<sup>[242]</sup>, (c) formale Trennung des Germacalicens **95** in das Germacyclopentadienyliden **132** und das Cyclopropenyliden **CyP**.



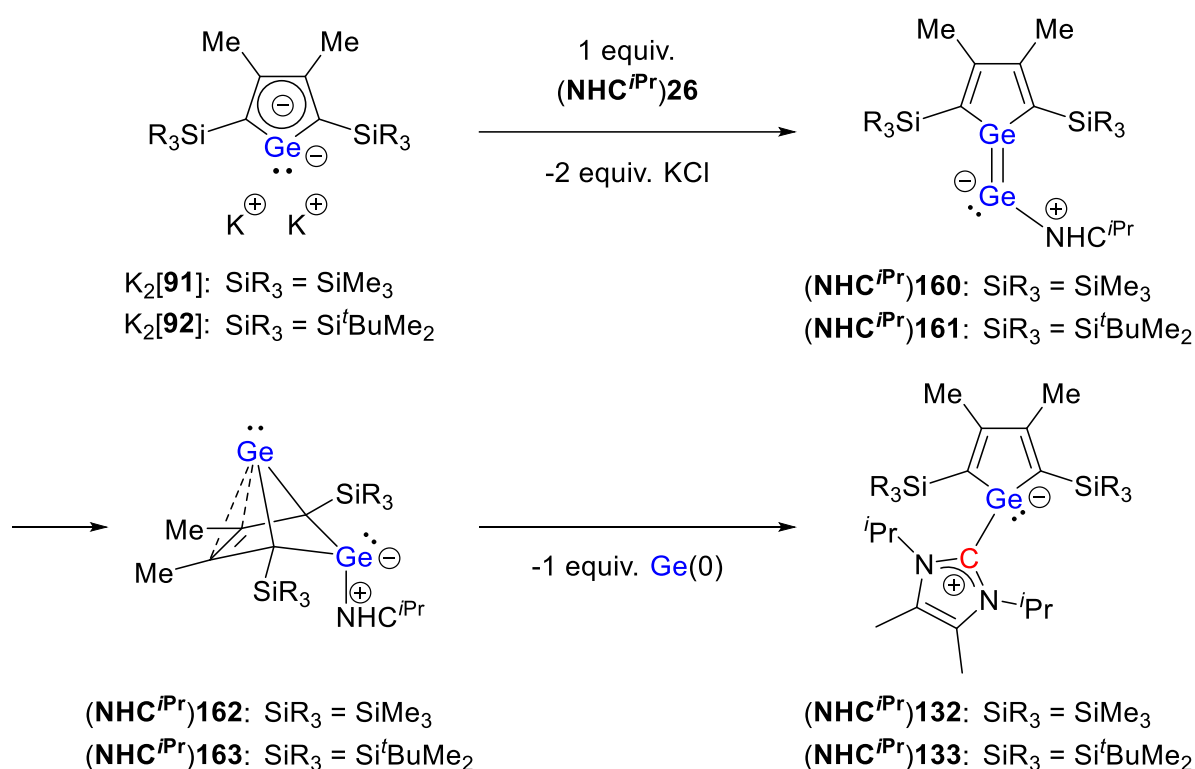
Aus der Betrachtung des Germacalicens **95** als carbenstabilisiertes Germylen und seiner formalen Trennung in das potentiell antiaromatische Germacyclopentadienyliden **132** und das Cyclopropenyliden **CyP** liegt die Vermutung nahe, dass die als  $\sigma$ -Donor fungierende Carbeneinheit durch andere Carbene ersetzt werden kann. Dabei kommen vor allem die N-heterocyclischen Carbene (NHCs) des ARDUENGO-Typs in Frage, die als gute  $\sigma$ -Donoren gelten.<sup>[62, 86-88]</sup> Der Einsatz dieser in der Hauptgruppenelementchemie häufig zur Stabilisierung genutzten Carbene resultiert in der Bildung NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** (Schema 15). Eine gezielte Synthese NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** ist bislang nicht in der Literatur beschrieben. Die Synthese und Charakterisierung dieser neuartigen Verbindungsklasse ist daher Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen.



**Schema 15.** Formale Synthese der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** aus den Germacyclopentadienylidenen **132-133** und den N-heterocyclischen Carbenen **NHC**<sup>Me</sup>, **NHC**<sup>*i*Pr</sup>, **NHC**<sup>Dipp</sup> des ARDUENGO-Typs.

In nicht veröffentlichten Vorarbeiten von DONG wurden diese jedoch bereits als nicht angestrebtes Folgeprodukt erhalten.<sup>[243]</sup> Als eigentliches Ziel dieser Studien<sup>[243]</sup> galt die Synthese NHC-stabilsierter Digermavinylidene (**NHC**<sup>*i*Pr</sup>)**160-161** aus der Umsetzung der Dikaliumgermoldianionen K<sub>2</sub>[**91**] und K<sub>2</sub>[**92**] mit NHC-stabilisiertem Germaniumdichlorid (**NHC**<sup>*i*Pr</sup>)**26**. Die Zielprodukte erwiesen sich als nicht stabil genug, um isoliert zu werden. Während kristallographisch immerhin die Bildung eines Dimers aus zwei NHC-stabilisierten

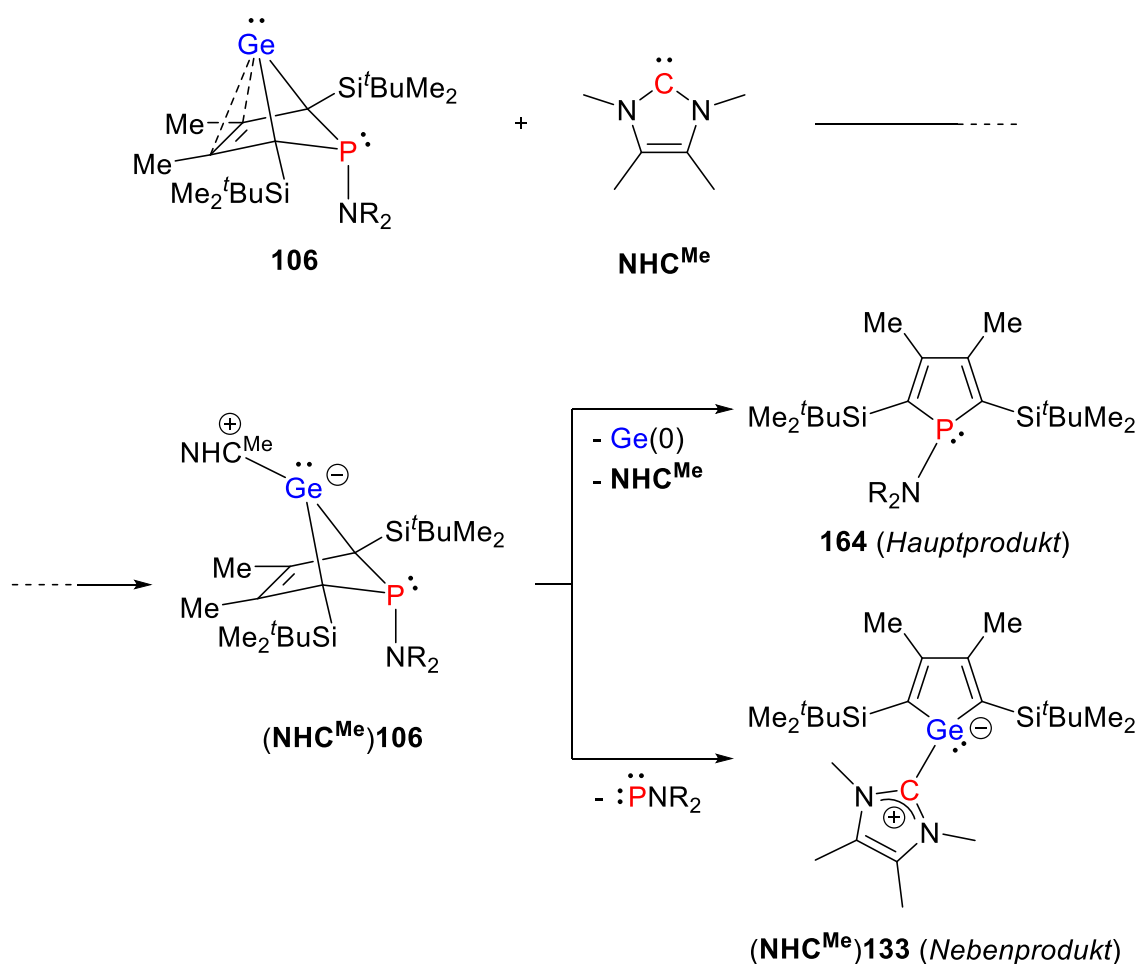
Digermavinylienen nachgewiesen werden konnte, wurden als Hauptprodukte die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** erhalten und sowohl NMR spektroskopisch als auch kristallographisch charakterisiert. Die Isolierung als Reinsubstanz gelang jedoch nur für Verbindung **(NHC<sup>iPr</sup>)133**. Mechanistische Überlegungen postulieren das NHC-stabilisierte Digermavinyliiden als Intermediat, welches in einer Umlagerungsreaktion zunächst das NHC-stabilisierte Germa-BCH-Germylen (**(NHC<sup>iPr</sup>)162-163** und nach Eliminierung des Germaniumatoms die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** bildet (Schema 16).<sup>[244]</sup>



**Schema 16.** Bildung der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>iPr</sup>)132-133** als Folgeprodukte der Umlagerung NHC-stabilsierter Digermavinyliene (**(NHC<sup>iPr</sup>)160-161**).<sup>[243]</sup>

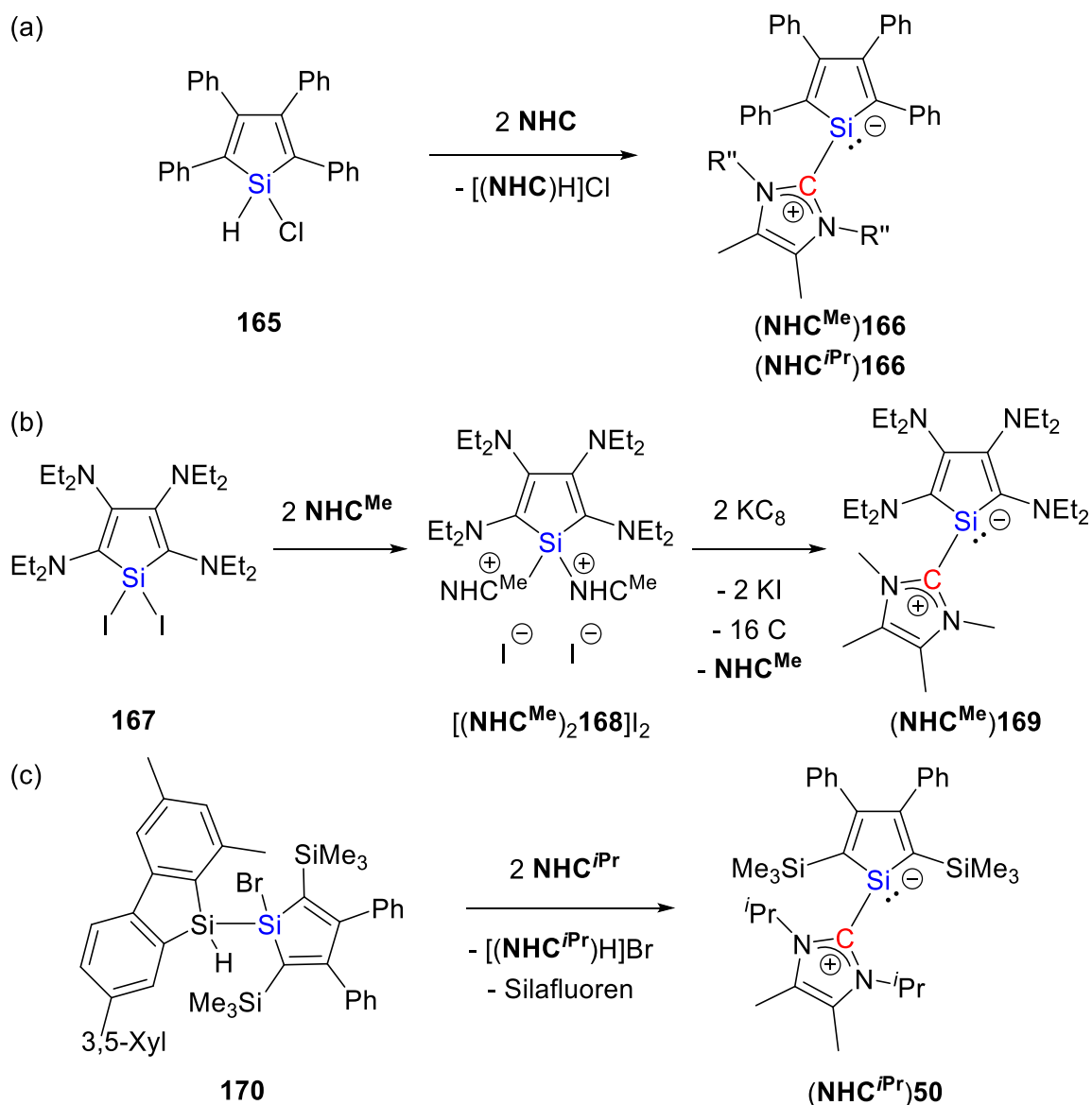
Die Eliminierung elementaren Germaniums aus verwandten bicyclischen Systemen wurde weiterhin von WÜRDEMANN am Beispiel der Aminophospha-BCH-Germylene **106** untersucht.<sup>[164, 245]</sup> Die Umsetzung dieser mit dem N-heterocyclischen Carben **NHC<sup>Me</sup>** führte im ersten Schritt zu einem nucleophilen Angriff des Carbens an das Germylenzentrum. Das

daraus resultierende intermediäre NHC-Addukt des Aminophospha-BCH-Germylens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{106}$ ) ist jedoch instabil und zersetzt sich im nächsten Schritt. Die Zersetzung erfolgt auf zwei unterschiedlichen Wegen: In der Hauptreaktion wird das Germanium eliminiert. Es werden freies  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ , Germanium(0) und das entsprechende Phosphol  $\mathbf{164}$  erhalten. Allerdings ergibt sich aufgrund der Isolobalität der  $(\text{NHC})\text{Ge}$ -Funktion zur Aminophosphinidinfunktion eine konkurrierende Nebenreaktion, die zur Eliminierung des Aminophosphinidins führt, sodass das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{133}$ ) als Nebenprodukt erhalten wird. Während eine NMR spektroskopische Analyse lediglich aus der Mischung erfolgte, konnten für Verbindung ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{133}$ ) einige für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden (Schema 17).<sup>[164, 245]</sup>



**Schema 17.** Bildung des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{133}$ ) als Nebenprodukt nach Eliminierung der Aminophosphinidgruppe im NHC-Addukt des Aminophospha-BCH-Germylens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{106}$ ).<sup>[164, 245]</sup>

Neben dem Vorliegen weiterer Reaktionsprodukte ist insbesondere die Germanium(0)-Eliminierung unattraktiv für diese Syntheserouten NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene. Daher wird der Blick auf die Synthesen der leichteren Homologe gerichtet, den NHC-stabilisierten Silacyclopentadienylidenen. Für diese wurden bereits einige Syntheserouten von CUI und FILIPPOU beschrieben, die in Schema 18 zusammengefasst sind.<sup>[89, 246-247]</sup>



**Schema 18.** Literaturbekannte Synthesen NHC-stabilsierter Silacyclopentadienylidene (NHC)166,169,50 aus halogenierten Silolen.<sup>[89, 246-247]</sup>

---

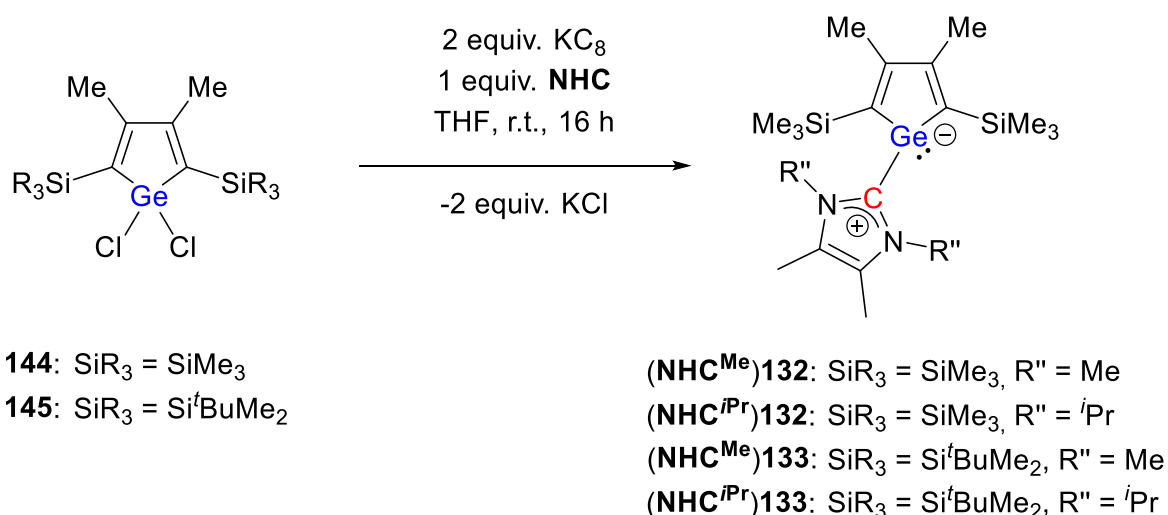
Der Arbeitsgruppe um CUI gelang vor einigen Jahren die Synthese und Charakterisierung der NHC-stabilisierten 2,3,4,5-tetraphenylsubstituierten Silacyclopentadienylidene (**NHC<sup>Me</sup>**)**166** und (**NHC<sup>iPr</sup>**)**166**. Dabei findet eine NHC-induzierte Dehydrohalogenierungsreaktion des 1-Chlorsilols **165** statt, das zweite Äquivalent NHC stabilisiert das Silacyclopentadienyliden, sodass die LEWIS-Säure-Base-Addukte (**NHC**)**166** gebildet werden (Schema 18a).<sup>[246]</sup> Die Arbeitsgruppe FILIPPOU stellte eine Synthese ausgehend vom 1,1-Diiodsilol **167** vor. Unter Einsatz von zwei Äquivalenten **NHC<sup>Me</sup>** wurde dabei zunächst das Diiodidsalz eines dikationischen Silols [(**NHC<sup>Me</sup>**)<sub>2</sub>**168**]<sub>2</sub> erhalten. In einer anschließenden zweifachen Reduktion wurde unter Abspaltung eines Äquivalents **NHC<sup>Me</sup>** das neutrale NHC-stabilisierte Silacyclopentadienyliden (**NHC<sup>Me</sup>**)**169** gebildet (Schema 18b).<sup>[247]</sup> In einer weiteren Studie von CUI (Schema 18c) wurde das Verhalten des Silafluoren-Silol-Derivats **170** gegenüber einem Äquivalent des Carbens **NHC<sup>iPr</sup>** untersucht. Abweichend von dem Ziel der Ausbildung eines Disilens wurde unter HBr-Abstraktion das NHC-stabilisierte Silacyclopentadienyliden (**NHC<sup>iPr</sup>**)**50** erhalten, welches wie die in dieser Arbeit genutzten Germole und Silole in der 2,5-Position Silylgruppen tragen.<sup>[89]</sup>

Den Syntheserouten der NHC-stabilisierten Silacyclopentadienylidene (**NHC**)**166,169,50** ist gemein, dass diese aus den nicht-aromatischen Silolen erhalten wurden. Daher wird in den nachfolgenden Studien eine Synthese NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** ausgehend von den Dichlorgermolen **144-145** und nicht von den Dikaliumgermoldianionen K<sub>2</sub>[**91-92**] wie im Fall des Germacalicens **95** angestrebt.<sup>[163]</sup> Die Vorgehensweise ähnelt somit der Route 18b der Arbeitsgruppe FILIPPOU.<sup>[247]</sup> Unter dem Aspekt der Atomökonomie wird jedoch eine Synthese unter Einsatz nur eines Äquivalents des NHCs angestrebt. Entsprechende Untersuchungen zur gezielten Synthese der siliciumanalogen Verbindungen, wie z.B. (**NHC**)**50**, werden in der vorliegenden Arbeit nicht beschrieben.<sup>[248]</sup>

### 3.2.2 NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylidene

#### 3.2.2.1 Synthese NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene und Syntheseveruche weiterer donorstabilsierter Germacyclopentadienylidene

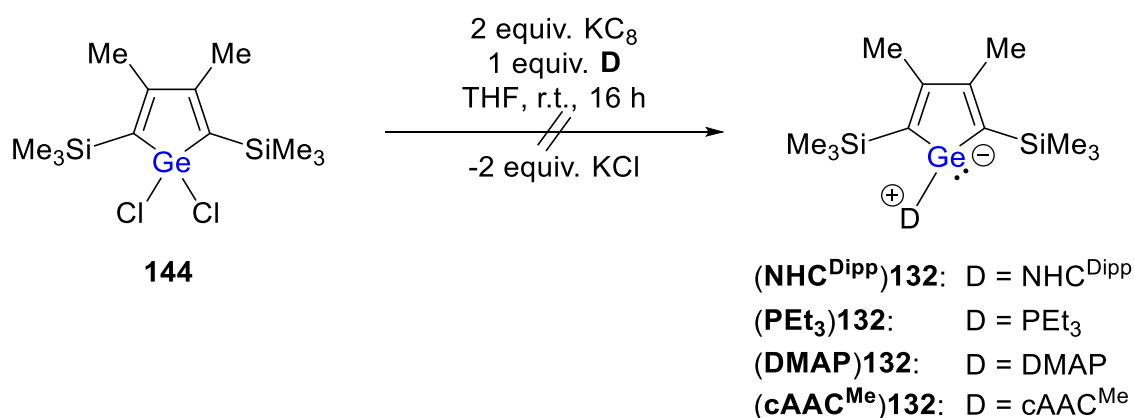
Die Synthese der hier dargestellten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>Me</sup>)132**, **(NHC<sup>*i*Pr</sup>)132**, **(NHC<sup>Me</sup>)133** und **(NHC<sup>*i*Pr</sup>)133**) erfolgte entsprechend der angestrebten Route ausgehend von den Dichlorgermolen **144** und **145**. Diese wurden jeweils in Gegenwart eines Äquivalents der N-heterocyclischen Carbene **NHC<sup>Me</sup>** oder **NHC<sup>*i*Pr</sup>** und zwei Äquivalenten des Reduktionsmittels **KC<sub>8</sub>** in THF für 16 h bei Raumtemperatur gerührt (Schema 19). Danach erfolgte die Aufarbeitung. Die Reaktion der Dichlorgermole **144** und **145** gegenüber **NHC<sup>Me</sup>** unterliegt dabei einer höheren Selektivität als die Reaktion gegenüber **NHC<sup>*i*Pr</sup>**, welches im Gegensatz zum **NHC<sup>Me</sup>** im Verlauf der Aufarbeitung als noch vorhandenes freies NHC aus dem Rohprodukt sublimiert wurde. Nach Kristallisation wurden die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC<sup>Me</sup>)132**, **(NHC<sup>*i*Pr</sup>)132**, **(NHC<sup>Me</sup>)133** und **(NHC<sup>*i*Pr</sup>)133** als orange Feststoffe in guten Ausbeuten von 83-87% erhalten.



**Schema 19.** Synthese der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene.

Die Synthese des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens mit **NHC<sup>Dipp</sup>** gelang nach dem oben beschriebenen Vorgehen bislang nicht. Aus dieser Reaktion wurden Germolderivate,

die nicht genauer identifiziert wurden, sowie der freie Donor erhalten. Dieses Ergebnis liegt in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bereits im Fall des  $\text{NHC}^{\text{Pr}}$  als Donor geringfügige Mengen des freien NHCs zurückerhalten wurden. Interessanterweise spielt jedoch nicht nur der sterische Anspruch des Donors eine Rolle.<sup>[249-250]</sup> Auch die Donorstärke ist ein wichtiger Parameter, da in weiteren Versuchen, in denen die phosphor- und stickstoffbasierten Donoren Triethylphosphan ( $\text{PEt}_3$ ) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als schwächere Donoren<sup>[249-251]</sup> im Vergleich zu den NHCs eingesetzt wurden, ebenso wenig die donorstabilisierten Germacyclopentadienylidene ( $\text{PEt}_3$ )**132** und (DMAP)**132** erhalten wurden. Erste Syntheseveruche cAAC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene wie ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ )**132** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  als Carben mit besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten<sup>[252-253]</sup> zur Erhöhung des Germancharakters der niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen<sup>[81, 254]</sup> waren nicht erfolgreich (Schema 20).



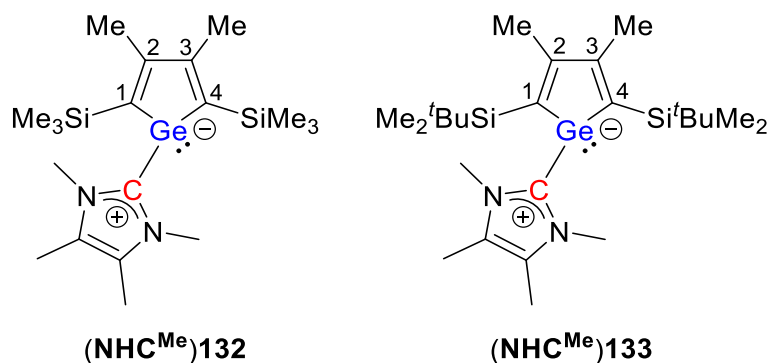
**Schema 20.** Versuche zur Synthese weiterer donorstabilisierter Germacyclopentadienylidene (**D**)**132** ausgehend von Dichlorgermol **144**.

### 3.2.2.2 Charakterisierung der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene

#### 3.2.2.2.1 NMR spektroskopische Charakterisierung der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene

Die NMR spektroskopische Charakterisierung erfolgt an dieser Stelle anhand der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidene ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133**, die in Abbildung

35 aufgeführt sind und im Fall des  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$  noch nicht und im Fall des  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{133}$  nur als Nebenprodukt in einer Reaktionsmischung aus einer Vorarbeit von WÜRDEMANN bekannt sind.<sup>[164]</sup> Auf NMR spektroskopische Besonderheiten der aus den Vorarbeiten von DONG bereits bekannten  $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidene  $(\text{NHC}^{\text{iPr}})\mathbf{132}$  und  $(\text{NHC}^{\text{iPr}})\mathbf{133}$  wird in Kapitel 3.2.3.2.3 eingegangen.<sup>[243]</sup>

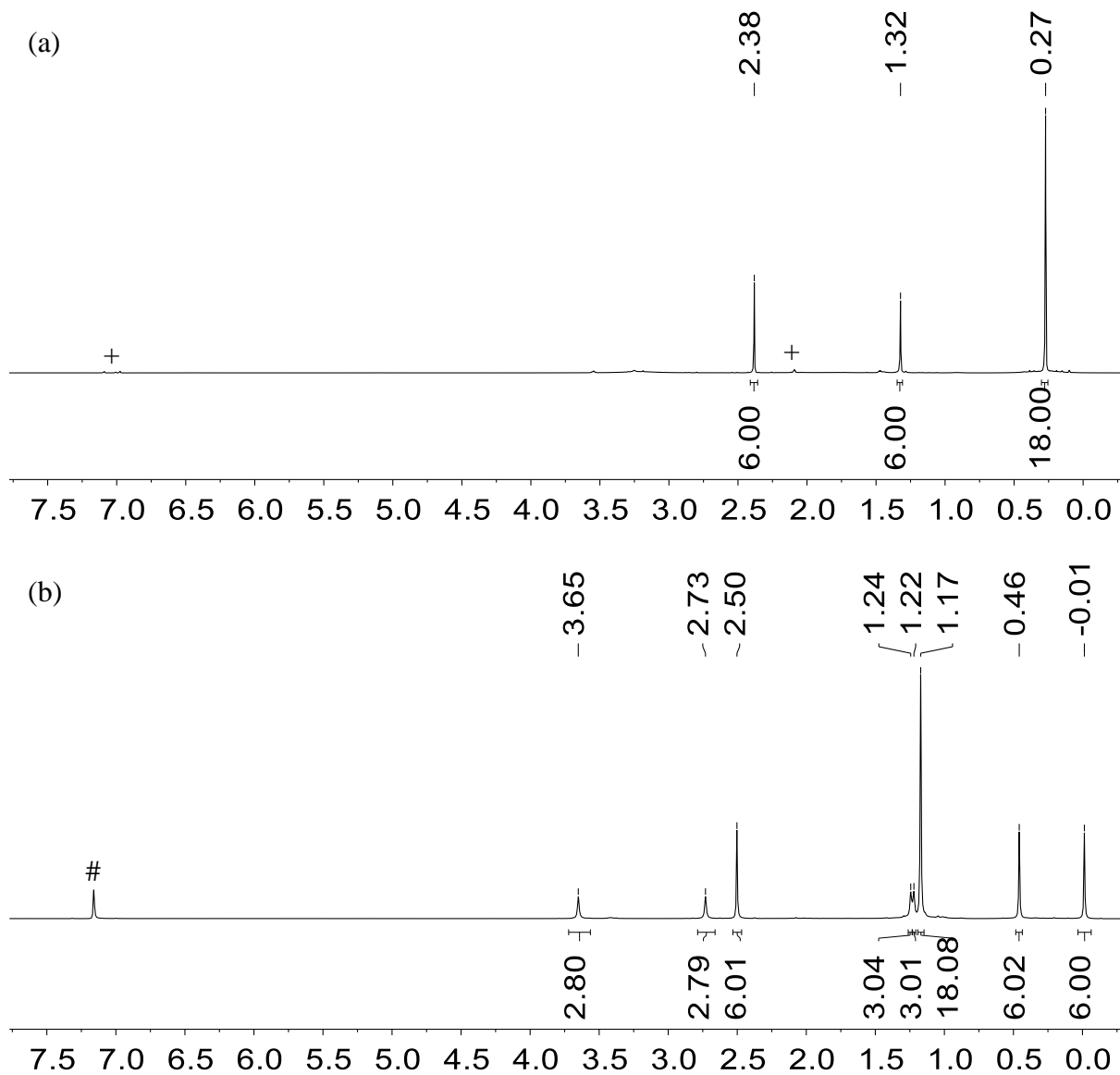


**Abbildung 35.** NMR spektroskopisch diskutierte Verbindungen:  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Germacyclopentadienylidene  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$  und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{133}$ .

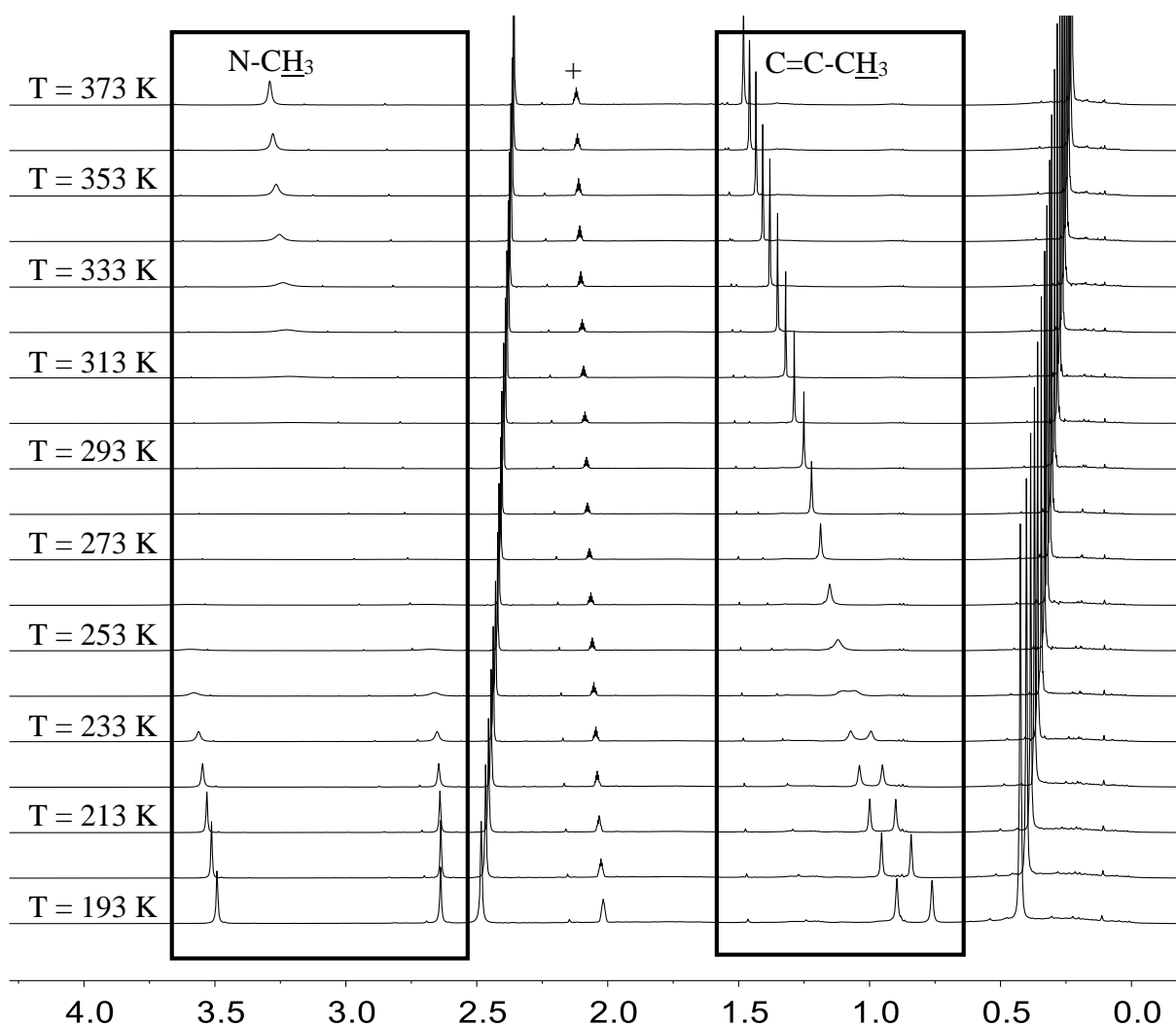
Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum, welches in Toluol- $d_8$  bei Raumtemperatur aufgenommen wurde (Abbildung 36a), der Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$  sind statt erwarteter vier Signale lediglich drei Signale zu sehen, die im Integralverhältnis 6:6:18 vorliegen. Die Signale bei  $\delta^1\text{H} = 2.38$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ) und  $\delta^1\text{H} = 0.27$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) sind den Methylgruppen und den Silylmethylgruppen der Germacyclopentadienylideneinheit ( $\mathbf{132}$ ) zuzuordnen. Das Signal bei  $\delta^1\text{H} = 1.32$  ( $\text{C-CH}_3$ ) wird den Methylgruppen in 4,5-Position der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit zugeordnet. Die Protonen der N-gebundenen Methylgruppen sind in diesem Spektrum nicht erkennbar. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum, welches in Benzol- $d_6$  aufgenommen wurde (Abbildung 36b), der homologen Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{133}$  sind vier Signale für die Germacyclopentadienylideneinheit ( $\mathbf{133}$ ) im Integralverhältnis 6:18:6:6 erkennbar. Daraus wird ersichtlich, dass die Methylgruppen der  $\text{Si}^t\text{BuMe}_2$ -Gruppen magnetisch nicht äquivalent sind. Die drei Resonanzen der Silylgruppen liegen bei  $\delta^1\text{H} = 1.17$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}\underline{\text{Me}}_2$ ),  $0.46$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}\underline{\text{Me}}_2$ ) und  $-0.01$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}\underline{\text{Me}}_2$ ), die Methylgruppen in 3,4-Position des Rings, gebunden an die  $\text{C}^{2/3}$ -Atome, zeigen eine Resonanz bei  $\delta^1\text{H} = 2.50$ . Die  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit ist auf der NMR Zeitskala in der Rotation um die  $\text{Ge-C}^{\text{Carben}}$ -Bindung gehindert. Dies kann aus den vier Signalen geschlossen werden, die zeigen, dass sowohl die N-



gebundenen Methylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 3.65, 2.73$ ) als auch die Methylgruppen in 4,5-Position ( $\delta^1\text{H} = 1.24, 1.22$ ) der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit magnetisch nicht äquivalent sind. Die vier Signale weisen zudem jeweils ein Integralverhältnis von 3H auf, sodass auch hier Germolylyden- (**133**) sowie  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit im 1:1-Verhältnis vorliegen.



**Abbildung 36.**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500.1 MHz, 305.0 K) der  $\text{NHC}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidene (a,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** und (b,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133**,  
+ =  $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$ , # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ .



**Abbildung 37.** VT <sup>1</sup>H NMR Spektren (500.1 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (**(NHC<sup>Me</sup>)132**) bei T = -80 – 100 °C, + = C<sub>7</sub>D<sub>7</sub>H.

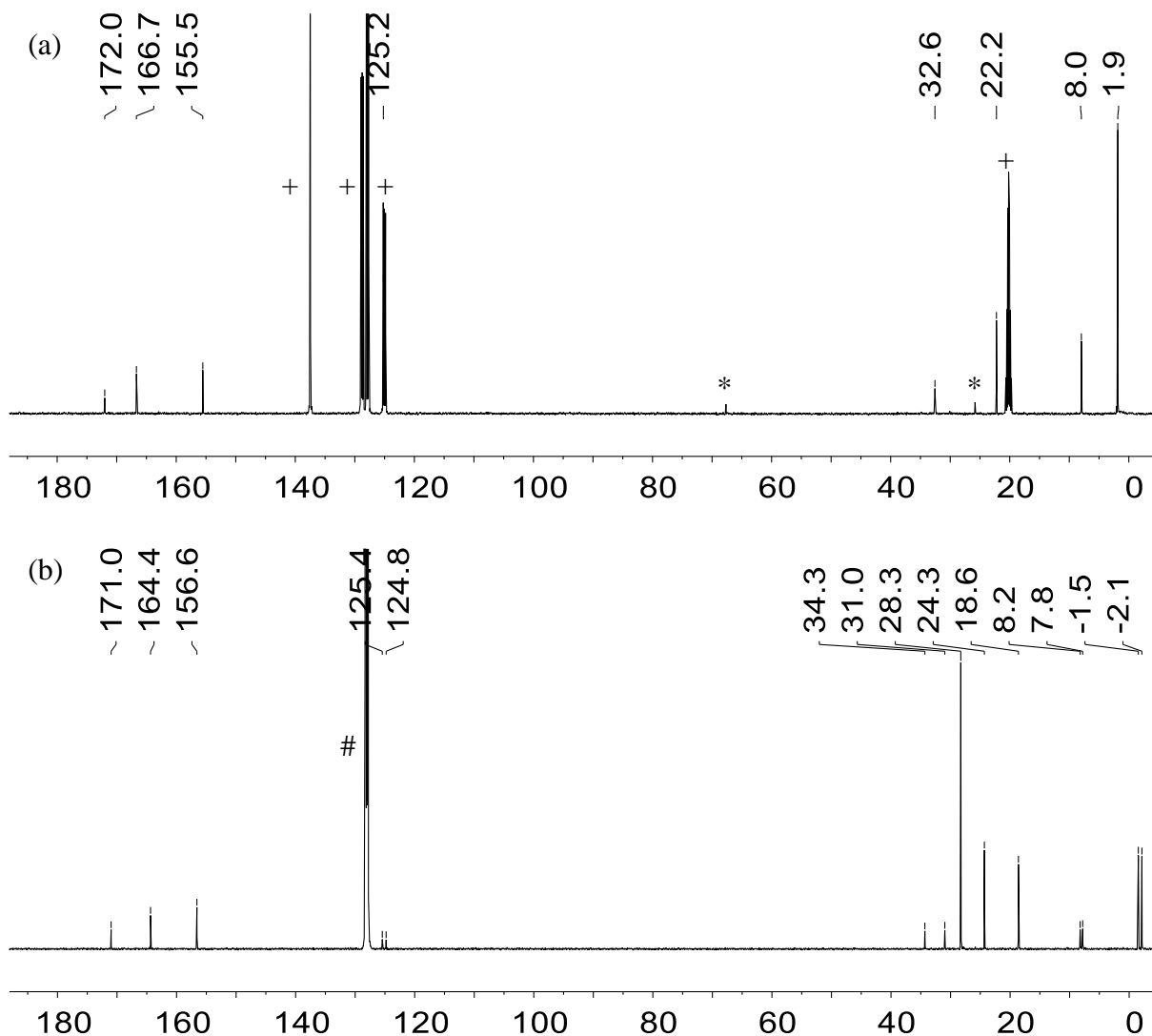
Die Aufspaltung der Signale für die N-gebundenen Methylgruppen aufgrund der eingeschränkten Rotation selbst und deren Differenz in den NMR chemischen Verschiebungen von  $\Delta(\delta^1\text{H}) = 0.92$  in **(NHC<sup>Me</sup>)133** ließen vermuten, dass auch in der homologen Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)132** die Rotation der NHC<sup>Me</sup>-Einheit eingeschränkt ist, in diesem Fall jedoch die Koaleszenz der beiden N-Methylgruppen bereits um Raumtemperatur eintritt. Daher wurde für Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)132** ein VT <sup>1</sup>H NMR Experiment bei T = -80 – 100 °C durchgeführt (Abbildung 37), sodass bei T = 100 °C eine breite Resonanz ( $\Delta\nu_{1/2} = 8.4$  Hz) bei  $\delta^1\text{H} = 3.26$  für die N-Methylgruppen beobachtet wird. Die Rotation der NHC<sup>Me</sup>-Einheit um die Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung kann allerdings nicht nur anhand der N-Methylgruppen, sondern auch anhand der

Methylgruppen in 4,5-Position der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit NMR spektroskopisch verfolgt werden. Die Koaleszenztemperatur der N-Methylgruppen liegt bei  $T = 293 \text{ K}$  und für die Methylgruppen in 4,5-Position bei  $T = 253 \text{ K}$ . Nach der EYRING-Gleichung kann somit eine GIBBS-Energie für den Rotationsprozess abgeschätzt werden. Aus den Signalen der N-Methylgruppen wird diese mit  $\Delta G_{\text{Rot,exp}}(\text{N-CH}_3) = 55 \text{ kJ/mol}$ , aus den Signalen der 4,5-Methylgruppen mit  $\Delta G_{\text{Rot,exp}}(\text{C=C-CH}_3) = 52 \text{ kJ/mol}$  berechnet. Diese unabhängig voneinander abgeschätzten GIBBS-Energien für die Rotationsbarriere stimmen demnach überein. Einer theoretisch berechneten Rotationsbarriere konnte sich nur angenähert werden. Ein Übergangszustand wurde nicht lokalisiert, stattdessen wurde ein energetisch ähnliches Intermediat ( $\text{NImag} = 0$ ,  $\tilde{\nu} = 9 \text{ cm}^{-1}$ ) berechnet. Die auf diese Weise berechnete GIBBS-Energie des Rotationsprozesses liegt bei  $\Delta G_{\text{Rot,calc}} = 56 \text{ kJ/mol}$ .

Für Verbindung ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** sind aufgrund der schnelleren Rotation um die Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung und den damit einhergehenden schärferen NMR Signalen für die N-gebundenen Methylgruppen der NHC-Einheit das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum und das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum in Abbildung 38a und 39a bei einer Messtemperatur von  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  im Lösungsmittel Toluol- $d_8$  angegeben. Weitere NMR spektroskopische Daten bei Raumtemperatur in Toluol- $d_8$  sowie auch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind dem experimentellen Teil zu entnehmen (Kapitel 5.5.1.1). Für das schwerere Homolog ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133** erfolgte die Aufnahme des  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrums (Abbildung 38b) und des  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums (Abbildung 39b) bei Raumtemperatur im Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** (Abbildung 38a) werden die Resonanzen bei niedrigeren Frequenzen den Silylmethylgruppen ( $\delta^{13}\text{C} = 1.9$ ) und den Methylgruppen ( $\delta^{13}\text{C} = 22.2$ ) der Germolylideneinheit sowie den Methylgruppen der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 32.6$  (N- $\text{CH}_3$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 8.0$  (C- $\text{CH}_3$ ) zugeordnet. Die  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in 4,5-Position des NHC-Gerüsts zeigen eine Resonanz bei  $\delta^{13}\text{C} = 125.2$ . Dieses Signal überlagert im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zwar mit einem der Lösungsmittelsignale, die NMR chemische Verschiebung kann jedoch im zweidimensionalen  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (Abbildung 39a) durch die Korrelationen der Methylprotonen mit den quartären Kohlenstoffatomen innerhalb der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit eindeutig zugeordnet werden. Bei hohen Frequenzen sind im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zudem drei Resonanzen zu erkennen, die die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der quartären Kohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  der Germacyclopentadienylideneinheit

sowie des Carbenkohlenstoffatoms  $C^{\text{Carben}}$  sind. Eine genaue Zuordnung ist an dieser Stelle jedoch nur über die zweidimensionale NMR Spektroskopie möglich (Abbildung 39a).



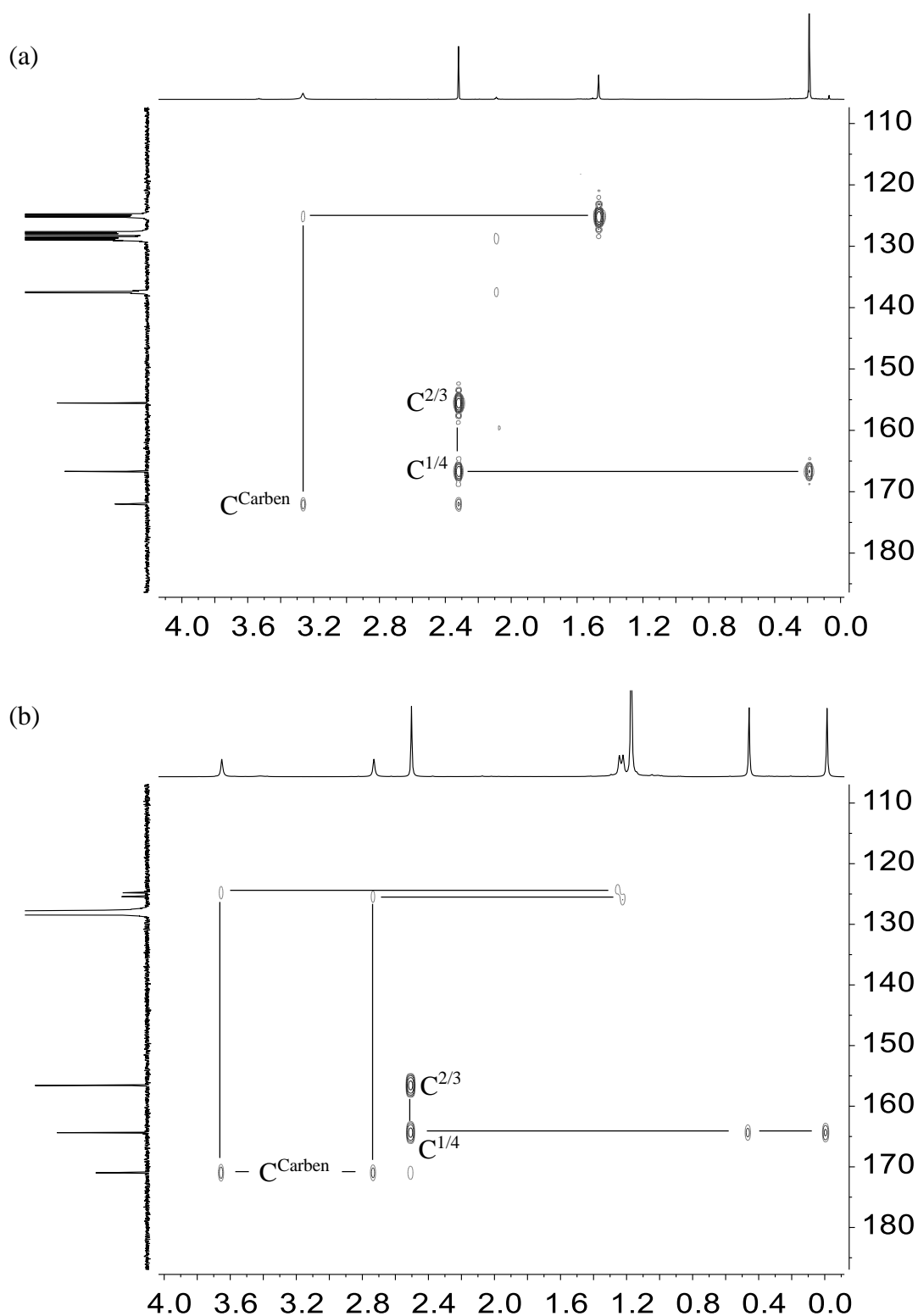
**Abbildung 38.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren (125.7 MHz) der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (a, 373.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** bei  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  und (b, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133** bei Raumtemperatur, + =  $\text{C}_7\text{D}_8$ , \* = THF, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Lage der Kreuzsignale im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zeigt, dass das Carbenkohlenstoff eine Resonanz bei  $\delta^{13}\text{C} = 172.0$  aufweist und somit ein koordinierendes  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  vorliegt, während das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 166.7$  den  $\text{C}^{1/4}$ -Atomen und das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 155.5$  den  $\text{C}^{2/3}$ -Atomen zugewiesen werden. Die Resonanz der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome erscheint somit bei höheren Frequenzen als

---

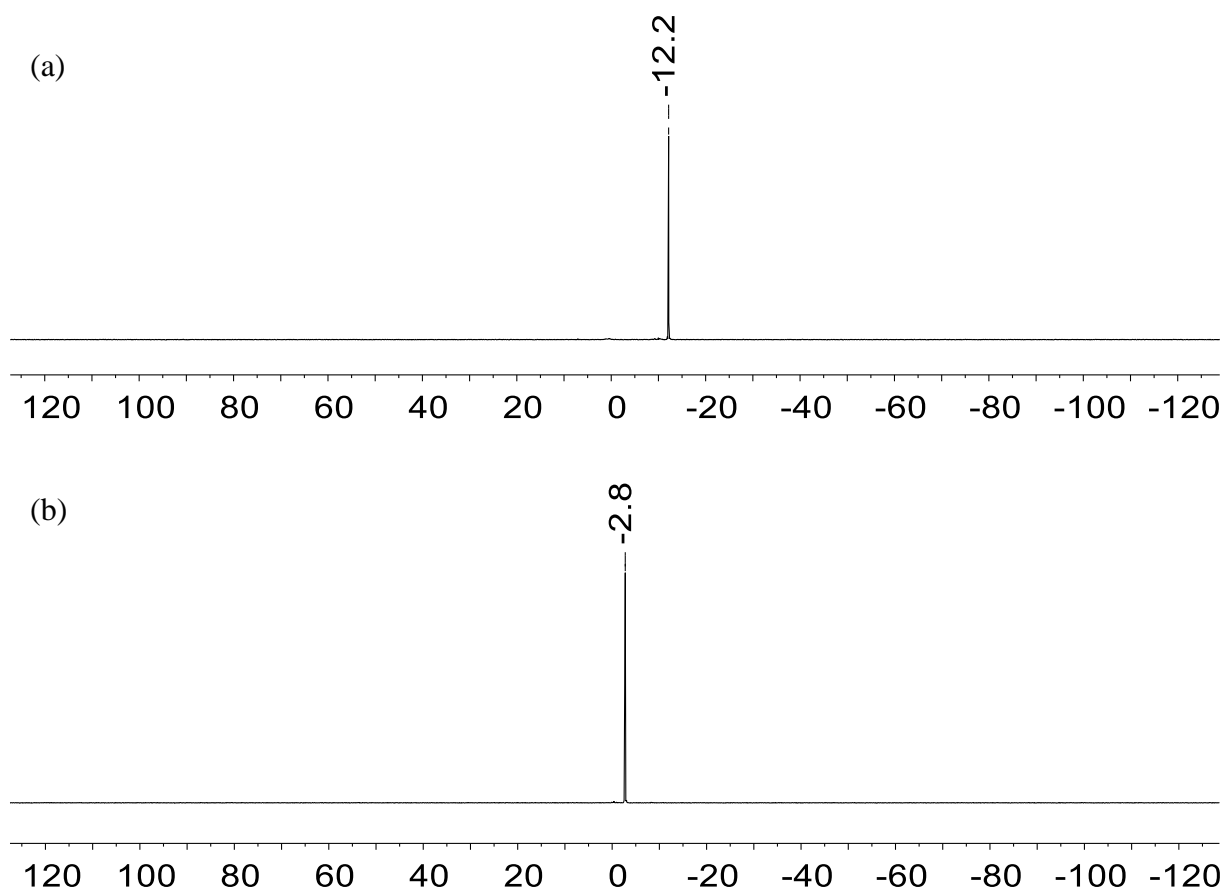
die Resonanz der  $C^{2/3}$ -Atome. Bemerkenswert an dieser Stelle ist zudem ein Kreuzsignal zwischen dem  $C^{\text{Carben}}$ -Atom und den Protonen der Methylgruppen in 3,4-Position der Germolylideneinheit. Dabei handelt es sich um eine  $^5J_{\text{C,H}}$ -Kopplung. Diese belegt die Koordination des Carbens an den Germacyclopentadienylidenring.

Für Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)133** (Abbildungen 38b und 39b) werden für die charakteristischen NMR Signale der Ringkohlenstoffatome  $C^{1/4}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 164.6$ ) und  $C^{2/3}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 156.6$ ) der Germolylideneinheit und des Carbenkohlenstoffatoms  $C^{\text{Carben}}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 171.0$ ) fast identische NMR chemische Verschiebungen festgestellt. Zudem ist auch hier das Kreuzsignal der  $^5J_{\text{C,H}}$ -Kopplung zwischen  $C^{\text{Carben}}$  und Methylprotonen des Germolylidens zu sehen. Die im Fall des **(NHC<sup>Me</sup>)133** deutlich eingeschränkte Rotation um die Ge- $C^{\text{Carben}}$ -Bindung äußert sich für die Signale der NHC<sup>Me</sup>-Einheit auch im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum. Sowohl die N-gebundenen ( $\delta^{13}\text{C} = 34.3, 31.0$ ) als auch C-gebundenen Methylgruppen ( $\delta^{13}\text{C} = 8.2, 7.8$ ) sowie die quartären  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in 4,5-Position ( $\delta^{13}\text{C} = 124.8, 125.4$ ) des NHC<sup>Me</sup>-Gerüsts sind magnetisch nicht äquivalent. Den funktionellen Gruppen der Germacyclopentadienyliden-einheit werden des Weiteren die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 28.3$  ( $\text{Si}'\underline{\text{Bu}}\text{Me}_2$ ),  $24.3$  ( $C^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $18.6$  ( $\text{Si}'\underline{\text{Bu}}\text{Me}_2$ ),  $-1.5$  ( $\text{Si}'\text{Bu}\underline{\text{Me}}_2$ ) und  $-2.1$  ( $\text{Si}'\text{Bu}\underline{\text{Me}}_2$ ) zugeordnet.



**Abbildung 39.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektren (500.1 MHz) der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (a, 373.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** bei  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  und (b, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133** bei Raumtemperatur.

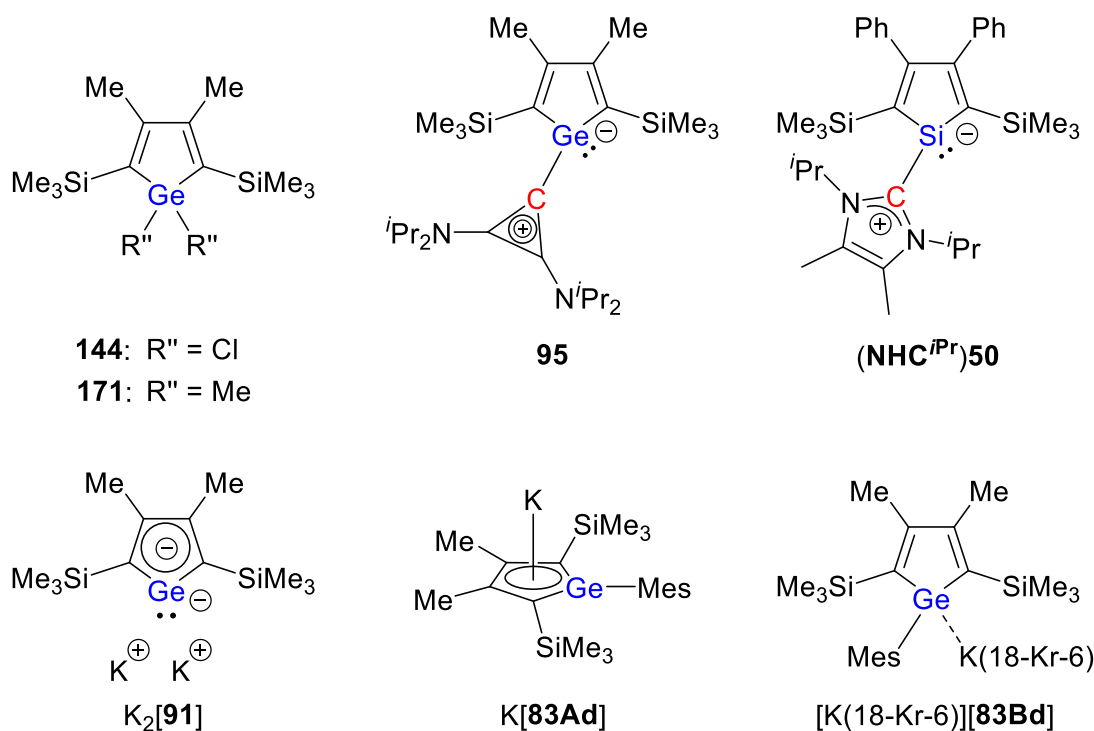
Die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Siliciumatome der jeweiligen Silylgruppen wurden mittels  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektroskopie erfasst. Dabei weist Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)132** eine Resonanz bei  $\delta^{29}\text{Si} = -12.2$  und Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)133** eine NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -2.8$  auf. Die vergleichsweise leichte Entschirmung der Siliciumatome in **(NHC<sup>Me</sup>)133** zu den Siliciumatomen in **(NHC<sup>Me</sup>)132** ist auf den bekannten Substituenteneffekt der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen.



**Abbildung 40.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektren (99.3 MHz, 305.0 K) der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (a,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) **(NHC<sup>Me</sup>)132** und (b,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **(NHC<sup>Me</sup>)133**.

Der Auswertung der NMR spektroskopischen Daten der NHC<sup>Me</sup>-stabilisierten Germacyclopentadienylidene folgt ein Vergleich aller synthetisierten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene mit ausgewählten Verbindungen aus der Literatur, die ähnliche Struktur motive aufweisen. Die Vergleichsverbindungen sind in Abbildung 41 aufgeführt. Zugleich wurden mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau die NMR

chemischen Verschiebungen der Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$  sowie  $(\text{NHC}^{\text{iPr}})\mathbf{133}$  berechnet.<sup>[255]</sup> Diese quantenchemisch ermittelten Werte stimmen mit den experimentell bestimmten Werten sehr gut überein.



**Abbildung 41.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen aus der Literatur für die Diskussion der NMR spektroskopischen Daten der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene.<sup>[16, 35, 89,</sup>

135, 155, 163, 256]

Eine Übersicht der NMR spektroskopischen Daten der hier dargestellten NHC-stabilisierten Germolydene und der Vergleichsverbindungen ist in Tabelle 4 aufgeführt. Dabei wird zunächst deutlich, dass die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale (Vergleich der in Benzol- $d_6$  gemessenen Werte) der Germolringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 166.6\text{-}164.5$ ) und  $\text{C}^{2/3}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 156.6\text{-}154.7$ ), aber auch die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome  $\text{C}^{\text{Carben}}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 171.0\text{-}170.1$ ) für alle vier Verbindungen in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Die Resonanzen der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome liegen dabei jeweils weiter im Tieffeld als die Resonanzen der  $\text{C}^{2/3}$ -Atome.



**Tabelle 4.** Übersicht charakteristischer NMR spektroskopischer Daten der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene im Vergleich zu ausgewählten Literaturverbindungen und quantenchemisch berechneten Werten (kursiv und in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau<sup>[255]</sup>).

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiR}_3)$
<b>(NHC<sup>Me</sup>)132</b>	166.6 <sup>[a]</sup> (157)	155.4 <sup>[a]</sup> (153)	170.5 <sup>[a]</sup> (170)	-12.2 <sup>[a]</sup> (-13)
	163.6 <sup>[b]</sup>	152.4 <sup>[b]</sup>	167.7 <sup>[b]</sup>	-12.2 <sup>[b]</sup>
	166.7 <sup>[c]</sup>	155.5 <sup>[c]</sup>	172.0 <sup>[c]</sup>	-
<b>(NHC<sup>iPr</sup>)132</b>	166.1 <sup>[a]</sup> (159)	154.7 <sup>[a]</sup> (152)	170.1 <sup>[a]</sup> (168)	-12.0 <sup>[a]</sup> (-13)
<b>(NHC<sup>Me</sup>)133</b>	164.4 <sup>[a]</sup>	156.6 <sup>[a]</sup>	171.0 <sup>[a]</sup>	-2.8 <sup>[a]</sup>
<b>(NHC<sup>iPr</sup>)133</b>	164.5 <sup>[a]</sup>	156.1 <sup>[a]</sup>	170.5 <sup>[a]</sup>	-3.5 <sup>[a]</sup>
<b>144</b> <sup>[155]</sup>	132.8 <sup>[a]</sup>	160.9 <sup>[a]</sup>	-	-7.7 <sup>[a]</sup>
<b>171</b> <sup>[256]</sup>	142.4 <sup>[a]</sup>	161.6 <sup>[a]</sup>	-	-10.2 <sup>[a]</sup>
<b>K<sub>2</sub>[91]</b> <sup>[243]</sup>	156.2 <sup>[d]</sup>	130.8 <sup>[d]</sup>	-	-15.9 <sup>[d]</sup>
<b>95</b> <sup>[163]</sup>	168.1 <sup>[b]</sup>	156.0 <sup>[b]</sup>	134.1 <sup>[b]</sup>	-11.5 <sup>[b]</sup>
<b>K[83Ad]</b> <sup>[135]</sup>	157.8 <sup>[a]</sup>	138.6 <sup>[a]</sup>	-	-12.7 <sup>[a]</sup>
<b>[K(18-Kr-6)][83Bd]</b> <sup>[135]</sup>	169.0 <sup>[a]</sup>	146.1 <sup>[a]</sup>	-	-13.2 <sup>[a]</sup>
<b>(NHC<sup>iPr</sup>)50</b> <sup>[35, 89]</sup>	156.0 <sup>[a]</sup>	157.2 <sup>[a]</sup>	162.0 <sup>[a]</sup>	-11.8 <sup>[a]</sup>

Aufnahmebedingungen der NMR Spektren: [a] C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, r.t.; [b] C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, r.t.; [c] C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 100 °C; [d] THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare, r.t.

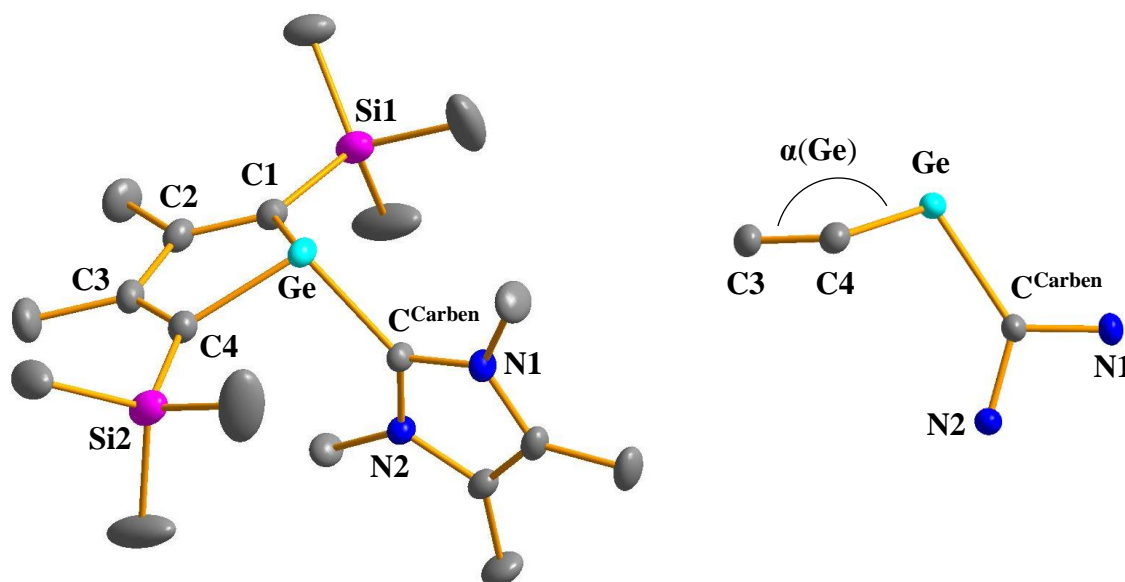
Die Lage der Ringkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> im <sup>13</sup>C NMR Spektrum zueinander ist charakteristisch für jede Verbindungsklasse in der Chemie der Gruppe 14 Heterole. Die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC<sup>Me</sup>)132-133** und **(NHC<sup>iPr</sup>)132-133** weisen dabei sehr ähnliche Werte zum mesitylsubstituierten Germolid als Kaliumsalz in seiner nicht-aromatischen Form **[K(18-Kr-6)][83Bd]** ( $\delta^{13}\text{C} = 169.0$  (C<sup>1/4</sup>), 146.1 (C<sup>2/3</sup>)), insbesondere jedoch zum Germacalicen **95** ( $\delta^{13}\text{C} = 168.1$  (C<sup>1/4</sup>), 156.0 (C<sup>2/3</sup>)), dessen Germaniumatom trigonal-pyramidal umgeben ist, auf. Dies unterstützt die anfängliche Hypothese, dass das Germacalicen **95** als isolobale Verbindung ebenso als cyclopropenylidenstabilisiertes Germacyclopentadienyliden betrachtet werden kann. Die deutlich unterschiedliche NMR chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im Germacalicen ( $\delta^{13}\text{C} = 134.1$ ) ist darauf zurückzuführen, dass dieses Kohlenstoffatom in ein aromatisches Cyclopropenylgerüst und nicht in ein Imidazolylgerüst eingebettet ist. Im Vergleich zu den aromatischen

Verbindungen, dem Dikaliumgermoldianion  $K_2[91]$  ( $\delta^{13}C = 156.2 (C^{1/4}), 130.8 (C^{2/3})$ )<sup>[155]</sup> und dem Kaliumsalz des mesitylsubstituierten Germolids  $K[83Ad]$  ( $\delta^{13}C = 157.8 (C^{1/4}), 138.6 (C^{2/3})$ )<sup>[135]</sup>, ergeben sich vor allem für die  $C^{2/3}$ -Atome größere Differenzen hinsichtlich der  $^{13}C$  NMR chemischen Verschiebungen. Die Lage der  $^{13}C$  NMR Signale der Ringkohlenstoffatome zueinander ist diesen Verbindungsklassen jedoch gemein. Verglichen zum nicht-aromatischen Dichlorgermol **144** mit  $\delta^{13}C = 132.8 (C^{1/4}), 160.9 (C^{2/3})$ <sup>[155]</sup> und zum nicht-aromatischen Dimethylgermol **171** mit  $\delta^{13}C = 142.4 (C^{1/4}), 161.6 (C^{2/3})$ <sup>[256]</sup>, deren Germaniumatome tetraedrisch umgeben sind, zeigen sich somit starke Unterschiede. Interessanterweise ergeben sich auch im Vergleich zum literaturbekannten NHC-stabilisierten Silacyclopentadienyliden ( $NHC^{iPr}$ )**50**<sup>[35, 89]</sup> Unterschiede. Die Ringkohlenstoffatome  $C^{1/4}$  und  $C^{2/3}$  dieser Verbindung zeigen mit  $\delta^{13}C = 156.0 (C^{1/4}), 157.2 (C^{2/3})$  ein anderes Signalmuster für die  $^{13}C$  NMR chemischen Verschiebungen. Zum einen liegen die Resonanzen dieser Verbindungen dicht beieinander und zum anderen ist das  $C^{1/4}$ -Atom in diesem Fall geringfügig abgeschirmt. Ähnliche Erkenntnisse hinsichtlich dieser charakteristischen  $^{13}C$  NMR Signale wurden bereits in der NMR Spektroskopie der Dikaliumgermoldianionen  $K_2[91-92]$  und der Dikaliumsiloldianionen  $K_2[48,90]$  erzielt (Kapitel 3.1.3).<sup>[155]</sup>

### 3.2.2.2 Strukturelle und quantenmechanische Charakterisierung der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene

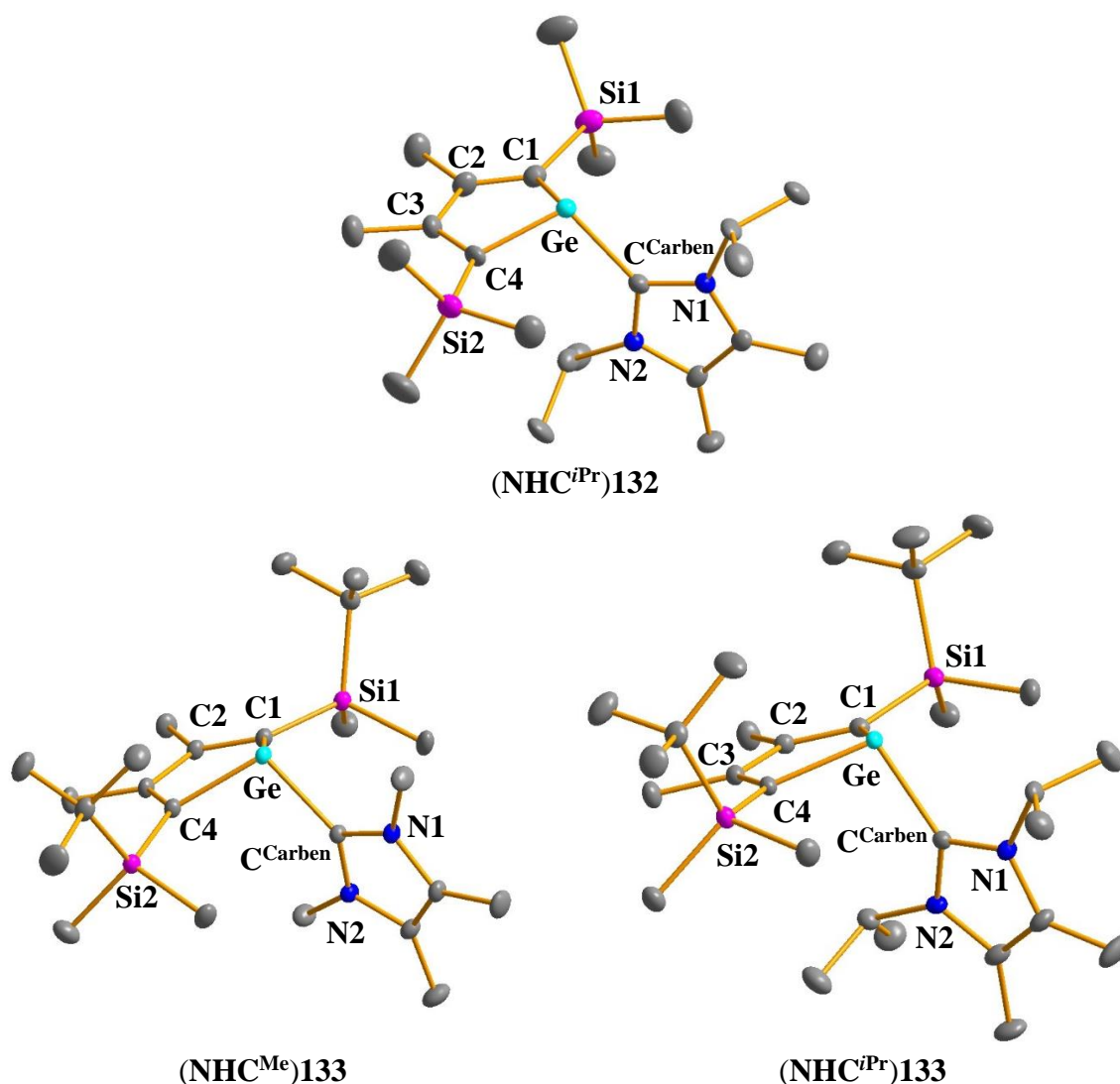
Für die dargestellten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene konnten nach Röntgenstrahlbeugungsanalysen an geeigneten Kristallen jeweils Molekülstrukturen erhalten werden. Nachfolgend werden die daraus erhaltenen strukturellen Parameter diskutiert und mit aus der Literatur bekannten Verbindungen verglichen. Im Anschluss daran erfolgt eine quantenmechanische Analyse der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene auf Grundlage dieser strukturellen Parameter. Der Erhalt der Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $NHC^{Me}$ )**132** gelang im Verlauf dieser Arbeit nach Kristallisation aus einer THF/*n*-Pentan-Mischung. Das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $NHC^{Me}$ )**132** kristallisierte orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 42 dargestellt. Zudem wird anhand des zentralen Motivs der Struktur der Winkel  $\alpha(Ge)$  definiert, der den Winkel zwischen dem Vektor der Mittelpunkte des C1-C4-Abstands sowie der C2-C3-

Bindung und dem Vektor des Mittelpunkts des C1-C4-Abstands zum Germaniumatom beschreibt. Der Abnickwinkel  $\alpha(\text{Ge})$  gilt somit als Maß, ob und inwiefern das Germaniumatom aus einer planaren Ringebene abgewinkelt ist.



**Abbildung 42.** Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (**(NHC<sup>Me</sup>)132**) (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **(NHC<sup>Me</sup>)132**: Ge-C1 198.17(7), Ge-C4 198.17(7), C1-C2 136.67(9), C2-C3 148.25(15), C3-C4 136.67(9), Ge-C<sup>Carben</sup> 204.91(8),  $\alpha(\text{Ge})$  163.5,  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 289.3$ .

Die Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>iPr</sup>)132**, **(NHC<sup>Me</sup>)133** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133**) sind aus den beschriebenen Vorarbeiten bekannt, wurden bisher jedoch noch nicht eingehender diskutiert.<sup>[243]</sup> **(NHC<sup>iPr</sup>)132** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Aba2* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, **(NHC<sup>Me</sup>)133** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** jeweils in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 43 dargestellt.

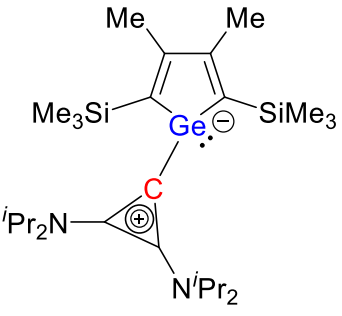
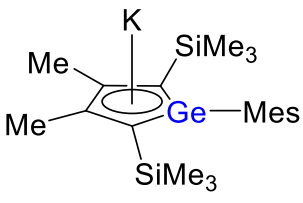
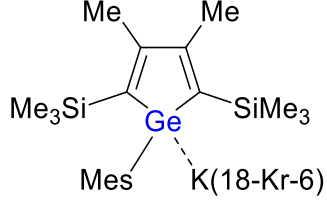
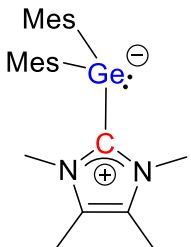
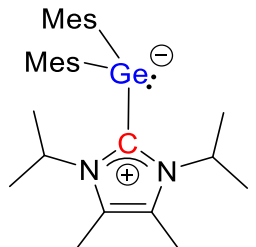
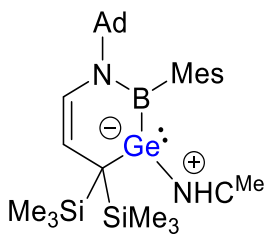
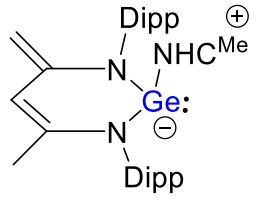


**Abbildung 43.** Molekülstrukturen aus Vorarbeiten der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (NHC<sup>iPr</sup>)132, (NHC<sup>Me</sup>)133 und (NHC<sup>iPr</sup>)133 (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für (NHC<sup>iPr</sup>)132: Ge-C1 197.7(5), Ge-C4 197.8(5), C1-C2 136.4(7), C2-C3 148.5(6), C3-C4 135.5(7), Ge-C<sup>Carben</sup> 206.1(3),  $\alpha(\text{Ge})$  161.3,  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 298.2$ ; (NHC<sup>Me</sup>)133: Ge-C1 198.51(5), Ge-C4 198.74(5), C1-C2 137.18(7), C2-C3 148.60(7), C3-C4 137.11(7), Ge-C<sup>Carben</sup> 203.93(5),  $\alpha(\text{Ge})$  160.2,  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 292.9$ ; (NHC<sup>iPr</sup>)133: Ge-C1 200.20(12), Ge-C4 200.26(13), C1-C2 136.30(18), C2-C3 148.87(18), C3-C4 136.26(18), Ge-C<sup>Carben</sup> 209.20,  $\alpha(\text{Ge})$  170.2,  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 286.2$ .<sup>[243, 245]</sup>

Die für die Diskussion relevanten strukturellen Parameter sind zur besseren Übersicht in der Tabelle 5 aufgeführt. Neben den experimentellen Parametern wurden zugleich für die Verbindungen (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** und (**NHC<sup>iPr</sup>**)**132** die Molekülstrukturen quantenchemisch auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimiert. Diese theoretisch berechneten Parameter sind ebenfalls angegeben und weisen mit Abweichungen unter 2% für die Bindungslängen sowie den Abknickwinkel  $\alpha(\text{Ge})$  und von unter 4% für die Koordinationsumgebung des Germaniumatoms, angezeigt durch die Winkelsumme  $\sum\beta(\text{GeC}_3)$ , und den Torsionswinkel  $(\text{C1/C4})^{\text{Mittelpunkt-Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N1}}$ , der die Lagebeziehung der zwei Ringebenen beschreibt, eine gute Übereinstimmung auf. Des Weiteren sind in Abbildung 44 Vergleichsverbindungen inklusive relevanter struktureller Parameter für die Diskussion aufgeführt.

**Tabelle 5.** Übersicht und Vergleich relevanter experimenteller struktureller Parameter der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC<sup>Me</sup>**)**132**, (**NHC<sup>iPr</sup>**)**132**, (**NHC<sup>Me</sup>**)**133** und (**NHC<sup>iPr</sup>**)**133** und der optimierten strukturellen Parameter des (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** und (**NHC<sup>iPr</sup>**)**132** (kursiv und in Klammern, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

Strukturelle Parameter	( <b>NHC<sup>Me</sup></b> ) <b>132</b>	( <b>NHC<sup>iPr</sup></b> ) <b>132</b> <sup>[243]</sup>	( <b>NHC<sup>Me</sup></b> ) <b>133</b> <sup>[245]</sup>	( <b>NHC<sup>iPr</sup></b> ) <b>133</b> <sup>[243]</sup>
Ge-C1 [pm]	198.2 ( <i>199.4</i> )	197.7 ( <i>199.8</i> )	198.5	200.2
Ge-C4 [pm]	198.2 ( <i>199.3</i> )	197.8 ( <i>199.8</i> )	198.7	200.3
C1-C2 [pm]	136.7 ( <i>136.0</i> )	136.4 ( <i>136.0</i> )	137.2	136.3
C2-C3 [pm]	148.3 ( <i>149.2</i> )	148.5 ( <i>149.2</i> )	148.6	148.9
C3-C4 [pm]	136.7 ( <i>136.2</i> )	135.5 ( <i>136.1</i> )	137.1	136.3
Ge-C <sup>Carben</sup> [pm]	204.9 ( <i>208.8</i> )	206.1 ( <i>210.3</i> )	203.9	209.2
$\alpha(\text{Ge})$ [°]	163.5 ( <i>161.6</i> )	161.3 ( <i>162.4</i> )	160.2	170.2
$\sum\beta(\text{GeC}_3)$ [°]	289.3 ( <i>285.2</i> )	298.2 ( <i>287.7</i> )	292.9	286.2
$(\text{C1/C4})^{\text{Mittelpunkt-Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N1}}$ [°]	180.0 ( <i>174.2</i> )	176.8 ( <i>173.7</i> )	170.1	178.7

			
<b>95</b>	<b>K[83Ad]</b>	<b>[K(18-Kr-6)][83Bd]</b>	
Ge-C <sup>Carben</sup> 203.9 pm	Ge-C <sup>ipso</sup> 194.9 pm	Ge-C <sup>ipso</sup> 203.0 pm	
Ge-C1 200.4 pm	Ge-C1 187.6 pm	Ge-C1 197.0 pm	
C1-C2 135.9 pm	C1-C2 142.9 pm	C1-C2 137.6 pm	
C2-C3 147.9 pm	C2-C3 141.7 pm	C2-C3 145.9 pm	
$\alpha(\text{Ge})$ 166.5	$\alpha(\text{Ge})$ 173.6	$\alpha(\text{Ge})$ 164.0	
$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 286.6^\circ$	$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 355.1^\circ$	$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 310.3^\circ$	
			
<b>(NHC<sup>Me</sup>)36</b>	<b>(NHC<sup>iPr</sup>)36</b>	<b>(NHC<sup>Me</sup>)39</b>	<b>(NHC<sup>Me</sup>)19</b>
Ge-C <sup>Carben</sup> 206.7 pm	Ge-C <sup>Carben</sup> 207.8 pm	Ge-C <sup>Carben</sup> 207.3 pm	Ge-C <sup>Carben</sup> 214.9 pm
$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 308.3^\circ$	$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 317.7^\circ$	$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 299.9^\circ$	$\sum\beta(\text{GeR}_3) = 288.0^\circ$

**Abbildung 44.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen für die Diskussion der strukturellen Parameter der dargestellten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene.<sup>[67, 76-77, 79-80, 135,</sup>

163]

Die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC<sup>Me</sup>)132**, **(NHC<sup>iPr</sup>)132**<sup>[243]</sup>, **(NHC<sup>Me</sup>)133**<sup>[245]</sup> und **(NHC<sup>iPr</sup>)133**<sup>[243]</sup> weisen insgesamt sehr ähnliche strukturelle Parameter auf. Das zentrale Motiv setzt sich aus einer NHC-Einheit sowie einer Germolylideneinheit zusammen. Die beiden Ebenen sind über die Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung verbunden und stehen jeweils fast orthogonal zu einander. Die Torsionswinkel (C1/C4)<sup>Mittelpunkt</sup>-Ge-C<sup>Carben</sup>-N1 der vier

Verbindungen liegen im Bereich von 170.1-180.0°. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindungslängen Ge-C1/Ge-C4 der Germolylideneinheit liegen dabei im Bereich von  $d(\text{Ge-C1/Ge-C4}) = 197.8\text{-}200.3$  pm und sind somit geringfügig länger als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien einer Ge-C-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-C}) = 196$  pm).<sup>[257]</sup> Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen im Butadiensystem zeigen eine alternierende Abfolge, sodass von einem lokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem ausgegangen werden kann. Die Atomabstände liegen im Bereich von  $d(\text{C1-C2/C3-C4}) = 135.5\text{-}137.2$  pm sowie  $d(\text{C2-C3}) = 148.3\text{-}148.9$  pm. Der Vergleich der Germolylideneinheiten der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>Me</sup>)132**, **(NHC<sup>iPr</sup>)132**, **(NHC<sup>Me</sup>)133** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** zu den Literaturverbindungen zeigt, dass sich starke Ähnlichkeiten zu den nicht-aromatischen Verbindungen, dem Germacalicen **95** ( $d(\text{Ge-C1}) = 200.4$  pm,  $d(\text{C1-C2}) = 135.9$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 147.9$  pm)<sup>[163]</sup> und dem Kaliumgermolid **[K(18-Kr-6)][83Bd]** ( $d(\text{Ge-C1}) = 197.0$  pm,  $d(\text{C1-C2}) = 137.6$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 145.9$  pm)<sup>[135]</sup>, und deutliche Unterschiede zur aromatischen Verbindung, dem Kaliumgermolid **K[83Ad]** ( $d(\text{Ge-C1}) = 187.6$  pm,  $d(\text{C1-C2}) = 142.9$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 141.7$  pm)<sup>[135]</sup> ergeben. Diese Unterschiede mit Gemeinsamkeiten mit nicht-aromatischen Verbindungen äußern sich gleichzeitig durch die Winkelsumme  $\sum\beta(\text{GeC}_3)$ , die die Koordinationsumgebung des Germaniumatoms beschreibt. Während im aromatischen Kaliummesitylgermolid **K[83Ad]** das Germaniumatom nahezu ideal trigonal-planar ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 355.1^\circ$ ) umgeben ist, sind die Germaniumatome in den NHC-stabilisierten Germolylidenen **(NHC<sup>Me</sup>)132** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 289.3^\circ$ ), **(NHC<sup>iPr</sup>)132** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 298.2^\circ$ ), **(NHC<sup>Me</sup>)133** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 292.9^\circ$ ), **(NHC<sup>iPr</sup>)133** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 286.2^\circ$ ) wie in den germolbasierten nicht-aromatischen Vergleichsverbindungen **95** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 286.6^\circ$ ) und **[K(18-Kr-6)][83Bd]** ( $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 310.3^\circ$ ) deutlich pyramidalisiert. Diese Winkelsummen  $\sum\beta(\text{GeR}_3)$  sind zudem vergleichbar mit denen weiterer NHC-stabilsierter Germylene wie **(NHC<sup>Me</sup>)36**<sup>[67, 76]</sup> und **(NHC<sup>iPr</sup>)36**<sup>[77]</sup> als Beispiele acyclischer Systeme und **(NHC<sup>Me</sup>)39**<sup>[79]</sup> und **(NHC<sup>Me</sup>)19**<sup>[80]</sup> als Beispiele cyclischer Systeme. Deren Winkelsummen liegen im Bereich von  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 288.0\text{-}317.7^\circ$  und stehen ebenso für trigonal-pyramidal umgebene Germaniumatome. Durch die Koordination der NHCs sind bei den NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidenen **(NHC<sup>Me</sup>)132**, **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>Me</sup>)133** die Abknickwinkel  $\alpha(\text{Ge})$  um 16.5-19.8° und bei **(NHC<sup>iPr</sup>)133** um 9.8° entfernt von einer idealen planaren Ebene. Der leicht unterschiedliche Wert für **(NHC<sup>iPr</sup>)133** liegt in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus dem Vergleich des strukturellen Parameters der Ge-C<sup>Carben</sup>-

Bindungslänge für die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene. Dieser Parameter zeigt, dass der Ge-C<sup>Carben</sup>-Atomabstand bei den NHC<sup>iPr</sup>-stabilisierten Verbindungen im Allgemeinen, insbesondere jedoch bei Verbindung (**NHC<sup>iPr</sup>**)**133** ( $d(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}) = 209.2 \text{ pm}$ ) tendenziell länger ist als bei den NHC<sup>Me</sup>-stabilisierten Verbindungen (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** ( $d(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}) = 204.9 \text{ pm}$ ) und (**NHC<sup>Me</sup>**)**133** ( $d(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}) = 203.9 \text{ pm}$ ). Dies kann auf den größeren räumlichen Anspruch des NHC<sup>iPr</sup> zurückgeführt werden. Insgesamt liegen diese Bindungslängen jedoch im Bereich für NHC-stabilisierte Germylene. Die Vergleichsverbindungen weisen dabei Werte von  $d(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}) = 203.9\text{-}214.9 \text{ pm}$  auf. Diese Atomabstände liegen über der Summe theoretisch berechneter Kovalenzradien für eine Germanium-Kohlenstoff-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-C}) = 196 \text{ pm}$ ).<sup>[257]</sup> Dies kann zum einen damit begründet werden, dass das freie Elektronenpaar des Germaniums einen höheren Platzbedarf beansprucht. Zum anderen kann dies auch auf die Natur dieser Bindung zurückgeführt werden, die als eine Donor-Akzeptor-Bindung interpretiert werden kann.

Aus der Diskussion der strukturellen Parameter kann somit geschlossen werden, dass die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** nicht-aromatische Systeme mit lokalisierten  $\pi$ -Elektronen sind. Das dreifachkoordinierte Germaniumatom ist durch die Koordination des NHCs trigonal-pyramidal umgeben. Insgesamt liegen starke Ähnlichkeiten zum Germacalicen **95** vor, die bereits bei der Diskussion der NMR spektroskopischen Parameter festgestellt wurde. Unterschiede in den strukturellen Parametern ergeben sich vor allem im Vergleich zum aromatischen System des mesitylsubstituierten Kaliumgermolids K[**83Ad**], dessen Germolringkohlenstoffatome in der <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie jedoch ein ähnliches Resonanzmuster wie bei (**NHC**)**132-133** aufweisen.<sup>[135, 163]</sup> Daher wird auch das Dimethylgermol **171** als nicht-aromatische Verbindung mit deutlich unterschiedlichen <sup>13</sup>C NMR spektroskopischen Daten der Ringkohlenstoffatome in den nachfolgenden quantenmechanischen Studien als Vergleichsverbindung betrachtet.<sup>[256]</sup> Das für die Berechnungen genutzte NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden ist das leichteste Analogon (**NHC<sup>Me</sup>**)**132**.

Als ein quantenchemisch berechnetes Maß für die Aromatizität von Verbindungen gilt die Methode der *Nucleus Independent Chemical Shifts* (NICS).<sup>[258-259]</sup> Die auf M06-2X/Def2-TZVP//M06-2X/Def2-TZVP-Niveau berechneten NICS<sup>Total</sup>-Werte sind sowohl für die Verbindungen (**NHC<sup>Me</sup>**)**132**, **95**, **83Ad** und **171** als auch für Benzol und Cyclopentadienid als gesichert aromatische Vergleichsverbindungen in Tabelle 6 angegeben.

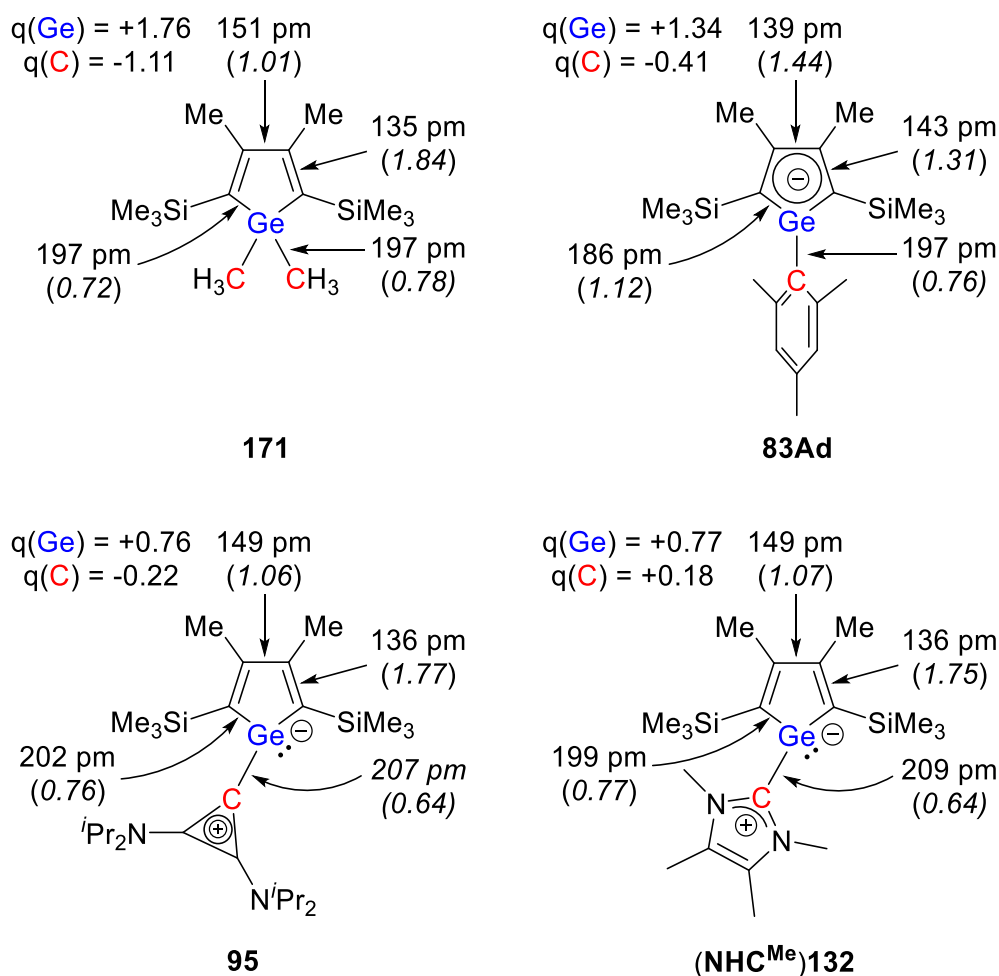


**Tabelle 6.** Übersicht und Vergleich der NICS<sup>Total</sup>-Werte des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (**NHC<sup>Me</sup>**)**132**, des Germacalicens **95**, des planaren Germolids **83Ad**, des Dimethylgermols **171**, des Cyclopentadienids und des Benzols für verschiedene Abstände *d* (in pm) vom Ringzentrum (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP//M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

<b>d [pm]</b>	<b>(NHC<sup>Me</sup>)132</b>	<b>95</b>	<b>83Ad</b> <sup>[135]</sup>	<b>171</b>	<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup></b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>
300	-1.2	-1.1	-1.8	-0.8	-1.9	-2.2
200	-2.6	-2.4	-4.6	-1.6	-4.8	-5.2
100	-4.7	-4.1	-9.0	-2.1	-10.6	-10.2
0	-0.9	0.3	-11.1	1.5	-13.3	-7.4

Bei Betrachtung der Werte gilt der NICS<sup>Total</sup>(100)-Wert als ein besseres Maß für die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen als der NICS<sup>Total</sup>(0)-Wert, da an dieser Stelle zum einen die  $\pi$ -Orbitale des Rings ihre maximale Dichte aufweisen und zum anderen die Beiträge der  $\sigma$ -Orbitale des betrachteten Rings minimiert werden.<sup>[258]</sup> Im Allgemeinen werden in der Literatur NICS(100)-Werte häufig als NICS(1)-Werte beschrieben.<sup>[258-259]</sup> Dies liegt an der dort genutzten Einheit Ångström ( $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$ ). Der Vergleich der NICS<sup>Total</sup>(100)-Werte unterstützt die aus den experimentell erhobenen Daten getroffenen Schlüsse. Die aromatischen Systeme Benzol und Cyclopentadienid weisen mit NICS<sup>Total</sup>(100) = -10.2 bzw. NICS<sup>Total</sup>(100) = -10.6 die höchsten Werte auf. Für das ebenso als aromatisch beschriebene planare Germacyclopentadienid **83Ad** wurde mit NICS<sup>Total</sup>(100) = -9.0 ein etwas geringerer Wert berechnet, der dennoch vergleichbar zu Benzol und Cyclopentadienid ist.<sup>[135]</sup> Das Dimethylgermol **171** als Beispiel für ein nicht-aromatisches Germolderivat hingegen weist mit NICS<sup>Total</sup>(100) = -2.1 einen deutlich geringeren Wert auf. Die bereits beschriebene starke Ähnlichkeit zwischen den isolobalen Verbindungsklassen der Germacalcene und NHC-stabilisierter Germacyclopentadienylidene wird auch im Vergleich der NICS<sup>Total</sup>(100)-Werte deutlich. Die berechneten Werte liegen für **95** bei NICS<sup>Total</sup>(100) = -4.1 und für (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** bei NICS<sup>Total</sup>(100) = -4.7. Beide Verbindungen zeigen auf Grundlage der NICS-Rechnungen somit zwar eine deutlich geringere Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen als in den aromatischen Systemen, allerdings ist diese etwas stärker ausgeprägt als beim eindeutig nicht-aromatischen System, dem Dimethylgermol **171**. Die Einordnung der NICS<sup>Total</sup>(100)-Werte des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** sowie auch des Germacalicens **95** liegt somit in guter Übereinstimmung mit den NMR spektroskopischen und strukturellen Daten.

Die Verbindungsklassen der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene sowie der Germacalicene können als nicht-aromatische Systeme beschrieben werden. Dennoch liegt in diesen Germolderivaten eine gering ausgeprägte Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen vor, womit die Lage der Germolringkohlenstoffatome in der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie zueinander, die einem Resonanzmuster aromatischer Germolderivate ähnlich ist, erklärt werden kann.



**Abbildung 45.** Ergebnisse aus der NBO-Analyse: Berechnete Bindungslängen, WIBERG Bindungsindizes (WBIs) und Atomladungen (in a.u.) für das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden (**(NHC<sup>Me</sup>)132**) im Vergleich zu den Germolderivaten **171**, **83Ad** und **95** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).<sup>[135, 163]</sup>

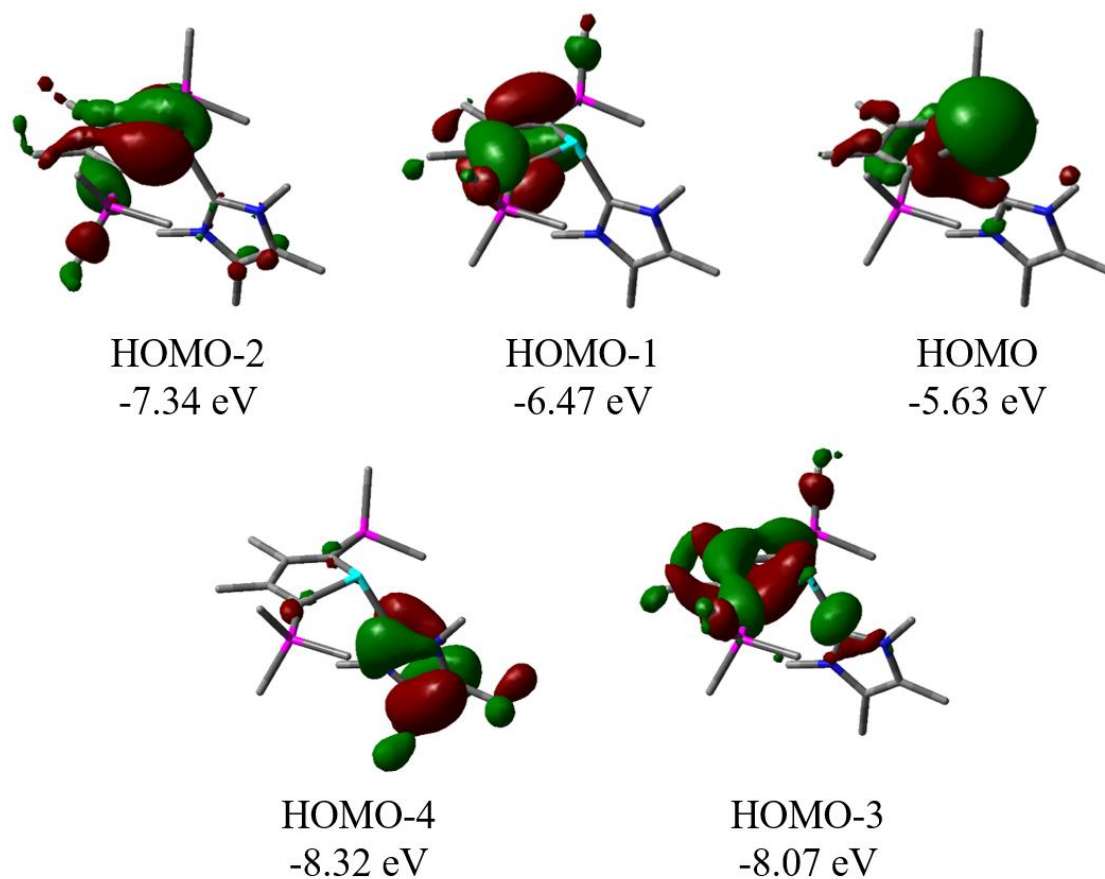
Mit den Ergebnissen aus der *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analyse<sup>[260-261]</sup>, die auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau durchgeführt wurde, können diese Schlussfolgerungen

unterstützt werden. Die aus der störungstheoretischen Analyse zweiter Ordnung erhaltene Wechselwirkungsenergie zwischen freiem Elektronenpaar des Germaniumatoms und den antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen der C1-C2 und C3-C4-Bindungen in Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** weist einen signifikanten Beitrag von jeweils  $E^{2nd}(LP(Ge) \rightarrow \pi^*(C1-C2/C3-C4)) = 24$  kJ/mol auf. In Abbildung 45 sind weiterhin die berechneten WIBERG Bindungsindizes (WBIs)<sup>[262]</sup> für (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** und die Vergleichsverbindungen angegeben. Für den Germolring des 1,1-Dimethylgermols **171** wurden WIBERG Bindungsindizes (WBIs) von  $WBI(Ge-C1/4) = 0.72$ ,  $WBI(C1-C2/C3-C4) = 1.84$  und  $WBI(C2-C3) = 1.01$  berechnet. Diese WBIs passen sehr gut zum nicht-aromatischen System und deuten klar auf die alternierende Abfolge von Doppel-, Einfach- und Doppelbindung im Butadiengerüst des Rings hin. Das planare aromatische Germolid **83Ad** hingegen weist ein delokalisiertes 6- $\pi$ -Elektronensystem auf.<sup>[135]</sup> Die WIBERG Bindungsindizes liegen bei  $WBI(Ge-C1/4) = 1.12$ ,  $WBI(C1-C2/C3-C4) = 1.31$  und  $WBI(C2-C3) = 1.44$ . Im Vergleich zum Dimethylgermol **171** nähern sich die WBIs der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen deutlich an. In diesem Fall ist der  $WBI(C2-C3)$  sogar höher als der  $WBI(C1-C2/C3-C4)$ . Der  $WBI(Ge-C1/4)$  ist vergleichsweise deutlich größer, sodass hier von einem erhöhten Doppelbindungsanteil in den Ge-C1/4-Bindungen ausgegangen werden kann. Das Germacalicen **95** und die neu dargestellte Verbindung, das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** weisen neben ähnlichen NICS<sup>Total</sup>-Werten auch sehr ähnliche WIBERG Bindungsindizes auf.<sup>[163]</sup> Die berechneten WBIs im Germolyliidenring von  $WBI(Ge-C1/4) = 0.76$ ,  $WBI(C1-C2/C3-C4) = 1.77$  und  $WBI(C2-C3) = 1.06$  für **95** und  $WBI(Ge-C1/4) = 0.77$ ,  $WBI(C1-C2/C3-C4) = 1.75$  und  $WBI(C2-C3) = 1.07$  für (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** liegen dicht an den Werten des Dimethylgermols **171**, in den Unterschieden kann jedoch zumindest eine Tendenz festgestellt werden, die auf ein geringfügig delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem hindeuten. In der Gesamtbetrachtung sind **95** und (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** hinsichtlich der WBIs jedoch nicht-aromatische Systeme. Die WBIs der exocyclischen Germanium-Kohlenstoff-Bindungen zeigen Unterschiede zwischen **171** ( $WBI(Ge-C) = 0.78$ ) und **83Ad** ( $WBI(Ge-C) = 0.76$ ) gegenüber **95** ( $WBI(Ge-C) = 0.64$ ) und (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** ( $WBI(Ge-C) = 0.64$ ).<sup>[135, 163]</sup> Diese Differenzen können auf eine jeweilig unterschiedliche Natur der Bindungen zurückgeführt werden. Während die Ge-C-Bindungen in **171** und **83Ad** kovalente Bindungen darstellen, kann die Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung in (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** als Donor-Akzeptor-Bindung interpretiert werden und bestärkt die Möglichkeit der Beschreibung des Germacalicens **95** als cyclopropenylidenstabilisiertes Germacyclopentadienyliden. Die potentielle Unterscheidung in

kovalente Bindungen und Donor-Akzeptor-Bindungen wird nicht nur durch die berechneten NBO-Atomladungen, sondern auch durch die Bindungsdissoziationsenergien unterstützt. Die Atomladungen in der exocyclischen Ge-C-Bindung weisen für **95** ( $q(\text{Ge}) = +0.76$  a.u.,  $q(\text{C}) = -0.22$  a.u.)<sup>[163]</sup> und (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** ( $q(\text{Ge}) = +0.77$  a.u.,  $q(\text{C}) = +0.18$  a.u.), die eher einer Donor-Akzeptor-Bindung entspricht, geringere Werte auf als die Atomladungen der Ge-C-Bindung **83Ad** ( $q(\text{Ge}) = +1.34$  a.u.,  $q(\text{C}) = -0.41$  a.u.), die eine kovalente Bindung darstellt. Beim hier betrachteten (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** ist aufgrund der elektronegativeren benachbarten Stickstoffatome in der NHC-Einheit die Atomladung des Kohlenstoffatoms sogar positiv. Zugleich wird dadurch das stark am Germaniumatom lokalisierte freie Elektronenpaar angezeigt. Die Bindungsdissoziationsenergien (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau) für (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** und Germacalicen **95** liegen mit  $E^{\text{Diss}}(\text{Ge}-\text{C}^{\text{Carben}}) = 203$  kJ/mol bzw.  $E^{\text{Diss}}(\text{Ge}-\text{C}^{\text{Carben}}) = 211$  kJ/mol ungefähr gleichauf und signifikant unterhalb einer durchschnittlichen kovalenten Germanium-Kohlenstoff-Bindung von  $E^{\text{Diss}}(\text{Ge}-\text{C}) = 255$  kJ/mol.<sup>[120]</sup>

Zum Abschluss der quantenmechanischen Analyse der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene wurden die Molekülorbitale für Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** berechnet, die in Abbildung 46 dargestellt sind. Diese wurden ebenfalls auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau berechnet. Das höchste besetzte Molekülorbital, das HOMO, wird vom freien Elektronenpaar am Germaniumatom dominiert. Dieses liegt bei einer Energie von  $E_{\text{Orb}}(\text{HOMO}) = -5.63$  eV. Die Germacyclopentadienylideneinheit wird weiterhin durch das HOMO-1 ( $E_{\text{Orb}} = -6.47$  eV), welches das höchst gelegene  $\pi$ -Orbital des Butadiensystems darstellt, und das HOMO-2 ( $E_{\text{Orb}} = -7.34$  eV), dominiert durch die  $\sigma$ -Bindungen zwischen Germaniumatom und C1- bzw. C4-Atom, beschrieben. Das HOMO-3 ( $E_{\text{Orb}} = -8.07$  eV) ist eine Kombination aus diesen und beinhaltet zugleich das zum Carbenkohlenstoffatom polarisierte  $\sigma$ -Orbital der Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung. Das  $\pi$ -System der NHC<sup>Me</sup>-Einheit wird durch das HOMO-4 ( $E_{\text{Orb}} = -8.32$  eV) abgebildet. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind dabei über das formal vakante p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms delokalisiert. In der Gesamtbetrachtung stimmen Gestalt und Lage der Molekülorbitale der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133**, ersichtlich anhand der MOs der Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**132**, sehr gut mit den zuvor erzielten Ergebnissen überein. Die  $\pi$ -Systeme der Germolylideneinheit und der NHC-Einheit treten nicht miteinander in Wechselwirkung und sind klar voneinander separiert. Das freie Elektronenpaar ist stark am Germaniumzentrum lokalisiert, sodass das Germaniumatom trigonal-pyramidal umgeben ist. Eine  $\pi$ -Bindung zum

formal positiv geladenen Carbenkohlenstoffatom ist kaum möglich, da die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome in das freie p-Orbital donieren und Germolyliidenringeinheit und NHC-Ringeinheit orthogonal zueinander liegen. Es erfolgt eine Beschreibung als Germanium-Kohlenstoff-Ylid. Die Germanium-Carbenkohlenstoffatom- $\sigma$ -Bindung kann dabei als Donor-Akzeptor-Bindung betrachtet werden.

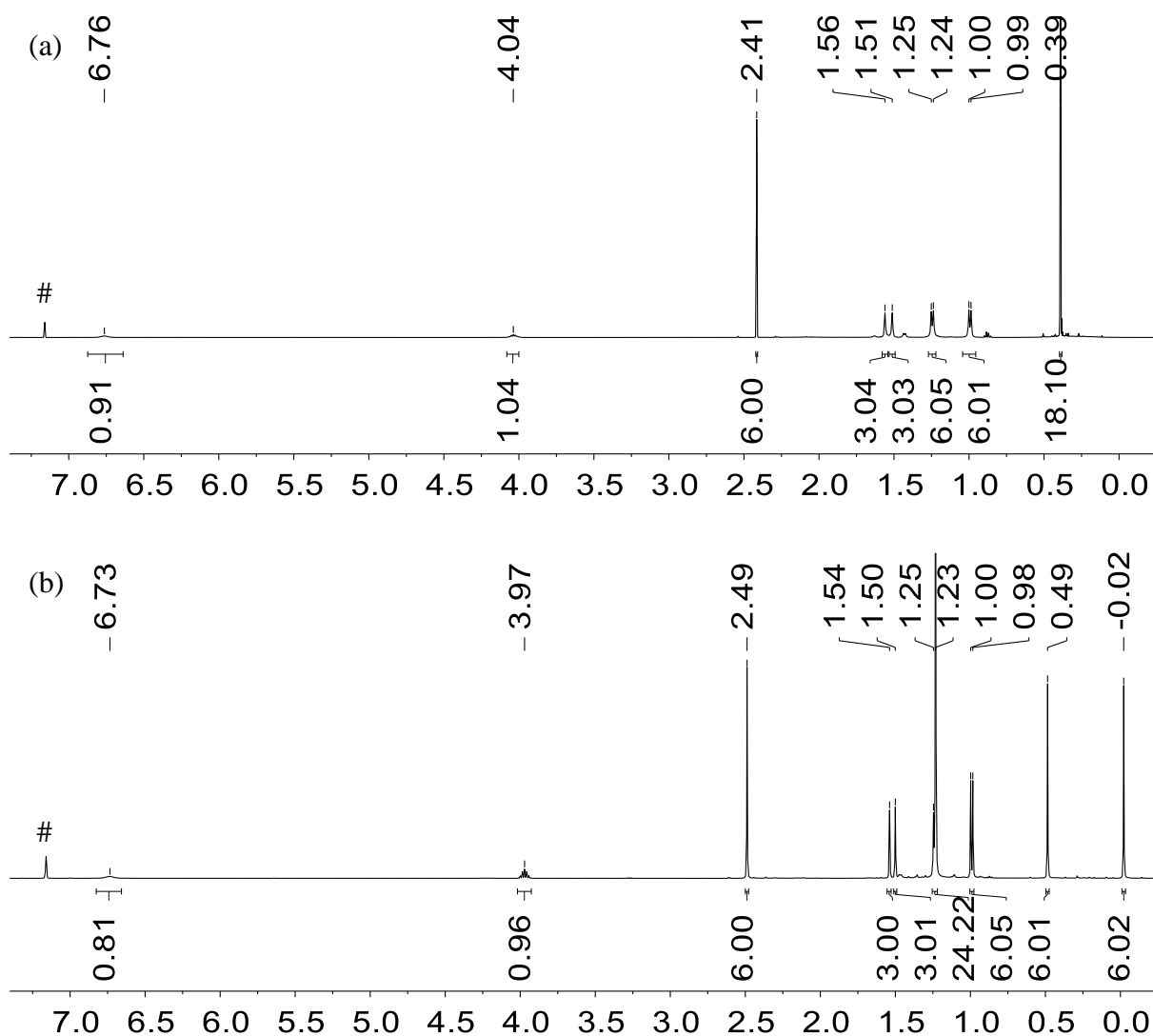


**Abbildung 46.** Ausgewählte berechnete Molekülorbitale des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.04).

---

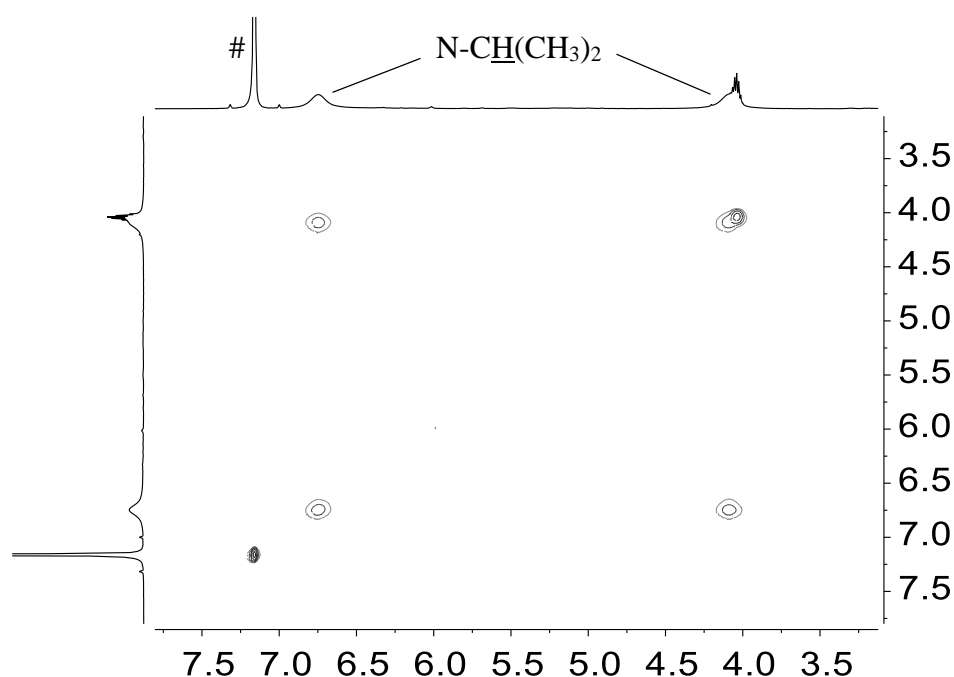
### 3.2.2.2.3 Anagostische Wechselwirkungen in $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidenen

Bei den  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidenen ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132** und ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133** wurden in der  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie magnetisch nicht-äquivalente *iso*-Propyl- und Methylgruppen der  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -Einheit festgestellt, die jeweils auf eine eingeschränkte Rotation um die Germanium-Carbenkohlenstoffatom-Bindung auf der NMR Zeitskala hindeuten. Bemerkenswert dabei ist die ungewöhnlich starke Entschirmung eines der Methinprotonen der stickstoffgebundenen *iso*-Propylgruppen in beiden Verbindungen, deren  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen bei  $\delta^1\text{H} = 6.76$  für Verbindung ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132** und bei  $\delta^1\text{H} = 6.73$  für Verbindung ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133** liegen. Das zweite Methinproton in den jeweiligen Verbindungen weist hingegen  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $\delta^1\text{H} = 4.04$  für Verbindung ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132** und von  $\delta^1\text{H} = 3.97$  für Verbindung ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133** auf. Diese  $^1\text{H}$  NMR Signale sind nahezu identisch mit dem  $^1\text{H}$  NMR Signal bei  $\delta^1\text{H} = 3.97$  der beiden Methinprotonen des freien Carbens  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  (Abbildung 47).



**Abbildung 47.**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der NHC<sup>i</sup>Pr-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (a) **(NHC<sup>i</sup>Pr)132** und (b) **(NHC<sup>i</sup>Pr)133**, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ .

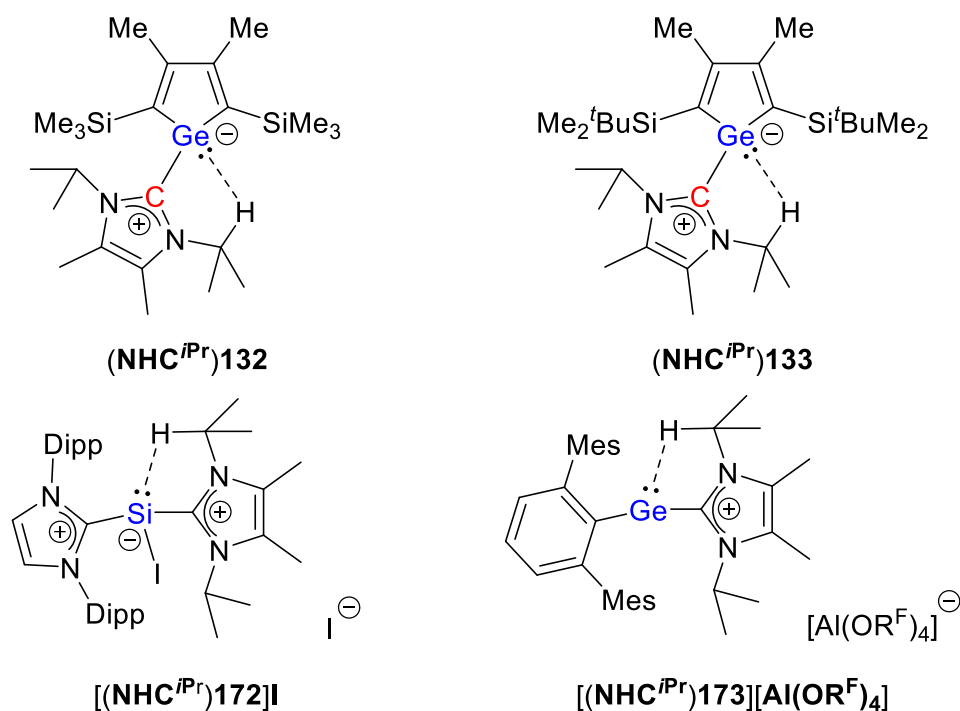
Mittels  $^1\text{H}^1\text{H}$  EXSY NMR Spektroskopie wurde am Beispiel der Verbindung **(NHC<sup>i</sup>Pr)132** zunächst gezeigt, dass es sich bei den  $^1\text{H}$  NMR Signalen trotz der ungewöhnlichen NMR chemischen Verschiebungen jeweils um die Signale der Methinprotonen handelt. Bei einer Messtemperatur von  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$  konnten in diesem zweidimensionalen NMR Experiment entsprechende Kreuzsignale erhalten werden, die den Austausch der beiden magnetisch nicht-äquivalenten Methinprotonen anzeigen (Abbildung 48).



**Abbildung 48.**  $^1\text{H}$  EXSY NMR Spektrum (500.1 MHz, 343.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132** bei  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ .

Aufgrund der starken Entschirmung eines der Methinprotonen wurde angenommen, dass das Germaniumatom über das freie Elektronenpaar mit dem Methinproton der  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -Einheit eine Ge-H-Kopplung durch den Raum in Form einer anagostischen Wechselwirkung ausbildet. Anagostische Wechselwirkungen beschreiben eine Orbitalwechselwirkung, bei der von einem Zentralatom aus Elektronendichte, in diesem Fall über das freie Elektronenpaar, an das entsprechende  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbital abgibt. Dies ist für die hier betrachteten Verbindungen ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132** und ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133** in Abbildung 49 gezeigt. Anagostische Wechselwirkungen sind in der Literatur vor allem für Komplexe später Übergangsmetalle beobachtet und diskutiert worden.<sup>[263-269]</sup> Für Hauptgruppenelementverbindungen hingegen sind diese bislang selten beschrieben. Zwei für die nachfolgende Diskussion relevante Literaturbeispiele von  $\text{NHC}$ -stabilisierten Tetryliumylidenderivaten wurden von den Gruppen FILIPPOU und ALDRIDGE vorgestellt, bei denen ebenso anagostische Wechselwirkungen zwischen den Tetrel(II)zentren und einer der Methingruppen der  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -Einheiten diskutiert wurden.<sup>[270-271]</sup> Die Literaturverbindungen inklusive ihrer (möglichen) anagostischen Wechselwirkungen sind ebenfalls in Abbildung 49 dargestellt.

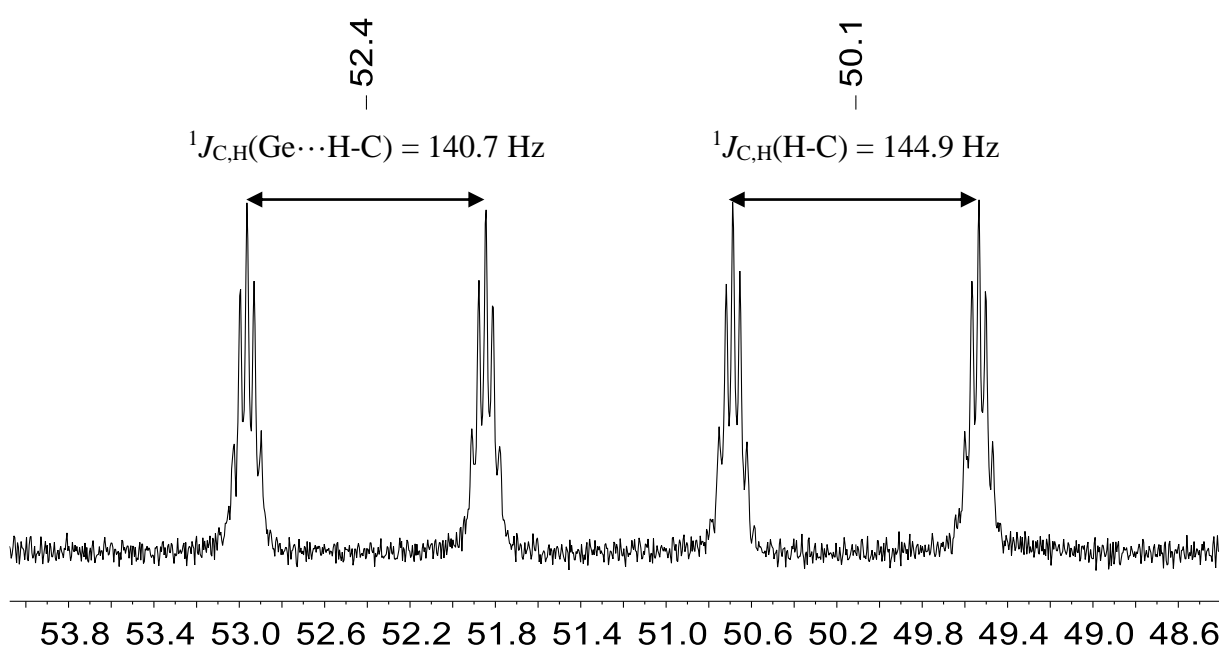




**Abbildung 49.** Tetrel(II)-H-Kopplung durch den Raum im Zuge anagostischer  $E^{14}\cdots H-C$ -Wechselwirkung in den  $NHC^{iPr}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidenen **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** und literaturbekannten kationischen Tetrel(II)-Verbindungen.<sup>[270-271]</sup>

Die  $^1H$  NMR chemische Verschiebung des mit dem Zentralatom interagierenden Methinprotons im NHC-stabilisierten Silyliumyliden **[(NHC<sup>iPr</sup>)172]** liegt mit  $\delta^1H = 5.24$  (Si $\cdots$ H-C) weiter im Tieffeld als das nicht-kordinierte Methinproton der NHC<sup>iPr</sup>-Einheit mit  $\delta^1H = 4.96$  (H-C).<sup>[270]</sup> Für das NHC-stabilisierte Germyliumyliden **[(NHC<sup>iPr</sup>)173]** hingegen wurde für beide betrachteten Methinprotonen der NHC<sup>iPr</sup>-Einheit ein breites Signal bei  $\delta^1H = 4.00$  erhalten.<sup>[271]</sup> In diesem Fall ist die Rotation um die Ge-C<sup>Carben</sup>-Bindung auf der NMR Zeitskala also deutlich weniger eingeschränkt als bei den NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidenen **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** und beim NHC-stabilisierten Silyliumyliden **[(NHC<sup>iPr</sup>)172]**. Neben der Entschirmung des Protons, das in die anagostische Wechselwirkung involviert ist, gegenüber dem nicht-kordinierten Proton zeichnen sich anagostische Wechselwirkungen durch weitere Merkmale aus. NMR spektroskopisch gestaltet sich aufgrund der Kernspinquantenzahl von  $I = 9/2$  für den  $^{73}Ge$  Kern die Bestimmung der  $^{TS}J_{Ge,H}(Ge\cdots H-C)$ -Kopplungskonstante, anders als im Fall der  $^{TS}J_{Si,H}(Si\cdots H-C)$ -

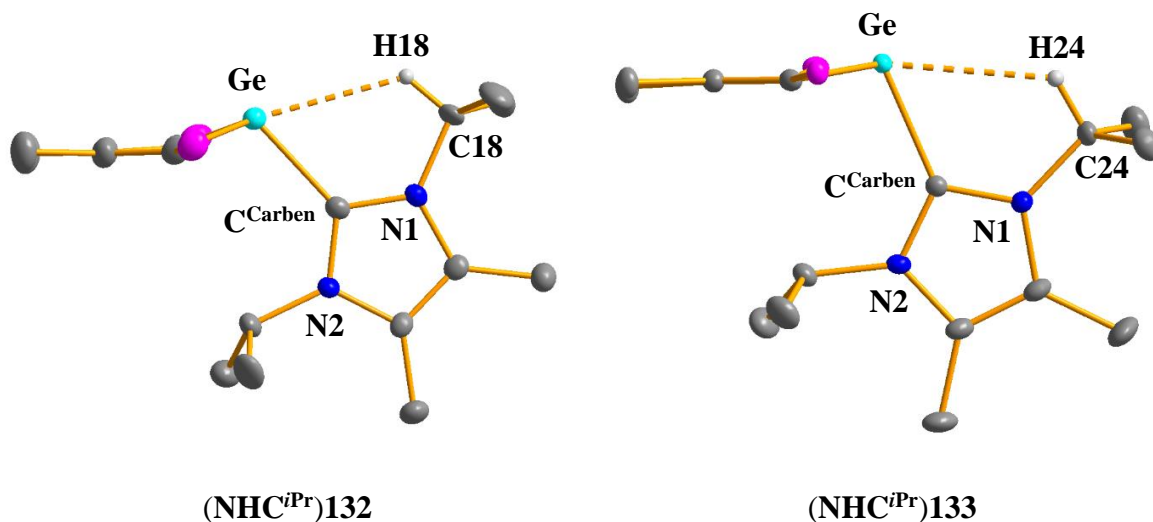
Kopplungskonstante der Siliciumverbindung von FILIPPOU, sehr schwierig. Allerdings sollten sich durch die anagostische Wechselwirkung die  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten der beiden Methin-C-H-Bindungen der NHC-*iso*-Propylgruppen voneinander unterscheiden. Dieser Unterschied ist im in Abbildung 50 gezeigten Ausschnitt des  $^1H$ -gekoppelten  $^{13}C$  NMR Spektrums zu sehen. Während die  $^1J_{C,H}(Ge\cdots H-C)$ -Kopplungskonstante bei  $^1J_{C,H}(Ge\cdots H-C) = 140.8$  Hz liegt, weist die nicht-kordinierte Methingruppe eine höhere Kopplungskonstante von  $^1J_{C,H}(H-C) = 144.9$  Hz auf. Dieser zwar geringe, jedoch erkennbare Unterschied ist typisch für den Vergleich in den  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten bei anagostischen Wechselwirkungen, während bei agostischen Wechselwirkungen sich der Unterschied zwischen koordinierenden und nicht-koordinierenden C-H-Gruppen auch in deutlich unterschiedlichen  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten ( $^1J_{C,H;agostisch} = 50-100$  Hz) äußert.<sup>[263-264, 268]</sup>



**Abbildung 50.** Ausschnitt aus dem  $^{13}C$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 298.0 K,  $C_6D_6$ ) des NHC<sup>*i*Pr</sup>-stabilisierten Germacyclopentadienylicids (NHC<sup>*i*Pr</sup>)**132** inklusive der  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten für die Methin-C-H-Bindungen der NHC-*iso*-Propylgruppen.

Der Einfluss anagostischer Wechselwirkungen äußert sich des Weiteren in den strukturellen Parametern der erhaltenen Molekülstrukturen. An dieser Stelle sind nur die hier relevanten Parameter aufgeführt (Abbildung 51). Eine eingehendere Analyse der Molekülstrukturen der

NHC<sup>iPr</sup>-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** erfolgte bereits in Kapitel 3.2.2.2.2.<sup>[243]</sup>



**Abbildung 51.** Anagostische Ge...H-C-Wechselwirkungen (gestrichelte Bindung) in den Molekülstrukturen der NHC<sup>iPr</sup>-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC<sup>iPr</sup>)131** und **(NHC<sup>iPr</sup>)132** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, andere Wasserstoffatome und Silylmethylgruppen sind nicht abgebildet). Relevante Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **(NHC<sup>iPr</sup>)132**: Ge...H18 269, Ge...H18-C18 123.6, Ge-C<sup>Carben</sup>-N1 123.9(2), Ge-C<sup>Carben</sup>-N2 130.3(2); **(NHC<sup>iPr</sup>)133**: Ge...H 271, Ge...H-C 123.9, Ge-C<sup>Carben</sup>-N1 124.31(9), Ge-C<sup>Carben</sup>-N2 130.61(10).<sup>[243]</sup>

Die Atomabstände zwischen Germaniumatom und Wasserstoffatom liegen mit  $d(\text{Ge}\cdots\text{H}) = 269$  pm für **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und  $d(\text{Ge}\cdots\text{H}) = 271$  pm für **(NHC<sup>iPr</sup>)133** deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von  $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Ge}\cdots\text{H}) = 321$  pm.<sup>[272]</sup> Die Winkel zwischen Germaniumatom und Methingruppe liegen für **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** ebenso in einem sehr ähnlichen Bereich von  $\angle(\text{Ge}\cdots\text{H}-\text{C}) = 123.6^\circ$  bzw.  $\angle(\text{Ge}\cdots\text{H}-\text{C}) = 123.9^\circ$ . Das von ALDRIDGE und Mitarbeitern vorgestellte NHC-stabilisierte Germyliumyliden **[(NHC<sup>iPr</sup>)173]** weist zum Vergleich einen Germanium-Wasserstoff-Atomabstand von  $d(\text{Ge}\cdots\text{H}) = 261$  pm auf.<sup>[271]</sup> Dieser liegt somit unterhalb der für die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC<sup>iPr</sup>)132** und **(NHC<sup>iPr</sup>)133** gemessenen Werte. Des Weiteren wurde die anagostische Wechselwirkung im NHC-stabilisierten

Germylumyriden [(NHC<sup>iPr</sup>)**173**] aus der Neigung der NHC<sup>iPr</sup>-Einheit in Richtung des Germaniumzentrums belegt, die anhand der unterschiedlichen Ge-C<sup>Carben</sup>-N-Winkel von  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N1}) = 119.5^\circ$  und  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N2}) = 132.1^\circ$  festgemacht wurde.<sup>[271]</sup> Für die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyldene (NHC<sup>iPr</sup>)**132** und (NHC<sup>iPr</sup>)**133** fällt dieser Unterschied in den entsprechenden Winkeln in den Bereichen von  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N1}) = 123.9\text{-}124.3^\circ$  und  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N2}) = 130.3\text{-}130.6^\circ$  geringer aus. Dieser Parameter spielt für die Verbindungen (NHC<sup>iPr</sup>)**132** und (NHC<sup>iPr</sup>)**132** allerdings keine Rolle, da für die leichteren homologen Verbindungen (NHC<sup>Me</sup>)**132** und (NHC<sup>Me</sup>)**133** ähnliche Werte festgestellt werden können:  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N1}) = 124.2\text{-}124.3^\circ$  und  $\angle(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}\text{-N2}) = 130.6\text{-}131.2^\circ$ . Für das NHC-stabilisierte Silyliumyriden [(NHC<sup>iPr</sup>)**172**] wurde ein Silicium-Wasserstoff-Atomabstand von  $d(\text{Si}\cdots\text{H}) = 257$  pm ermittelt<sup>[270]</sup>, der wie bei den Germaniumverbindungen deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von  $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Si}\cdots\text{H}) = 320$  pm liegt.<sup>[272]</sup> Des Weiteren wurde dieses Beispiel quantenmechanisch analysiert. In einer *Quantum Theory of Atoms In Molecules*(QTAIM)-Analyse konnte ein bindungskritischer Punkt (BCP) sowie ein Bindungspfad zwischen Silicium- und Wasserstoffatom lokalisiert werden. Die Elektronendichte wurde mit  $\rho(\text{BCP}) = 0.117 \text{ e}/\text{\AA}^3$  berechnet, dessen LAPLACIAN mit  $\nabla^2\rho(\text{BCP}) = 0.797 \text{ e}/\text{\AA}^5$  und die Gesamtenergiedichte mit  $H(\text{BCP}) = -0.0004 \text{ Ha}/\text{\AA}^3$  berechnet. Eine störungstheoretische Analyse zweiter Ordnung innerhalb der *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analyse ergab eine Wechselwirkungsenergie von  $E^{2\text{nd}}(\text{LP}(\text{Si})\rightarrow\sigma^*(\text{C-H})) = 14 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[270]</sup> Ein Vergleich aller diskutierten NMR spektroskopischen, strukturellen und theoretisch berechneten Parameter ist in Tabelle 7 aufgeführt. Eine NBO- sowie eine QTAIM-Analyse erfolgte auch für das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyldene (NHC<sup>iPr</sup>)**132**. Dazu wurde die Molekülstruktur auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau optimiert. Die berechneten strukturellen Parameter liegen mit Abweichungen von unter 2% in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die innerhalb der NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> (durchgeführt auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau) aus der störungstheoretischen Analyse zweiter Ordnung erhaltene Wechselwirkungsenergie liegt bei  $E^{2\text{nd}}(\text{LP}(\text{Ge})\rightarrow\sigma^*(\text{C-H})) = 16 \text{ kJ/mol}$ . Diese Energie, die die Orbitalwechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar des Germaniumatoms und dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der Methingruppe beschreibt, ist sehr ähnlich zum berechneten Wert für [(NHC<sup>iPr</sup>)**172**]. Aus der QTAIM-Analyse<sup>[273]</sup> wurden folgende Ergebnisse erhalten: Es wurde ein bindungskritischer Punkt (BCP) gefunden. Die Elektronendichte wurde für (NHC<sup>iPr</sup>)**132** mit  $\rho(\text{BCP}) = 0.104 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , dessen LAPLACIAN mit  $\nabla^2\rho(\text{BCP}) = 0.868 \text{ e}/\text{\AA}^5$  und die

Gesamtenergiedichte mit  $H(\text{BCP}) = +0.003 \text{ Ha}/\text{\AA}^3$  berechnet. Die leicht positive Gesamtenergiedichte spricht zwar für eine Wechselwirkung, die eher auf einer elektrostatischen Wechselwirkung als auf einer kovalenten Bindung beruht. Insgesamt liegen diese Werte jedoch in einem sehr ähnlichen Bereich wie die Werte des NHC-stabilisierten Silyliumylidens  $[(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{172}]^{[270]}$  sowie anderer Übergangsmetallkomplexe, für die anagostische Wechselwirkungen beschrieben sind.<sup>[264, 269]</sup>

**Tabelle 7.** Übersicht verschiedenster Parameter zur Diskussion der anagostischen Wechselwirkung in  $(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{132}$  im Vergleich zu den Literaturverbindungen  $[(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{172}]$  und  $[(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{173}]$  (theoretische Werte berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

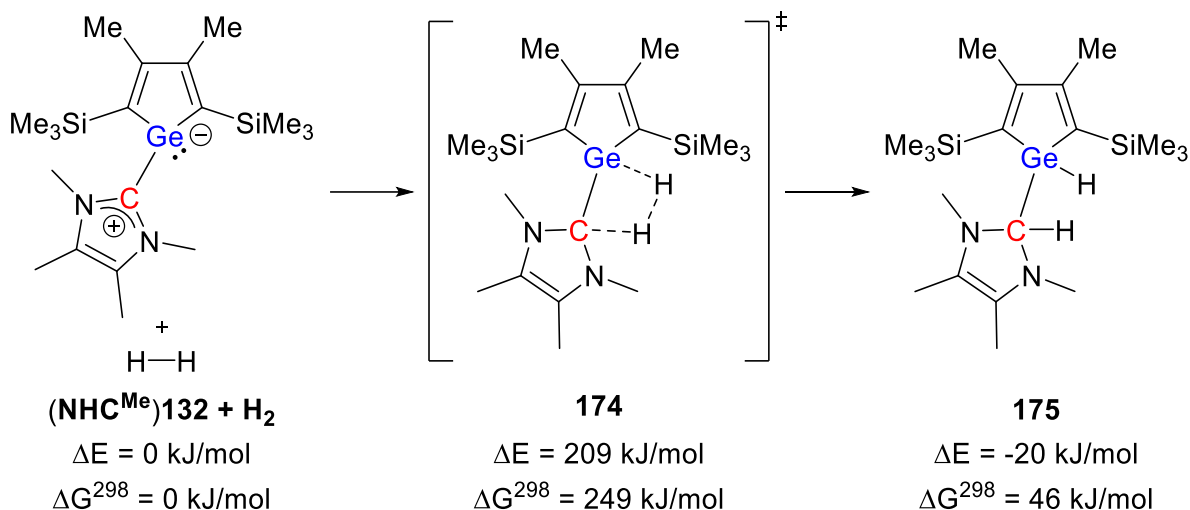
	$(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{132}$	$[(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{172}]\mathbf{I}^{[270]}$	$[(\text{NHC}^{i\text{Pr}})\mathbf{173}]\mathbf{[A]}^{[271]}$
$\delta^1\text{H}$	6.76 (Ge $\cdots$ H-C) 4.04 (C-H)	5.24 (Si $\cdots$ H-C) 4.96 (H-C)	4.00 (br, 2H)
$^1J_{\text{C,H}}$ [Hz]	140.8 (Ge $\cdots$ H-C) 144.9 (C-H)	- -	- -
$^{\text{TS}}J_{\text{E}^{14},\text{H}}$ [Hz]	-	10.4 (9.0)	-
$d(\text{E}^{14}\cdots\text{H})$ [pm]	269 (264.8)	257 (255.7)	261
$\angle(\text{E}^{14}\cdots\text{H}-\text{C})$	123.6 (124.0)	116.6 (121.0)	-
$\angle(\text{E}^{14}-\text{C}^{\text{Carben}}-\text{N1})$ [°]	123.9 (124.5)	-	119.5
$\angle(\text{E}^{14}-\text{C}^{\text{Carben}}-\text{N2})$ [°]	130.3 (130.0)	-	132.1
$E^{2\text{nd}}(\text{LP}(\text{E}^{14})\rightarrow\sigma^*(\text{C}-\text{H}))$ [kJ/mol]	16	14	-
$\rho(\text{BCP})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	0.104	0.117	-
$\nabla^2\rho(\text{BCP})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]	0.868	0.797	-
$H(\text{BCP})$ [ $\text{Ha}/\text{\AA}^3$ ]	+0.003	-0.0004	-

### 3.2.2.3 Reaktivität der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene

In Analogie zum isolobalen Germacalicen **95**, dessen Frontorbitale sowohl in ihrer Gestalt als auch in ihrer Energie sehr ähnlich sind<sup>[163]</sup>, kann für die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** primär eine Reaktivität als Nucleophil bzw. als LEWIS-Base erwartet werden. Ein erster Hinweis auf diese Nucleophilie ist bereits nach der Diskussion um das Vorliegen anagostischer Wechselwirkungen in den NHC<sup>*i*Pr</sup>-stabilisierten Germacyclopentadienylidenen (**NHC<sup>*i*Pr</sup>**)**132** und (**NHC<sup>*i*Pr</sup>**)**133** gegeben. Dennoch sollte auch aufgrund des formal LEWIS-sauren Carbenkohlenstoffzentrums eine LEWIS-amphiphile Reaktivität zumindest in Betracht gezogen werden. Zugleich ist die Möglichkeit der Spaltung der formalen Donor-Akzeptor-Bindung von Germacyclopentadienyliden- und NHC-Einheit in den Verbindungen (**NHC**)**132-133** gegeben. Nachfolgend werden daher exemplarische Studien einer möglicherweise vielfältigen Reaktivität für Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** vorgestellt.

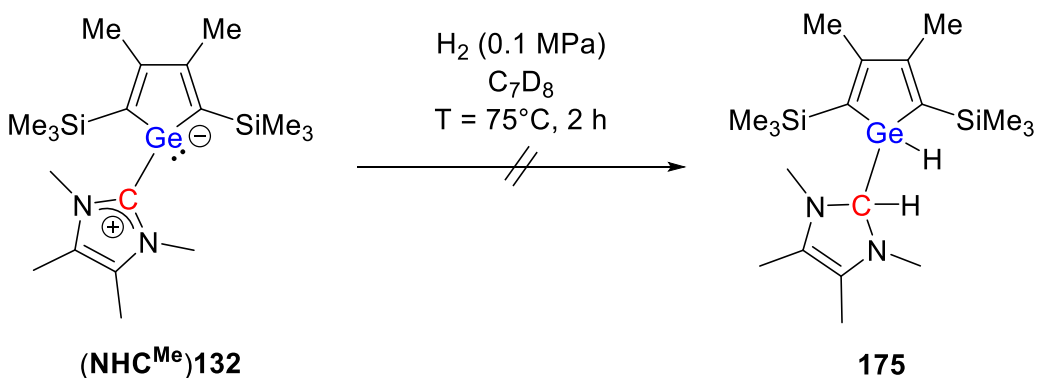
#### 3.2.2.3.1 Reaktivität des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens – Versuch der H<sub>2</sub>-Aktivierung

In einer ersten Reaktivitätsstudie wurde das Verhalten des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** gegenüber H<sub>2</sub> untersucht. Da das LEWIS-amphiphile Verhalten der Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**132** aufgrund der elektronischen Sättigung des LEWIS-sauren Kohlenstoffzentrums jedoch mindestens eingeschränkt sein sollte, wurde die angestrebte H<sub>2</sub>-Aktivierung durch das Germanium-Kohlenstoff-Ylid zunächst quantenmechanisch untersucht. Die Berechnungen wurden auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau durchgeführt. Aus der in Abbildung 52 gezeigten Reaktion geht hervor, dass trotz der elektronischen Sättigung des LEWIS-sauren Kohlenstoffzentrums die Bildung des Produkts **175** mit einem Energieunterschied von  $\Delta E = -20$  kJ/mol leicht exotherm ist. Die GIBBS-Enthalpie von  $\Delta G^{298} = 46$  kJ/mol weist hingegen auf einen endergonischen Prozess hin. Allerdings kann in diesen Berechnungen dieser Wert aufgrund des Entropiebeitrags als leicht überschätzt eingestuft werden. Des Weiteren konnte ein Übergangszustand **174** lokalisiert werden. Dieser weist mit berechneten Energieunterschieden von  $\Delta E = 209$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = 249$  kJ/mol auf sehr hohe Aktivierungsbarrieren unter Standardbedingungen in der hier untersuchten H<sub>2</sub>-Aktivierung hin.



**Abbildung 52.** Theoretische Untersuchung der  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylen ( $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$ ) (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

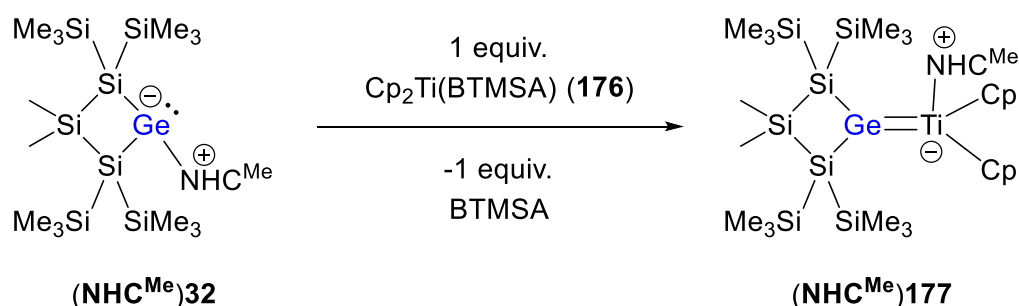
Aufgrund der theoretisch berechneten hohen Aktivierungsbarriere wurde der Versuch der  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylen ( $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$ ) in Toluol- $\text{d}_8$  bei einer Temperatur von  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei wurde unter starkem Rühren  $\text{H}_2$  in die Lösung eingeleitet. Der Druck des  $\text{H}_2$ -Gases lag bei Normaldruck. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung NMR spektroskopisch vermessen. Dabei konnte keine Umsetzung des NHC-stabilisierten Germolylidens ( $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$ ) mit  $\text{H}_2$  festgestellt werden (Schema 21). Weitere Untersuchungen, die eine Reaktion bei höheren Temperaturen oder unter einem höheren Druck der  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in Betracht zögen, folgten an dieser Stelle jedoch vorerst nicht.



**Schema 21.** Versuch der  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch das NHC-stabilisierte Germolyiden ( $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{132}$ ).

### 3.2.2.3.2 Insertion in die Germanium-Kohlenstoff-Bindung – Versuch der Synthese eines SCHROCK-artigen NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Titanocen-Komplexes

Vor dem Hintergrund einer möglichen Spaltung der als Donor-Akzeptor-Bindung beschriebenen Bindung zwischen Germacyclopentadienyliden- und NHC-Einheit wurde die Reaktivität des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** gegenüber dem als ROSENTHAL-Reagenz bekannten Titan(II)-Komplex **176** getestet. Diese Studie wurde in Anlehnung an Arbeiten der Gruppen MARSCHNER und MÜLLER durchgeführt, bei der ein NHC-stabilisiertes cyclisches Disilylgermylen ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**32** mit dem ROSENTHAL-Reagenz **176** umgesetzt wurde.<sup>[72, 274-275]</sup> Die Reaktion ist in Schema 22 gezeigt. Dabei bildet sich ein Germylen-Titanocen-Komplex ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**177** des SCHROCK-Typs aus<sup>[276]</sup>, bei dem das  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  umlagert und im Produkt an das Titanzentrum koordiniert. Die Reaktion inkl. der NHC-Umlagerung wurde in Benzol für 24 h bei  $T = 60\text{ °C}$  durchgeführt.<sup>[72]</sup>

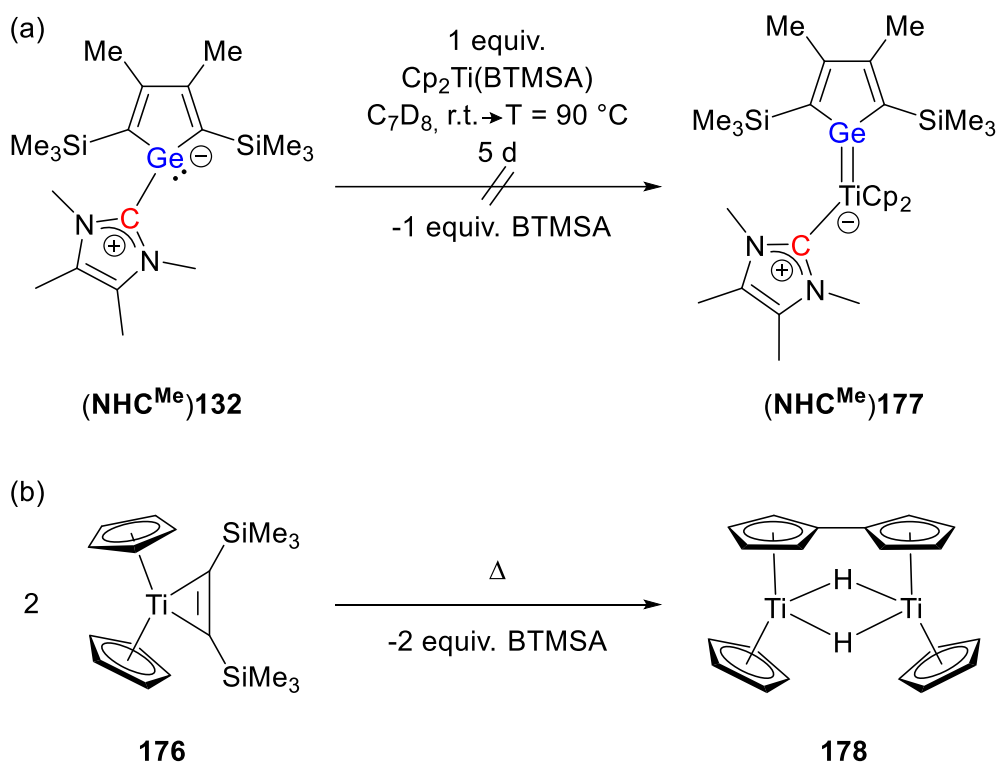


**Schema 22.** Bildung des NHC-stabilisierten Germylen-Titanocen-Komplexes ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**177** nach Umlagerung des  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (BTMSA = Bis(trimethylsilyl)acetylen).

Die Umsetzung des hier untersuchten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** gegenüber dem ROSENTHAL-Reagenz **176** erfolgte in Toluol- $d_8$ , um den Reaktionsfortschritt mittels NMR Spektroskopie zu verfolgen (Schema 23a). Zunächst wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach NMR spektroskopischer Untersuchung konnte keine Reaktion festgestellt werden. Im Anschluss daran wurde die Reaktionsmischung zunächst für 26 h auf  $T = 70\text{ °C}$  erhitzt und danach für 3 Tage auf  $T = 90\text{ °C}$  erwärmt. Dabei konnte NMR spektroskopisch, wie für die in Schema 22 gezeigte



Reaktion erwartet, die Bildung des nicht-koordinierenden Bis(trimethylsilyl)acetylens (BTMSA) beobachtet werden. Allerdings lag das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** weiterhin unverändert vor. Aus der Reaktionsmischung fiel zugleich ein dunkelgrüner Feststoff aus. Die Umsetzung des ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** gegenüber dem ROSENTHAL-Reagenz **176** führte unter diesen Bedingungen nicht zum angestrebten Produkt, dem SCHROCK-artigen NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Titanocen-Komplex ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**177**. Stattdessen setzte die Thermolyse des ROSENTHAL-Reagenzes **176** ein, die in der Literatur beschrieben ist, und zum dinuklearen Titan-Komplex **178** führt, dessen Farbe als dunkelgrün beschrieben wurde (Schema 23b).<sup>[277]</sup>

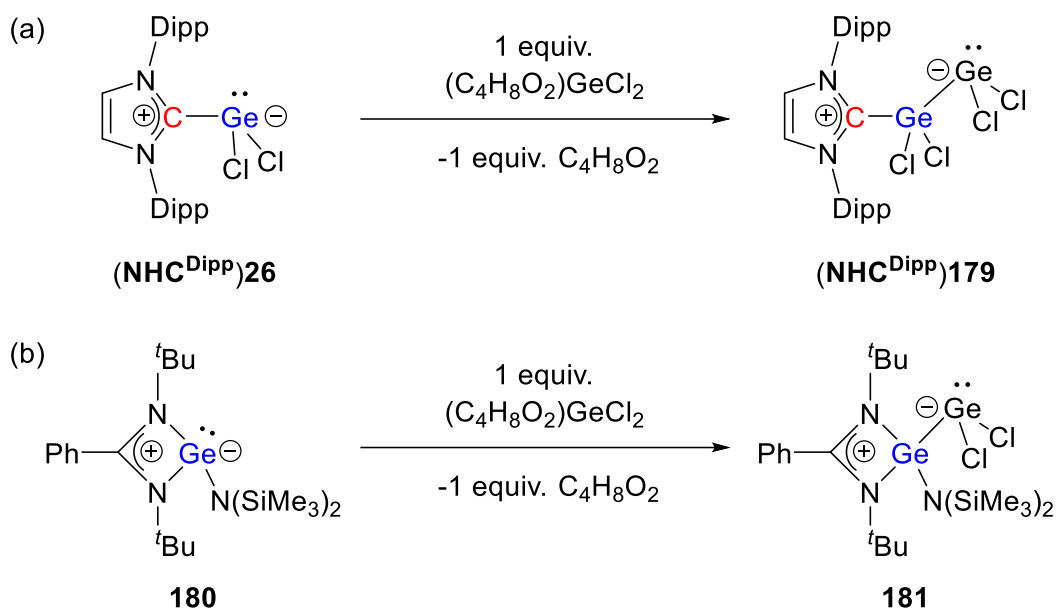


**Schema 23.** (a) Versuch der Synthese eines SCHROCK-artigen NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Titanocen-Komplexes ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**177**; (b) Thermolyse des ROSENTHAL-Reagenzes **176** zum dinuklearen Titan-Komplex **178**.<sup>[277]</sup>

---

### 3.2.2.3.3 Reaktivität des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens als Nucleophil – Synthese eines NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Dichlorgermylen-Addukts

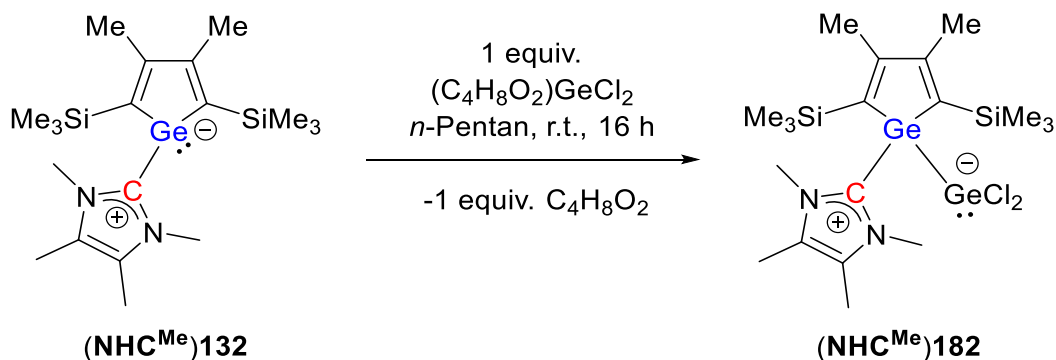
Für das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132** kann aufgrund des freien Elektronenpaars, welches am Germaniumatom lokalisiert ist und zugleich das HOMO der Verbindung darstellt (vgl. Abbildung 46, Kapitel 3.2.2.2.2), vor allem eine Reaktivität als Nucleophil erwartet werden. Die Nucleophilie ist den Verbindungsklassen der donorstabilisierten Germylene insgesamt gemein und wurde in zahlreichen Arbeiten demonstriert. Dabei wurde unter anderem die Reaktivität der donorstabilisierten Germylene gegenüber dem Dichlorgermylen-Dioxan-Addukt (1,4-Dioxan)**26** untersucht. In einigen Fällen konnte dabei nach Abspaltung des 1,4-Dioxans eine Insertionsreaktion des Germaniumdichlorids in eine Germanium-Element-Bindung beobachtet werden. In wenigen Fällen allerdings wurde ein rein nucleophiles Verhalten der donorstabilisierten Germylene beschrieben. Dabei ist vor allem das  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$ -stabilisierte Tetrachlordigermen-Addukt ( $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$ )**179** der Arbeitsgruppe RIVARD zu nennen.<sup>[278]</sup> Diese Verbindung wurde in einem ersten Schritt im Zuge des Aufbaus von Dichlorgermaniumoligomeren nach Umsetzung des NHC-stabilisierten Dichlorgermylens ( $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$ )**26** mit einem Äquivalent des Dichlorgermylen-Dioxan-Addukts (1,4-Dioxan)**26** erhalten (Schema 24a). Des Weiteren ist das amidinatogermylenstabilisierte Dichlorgermylen **181** von SO und Mitarbeitern zu nennen (Schema 24b).<sup>[279]</sup>



**Schema 24.** Literaturbekannte LEWIS-basenstabilisierte Germylen-Dichlorgermylen-Addukte:

(a) NHC<sup>Dipp</sup>-stabilisiertes Tetrachlordigermen-Addukt (NHC<sup>Dipp</sup>)**179**<sup>[278]</sup>; (b) Amidinato-germylenstabilisiertes Dichlorgermylen **181**.<sup>[279]</sup>

Die Umsetzung des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens (NHC<sup>Me</sup>)**132** mit einem Äquivalent des Dichlorgermylen-Dioxan-Addukts (1,4-Dioxan)**26** erfolgte bei Raumtemperatur für 16 h in *n*-Pentan. Nach Aufarbeitung wurde das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukt (NHC<sup>Me</sup>)**182** nach Kristallisation aus einer Toluol/*n*-Pentan-Lösung in einer Rohausbeute von 80 % erhalten (Schema 25).

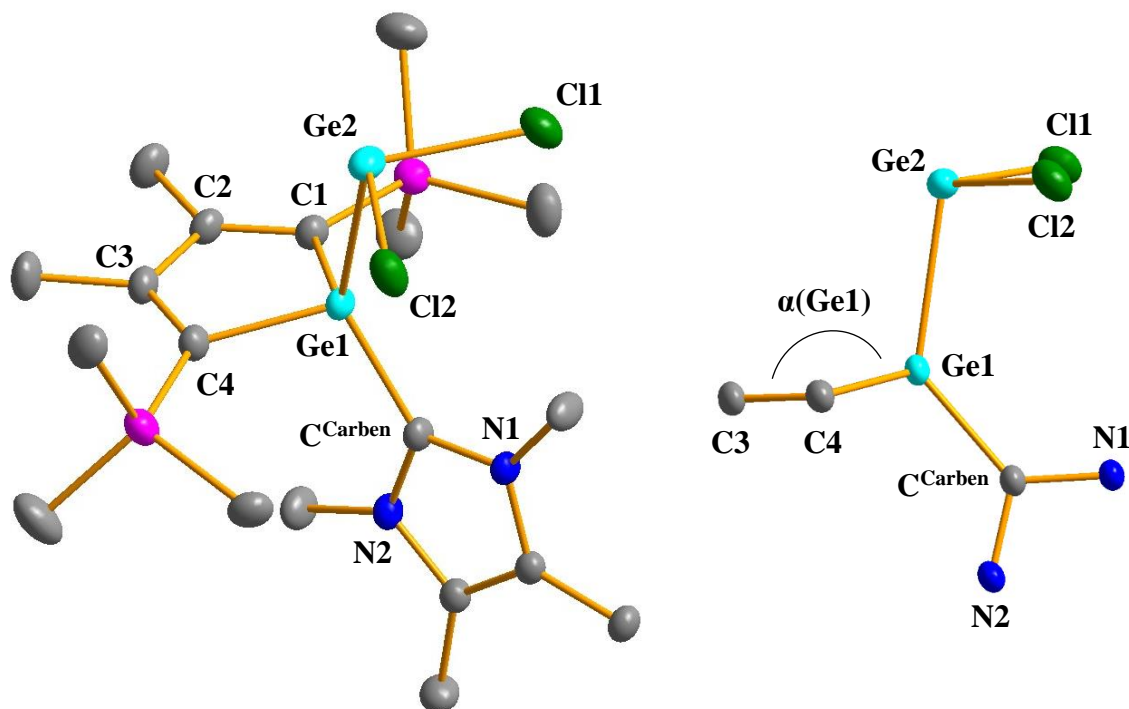


**Schema 25.** Synthese des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukts (NHC<sup>Me</sup>)**182**.

---

Die aus der Toluol/*n*-Pentan-Lösung erhaltenen Kristalle waren zugleich für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet. Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)182** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die in Abbildung 53 gezeigte Molekülstruktur bestätigt, dass keine ebenfalls mögliche Insertionsreaktion des Germaniumdichlorids erfolgte, sondern **(NHC<sup>Me</sup>)132** in seiner Funktion als LEWIS-Base das Dichlorgermylen stabilisiert. Während das Butadiengerüst des stabilisierten Dichlorgermylens **(NHC<sup>Me</sup>)182** kaum Unterschiede zum Startmaterial, dem NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden **(NHC<sup>Me</sup>)132**, aufweist, ergeben sich aufgrund der Erhöhung der Koordinationszahl und der damit einhergehenden unterschiedlichen Koordinationsumgebung Unterschiede in den Strukturparametern, in denen das Germaniumatom involviert ist. Die trigonal-pyramidale Umgebung des Germaniumatoms in **(NHC<sup>Me</sup>)132** spiegelt sich in der Winkelsumme  $\sum\beta(\text{GeC}_3) = 289.3^\circ$  wider. Die Atomabstände liegen bei  $d(\text{Ge-C1}) = 198.2$  pm,  $d(\text{Ge-C4}) = 198.2$  pm und  $d(\text{Ge-C}^{\text{Carben}}) = 204.9$  pm (vgl. Abbildung 42 und Tabelle 5, Kapitel 3.2.2.2.2).

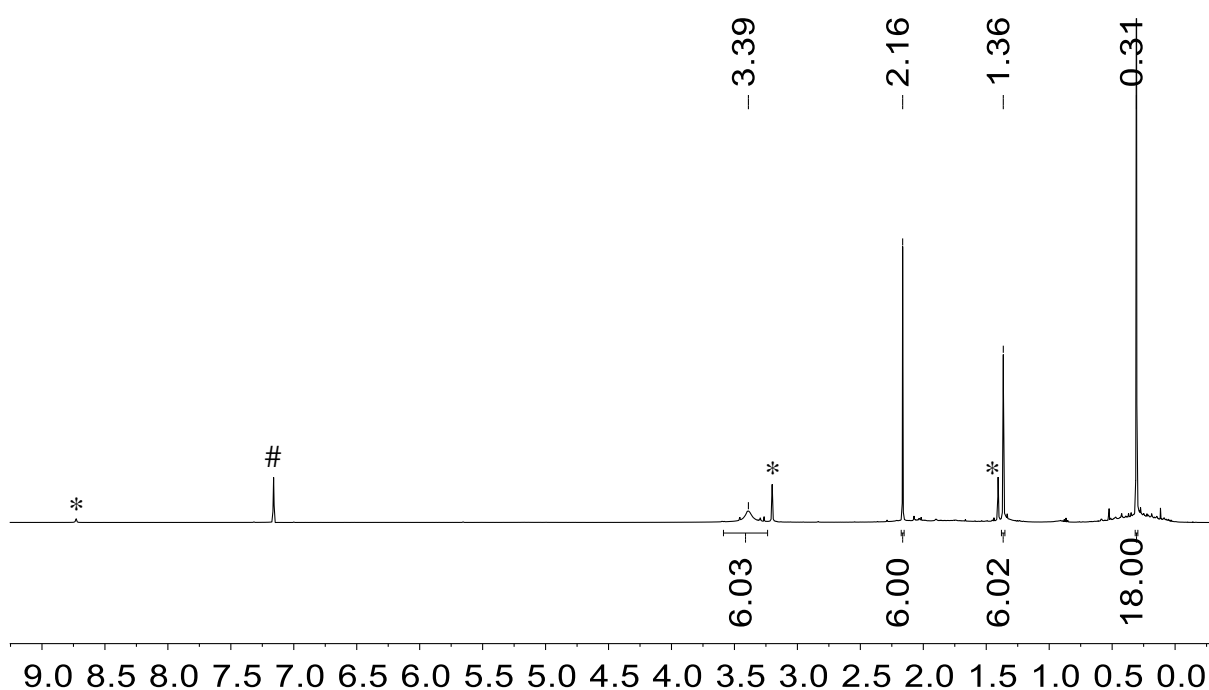
Im hier dargestellten NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukt **(NHC<sup>Me</sup>)182** sind die Germanium-Kohlenstoff-Bindungen im Germolring etwas kürzer und weisen Atomabstände von  $d(\text{Ge1-C1}) = 194.7$  pm,  $d(\text{Ge1-C4}) = 195.5$  pm auf. Dasselbe ist für die  $\text{Ge1-C}^{\text{Carben}}$ -Bindung festzustellen. Diese ist mit  $d(\text{Ge1-C}^{\text{Carben}}) = 199.2$  pm ebenfalls deutlich kürzer. Der Unterschied liegt bei  $\Delta d(\text{Ge1-C}^{\text{Carben}}) = 5.7$  pm. Zugleich liegt eine größere Winkelsumme von  $\sum\beta(\text{Ge1C}_3) = 306.1^\circ$  vor. Diese Unterschiede können auf die tetraedrische Koordinationsumgebung des Germaniumatoms Ge1 zurückgeführt werden.



**Abbildung 53.** Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukts ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**182** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**182**: Ge1-Ge2 256.43(2), Ge1-C1 194.74(13), Ge1-C4 195.52(13), C1-C2 136.13(18), C2-C3 149.9(2), C3-C4 136.31(19), Ge1-C<sup>Carben</sup> 199.20(13),  $\alpha(\text{Ge1})$  167.0,  $\sum\beta(\text{Ge1C}_3) = 306.1$ ,  $\sum\beta(\text{Ge2}(\text{Ge1Cl}_2)) = 293.8$ .

Die trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung des koordinierten Germaniumatoms Ge2 wird anhand von Abbildung 53 deutlich und ist durch die Winkelsumme  $\sum\beta(\text{Ge2}(\text{Ge1Cl}_2)) = 293.8^\circ$  angezeigt. Die Germanium-Germanium-Bindung liegt mit  $d(\text{Ge1-Ge2}) = 256.4$  pm deutlich höher als die Summe theoretisch berechneter Kovalenzradien für eine Ge-Ge-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-Ge}) = 242$  pm).<sup>[257]</sup> Die Spannweite von Germanium-Germanium-Einfachbindungen ist jedoch vergleichsweise groß. Dies zeigt eine kürzlich veröffentlichte Strukturdatenübersicht. In dieser sind für Germanium-Germanium-Einfachbindungen Durchschnittswerte von  $d(\text{Ge-Ge}) = 257\text{-}259$  pm angegeben.<sup>[280]</sup> Das in Digermylenstruktur vorliegende NHC-stabilisierte Siladigermyran ( $\text{NHC}^{\text{Pr}}$ )**249** (siehe Schema 2, Kapitel 1.1.2) weist eine Ge-Ge-Bindung von  $d(\text{Ge-Ge}) = 259.3$  pm auf.<sup>[35]</sup> Das NHC-stabilisierte Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukt ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**182** stimmt mit diesen Werten sehr

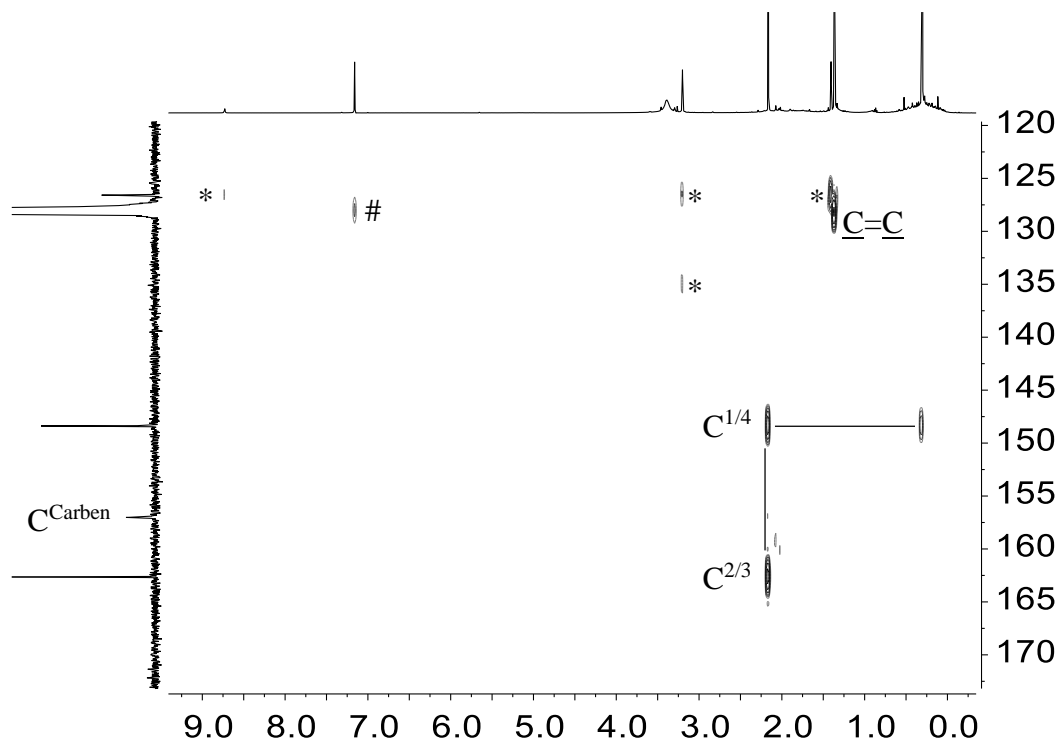
gut überein. Das Beispiel des amidinatogermynenstabilisierten Dichlorgermylens **181** von SO weist mit  $d(\text{Ge-Ge}) = 258.7 \text{ pm}$  einen ähnlichen Wert für die Ge-Ge-Bindung auf.<sup>[279]</sup> Die Ge-Ge-Bindung im Literaturbeispiel (**NHC<sup>DiPP</sup>**)**179** von RIVARD hingegen ist mit einem höheren Wert von  $d(\text{Ge-Ge}) = 263.0 \text{ pm}$  bemessen.<sup>[278]</sup> Weiterhin sind noch deutlich größere Germanium-Germanium-Abstände ähnlicher Systeme bis zu  $d(\text{Ge-Ge}) = 287.7 \text{ pm}$  in der Literatur zu finden.<sup>[281-282]</sup>



**Abbildung 54.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germynen-Addukts (**NHC<sup>Me</sup>**)**182**, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , \* =  $[(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{H}]^+$ .

In der NMR spektroskopischen Untersuchung des kristallinen Feststoffs wurde neben dem NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germynen-Addukt (**NHC<sup>Me</sup>**)**182** als Hauptkomponente eine geringe Verunreinigung festgestellt. Diese wurde durch den Vergleich mit Literaturdaten als das entsprechende Imidazoliumkation  $[(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{H}]^+$  identifiziert.<sup>[169, 283-284]</sup> Das Gegenion konnte bislang nicht identifiziert werden. Das Addukt (**NHC<sup>Me</sup>**)**182** weist im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum vier Signale mit einem Integralverhältnis von 6:6:6:18 auf (Abbildung 54). Diese Resonanzen zeigen zum einen die Silylmethylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 0.31$ ) und die Methylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 2.16$ ) des Germolrings an und zum anderen die N-gebundenen

Methylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 3.39$ ) sowie die Methylgruppen in 4,5-Position ( $\delta^1\text{H} = 1.36$ ) der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit. Das Signal der N-gebundenen Methylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 3.39$ ) ist bei Raumtemperatur vergleichsweise breit. Die Linienbreite wurde mit  $\Delta\nu_{1/2} = 32.0$  Hz bemessen. Dies weist auf eine eingeschränkte Rotation um die Germanium-C<sup>Carben</sup>-Bindung in  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{182}$  auf der NMR Zeitskala hin.



**Abbildung 55.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukts  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{182}$ , # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  
\* =  $[(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{H}]^+$ .

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum, das an dieser Stelle nicht abgebildet ist, können im Tieffeldbereich die drei charakteristischen Signale der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  der Germoleinheit und des  $\text{C}^{\text{Carbens}}$  der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit detektiert werden. Die genaue Zuordnung erfolgte über das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (Abbildung 55). Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen für die Ringkohlenstoffatome liegen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 148.4$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 162.6$ . Dem Carbenkohlenstoffatom wird das Signal bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}}) = 157.0$  zugeordnet. Aufgrund des breiten Protonensignals der N-gebundenen Methylgruppen können die für das  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  sonst

üblichen Kreuzsignale zwischen diesen Methylgruppen und den Imidazolyliidenringkohlenstoffatomen bei Raumtemperatur nicht detektiert werden. Allerdings kann für die hier diskutierte Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)182** wie auch schon für die Ausgangsverbindung **(NHC<sup>Me</sup>)132** eine Korrelation zwischen dem C<sup>Carben</sup> und den Methylgruppen des Germolrings festgestellt werden.

Zum Abschluss der NMR spektroskopischen Untersuchung des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukts **(NHC<sup>Me</sup>)182** sind die charakteristischen NMR spektroskopischen Daten in der Tabelle 8 aufgeführt. Des Weiteren sind die Vergleichswerte der in dieser Arbeit dargestellten Ausgangsverbindung, dem NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden **(NHC<sup>Me</sup>)132**, und der von WOHLTMANN bekannten Verbindung, dem 1,1-Dimethylgermol **171**, gezeigt.<sup>[256]</sup> Aus diesem Vergleich geht hervor, dass die Lage der Ringkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> der Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)182** sich gegenüber der Ausgangsverbindung **(NHC<sup>Me</sup>)132** ändert. Das C<sup>1/4</sup>-Atom liegt in **(NHC<sup>Me</sup>)182** weiter im Hochfeld als das C<sup>2/3</sup>-Atom. Die <sup>13</sup>C NMR chemischen Verschiebungen sind daher vergleichbar mit denen des 1,1-Dimethylgermols **171**.<sup>[256]</sup> Der Vergleich der NMR chemischen Verschiebungen, insbesondere der <sup>13</sup>C NMR Signale der Kohlenstoffatome, zwischen **(NHC<sup>Me</sup>)182** und **(NHC<sup>Me</sup>)132** stimmen mit den Erkenntnissen aus der Diskussion der Molekülstruktur überein. Dieser zeigt erneut, dass sich der Unterschied zwischen Germolderivaten mit einem trikoordinierten Germaniumatom und einem tetrakoordinierten Germaniumatom im Ring auch in der NMR Spektroskopie widerspiegelt.

**Tabelle 8.** Vergleich der charakteristischen NMR spektroskopischen Daten des NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidens **(NHC<sup>Me</sup>)132** zu dessen Dichlorgermylen-Addukt **(NHC<sup>Me</sup>)182** und dem Dimethylgermol **171**.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3)$
<b>(NHC<sup>Me</sup>)182</b> <sup>[a]</sup>	148.4	162.6	157.0	-9.4
<b>(NHC<sup>Me</sup>)132</b> <sup>[a]</sup>	166.6	155.4	170.5	-12.2
<b>171</b> <sup>[a][256]</sup>	142.4	161.6	-	-10.2

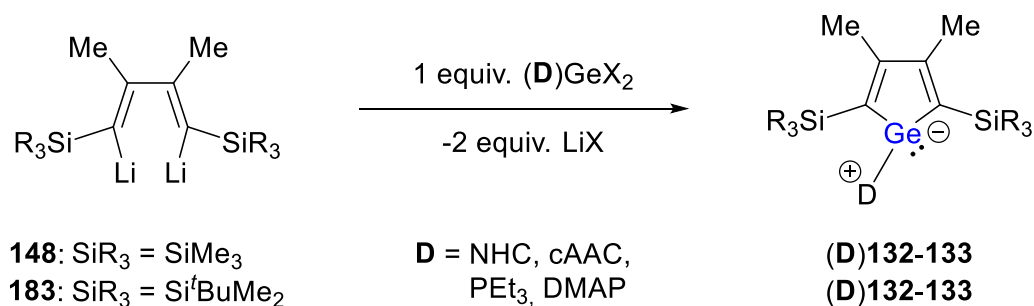
Aufnahmebedingungen der NMR Spektren: [a] C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, r.t.



### 3.2.3 Abschließende Bemerkungen zum Kapitel niedrigkoordinierter Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen

In diesem Kapitel gelang es, aufbauend auf Erkenntnissen aus Vorarbeiten, die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**132**, ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133**, ( $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ )**132** und ( $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ )**133** ausgehend von den Dichlorgermolen **144-145** in guten Ausbeuten zu isolieren und diese mittels NMR Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und quantenmechanischer Methoden zu charakterisieren. Dabei wurden sehr ähnliche Charaktereigenschaften und eine Isolobalitätsbeziehung zum literaturbekannten ylidischen Germacalicen **95** festgestellt. Die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene ( $\text{NHC}$ )**132-133** sind strukturell nicht-aromatische Verbindungen, die aufgrund des freien Elektronenpaares des trigonal-pyramidal umgebenen Germaniumatoms jedoch eine geringfügig stärkere Elektronendelokalisation als Germolderivate mit tetraedrisch umgebenen Germaniumatomen aufweisen. Dies äußert sich durch die Lage der charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  zueinander, die der germolbasierter aromatischer Systeme ähnelt. Dies wurde insbesondere durch quantenmechanische Analysen unterstützt. Die Germanium-Carbenkohlenstoff-Bindung kann als Donor-Akzeptor-Bindung interpretiert werden. Die niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen ( $\text{NHC}$ )**132-133** liegen in ausgeprägter ylidischer Form vor. Durch das stark am Germaniumatom lokalisierte freie Elektronenpaar am Germaniumatom und der nur schwach ausgeprägten LEWIS-Acidität des Carbenkohlenstoffatoms der NHC-Einheit ergibt sich eine Reaktivität, die weniger LEWIS-amphiphil denn vorrangig LEWIS-basisch ist. Dies zeigte sich nicht nur in der Synthese eines NHC-stabilisierten Germacyclopentadienyliden-Germolen-Addukts ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**182**, sondern auch in der Ausbildung einer anagostischen Wechselwirkung in den Verbindungen ( $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ )**132** und ( $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ )**133**. Sowohl NMR spektroskopisch, strukturell als auch durch quantenmechanische Analysen konnten dabei signifikante Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des zentralen Germaniumatoms zu jeweils einer der Methingruppen der  $\text{NHC}^{\text{iPr}}$ -Einheiten festgestellt werden. Die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene erweitern somit nicht nur das Feld der niedrigkoordinierten Germacarbafulvene, die auf Germacyclopentadienderivaten aufbauen und in diesem Fall in ihrer ylidischen Form vorliegen, sondern schließen zugleich eine Lücke für die Verbindungsklasse NHC-stabilsierter Tetrolylidene. Diese wurden bislang nur in Form ihrer silicium-, zinn- oder bleianalogen Verbindungen vorgestellt.<sup>[35, 89, 246-247, 285-289]</sup> Die Synthese weiterer donorstabilisierter Germacyclopentadienylidene (**D**)**132-133** mit

sterisch anspruchsvollen kohlenstoffbasierten Donoren wie  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$  und  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  oder schwächeren Donoren wie  $\text{PEt}_3$  oder  $\text{DMAP}$  gelang über die gewählte Syntheseroute nicht. Für deren Darstellung könnte in zukünftigen Studien eine Syntheseroute ausgehend von Dilithiobutadienen **148,183** und donorstabilisierten Germanium(II)dihalogeniden verfolgt werden. Diese orientiere sich zum einen an der von SAITO beschriebenen Synthese der Bleiderivate und zum anderen an der Synthese anderer Germylene, in denen die Germaniumhalogenverbindung funktionalisiert wird (Schema 26). Auf diesem Wege könnten auch cyclische Alkylaminocarbone (cAACs) als Donoren eingeführt werden, die zwar in den meisten Fällen sterisch anspruchsvoll sind, deren Carbenkohlenstoffzentren jedoch nach Koordination an einen Akzeptor weniger elektronisch stabilisiert werden. Dies könnte den Germaniumcharakter der germolbasierten niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen steigern.<sup>[81, 254]</sup>



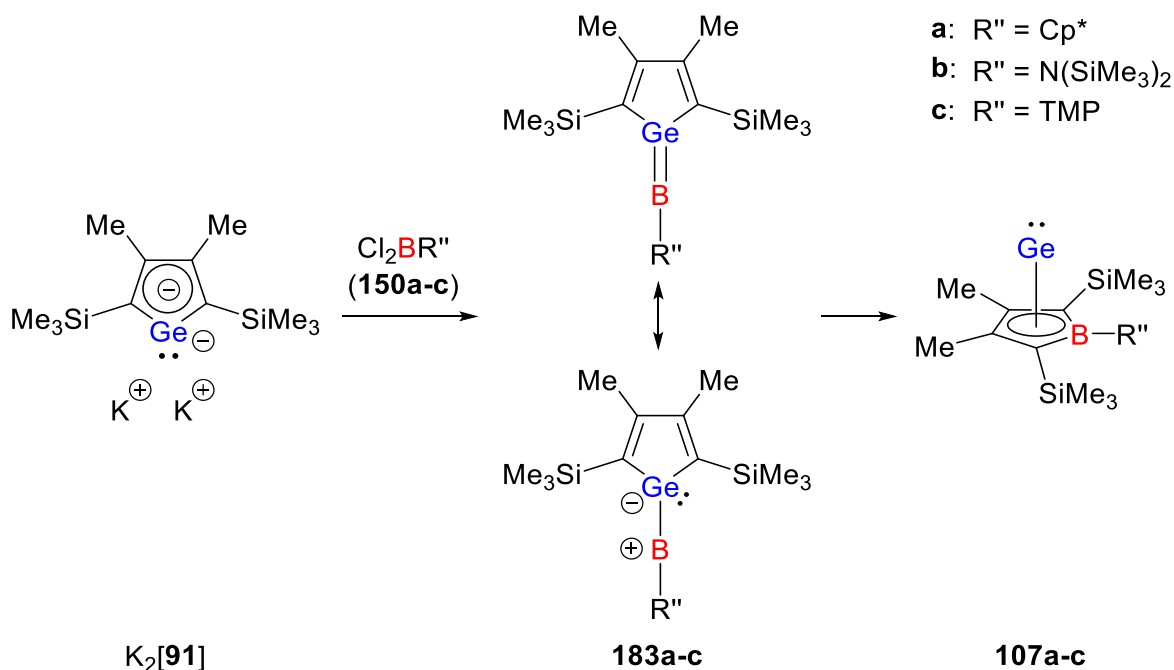
**Schema 26.** Alternative Syntheseroute für die Bildung carben- und weiterer donorstabilisierter Germolylidene **(D)132-133** ausgehend von den Dilithiobutadienen **148,183**.

Zugleich könnte auch die Möglichkeit des Austauschs des Donors, z.B. cAAC gegen NHC, für **(NHC)132-133** in Betracht gezogen werden. Neben diesem grundsätzlich anderen Ansatz der Synthese donorstabilisierter Germacyclopentadienylide **(D)132-133** gilt es in zukünftigen Studien jedoch, das Spektrum der Reaktivitätsstudien zu erweitern, da die starke Nucleophilie der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene **(NHC)132-133** vielversprechende Resultate, vor allem als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, erwarten lässt. Nicht zuletzt stehen **(D)132-133** in Zusammenhang mit Hetero[4]pyramidenen, die in Gegenwart eines Donors eine zweidimensionale cyclische Struktur bilden.<sup>[2, 204, 290]</sup>

### 3.3 Niedrigkoordinierte Silicium- und Germanium-Bor-Verbindungen ausgehend von den Kaliumsalzen der Tetroldianionen

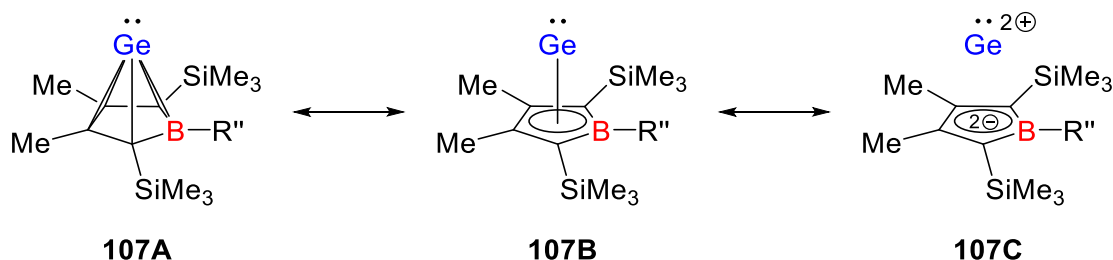
#### 3.3.1 Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten

Seit wenigen Jahren sind durch die Arbeiten der Gruppe MÜLLER die  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c** bekannt.<sup>[16, 114-115]</sup> Durch Umsetzung des Kaliumsalzes des Germoldianions  $K_2[91]$  mit den Boranen **150a-c** wurden nach zweifacher Salzmetathesereaktion zunächst die intermediären polarisierten Heteropentafulvene bzw. Ylide **183a-c** und nach anschließender Umlagerungsreaktion die neuartigen Komplexe **107a-c** erhalten (Schema 27). Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind die erstmalige Beobachtung einer Germol-zu-Borol-Umlagerung und der dadurch ermöglichte Zugang zu Borol-Halbsandwichkomplexen von p-Block Elementen.<sup>[16, 114-115]</sup> Erste Hinweise auf die Bildung eines analogen  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplexes ausgehend vom Kaliumsiloldiid  $K_2[48]$  wurden dazu in der eigenen Masterarbeit gegeben.<sup>[210]</sup>



**Schema 27.** Synthese der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c** nach Reaktion des Kaliumgermoldiids  $K_2[91]$  mit Bordichloriden **150a-c** und anschließender Umlagerung der Germanium-Bor-Heteropentafulvene/Ylide **183a-c** (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino).<sup>[114-115]</sup>

Die Interpretation der chemischen Bindung in den ungewöhnlichen Germanium-Bor-Spezies sowie deren Einordnung in eine allgemeinere Verbindungsklasse erweist sich ob des stark delokalisierten Elektronensystems als nicht einfach und hängt von der Art der Beschreibung ab. Aufgrund der signifikanten kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Germaniumatom und dem Borolsystem wird eine ionische Schreibweise (**C**) jedoch nicht als sinnvoll erachtet. Eine passendere Beschreibung bietet die Betrachtung als Halbsandwichkomplex (**B**) oder als [5]Pyramidan bzw. als *nido*-Cluster (**A**) (Abbildung 56).<sup>[3, 16, 114-115]</sup>



**Abbildung 56.** Resonanzstrukturen der Borol-Germanium-Verbindungen **107**.

**A** – Beschreibung als Boragerma[5]pyramidan bzw. als *nido*-Cluster, **B** – Beschreibung als  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Halbsandwichkomplex, **C** – Beschreibung als Boroldianion-stabilisiertes Germanium(II)-Kation.

Ein anderer Ansatz zur Synthese der  $\eta^5$ -Borol-Komplexe von Gruppe 14 Elementen wurde von der Arbeitsgruppe SINDLINGER verfolgt. Dieser Weg führt über die Reduktion von LEWIS-basenfrem potentiell antiaromatischen Borolen zu den Lithiumsalzen der entsprechenden aromatischen Boroldianionen und anschließender Umsetzung mit Tetrel(II)-Quellen.<sup>[128, 291]</sup> Dadurch konnte erstmalig der  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex bzw. das Borasila[5]pyramidan **108** isoliert und charakterisiert werden (siehe Abbildung 25, Kapitel 1.3.2).<sup>[127]</sup> In einer weiteren Studie von SINDLINGER und Mitarbeitern wurden in einer mehrstufigen Synthese ausgehend von potentiell antiaromatischen Borolen und NHC-stabilisiertem Dichlorsilylen weitere  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplexe erhalten.<sup>[181]</sup>

Aufbauend auf den beschriebenen vorangegangenen Arbeiten, vor allem auf denen der Arbeitsgruppe um MÜLLER und der eigenen Masterarbeit<sup>[16, 114-115, 210]</sup>, werden in den nachfolgenden Kapiteln weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Reaktion

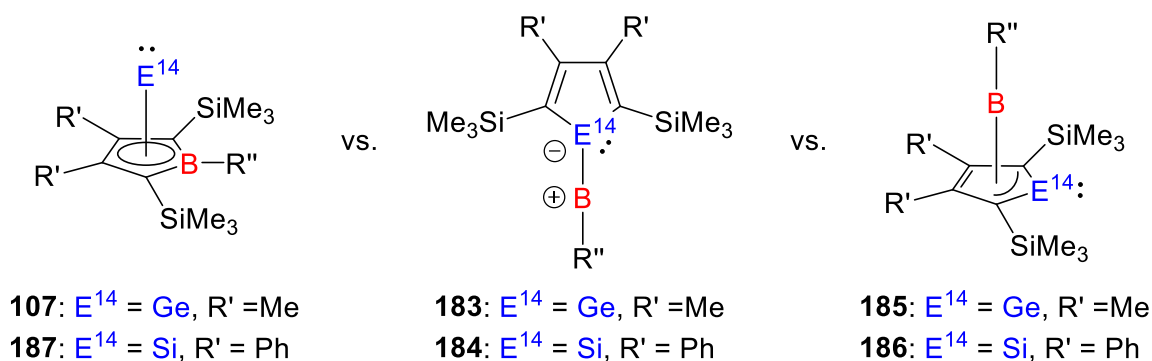
der Kaliumsalze der Germa-  $K_2$ [**91-92**] sowie Silacyclopentadiendiide  $K_2$ [**48,90**] gegenüber halogenierten Boranen unternommen. Neben den bereits bekannten Reaktionen mit Bordihalogeniden **150-151**, die zu Boragerma- und Borasila[5]pyramidanen führen sollen, werden ebenfalls Untersuchungen zur Reaktion von  $K_2$ [**91-92**] und  $K_2$ [**48,90**] gegenüber Bormonohalogeniden **152-153** angestrebt. Ein Hauptaugenmerk wird dabei auf den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten des Boratoms auf die Bildung der jeweiligen Produkte sowie deren strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften gelegt.

### 3.3.2 Boragerma[5]pyramidane

#### 3.3.2.1 Theoretische Studien zum Einfluss des Bors und seiner Substituenten auf die Strukturisomerie der neutralen Tetrel-Bor-Verbindungen

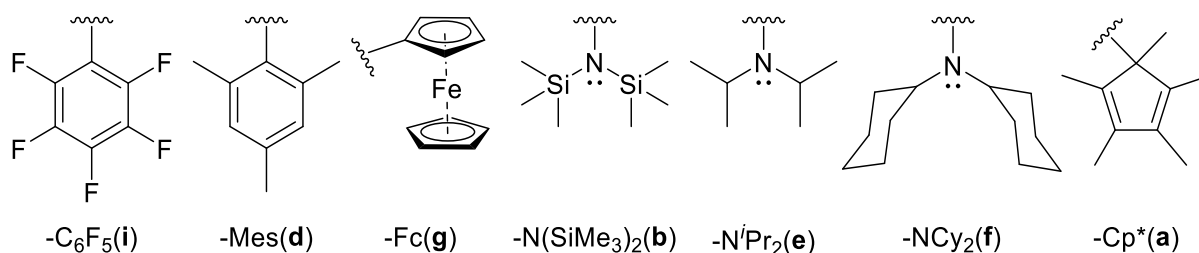
Bei der Untersuchung der Umsetzung des Kaliumgermoldiids  $K_2$ [**91**] mit Bordihalogeniden **150** wurde bislang immer die Bildung der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** beobachtet. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde bereits von der Arbeitsgruppe MÜLLER anhand von Modellverbindungen quantenmechanisch untersucht.<sup>[114-115]</sup> Dabei wurden neben dem Produkt, den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107**, zwei andere Intermediate vorgeschlagen, die ebenfalls als mögliche Konstitutionsisomere für die erhaltenen Produkte in Frage kommen. Dabei handelt es sich einerseits um die Germanium-Bor-Ylide **183** und andererseits um die Germol-Borylen-Komplexe **185** (Abbildung 57).<sup>[114-115]</sup> Germol-Borylen-Komplex **185** ist dabei das Boranalogon des Germaaluminocens **96a**.<sup>[115]</sup> Diese Konstitutionsisomere bieten zugleich eine Verbindung zu den carbenstabilisierten Germacyclopentadienylidenen, die in Kapitel 3.2 beschrieben sind, da die in den Molekülverbindungen vorliegenden Boryleneinheiten Carbenanaloge sind.

Die drei Isomere der hier untersuchten Germanium-Bor-Verbindungen lassen sich ebenso als mögliche Reaktionsprodukte auf die Siliciumanaloge dieser Verbindungen übertragen. Die allgemein formulierten drei möglichen Isomere der hier untersuchten Tetrel-Bor-Verbindungen sind in Abbildung 57 dargestellt.



**Abbildung 57.** Mögliche Konstitutionsisomere der neutralen Tetrel-Bor-Verbindungen: Tetrel-Bor-Ylide **183-184**, Tetrol-Borylen-Komplexe **185-186** sowie Borol-Tetrel(II)-Komplexe **107,187**.

In einer den experimentellen Untersuchungen vorangehenden quantenmechanischen Studie wurde der Einfluss des Substituenten am Boratom auf die relativen HARTREE-FOCK(HF)-Energien  $\Delta E$  und die relativen GIBBS-Energien  $\Delta G^{298}$  der drei Isomere untersucht, welche sowohl basierend auf den Germol- als auch auf den Siloldianionen **91** und **48** erhalten werden könnten. Dabei wurden neben den bereits aus der Literatur bekannten Substituenten  $\text{Cp}^*(\mathbf{a})$  sowie  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\mathbf{b})$  fünf weitere Substituenten in Betracht gezogen (Abbildung 58).



**Abbildung 58.** Darstellung aller Substituenten, die für den Vergleich der relativen Energien der isomeren Tetrel-Bor-Ylide **183-184**, Tetrol-Borylen-Komplexe **185-186** sowie Borol-Tetrel(II)-Komplexe **107,187** in Betracht gezogen wurden.

Die Auswahl der Substituenten erfolgte aufgrund ihrer unterschiedlichen elektronischen Natur. Eine Einbeziehung sterischer Faktoren spielte bei der Auswahl eine geringfügigere Rolle. Während bei den Arylresten der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Rest(**i**) einen elektronenziehenden Charakter

(HAMMETT-Parameter<sup>[292]</sup>:  $\sigma_m(\text{C}_6\text{F}_5) = 0.26$ ) aufweist, wird der Mesitylrest(**d**) in diesem Vergleich als eher neutral (ähnlicher HAMMETT-Parameter<sup>[292]</sup>:  $\sigma_m(p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)) = 0.06$ ) eingestuft. Der Ferrocenylrest(**g**) hingegen gilt als elektronenreicher Substituent (HAMMETT-Parameter<sup>[292]</sup>:  $\sigma_m(\text{Fc}) = -0.15$ ) und kann zu den Arylresten gezählt werden. Die ausgewählten Aminosubstituenten  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**b**),  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ (**e**) und  $\text{NCy}_2$ (**f**) (ähnliche HAMMETT-Parameter<sup>[292]</sup>:  $\sigma_m(\text{NMe}_2) = -0.16$ ,  $\sigma_m(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2) = -0.26$ ) besitzen jeweils ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom, welches in das leere p-Orbital des benachbarten Boratoms donieren kann, und kommen somit als potentielle  $\pi$ -Donoren in Frage. Der Cp\*-Substituent (kein HAMMETT-Parameter bestimmt) gilt ebenfalls als elektronenreich sowie als flexibler Elektronendonator, indem er je nach Bedarf verschiedene Koordinationsmodi, die von  $\eta^1$  (2e<sup>-</sup>-Donor) über  $\eta^3$  (4e<sup>-</sup>-Donor) bis  $\eta^5$  (6e<sup>-</sup>-Donor) reichen, annehmen kann. Dies zeigt sich anhand des beschriebenen Vergleichs des  $\eta^1$ -Cp\*-substituierten Borol-Germanium(II)-Komplexes **107a** zum Germaaluminocen **96a**, bei dem das Cp\*  $\eta^5$ -gebunden ist.<sup>[115]</sup>

**Tabelle 9.** Berechnete relative Energien  $\Delta E$  und  $\Delta G^{298}$  bei 298 K (in Klammern, beide Werte in kJ/mol) für die jeweiligen in Abbildung 58 dargestellten Konstitutionsisomere der neutralen Tetrel-Bor-Verbindungen für verschiedene Substituenten des Boratoms (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

<b>E<sup>14</sup></b>	<b>R'</b>	<b>R''</b>	$\Delta E$ ( $\Delta G^{298}$ )	$\Delta E$ ( $\Delta G^{298}$ )	$\Delta E$ ( $\Delta G^{298}$ )
			[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
			<b>107</b>	<b>183</b>	<b>185</b>
Ge	Me	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0 (0)	393 (376)	104 (112)
Ge	Me	Mes	0 (0)	355 (326)	124 (126)
Ge	Me	Fc	0 (0)	331 (308)	75 (67)
Ge	Me	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0 (0)	222 (194)	123 (125)
Ge	Me	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	0 (0)	234 (202)	90 (84)
Ge	Me	NCy <sub>2</sub>	0 (0)	237 (204)	85 (76)
Ge	Me	Cp*	0 (0)	173 (150)	63 (48) <sup>[115]</sup>
			<b>187</b>	<b>184</b>	<b>186</b>
Si	Ph	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0 (0)	347 (330)	106 (111)
Si	Ph	Mes	0 (0)	298 (278)	124 (130)
Si	Ph	Fc	0 (0)	285 (270)	66 (70)

Si	Ph	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0 (0)	194 (169)	131 (139)
Si	Ph	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	0 (0)	188 (167)	93 (95)
Si	Ph	NCy <sub>2</sub>	0 (0)	197 (169)	104 (100)
Si	Ph	Cp*	0 (0)	158 (148)	68 (71)

In Tabelle 9 sind die berechneten relativen HF-Energien  $\Delta E$  sowie GIBBS-Energien  $\Delta G^{298}$  für die Isomere **107,187, 183-184** und **185-186** in Abhängigkeit des Substituenten am Boratom aufgeführt. Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau. Der Vergleich zwischen Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** und Germanium-Bor-Yliden **183** spiegelt insgesamt den Trend der zuvor diskutierten elektronischen Eigenschaften der gewählten Substituenten wider. Durch die Arylreste werden die Ylide **183** mit relativen Energien von  $\Delta E = 393$  kJ/mol für C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(**i**),  $\Delta E = 355$  kJ/mol für Mesityl(**d**) sowie  $\Delta E = 331$  kJ/mol für Ferrocenyl(**g**) gegenüber den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** vergleichsweise gering stabilisiert. Durch die Aminosubstituenten hingegen werden die Ylide **183** deutlich stärker elektronisch stabilisiert, auch wenn die Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** weiterhin thermodynamisch deutlich bevorzugter sind. Die relativen Energien liegen hier zwischen  $\Delta E = 222$  kJ/mol für N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**b**) und  $\Delta E = 234$  kJ/mol für N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>(**e**) bzw.  $\Delta E = 237$  kJ/mol für NCy<sub>2</sub>(**f**) und unterscheiden sich bei Energiedifferenzen von mindestens  $\Delta(\Delta E) = 94$  kJ/mol somit erheblich von den relativen Energien für die Arylreste. Die stärkste elektronische Stabilisierung erfährt das Germanium-Bor-Ylid **183** durch den Cp\*-Substituenten(**a**), welcher in der Strukturoptimierung des Ylids eine  $\eta^5$ -Koordination am Boratom ausbildet. Dies äußert sich durch eine relative Energie von vergleichsweise nur noch  $\Delta E = 173$  kJ/mol zu **107**. Dennoch ist das Isomer **107** auch hier energetisch deutlich bevorzugter. Im Vergleich der relativen Energien der isomeren Boragerma[5]pyramidane bzw. der Germol-Borylen-Komplexe **185** in Bezug auf die Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** ergibt sich ein leicht verändertes Bild. Bei relativen Energien von  $\Delta E = 104$  kJ/mol für C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(**i**),  $\Delta E = 124$  kJ/mol für Mesityl(**d**) sowie  $\Delta E = 123$  kJ/mol für N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**b**) ergibt sich für diese Germol-Borylen-Komplexe **185** der größte Unterschied zu den isomeren Komplexen **107**. Für die Aminosubstituenten N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>(**e**) bzw. NCy<sub>2</sub>(**f**) liegen die relativen Energien bei  $\Delta E = 90$  kJ/mol bzw.  $\Delta E = 85$  kJ/mol und somit energetisch etwas niedriger. Der geringste Unterschied zwischen den Isomeren **185** und **107** wird für Ferrocenyl(**g**,  $\Delta E = 75$  kJ/mol) und Cp\*(**a**,  $\Delta E = 63$  kJ/mol) festgestellt. Dabei ordnet sich der Cp\*-Substituent in den zuvor



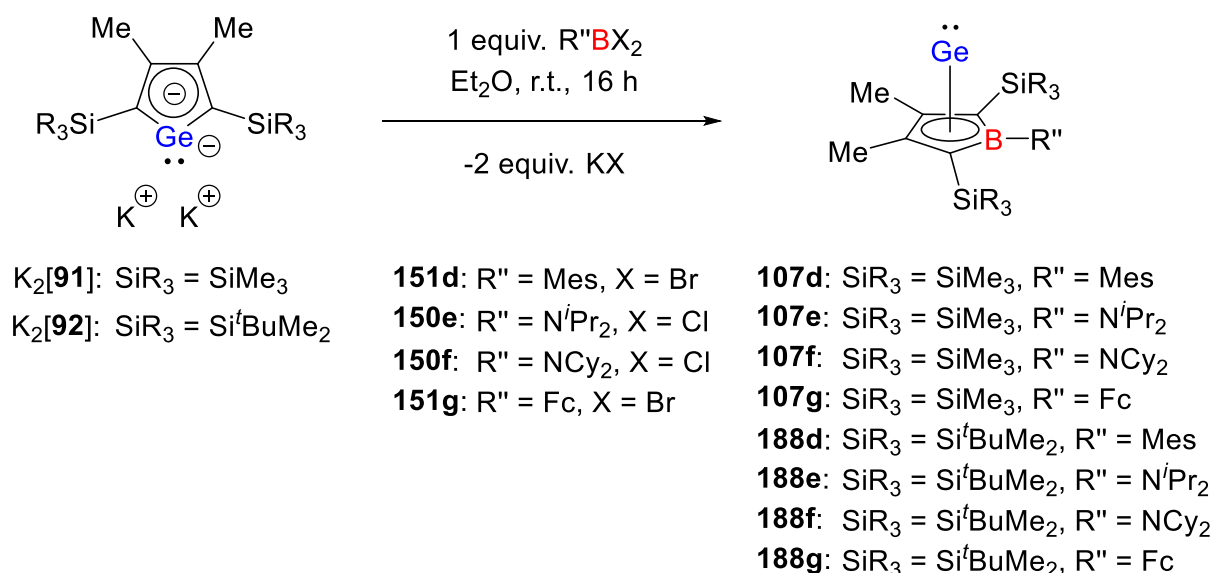
beschriebenen Trend zwischen Yliden **183** und Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** ein, wohingegen der Ferrocenylrest das Ylid **183** zwar nur sehr wenig stabilisiert, nach der Umlagerung jedoch einen vergleichsweise geringen Unterschied zwischen Germol-Borylen-Komplex **185** und Borol-Germanium(II)-Komplex **107** macht.

Die Germol-Borylen-Komplexe **185** liegen energetisch im Vergleich zu den Yliden **183** zwar deutlich niedriger, dennoch immer noch teilweise erheblich höher als die Borol-Germanium(II)-Komplexe **107**, sodass trotz der ermittelten Trends in Abhängigkeit der unterschiedlichen Substituenten lediglich dieses Isomer als Reaktionsprodukt zu erwarten ist. Dasselbe gilt für die siliciumanalogen Isomere. Anhand der berechneten relativen Energien für **187**, **184** sowie **186** in Tabelle 3 lassen sich insgesamt dieselben Trends wie im Falle des Germaniums erkennen. Lediglich die energetischen Unterschiede zwischen Yliden **184** und Borol-Silicium(II)-Komplexen **187** sind deutlich geringer als im Fall der germaniumanalogen Verbindungen **183** und **107**. Dennoch ist aus thermodynamischer Sicht und unabhängig der Substituenten die Bildung der Borol-Silicium(II)-Komplexe **187** zu erwarten. Die experimentellen Studien zu den Siliciumanaloga werden in Kapitel 3.3.3 behandelt.

Eine erste qualitative Erklärung für die theoretisch erzielten Ergebnisse bietet der Vergleich der Kovalenzradien von Bor ( $r_{\text{kov}}(\text{B}) = 85 \text{ pm}$ ) zu denen von Germanium ( $r_{\text{kov}}(\text{Ge}) = 121 \text{ pm}$ ) und Silicium ( $r_{\text{kov}}(\text{Si}) = 116 \text{ pm}$ ). Der Kovalenzradius des Bors ist vergleichsweise klein und integriert sich damit besser in das delokalisierte kohlenstoffbasierte  $\pi$ -System ( $r_{\text{kov}}(\text{C}) = 75 \text{ pm}$ ) als die schweren Elemente der Gruppe 14. Dies ist bei den Borol-Tetrel(II)-Komplexen **107** und **187** der Fall, deren Bildung somit bevorzugt ist und erwartet werden kann. Neben dem ersten Aspekt der möglichen substituentenabhängigen Strukturisomerie zwischen **107**, **187**, **183-184** und **185-186** können die verschiedenen Substituenten Einfluss auf die strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften der Halbsandwichkomplexe bzw. Pyramidane selbst üben. Dieser zweite Aspekt ist kaum beleuchtet und wird nachfolgend für die Borol-Germanium(II)-Komplexe bzw. Boragermapyramidane **107** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) und **188** ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^i\text{BuMe}_2$ ) untersucht.

### 3.3.2.2 Synthese der Borol-Germanium(II)-Komplexe

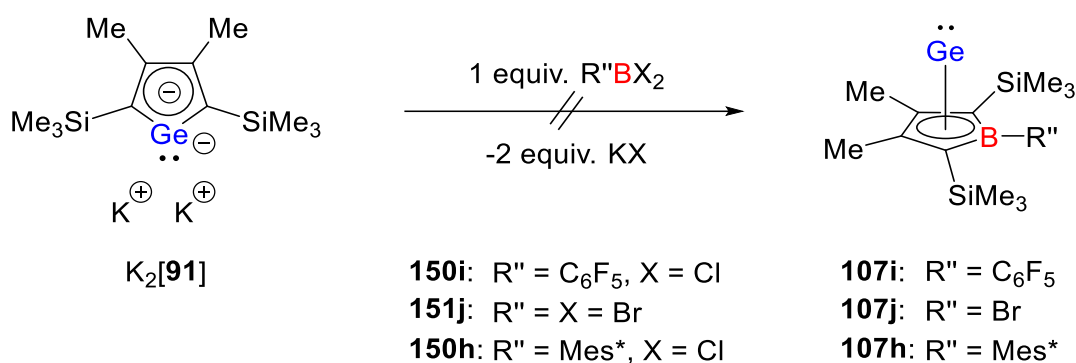
Die hier dargestellten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift von THOLEN ET AL. synthetisiert (Schema 28).<sup>[114-115]</sup> Die Zugabe der Borane **151d,g** bzw. **150e-f** erfolgte tropfenweise in einer verdünnten Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur zu einer verdünnten Suspension des Kaliumgermoldiids  $K_2[91]$  in Diethylether. Nach erfolgter Zugabe wurde die Suspension über Nacht gerührt und es war ein leichter Farbumschlag von braun zu gelb für **107e** und **107f** und von braun zu rot für **107d** und **107g** erkennbar. Nach erfolgter Aufarbeitung wurden die öligen Rohprodukte erhalten. **107d** sowie **107f** konnten im weiteren Verlauf nicht kristallisiert werden. Die Rohausbeuten dieser beiden Verbindungen lagen bei 77% und 75%. **107e** und **107g** hingegen wurden aus gesättigten Lösungen in *n*-Pentan mit Ausbeuten von 31% bis 35% kristallisiert.



**Schema 28.** Synthese der Borol-Komplexe des Germaniums(II).

Das hier beschriebene im Gegensatz zur Literatur modifizierte Vorgehen wurde ebenfalls für die Reaktion des Kaliumgermoldiids  $K_2[92]$  mit den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylsilylgruppen und der Bordihalogenide **151d,g** bzw. **150e-f** angewandt. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde Verbindung **188d** als Öl in einer Rohausbeute von 70% erhalten. Des Weiteren konnten die Verbindungen **188e**, **188f** und **188g** aus gesättigten Lösungen in *n*-Pentan als kristalline Feststoffe mit Ausbeuten von 35%, 58% sowie 51% erhalten werden.

Die Synthese der Borol-Germanium(II)-Komplexe **107i**, **107j** und **107h** gelang bislang weder nach Literaturvorschrift noch nach den modifizierten Reaktionsbedingungen (Schema 29). In den Umsetzungen des Kaliumgermoldiids  $K_2[91]$  mit den Boranen **150i**, **151j** und **150h** wurde jeweils ein unselektives Produktgemisch erhalten. Die Gründe, warum diese Umsetzungen nicht zu den Zielprodukten führten, können vielfältiger Natur sein. Während der Mes\*-Substituent sterisch zu anspruchsvoll sein könnte, sodass es nicht zur Reaktion mit dem Kaliumgermoldiid  $K_2[91]$  kommt, könnte das  $C_6F_5$ -substituierte Boran **150i** zu reaktiv sein, um selektiv den Borol-Germanium(II)-Komplex zu bilden. Ähnliches könnte aufgrund der dritten Halogenfunktion, welche in dieser Umsetzung weitere Salzmetathesereaktionen eingehen könnte, für das  $BBr_3$  (**151j**) gelten. In diesem Fall scheint der gewählte Weg zu den Borol-Ge(II)-Komplexen entscheidend zu sein, da die bereits beschriebene Syntheseroute von SINDLINGER zu einem analogen chlosubstituierten Borol-Ge(II)-Komplex führte.<sup>[128]</sup>



**Schema 29.** Versuchte Synthesen der Borol-Germanium(II)-Komplexe **107i**, **107j** und **107h**.

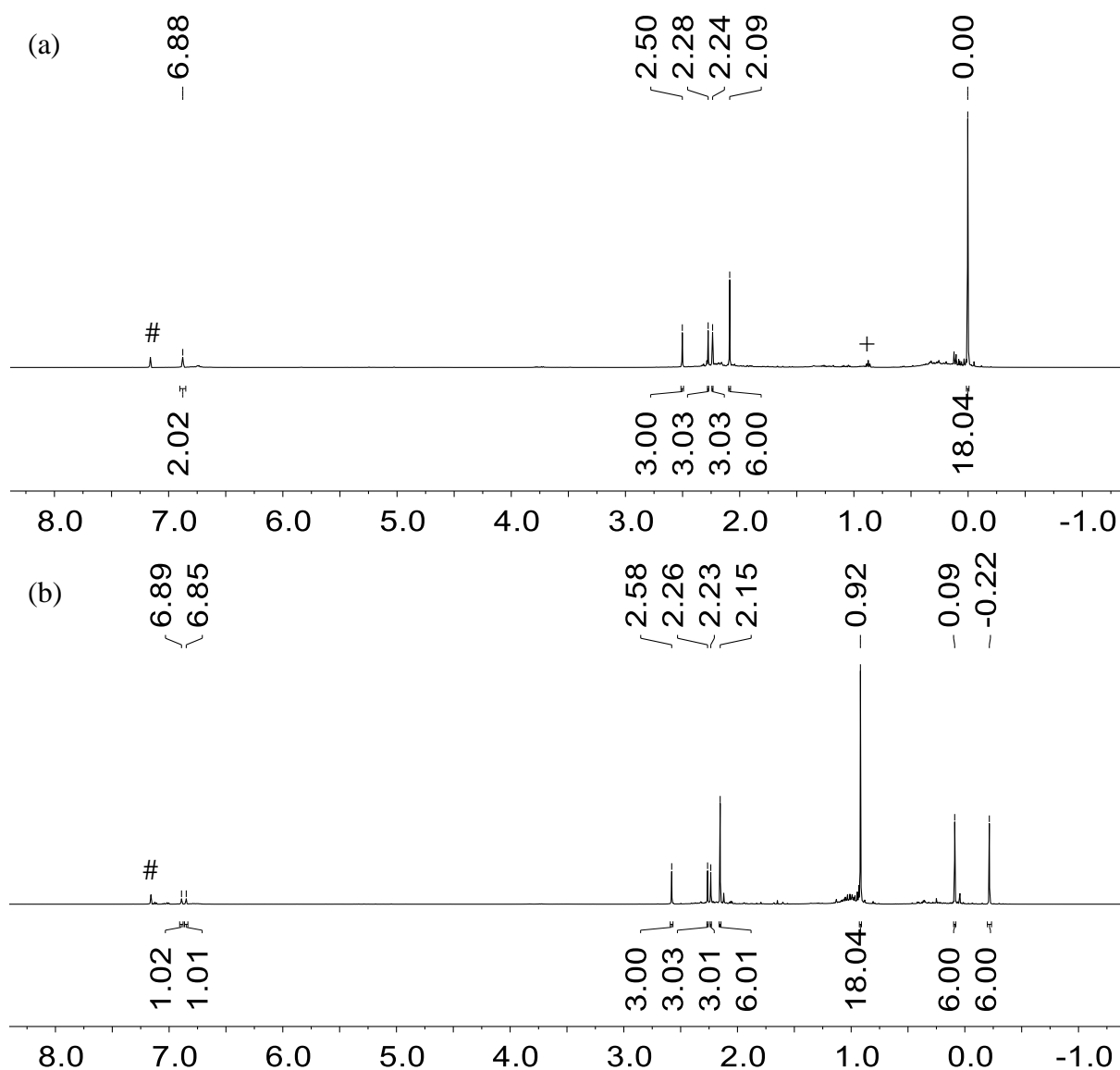
### 3.3.2.3 Charakterisierung der Borol-Germanium(II)-Komplexe

#### 3.3.2.3.1 NMR spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe

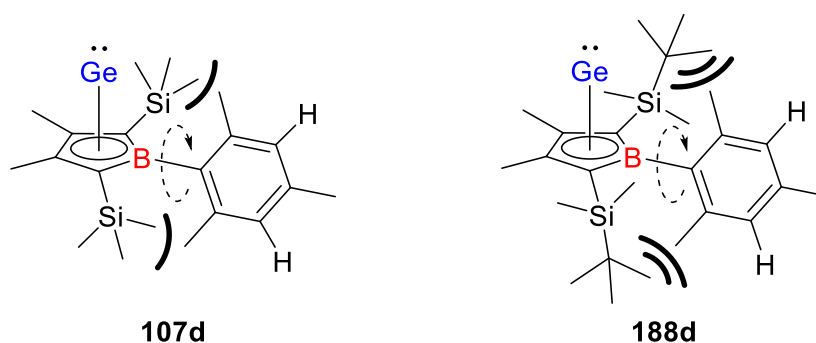
Die NMR spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** und **188d-g** erfolgte für **107d**, **107f** und **188d** aus den Rohprodukten und für die Komplexe **107e** und **107g** sowie **188e-g** aus den isolierten kristallinen Produkten. Da die mesitylsubstituierten Komplexe **107d** und **188d** lediglich als Rohprodukte erhalten wurden,

werden diese NMR Spektren dargestellt und genauer diskutiert. Die NMR Spektren der Verbindungen **107d** und **188d** zeigen jedoch auf, dass die Umsetzung der Kaliumgermoldiide  $K_2[91-92]$  mit den Boranen **151d,g** und **150e-f** weitestgehend selektiv zu den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107d-g** und **188d-g** führt.

Im  $^1H$  NMR Spektrum des Komplexes **107d** (Abbildung 59a) sind zwei Signale bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^1H = 2.09$  und  $\delta^1H = 0.00$  zu sehen, die ein Integralverhältnis von 6:18 aufweisen. Diese können den Methylgruppen an den  $C^{2/3}$ - bzw. den Trimethylsilylgruppen an den  $C^{1/4}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die übrigen vier Signale bei  $\delta^1H = 6.88$  sowie  $\delta^1H = 2.50$ ,  $\delta^1H = 2.28$  und  $\delta^1H = 2.24$  sind Singulets und haben ein Integralverhältnis von 2:3:3:3, welche den Wasserstoffatomen in 3- und 5-Position und den Methylgruppen in 2-,4- und 6-Position des Phenylrings des Mesitylrests zugeordnet werden können. Die beiden Methylgruppen in *ortho*-Stellung können demnach als magnetisch nicht äquivalent identifiziert werden. Dies bedeutet, dass die Rotation um die B- $C^{ipso}$ -Bindung eingeschränkt ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich im  $^1H$  NMR Spektrum für den Komplex **188d** (Abbildung 59b), der sich durch die *tert*-Butyldimethylsilylgruppen ( $-Si^tBuMe_2$ ) vom Komplex **107d** unterscheidet. Die Singuletsignale bei  $\delta^1H = 0.92$ ,  $\delta^1H = 0.09$  und  $\delta^1H = -0.22$  mit einem Integralverhältnis 18:6:6 können diesen Silylgruppen zugeordnet werden. Dabei zeigen die  $Si^tBuMe_2$ -Gruppen eine magnetische Äquivalenz, die beiden Methylgruppen der einzelnen Silylgruppen jedoch nicht. Den Methylgruppen, welche zu den  $C^{2/3}$ -Atomen benachbart sind, kann das Signal bei  $\delta^1H = 2.15$  zugeordnet werden. Der Mesitylrest weist Resonanzen bei  $\delta^1H = 6.89$  (Integral: 1H) und  $\delta^1H = 6.85$  (1H) sowie  $\delta^1H = 2.58$ ,  $\delta^1H = 2.26$  und  $\delta^1H = 2.23$  (jeweils 3H) auf. Auch hier zeigen, wie bereits für **107d** festgestellt, die Methylgruppen in *ortho*-Stellung eine magnetische Inäquivalenz. Zusätzlich sind hier die Wasserstoffatome in 3,5-Position des Mesitylrests, anders als im leichteren Homolog **107d**, ebenfalls nicht magnetisch äquivalent. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Mesitylring bevorzugt orthogonal zur Borolringeinheit steht. Die eingeschränkte Rotation des Mesitylrings um die B- $C^{ipso}$ -Bindung in den Komplexen **107d** und **188d** kann auf den sterischen Anspruch der Silylgruppen der Borolringeinheit und der beiden *ortho*-Methylgruppen der Mesityleinheit zurückgeführt werden (Abbildung 60).

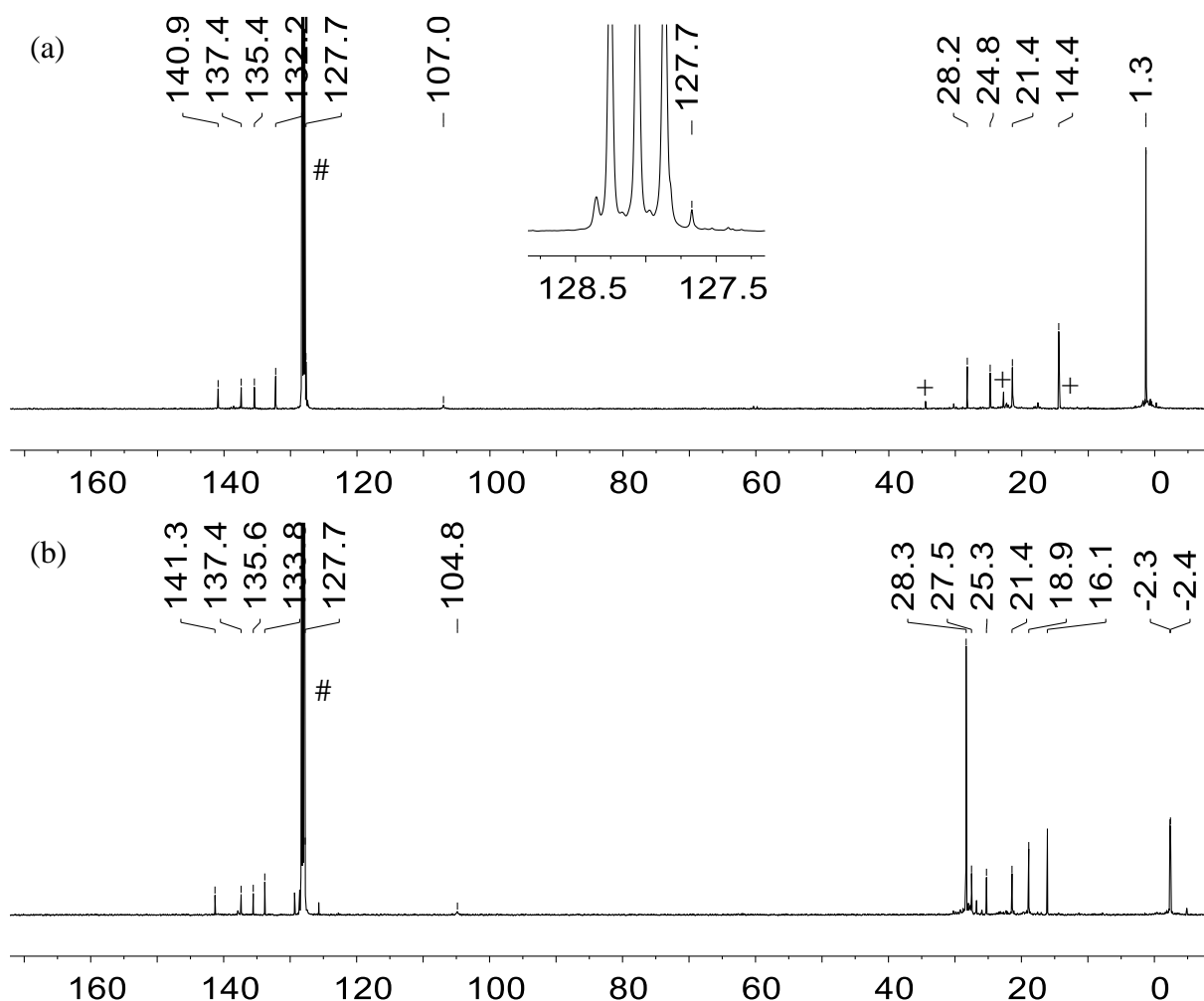


**Abbildung 59.**  $^1\text{H}$  NMR Spektren (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe (a) **107d** und (b) **188d** aus den Rohprodukten, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , + = *n*-Pentan.



**Abbildung 60.** Eingeschränkte Rotation des Mesitylrings um die B-C<sup>ipso</sup>-Bindungsachse aufgrund sterisch anspruchsvoller Silylgruppen und der *ortho*-Methylgruppen in den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107d** und **188d**.

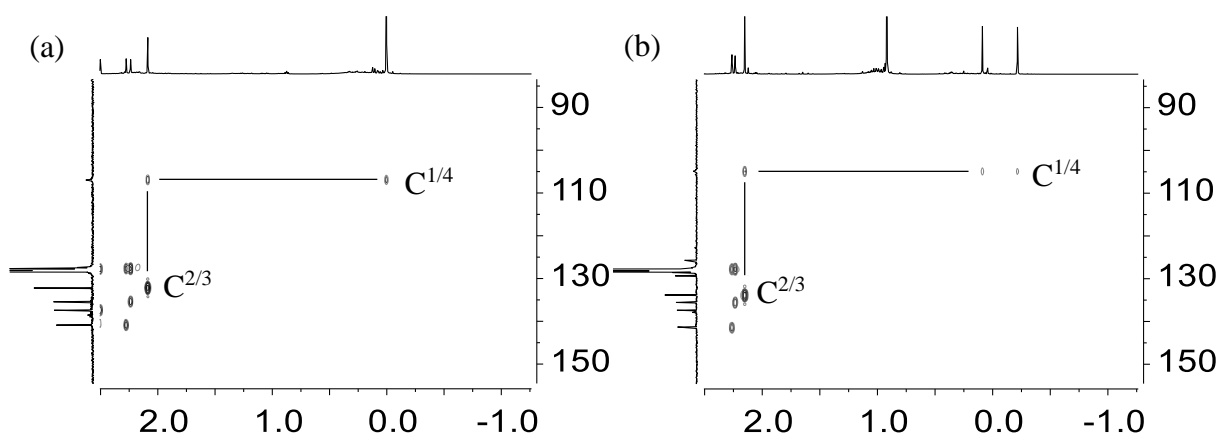
In den  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d** (Abbildung 61a) und **188d** (Abbildung 61b) sind Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C} = 1.3$  (**107d**) und bei  $\delta^{13}\text{C} = -2.3, -2.4$  (**188d**) erkennbar. Diese sind den Methylgruppen der jeweiligen Silylgruppen zuzuordnen. Weiterhin sind den Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-Gruppen im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum in Abbildung 61b die Signale bei einer Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 28.3$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und  $\delta^{13}\text{C} = 18.9$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) zuzuweisen. Den C<sup>2/3</sup>-Atomen benachbarten Methylgruppen können die Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 14.4$  (**107d**) und bei  $\delta^{13}\text{C} = 16.1$  (**188d**) zugeordnet werden. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale des Mesitylrests liegen für beide Komplexe in den erwarteten Bereichen für sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome. Die eingeschränkte Rotation des Mesitylrests um die B-C<sup>ipso</sup>-Bindungsachse (Abbildung 60) ist auch in den  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren erkennbar. Die magnetisch nicht-äquivalenten Methylgruppen in *ortho*- bzw. *para*-Position sind in den Verschiebungsbereichen  $\delta^{13}\text{C} = 28.2$ -21.4 für den Komplex **107d** und  $\delta^{13}\text{C} = 27.5$ -21.4 für den Komplex **188d** zu finden, während die Signale bei jeweils  $\delta^{13}\text{C} = 127.7$  (**107d** und **188d**) und im Bereich  $\delta^{13}\text{C} = 140.9$ -135.4 (**107d**) bzw.  $\delta^{13}\text{C} = 141.3$ -135.6 (**188d**) den am aromatischen Ring beteiligten Kohlenstoffatomen des Mesitylrests zugeordnet werden können.



**Abbildung 61.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der mesityl-substituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe (a) **107d** und (b) **188d** aus den Rohprodukten, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ , + = *n*-Pentan.

Die Resonanzfrequenzen der Ring-C-Atome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  der beiden Komplexe sind wie bereits beschrieben charakteristisch für die jeweilige Substanzklasse und können aufgrund des Substitutionsmusters im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum eindeutig den jeweiligen Signalen zugeordnet werden. Die Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 107.0$  (**107d**, Abbildung 61a) und  $\delta^{13}\text{C} = 104.8$  (**188d**, Abbildung 61b) sind aufgrund des benachbarten Boratoms (Kernspinqantenzahl  $I = 3/2$ ) mit  $\Delta\nu_{1/2} = 27.8$  Hz bzw.  $\Delta\nu_{1/2} = 24.3$  Hz relativ breit. Zudem ist in den  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektren jeweils eine Korrelation sowohl zu den H-Atomen der Methylgruppen als auch zu denen der Silylgruppen des Rings erkennbar (Abbildung 62). Diese Signale können somit

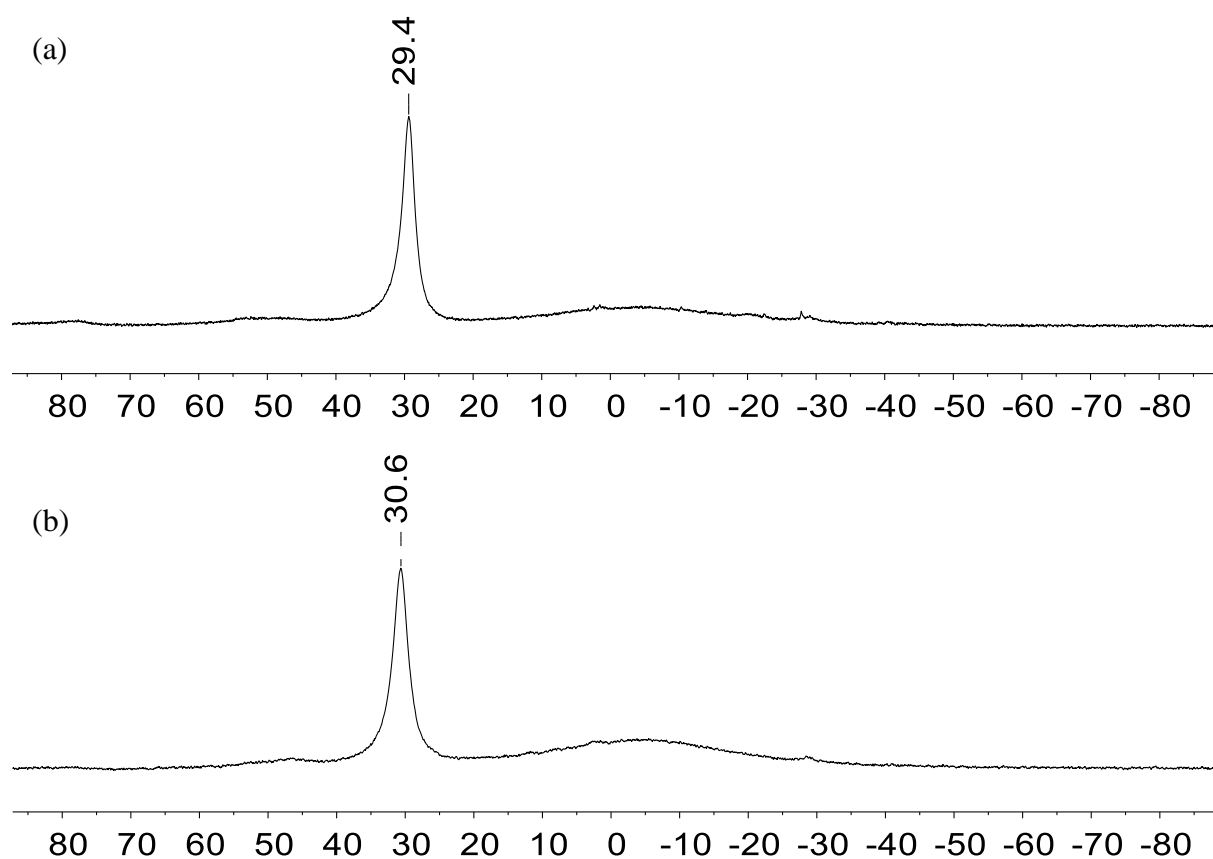
den  $C^{1/4}$ -Atomen der jeweiligen Komplexe zugeordnet werden. Die vergleichsweise scharfen Signale bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^{13}C = 132.2$  (**107d**, Abbildung 61a) und  $\delta^{13}C = 133.8$  (**188d**, Abbildung 61b) mit  $\Delta\nu_{1/2} = 5.8$  Hz bzw.  $\Delta\nu_{1/2} = 7.2$  Hz zeigen im  $^1H^{13}C$  HMBC NMR Spektrum jeweils nur eine Korrelation zu den Wasserstoffatomen der Methylgruppen bei  $\delta^1H = 2.09$  (Abbildung 62a) und  $\delta^1H = 2.15$  (Abbildung 62b) und können somit den  $C^{2/3}$ -Atomen zugeordnet werden.



**Abbildung 62.**  $^1H^{13}C$  HMBC NMR Spektren (499.9 MHz, 305.0 K,  $C_6D_6$ ) der mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe (a) **107d** und (b) **188d** aus den Rohprodukten.

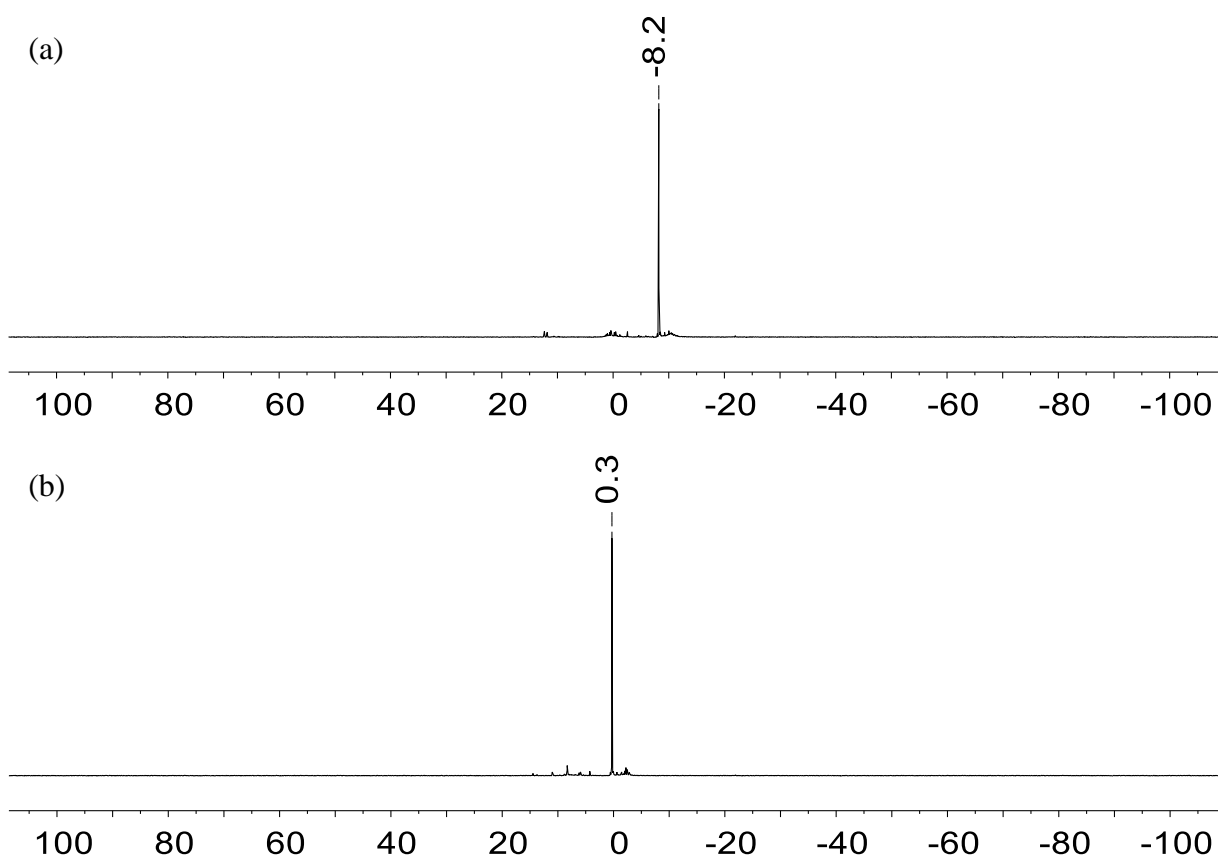
In den  $^{11}B$  NMR Spektren (Abbildung 63) ist jeweils ein Signal zu erkennen. Diese Resonanzen liegen bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^{11}B = 29.4$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 360$  Hz) für den mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplex **107d** mit  $SiMe_3$ -Gruppen sowie bei  $\delta^{11}B = 30.6$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 445$  Hz) für den  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplex **188d** mit  $Si^iBuMe_2$ -Gruppen. Die Abschirmung der Boratome sowie die geringen Halbwertsbreiten verglichen zu Borolen, wie z.B. **189** ( $\delta^{11}B = 77.1$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 2700$  Hz,  $KoZ = 3$ , siehe Abbildung 67), weisen auf eine erhöhte Koordinationszahl des Boratoms in den Komplexen **107d** und **188d** hin.





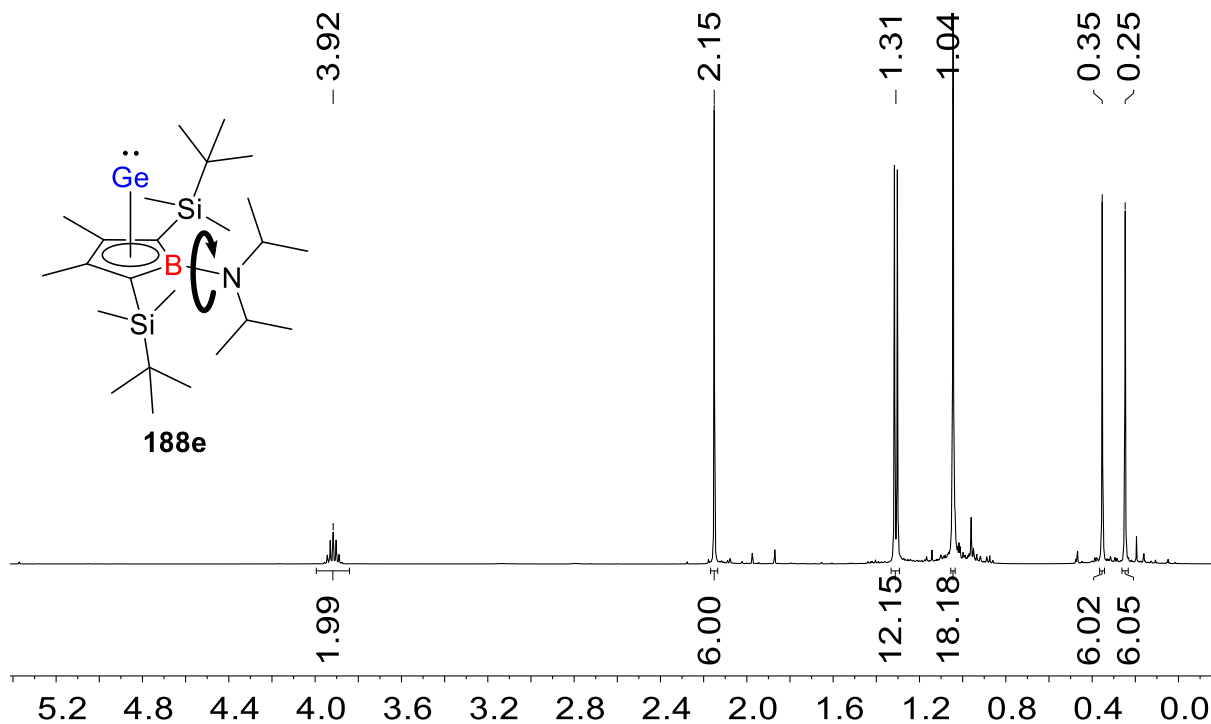
**Abbildung 63.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe (a) **107d** und (b) **188d** aus den Rohprodukten.

Die NMR spektroskopische Erfassung der Siliciumatome der Silylgruppen erfolgte mithilfe der  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektroskopie. Für den Komplex **177d** mit  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen wurde eine Resonanz bei  $\delta^{29}\text{Si} = -8.2$  festgestellt, während im Fall des Komplexes **188d** mit  $\text{Si}^t\text{BuMe}_2$ -Gruppen eine Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = 0.3$  gefunden wird. Diese leichte Verschiebung ins Tieffeld der Resonanzen für Silylgruppen ist auf den bekannten Substituenteneffekt der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen, wie z.B. bei den Vorläuferverbindungen **144-145** und  $\text{K}_2[\mathbf{91-92}]$  (vgl. Kapitel 3.1.2.2).<sup>[155]</sup>

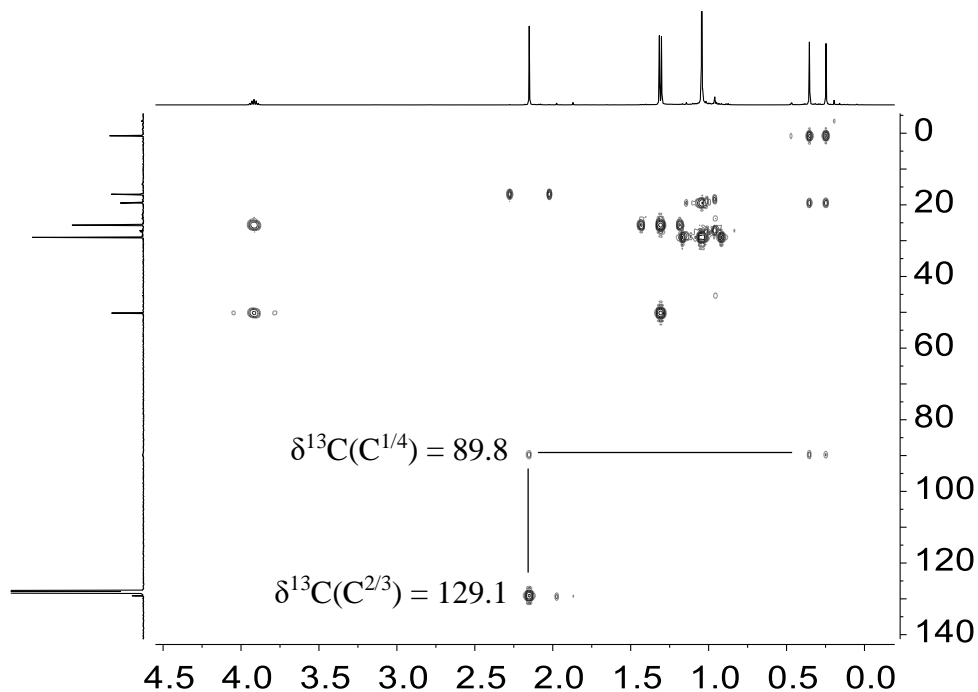


**Abbildung 64.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektren (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe (a) **107d** und (b) **188d** aus den Rohprodukten.

Den mesitylsubstituierten Borol-Germanium-Komplexen bzw. Boragermapyramidanen **107d** und **188d** als Beispiele arylsubstituierter Komplexe stehen die aminosubstituierten Borol-Germanium-Komplexe bzw. Boragermapyramidane gegenüber, deren Aminofunktion ein potentieller  $\pi$ -Donor ist. Beispielhaft für diese sind nachfolgend das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum sowie das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum für den  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ -substituierten Komplex **188e** gezeigt.



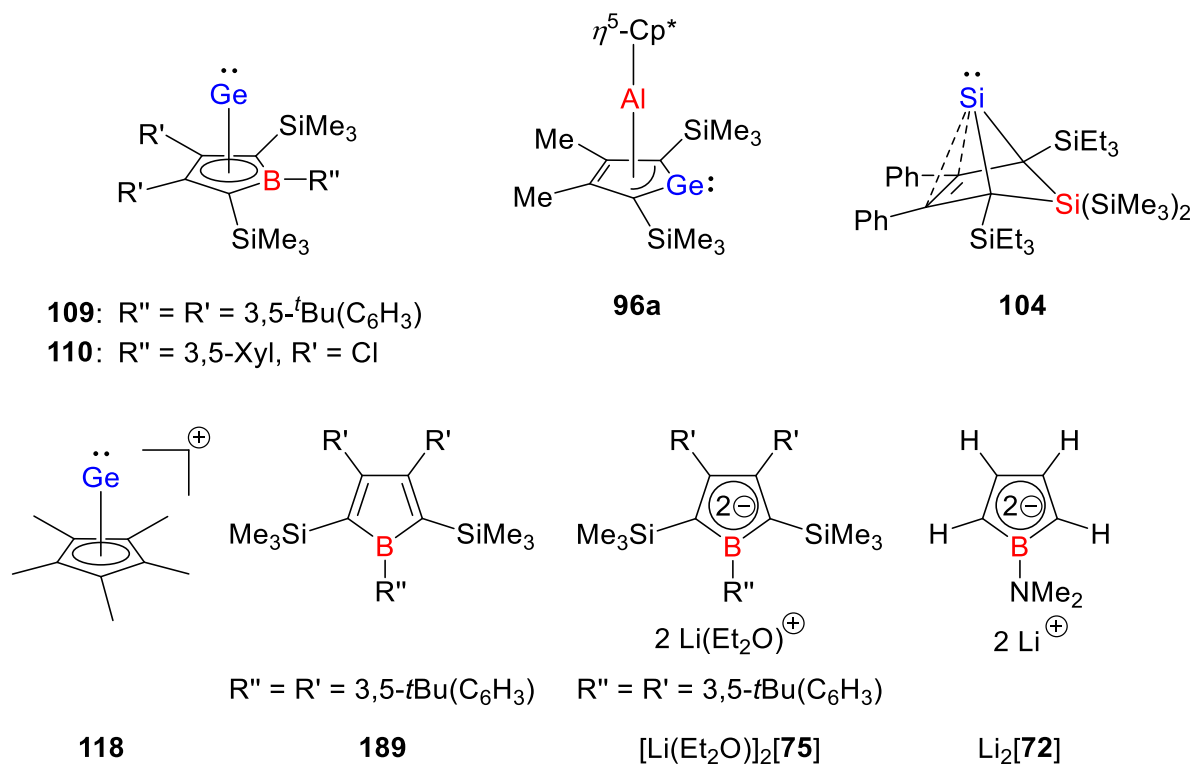
**Abbildung 65.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ -substituierten Borol-Germanium(II)-Komplexes **188e**.



**Abbildung 66.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ -substituierten Borol-Germanium(II)-Komplexes **188e**.

Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum der Verbindung **188e** sind für die zwei *iso*-Propylgruppen der Aminogruppe ein Septettsignal bei  $\delta^1\text{H} = 3.92$  (2H) und ein Dublettsignal bei  $\delta^1\text{H} = 1.31$  (12H) zu sehen. Die beiden *iso*-Propylgruppen sind demnach magnetisch äquivalent. Anders als im Fall der Rotation um die B- $\text{C}^{ipso}$ -Achse der mesitylsubstituierten Komplexe **107d** und **188d** ist die Rotation um die B-N-Achse in **188e** trotz der sterisch anspruchsvolleren  $\text{Si}^i\text{BuMe}_2$ -Gruppen nicht eingeschränkt (Abbildung 65). Eine auf der NMR Zeitskala schnelle Rotation kann auch für das leichtere Homolog **107e** sowie für die  $\text{NCy}_2$ -substituierten Borol-Germanium-Komplexe **107f** und **188f** festgestellt werden und steht zugleich im Gegensatz zu den bereits bekannten aminosubstituierten Verbindungen **107b** ( $\text{R}'' = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und **107c** ( $\text{R}'' = \text{TMP}$ ). Für die charakteristischen Resonanzfrequenzen der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  des Komplexes **188e**, die anhand des  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums bestimmt wurden, ergeben sich Werte von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 89.8$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 129.1$  (Abbildung 66). Das  $\text{C}^{1/4}$ -Atom weist im Vergleich zu den zuvor diskutierten Mesitylverbindungen **107d** und **188d** somit eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen auf. Es ergibt sich ein Unterschied von  $\Delta(\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})) = 15.0\text{-}17.2$  gegenüber diesen. Für das leichtere Homolog **107e** können sehr ähnliche  $^{13}\text{C}$  Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 89.3$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 128.3$  bestimmt werden.

Zur Einordnung dieser Ergebnisse ist eine Übersicht der charakteristischen NMR spektroskopischen Daten aller synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** und **188d-g** in Tabelle 10 aufgeführt. Für die Komplexe **107d-g** wurden zusätzlich quantenchemisch bestimmte NMR Werte aufgeführt, die mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet wurden.<sup>[255]</sup> Des Weiteren sind zum Vergleich ausgewählte Verbindungen aus der Literatur aufgeführt, die sich aus den Vorläuferverbindungen sowie den in Abbildung 67 aufgeführten Verbindungen zusammensetzen.



**Abbildung 67.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen aus der Literatur, die für die Diskussion der NMR spektroskopischen Parameter der synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** und **188** relevant sind.<sup>[122, 127-128, 166, 168, 291, 293]</sup>

Ein Vergleich der NMR spektroskopischen Daten für alle neu synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** und **188d-g** zeigt, dass die zwei unterschiedlichen Silylgruppen kaum Einfluss auf die NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> sowie des Boratoms haben. Lediglich die <sup>29</sup>Si NMR chemischen Verschiebungen weisen einen Unterschied auf, der auf die *tert*-Butylgruppe in den Komplexen **188d-g** zurückzuführen ist. Daher wird in der weiteren Diskussion der charakteristischen NMR spektroskopischen Daten lediglich auf die Verbindungen **107d-g** eingegangen.

**Tabelle 10.** Übersicht ausgewählter charakteristischer NMR spektroskopischer Daten der Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** und **188** im Vergleich zu ausgewählten Literaturverbindungen und quantenchemisch berechneten Werten (kursiv und in Klammern, berechnet auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).<sup>[255]</sup>

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_4\text{B})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiR}_3)$
<b>107d</b>	107.0 (98)	132.2 (125)	29.4 (25)	-8.2 (-8)
<b>107e</b>	89.3 (69)	128.3 (122)	34.3 (34)	-10.1 (-10)
<b>107f</b>	100.4 (86)	128.6 (122)	32.1 (28)	-10.3 (-9)
<b>107g</b>	101.7 (96)	133.5 (127)	32.5 (26)	-9.1 (-9)
<b>188d</b>	104.8	133.8	30.6	0.3
<b>188e</b>	89.8	129.1	33.8	-1.5
<b>188f</b>	102.4	129.6	32.1	-2.1
<b>188g</b>	101.1	134.6	32.4	-0.4
<b>144</b> <sup>[155]</sup>	132.9	160.9	-	-7.7
$\text{K}_2[\mathbf{91}]$ <sup>[155]</sup>	156.1	130.9	-	-15.9
<b>107a</b> <sup>[115]</sup>	99.3, 99.8	133.6, 134.8	37.2	-8.7, -9.1
<b>107b</b> <sup>[114]</sup>	103.2	127.7	30.7	-9.6
<b>107c</b> <sup>[114]</sup>	105.5	129.3	29.5	-9.2
<b>109</b> <sup>[128]</sup>	113.2	141.8	30.2	-7.4
<b>110</b> <sup>[128]</sup>	106.6	138.8	29.2	-7.0
<b>96a</b> <sup>[115]</sup>	167.0	149.9	-	-9.5
<b>104</b> <sup>[168]</sup>	40.3	139.5	-	-0.2
<b>118</b> <sup>[293]</sup>		121.6	-	-
<b>189</b> <sup>[291]</sup>	139.2	182.8	77.1	-9.2
$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\mathbf{75}]$ <sup>[127]</sup>	103.9	131.7	36.6	-12.7
$\text{Li}_2[\mathbf{72}]$ <sup>[122]</sup>	82.8	98.9	27.0	-

Die synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** weisen insgesamt ähnliche charakteristische NMR spektroskopische Verschiebungen, verglichen zu den bereits literaturbekannten Verbindungen **107a-c** der Arbeitsgruppe MÜLLER<sup>[114-115]</sup> und auch zu **109** und **110** der Gruppe um SINDLINGER, auf.<sup>[128]</sup> Dennoch ergeben sich leichte Unterschiede für die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome der Komplexe **107a-g**, die im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 107.0\text{-}89.3$  für die  $\text{C}^{1/4}$ -Atome sowie von  $\delta^{13}\text{C} = 134.8\text{-}127.7$  für die  $\text{C}^{2/3}$ -Atome liegen. Diese

können als  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in einem Borolringsystem mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen interpretiert werden. Das zeigen nicht nur die Daten der bereits bekannten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe. Sowohl die ähnlichen NMR spektroskopischen Daten der Lithiumsalze der Boroldianionen  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\mathbf{75}]$  und  $\text{Li}_2[\mathbf{72}]$  als auch die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen des isolobalen Germaniumkations **118** weisen ebenso darauf hin.<sup>[122, 127]</sup> Ein Vergleich mit den Resonanzen des nicht-aromatischen Germols **144** sowie des potentiell antiaromatischen Borols **189** schließt mögliche Reaktionen wie eine Oxidation des Dianions **91** zum Germol **144** oder die Bildung eines Borols nach Eliminierung von Germanium(0) aus.<sup>[155, 291]</sup> Des Weiteren sind anhand der NMR chemischen Verschiebungen Unterschiede der hier diskutierten Borol-Germanium(II)-Komplexe zu den isomeren Boragermapyramidanen, den Germolkomplexen der Borylene **185**, erkennbar. In den vorangegangenen theoretischen Studien wurden diese bereits in Betracht gezogen, weisen jedoch teilweise deutlich andere Charakteristika auf, die sich vor allem in den  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome äußern. Beim Dikaliumgermoldianion  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  sowie beim Germaaluminocen **96a** als Beispiele für Germolringsysteme mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen liegen die  $\text{C}^{1/4}$ -Atome bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^{13}\text{C} = 156.1$  bzw.  $167.0$  und demnach sogar weiter im Tieffeld als die  $\text{C}^{2/3}$ -Atome bei  $\delta^{13}\text{C} = 130.9$  bzw.  $149.9$ .<sup>[115, 155]</sup> Diese signifikanten Unterschiede sind ein weiterer Hinweis auf die stattfindende Germol-zu-Borol-Umlagerung.

In Abhängigkeit vom Substituenten des Boratoms ist ähnlich zu den quantenmechanischen Betrachtungen (siehe Kapitel 3.3.2.1) ein leichter Trend zu erkennen. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome liegen für Substituenten wie dem Mesitylrest als neutraler Substituent weiter im Tieffeld ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}, \mathbf{107d}) = 107.0$ ) als für Substituenten wie dem Di-*iso*-propylaminorest ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}, \mathbf{107e}) = 89.3$ ) der potentiell  $\pi$ -donorfähig ist. Daraus kann geschlossen werden, dass sich für die Kohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  in **107e** die Koordinationszahl (KoZ) gegenüber der KoZ der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome in **107d** erhöht. Dies zeigt der Vergleich zum verwandten Sila-BCH-Silylen **104**, dessen  $\text{C}^{1/4}$ -Atome mit  $\text{KoZ} = 4$  bei einer deutlich niedrigeren Frequenz ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 40.3$ ) detektiert wird.<sup>[168]</sup> Gleichzeitig ist die KoZ des Boratoms in **107e** niedriger. Dies ist anhand der  $^{11}\text{B}$  NMR Resonanzen zu erkennen, für die mit steigender potentieller Donorfähigkeit der Substituenten ein Trend in Richtung tiefes Feld zu beobachten ist. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal des Komplexes **107d** ( $\delta^{11}\text{B} = 29.4$ ) ist gegenüber Komplex **107e** ( $\delta^{11}\text{B} = 34.3$ ) leicht hochfeldverschoben. Die Unterschiede innerhalb der verschiedenen Aminosubstituenten

können unterdessen nicht nur auf Donorfähigkeiten zurückgeführt werden, sondern möglicherweise auch auf den sterischen Anspruch der Reste des Stickstoffatoms. Anhand der NMR Spektroskopie konnten für die literaturbekannten N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und TMP-substituierten Komplexe **107b** und **107c** eine auf der NMR Zeitskala langsame Rotation der Aminofunktion und damit magnetisch inäquivalente Substituenten am Stickstoffatom festgestellt werden, während die *iso*-Propylgruppen des N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **107e** und die Cyclohexylgruppen des NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **107f** magnetisch äquivalent sind. Der NCy<sub>2</sub>-Substituent in Verbindung **107f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 100.4$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 32.1$ ) übt jedoch geringeren Einfluss auf den Borol-Germanium-Komplex aus als der N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-Substituent in Komplex **107e** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 89.3$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 34.3$ ). Der Vergleich des ferrocenylsubstituierten Komplexes **107g** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 101.7$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 32.5$ ) zum mesitylsubstituierten Komplex **107d** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 107.0$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 29.4$ ) zeigt, dass auch Unterschiede zwischen neutralen und elektronenreichen Arylsubstituenten beobachtet werden können.

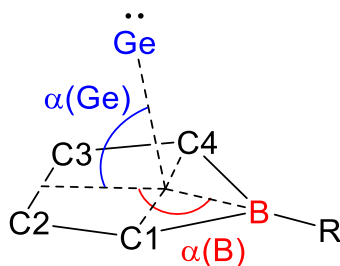
Die quantenchemisch berechneten NMR Werte für die Verbindungen **107d-g** stimmen insgesamt mit den experimentell erhobenen Daten überein. Lediglich für die berechneten <sup>13</sup>C NMR Daten der C<sup>1/4</sup>-Atome liegen teilweise größere Abweichungen von bis zu  $\Delta(\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})) = 20$  vor. Dennoch spiegeln auch diese Werte den Trend wider, der anhand der experimentellen Daten diskutiert wurde, sodass diese Abweichungen keinerlei Auswirkungen auf die Interpretation der NMR spektroskopischen Daten haben.

### 3.3.2.3.2 Strukturelle und quantenmechanische Charakterisierung der Borol-Germanium(II)-Komplexe

Im Verlauf der Untersuchungen der Borol-Germanium(II)-Komplexe bzw. Boragermapyramidane gelang es, von den Verbindungen **107e**, **107g** und **188e-g** Einkristallstrukturanalysen durchzuführen. Die daraus erhaltenen strukturellen Parameter werden im Folgenden zunächst mit bekannten Literaturverbindungen verglichen und die anschließende Diskussion durch Dichtefunktionalrechnungen unterstützt. Da hierbei das Hauptaugenmerk auf dem Einfluss des Substituenten am Boratom liegt, ist eine Unterscheidung in Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe und in Arylborol-Germanium(II)-Komplexe, wozu



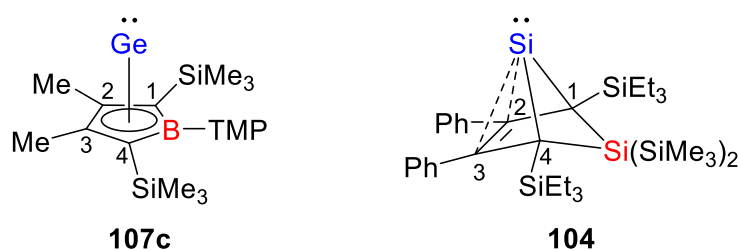
auch die ferrocenylsubstituierten Komplexe gezählt werden, sinnvoll. Ein wichtiger struktureller Parameter in der Diskussion der Komplexe ist der Winkel  $\alpha$  des Gruppe 14 Elements, in diesem Fall des Germaniums, vor allem jedoch der des Gruppe 13 Elements, in diesem Fall des Bors. Sie sind definiert als Winkel zwischen dem Vektor der Mittelpunkte der C1-C4- sowie der C2-C3-Strecke und dem jeweiligen Vektor des Mittelpunkts der C1-C4-Strecke zum Gruppe 14 Element bzw. zum Gruppe 13 Element.<sup>[16, 114, 169]</sup> Dies ist in Abbildung 68 dargestellt und kann später dementsprechend auf andere Elemente übertragen werden.



**Abbildung 68.** Bestimmung der Abknickwinkel  $\alpha(\text{Ge})$  und  $\alpha(\text{B})$ , die als Winkel zwischen dem Vektor der Mittelpunkte der C1-C4- sowie der C2-C3-Strecke und dem jeweiligen Vektor des Mittelpunkts der C1-C4-Strecke zum Gruppe 14 Element bzw. zum Gruppe 13 Element definiert sind.

### 3.3.2.3.2.1 Charakterisierung der Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe

Zunächst werden die Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe **107e**, **188e** und **107f** genauer betrachtet. Wie in den vorherigen Kapiteln erwähnt, sind Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe durch die Arbeitsgruppe MÜLLER bereits in der Literatur bekannt. Für den 2,2,6,6-tetramethylpiperidino(TMP)substituierten Komplex **107c** wurden auch Strukturdaten erhalten, sodass eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex bzw. als *nido*-Cluster oder [5]Pyramidan erfolgte.<sup>[114]</sup> Die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkungen zwischen Boroleinheit und exocyclischer Aminofunktion waren dabei gehindert. Zudem bietet sich ein Vergleich mit dem Sila-BCH-Silylen **104**, dessen berechnete Struktur sehr gut mit den NMR spektroskopischen Daten übereinstimmte, auch als *arachno*-Cluster bzw. als [4]Pyramidan klassifiziert werden kann, an, da BCH-Tetrylene und die  $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplexe verwandte Verbindungsklassen sind (Abbildung 69).<sup>[168]</sup>



Ge-B 233.6 pm	-
Ge-C1 219.9 pm	Si-C1 205.0 pm
Ge-C2 219.4 pm	Si-C2 212.7 pm
C1-C2 145.9 pm	C1-C2 147.7 pm
C2-C3 142.6 pm	C2-C3 141.1 pm
B-N 149.0 pm	-
Ge-B-N-C13 173°	-
$\alpha(\text{Ge})$ 80°	$\alpha(\text{Si:})$ 84.3°
$\alpha(\text{B})$ 170°	$\alpha(\text{Si})$ 139.9°

**Abbildung 69.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen für die Diskussion der strukturellen Parameter der dargestellten Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe.<sup>[114, 168]</sup>

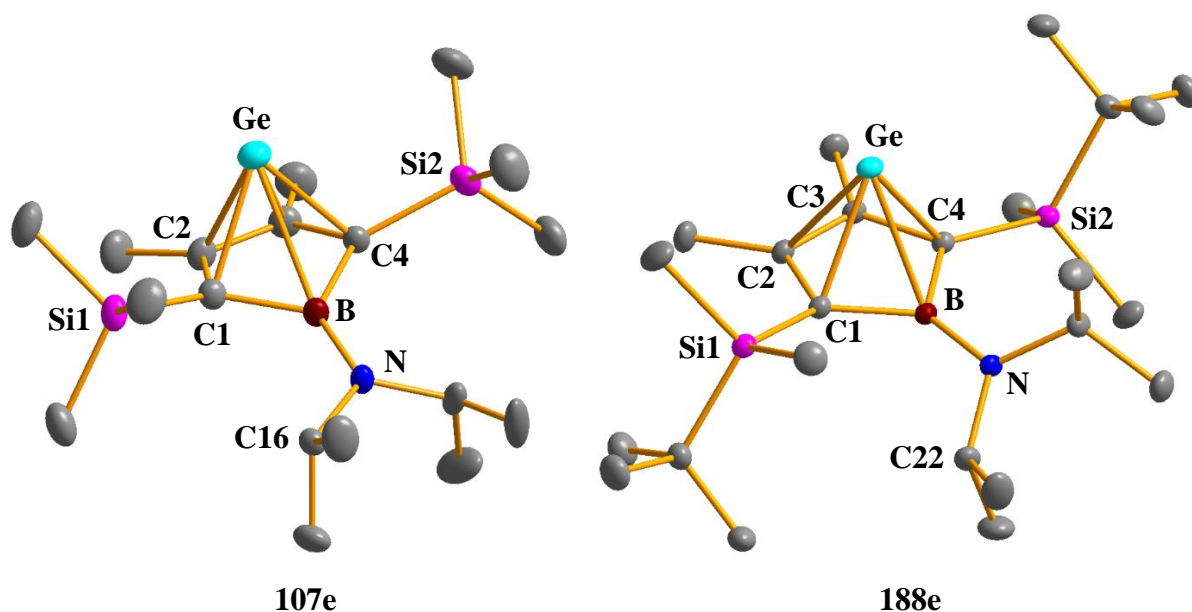
Boragermapyramidan **107e** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  mit 2 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es liegt eine Fehlordnung von 18% vor, die im kristallographischen Anhang dargestellt ist (Kapitel 9). Eine der zu 82% vorherrschenden Molekülstrukturen ist in Abbildung 70 gezeigt. Der ebenso  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ -substituierte Komplex **188e** mit  $\text{Si}^i\text{BuMe}_2$ -Gruppen in 2,5-Position der Ringeinheit kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Auch hier liegt eine Fehlordnung vor, die 3% beträgt. Die zu 97% vorherrschende Molekülstruktur ist ebenfalls in Abbildung 70 dargestellt.

Die Molekülstruktur des Borol-Germanium(II)-Komplexes **107e** weist sehr ähnliche Bindungslängen zwischen dem Germaniumatom und den vier Kohlenstoffatomen C1/C4 bzw. C2/C3 auf. Diese liegen zwischen  $d(\text{Ge-C}^{\text{Ring}}) = 217.6\text{-}218.3$  pm und sind somit um ca. 21-22 pm länger als die auf Grundlage von Kovalenzradien berechnete Ge-C-Einfachbindung ( $\sum \Gamma_{\text{kov}}(\text{Ge-C}) = 196$  pm).<sup>[257]</sup> Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen der Borolringeinheit deuten auf ein System delocalisierter Elektronen hin, liegen sie mit  $d(\text{C1-}$

C2) = 147.3 pm,  $d(\text{C3-C4}) = 147.2$  pm sowie  $d(\text{C2-C3}) = 142.9$  pm zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (154.1 pm) und -Doppelbindungen (133.7 pm).<sup>[294]</sup> Diese strukturellen Parameter sind vergleichbar mit denen des bereits bekannten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexes **107c**.<sup>[114]</sup>

Im Vergleich mit diesem treten allerdings auch signifikante Unterschiede in der Struktur von **107e** auf. Der Torsionswinkel Ge-B-N-C16 beträgt  $89.9^\circ$ . Dies hat zur Folge, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms potentiell in das freie p-Orbital des Boratoms doniert und damit eine  $\pi$ -Wechselwirkung des Borolrings mit der exocyclischen Aminogruppe ausbildet. In **107c** beträgt der Torsionswinkel  $173^\circ$  und das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom kann keine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Borolring eingehen.<sup>[114]</sup> Dieser Unterschied äußert sich des Weiteren in der kürzeren B-N-Bindung. Diese ist in Verbindung **107e** mit  $d(\text{B-N}) = 142.5$  pm um 6.5 pm kürzer als in **107c** mit  $d(\text{B-N}) = 149.0$  pm. Durch die Sättigung des p-Orbitals am Boratom durch die exocyclische Aminofunktion verringert sich der Winkel  $\alpha(\text{B})$  auf  $152.6^\circ$  (vgl.  $\alpha(\text{B}, \text{107c}) = 170^\circ$ ). Der Ge-B-Abstand in **107e** ist mit  $d(\text{Ge-B}) = 253.4$  pm im Vergleich zum  $\eta^5$ -Komplex **107c** mit 233.6 pm um fast 20 pm länger.<sup>[114]</sup> Über der Summe der Kovalenzradien, die für eine Ge-B-Einfachbindung mit  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-B}) = 206$  pm angegeben ist, liegen jedoch beide.<sup>[257]</sup> Dieses Ergebnis liegt in Übereinstimmung mit der Erkenntnis aus der  $^{11}\text{B}$  NMR Spektroskopie, dass die KoZ des Boratoms in **107e** sinkt.

Der Aminoborol-Germanium(II)-Komplex **107e** ist zwar nicht direkt vergleichbar mit dem literaturbekannten Sila-BCH-Silylen **104** ( $\alpha(\text{Si}) = 125^\circ$ ,  $d(\text{C1-C2}) = 147.7$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 141.1$  pm), der als *arachno*-Cluster eingestuft werden kann.<sup>[168]</sup> Dennoch ist für **107e** ein Trend zu erkennen, der eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Komplex oder *nido*-Cluster im Gegensatz zum Komplex **107c**, der relativ eindeutig als solcher charakterisiert werden konnte, zumindest in Frage stellt. Es liegt die Vermutung nahe, dass das Boratom in nur noch geringerem Maße an der Clusterbildung beteiligt ist und **107e** einen Übergang zu einem borverbrückten Germa[4]pyramidan bzw. einen Bora-BCH-Germylen darstellt. Eine quantenmechanische Analyse für aminosubstituierte Borol-Germanium(II)-Komplexe, die den Einfluss des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die elektronische Situation des Komplexes bzw. Clusters genauer betrachtet, folgt daher später.

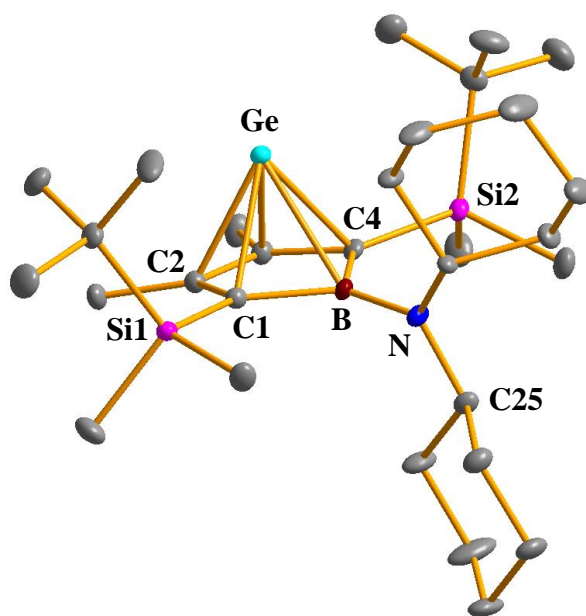


**Abbildung 70.** Molekülstrukturen der N'Pr<sub>2</sub>-substituierten Boragerma[5]pyramidane **107e** und **188e** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **107e**: Ge-B 253.4(2), Ge-C1 218.2(3), Ge-C2 217.6(3), Ge-C3 218.0(3), Ge-C4 218.3(3), C1-C2 147.4(4), C2-C3 142.9(3), C3-C4 147.2(4), B-C1 158.7(4), B-C4 158.3(4), B-N 142.5(2), Ge-B-N-C16 89.852(355),  $\alpha(\text{Ge})$  79.5,  $\alpha(\text{B})$  152.6,  $\sum\beta(\text{B})$  360.0; **188e**: Ge-B 235.26(5), Ge-C1 220.26(4), Ge-C2 219.80(4), Ge-C3 216.62(4), Ge-C4 221.98(5), C1-C2 146.36(6), C2-C3 142.97(6), C3-C4 146.34(6), B-C1 158.86(6), B-C4 158.07(6), B-N 145.53(6), Ge-B-N-C22 128.754(40),  $\alpha(\text{Ge})$  79.0,  $\alpha(\text{B})$  171.1,  $\sum\beta(\text{B})$  359.7.

Obwohl in der NMR Spektroskopie die charakteristischen <sup>13</sup>C NMR und <sup>11</sup>B NMR Signale des Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **188e** fast dieselben chemischen Verschiebungen wie für Komplex **107e** aufweisen, ergeben sich in den strukturellen Parametern ebenso Unterschiede wie im Vergleich von **107e** zu **107c**.<sup>[114]</sup> Der Torsionswinkel Ge-B-N-C22 für **188e** beträgt 128.8°, sodass eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Boroleinheit und exocyclischer Aminofunktion eingeschränkt ist. Dies spiegelt sich in der B-N-Bindungslänge wider, die sich mit  $d(\text{B-N}) = 145.5$  pm zwischen der des Komplexes **107e** ( $d(\text{B-N}) = 142.5$  pm) und der des Komplexes **107c** ( $d(\text{B-N}) = 149.0$  pm) befindet. Eine starke Ähnlichkeit zum  $\eta^5$ -Komplex **107c** weisen der Ge-B-Abstand in Komplex **188e**, die mit  $d(\text{Ge-B}) = 235.7$  pm bemessen ist, sowie

der Winkel  $\alpha(\text{B}) = 171.1^\circ$  auf. Daraus lässt sich für den Komplex **188e** ein Unterschied in der möglichen  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung zwischen Borolringeinheit und exocyclischer Aminofunktion für die Struktur in Lösung und im Festkörper ableiten, der auf den höheren sterischen Anspruch der Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-Gruppen zurückgeführt werden kann. Für den SiMe<sub>3</sub>-substituierten Komplex **107e** ergibt sich ein solcher Unterschied nicht.

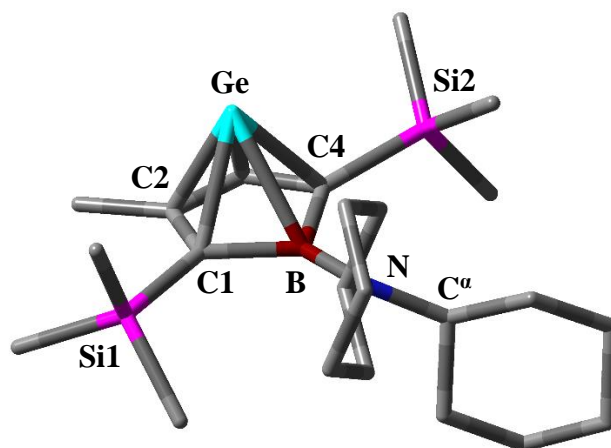
Der NCy<sub>2</sub>-substituierte Borol-Germanium(II)-Komplex **188f** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ . In der Elementarzelle befinden sich 10 Formeleinheiten, die asymmetrische Einheit besteht aus 5 Formeleinheiten. Zwei dieser Strukturen sind zu 39-46% fehlgeordnet (siehe Kapitel 9). Eine der Molekülstrukturen ist in Abbildung 71 dargestellt. Die strukturellen Parameter beziehen sich auf die dargestellte Struktur und wurden nicht über alle gemessenen Werte gemittelt. Die strukturellen Parameter des NCy<sub>2</sub>-substituierten Boragerma[5]pyramidans **188f** ähneln sehr denen des Literaturbeispiels **107c**.<sup>[114]</sup> Neben ähnlichen Bindungslängen zwischen Germaniumatom und C1/C4 bzw. C2/C3 ( $d(\text{Ge}-\text{C}^{\text{Ring}}) = 219.2\text{-}220.1$  pm) und zwischen den Kohlenstoffatomen der Borolringeinheit, die bei  $d(\text{C1}-\text{C2}) = 146.5$  pm,  $d(\text{C3}-\text{C4}) = 147.0$  pm sowie  $d(\text{C2}-\text{C3}) = 143.2$  pm liegen, liegt auch der für eine mögliche  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Boroleinheit und exocyclischer Aminofunktion entscheidende Torsionswinkel Ge-B-N-C25 mit  $168.2^\circ$  im selben Bereich wie für das TMP-substituierte Boragerma[5]pyramidan **107c** (Ge-B-N-C13  $173^\circ$ ). Im Zuge dessen ähneln auch der Ge-B-Abstand mit  $d(\text{Ge}-\text{B}) = 233.4$  pm und die B-N-Bindung mit  $d(\text{B}-\text{N}) = 148.4$  pm denen der Verbindung **107c** ( $d(\text{Ge}-\text{B}) = 233.6$  pm,  $d(\text{B}-\text{N}) = 149.0$ ). Dies könnte für Verbindung **188f** den Schluss zulassen, dass wie in Komplex **107c** keine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung zwischen Boroleinheit und exocyclischer Aminofunktion möglich ist. Aus der Diskussion der NMR spektroskopischen Parameter ist jedoch bekannt, dass der NCy<sub>2</sub>-Substituent in **188f** einen größeren Einfluss auf den Borol-Germanium-Komplex als der TMP-Substituent in **107c** ausübt.<sup>[114]</sup> Dieser Einfluss liegt in einer  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung begründet, die sowohl in **188f** als auch in dessen leichterem Homolog **107f** möglich ist.

**188f**

**Abbildung 71.** Molekülstruktur des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Boragerma[5]pyramidans **188f** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **188f**: Ge-B 233.3(2), Ge-C1 219.5(2), Ge-C2 219.8(2), Ge-C3 219.2(3), Ge-C4 220.1(2), C1-C2 146.4(3), C2-C3 143.2(3), C3-C4 147.0(3), B-C1 158.9(3), B-C4 157.7(3), B-N 148.4(3), Ge-B-N-C25 168.193(180),  $\alpha(\text{Ge})$  80.1,  $\alpha(\text{B})$  170.0,  $\sum\beta(\text{B})$  360.0.

Vorausgehende Untersuchungen zeigten, dass die experimentellen Strukturdaten des Aminoborol-Germanium-Komplexes **107c** mit der in Dichtefunktionalrechnungen auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimierten Struktur **107c** nahezu übereinstimmen.<sup>[114]</sup> Die Ebenen, die einerseits durch den Borolring und andererseits durch die TMP-Einheit aufgespannt werden, liegen demnach fast orthogonal zueinander und liegen in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der NMR Spektroskopie. Da wie auch schon im Vergleich von **107e** und **188e** die NMR spektroskopischen Daten für **107f** und **188f** ähnliche charakteristische NMR chemische Verschiebungen aufweisen, wurde für **107f** auf Grundlage der charakteristischen experimentellen Strukturdaten von **188f** ebenfalls die Struktur auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet und die Struktur optimiert. Diese ist in Abbildung 72 dargestellt. Bei Betrachtung fällt auf, dass sich im Laufe der Strukturoptimierung der

Torsionswinkel  $\text{Ge-B-N-C}^\alpha$  ändert. Dieser liegt in der optimierten berechneten Struktur von **107f** bei  $127.1^\circ$ , sodass auch die B-N-Bindung (145.5 pm) kürzer ist als in der Molekülstruktur von **188f** ( $d(\text{B-N}) = 148.4$  pm). Dies gibt einen Erklärungsansatz, warum trotz der Ähnlichkeit der strukturellen Daten von **188f** und **107c**, die eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung ausschließen, die  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung für den  $\text{NCy}_2$ -Rest in Lösung möglich ist.

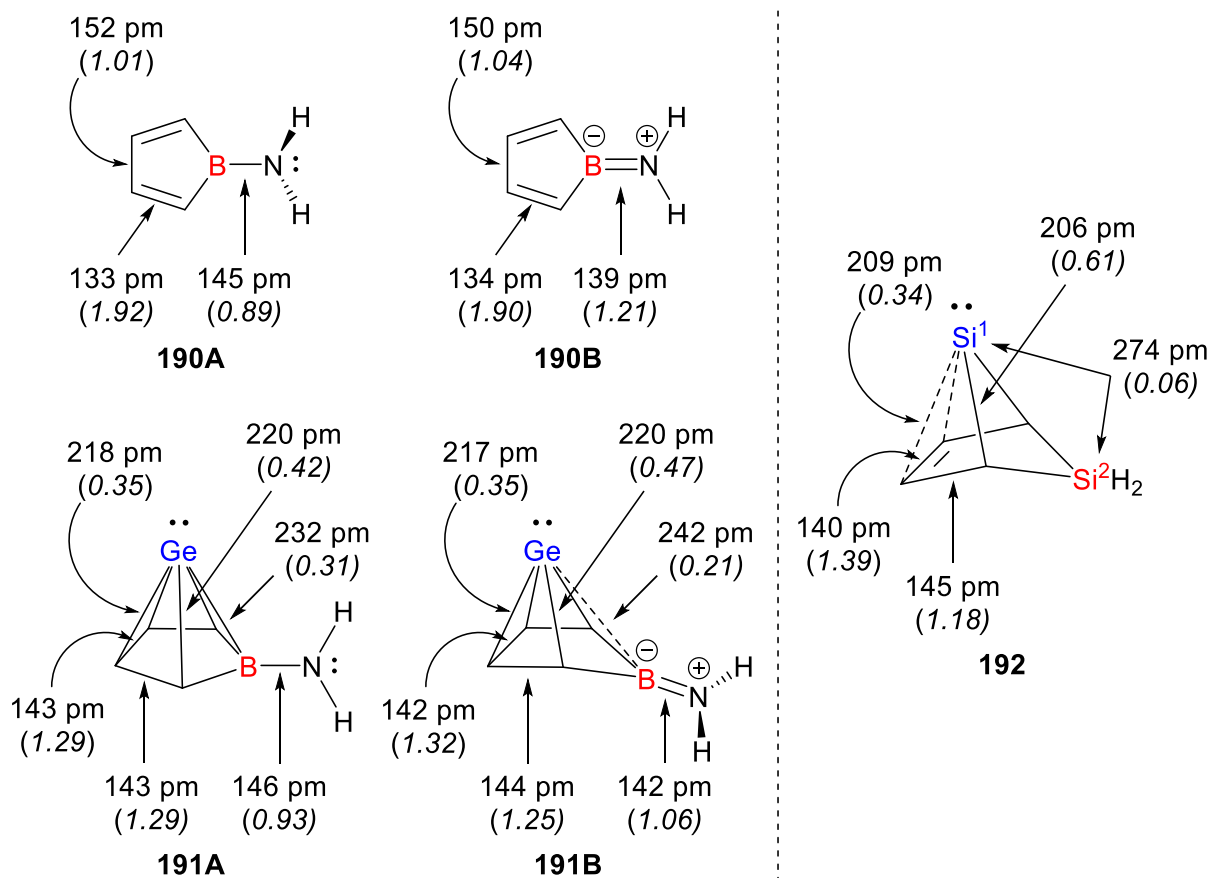


**107f**

**Abbildung 72.** Optimierte Struktur des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Komplexes **107f** (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] für **107f**: Ge-B 236.2, Ge-C1 220.0, Ge-C2 217.3, C1-C2 146.4, C2-C3 142.6, C3-C4 145.3, B-N 145.5, Ge-B-N- $\text{C}^\alpha$  127.1,  $\alpha(\text{Ge})$  79.9,  $\alpha(\text{B})$  168.8.

Aus der Diskussion der strukturellen Parameter der Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe wird ersichtlich, dass die Rotation um die B-N-Bindung der Verbindungen und der damit einhergehende Einfluss des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom auf den Borol-Germanium-Cluster in Form einer  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung eine zentrale Rolle in der Betrachtung der Aminoboragermapyramidane spielen. Um ein besseres Verständnis darüber zu erlangen, folgen nun weitere quantenmechanische Analysen. Dazu wurden zunächst die Modellverbindungen **191A** und **191B** auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau in  $C_s$ -Symmetrie optimiert und im Anschluss eine *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analyse<sup>[260-261]</sup> durchgeführt. Die Werte für **191A** stimmen mit denen überein, die bereits von der Arbeitsgruppe MÜLLER veröffentlicht wurden und sollen die Bindungssituation in Aminoborol-Germanium(II)-

Komplexen modellieren, bei der eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung nicht vorliegt.<sup>[114]</sup> Modell **191B** hingegen soll aufbauend auf den Erkenntnissen aus den experimentellen NMR Daten und Strukturparametern als Modell für Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe wie **107e** dienen, bei denen eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung ausgebildet wird.



**Abbildung 73.** Berechnete Bindungslängen und WIBERG Bindungsindizes (WBIs) für die Modellverbindungen **190A**, **190B**, **191A**<sup>[114]</sup>, **191B** und Modell-Sila-BCH-Silylen **192** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, WBIs kursiv und in Klammern).

Um im Verlauf der Diskussion, vor allem in Hinblick auf die Wechselwirkungen der Boroleinheit und der exocyclischen Aminofunktion, besser abschätzen zu können, wie die berechneten Parameter in **191A** und **191B** einzuordnen sind, wurden zusätzlich die Modellverbindungen **190A** und **190B** auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau optimiert und einer NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> unterzogen. Die Borole **190A** und **190B** weisen in der Ringeinheit ein  $\pi$ -Elektronensystem mit lokalisierten Doppelbindungen auf. Für beide Borole ergeben sich



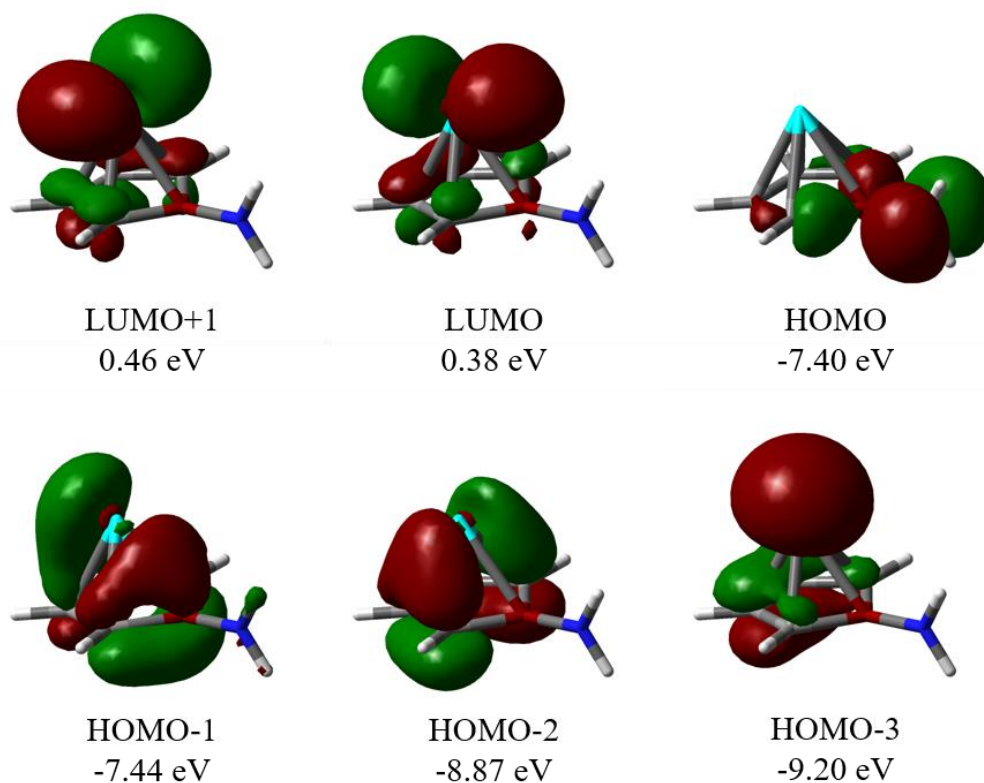
dabei kaum Unterschiede. Die Bindungslängen liegen bei  $d(\text{C1-C2}) = 133 \text{ pm}$  und  $d(\text{C2-C3}) = 152 \text{ pm}$  für **190A** und bei  $d(\text{C1-C2}) = 134 \text{ pm}$  und  $d(\text{C2-C3}) = 150 \text{ pm}$  für **190B**. Dies spiegelt sich auch in den WIBERG Bindungsindizes (WIBIs) wider, die bei 1.90-1.92 für die C-C-Doppelbindungen und bei 1.01-1.04 für die C-C-Einfachbindungen liegen. In Verbindung **190A**, bei der die Boroleinheit und die vom  $\text{NH}_2$ -Rest aufgespannte Ebene orthogonal zueinanderstehen, liegt die B-N-Bindung bei  $145 \text{ pm}$ . Für den WBI wurde ein Wert von 0.89 berechnet. In Verbindung **190B** stehen Boroleinheit und die vom  $\text{NH}_2$ -Rest aufgespannte Ebene in einer Ebene, sodass das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in das freie p-Orbital am Boratom donieren kann. Dies äußert sich in einer zu **190A** um  $6 \text{ pm}$  verkürzten B-N-Bindung ( $d(\text{B-N}) = 139 \text{ pm}$ ) und einem signifikant höheren WBI von 1.21, die auf eine B-N- $\pi$ -Wechselwirkung hindeuten.

In der bereits in der Literatur geführten Diskussion der Modellverbindung **191A** wurden die berechneten WIBIs als signifikant genug betrachtet, um von kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Germaniumatom in der apikalen Position und den Kohlenstoff- und Boratomen im Ring auszugehen. Dies wurde anhand von Vergleichen zu Dilithiumboroldiid  $\text{Li}_2$ [**72**] und dem Germaniumkation **118** festgestellt. Die WIBIs für die Wechselwirkungen zwischen Germaniumatom und C1/C4 sowie C2/C3 und Boratom liegen im Bereich von 0.31-0.42. Dazu weisen die C1-C2- und C2-C3-Bindungen identische Bindungslängen von  $143 \text{ pm}$  und gleiche WIBIs von 1.29 auf, die auf ein delokalisiertes Elektronensystem hindeuten. Die B-N-Bindung ( $146 \text{ pm}$ , WBI = 0.93) in **191A** weist ähnliche Parameter wie die B-N-Bindung ( $145 \text{ pm}$ , WBI = 0.89) in **190A** auf und ist demnach eher als B-N-Einfachbindung denn als Doppelbindung einzuordnen. Diese quantenmechanisch berechneten Parameter unterstützen die aus den experimentellen Werten getroffenen Schlüsse, dass die meisten der dargestellten Aminoborol-Germanium-Komplexe als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplexe bzw. als [5]Pyramidan oder 6-Vertex *nido*-Cluster ( $2n + 4 = 16$  Gerüsteelektronen bzw.  $n + 2 = 8$  Gerüsteelektronenpaare bei  $n = 6$  Gerüsteelementen) beschrieben werden können.<sup>[114]</sup>

Verbindung **191B** als Modell, das vor allem auf den experimentellen Ergebnissen der Verbindung **107e** aufbaut, soll als mögliches [4]Pyramidan bzw. 5-Vertex *arachno*-Struktur ( $2n + 6 = 16$  Gerüsteelektronen bzw.  $n + 3 = 8$  Gerüsteelektronenpaare bei  $n = 5$  Gerüsteelementen) diskutiert werden. In diesem bindet das Boratom nur mit zwei Orbitalen an den Cluster und ist an der Bildung des Clusters selbst nicht beteiligt. Zu **191A** ergeben sich jedoch vergleichsweise geringe Unterschiede. Die Bindungslängen des Germaniumatoms in der apikalen Position zu

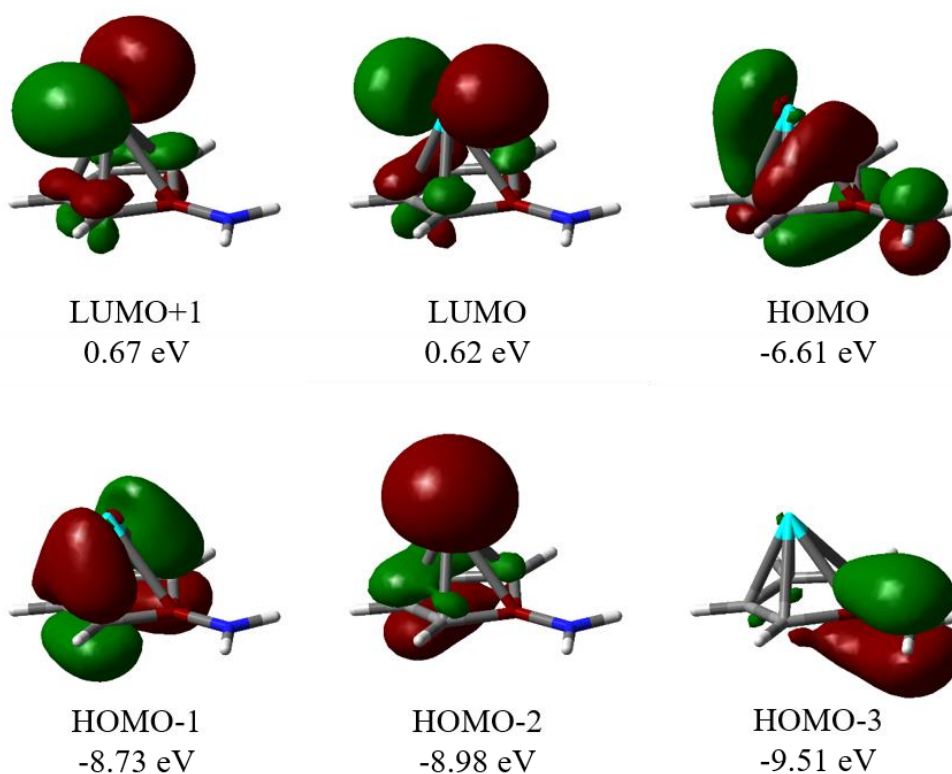
den Ringkohlenstoffatomen sind mit  $d(\text{Ge-C1}) = 220 \text{ pm}$  und  $d(\text{Ge-C2}) = 217 \text{ pm}$  sehr ähnlich zu denen in **191A**. Dennoch ist der WBI mit 0.47 für die Bindung Ge-C1 in **191B** leicht erhöht im Gegensatz zu 0.42 in **191A**. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den Vergleich der Bindungsverhältnisse zwischen den Ringkohlenstoffatomen. Während die Bindungslängen mit  $d(\text{C1-C2}) = 144 \text{ pm}$  und  $d(\text{C2-C3}) = 142 \text{ pm}$  keinen großen Unterschied aufweisen und im Vergleich zum **190B** weiterhin auf ein stark delokalisiertes Elektronensystem hindeuten, zeigen die WBIs zumindest tendenziell Unterschiede zur *nido*-Struktur **191A**. Diese liegen bei  $\text{WBI}(\text{C1-C2}) = 1.25$  und  $\text{WBI}(\text{C2-C3}) = 1.32$  im Gegensatz zu  $\text{WBI} = 1.29$  für die C-C-Bindungen in **191A**. Deutlichere Unterschiede ergeben sich wie bei den realen Systemen für die Ge-B- und die B-N-Bindung. Durch die Möglichkeit der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Borolring und Aminofunktion ergibt sich eine B-N-Bindungslänge von 142 pm sowie ein WBI von 1.06. Diese Werte liegen zwischen denen der Verbindungen **191A** (146 pm, 0.93) und **190B** (139 pm, 1.21) und zeigen, dass das p-Orbital des Boratoms, welches am  $\pi$ -System beteiligt ist, sowohl Elektronendichte vom Stickstoffatom als auch vom Germaniumatom bezieht. Dies spiegelt sich auch in einem größeren Ge-B-Abstand in **191B** von 242 pm wider, der gegenüber **191A** um 9 pm verlängert ist, und einen geringeren WBI von 0.21 aufweist. Im Vergleich der realen  $\eta^5$ -Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe zum diskutierten **107e** ist der Unterschied in den Ge-B-Abständen sogar noch größer, als von den Modellen beschrieben. Dies ist vermutlich auf die sterisch anspruchsvolleren Substituenten zurückzuführen. Da jedoch **188e** als Beispiel dient, dessen experimentelle Parameter (NMR Daten und strukturelle Parameter) sowohl als Grundlage für Modell **191A** als auch für Modell **191B** dienen, sollten die Modelle die Bindungsverhältnisse in den Realsystemen dennoch gut abbilden. Weiterhin kann festgehalten werden, dass die für **191B** berechneten WBIs eine Tendenz hin zu den berechneten Werten des modellhaften Sila-BCH-Silylens **192** ( $\text{WBI}(\text{Si1-Si2}) = 0.06$ ,  $\text{WBI}(\text{Si1-C1}) = 0.61$ ,  $\text{WBI}(\text{Si1-C2}) = 0.34$ ,  $\text{WBI}(\text{C1-C2}) = 1.18$ ,  $\text{WBI}(\text{C2-C3}) = 1.39$ ) zeigen, der als *arachno*-Cluster eingestuft werden kann. Allerdings liegt der  $\text{WBI}(\text{Ge-B})$  in Boragermapyramidan **191B** immer noch signifikant höher als der  $\text{WBI}(\text{Si1-Si2})$  in Silapyramidan **192**.

Im nächsten Schritt werden die berechneten Molekülorbitale der hier betrachteten Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe miteinander verglichen. Diese wurden für die optimierten Strukturen der Verbindungen **191A** (Abbildung 74) und **191B** (Abbildung 75) aus den Dichtefunktionalrechnungen, die auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau durchgeführt wurden, erhalten und sind nachfolgend dargestellt.<sup>[114]</sup>



**Abbildung 74.** Für die Diskussion relevante berechnete Molekülorbitale der Modellverbindung **191A** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.05).<sup>[114]</sup>

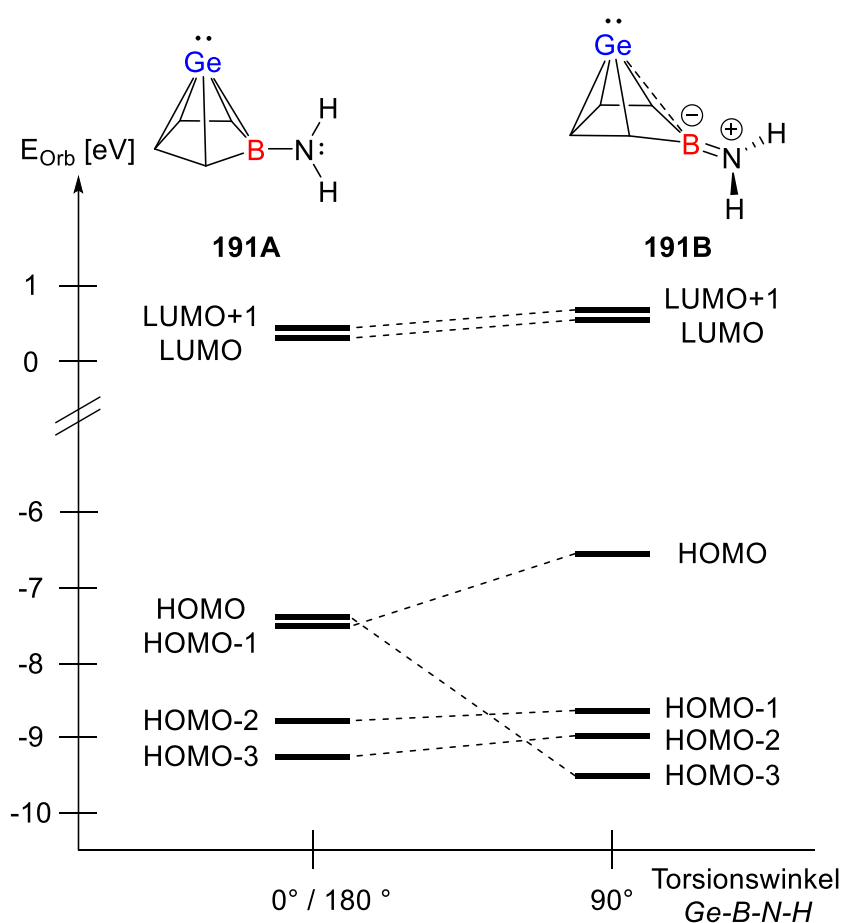
Das LUMO+1 und das LUMO zeigen hauptsächlich Beiträge der vakanten  $4p_x$ - bzw.  $4p_y$ -Orbitale des Germaniums. Das HOMO ist hauptsächlich am Stickstoffatom lokalisiert. Daraus wird ersichtlich, dass in den  $\eta^5$ -Aminoborol-Germanium-Komplexen, die durch **191A** abgebildet werden, keine B-N- $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten.  $\pi$ -Wechselwirkungen werden hingegen durch HOMO-1 sowie HOMO-2 dargestellt, die als Kombinationen der  $\pi$ -Orbitale des Borolrings mit den  $4p_x$ - bzw.  $4p_y$ -Orbitalen des Germaniums angesehen werden können. Die Kombination der  $4s$ - und  $4p_z$ -Orbitale stellt den Hauptbeitrag für das HOMO-3 dar, einen geringfügigen Beitrag leistet zudem das energetisch niedrigste  $\pi$ -Orbital des Borolrings.<sup>[114]</sup>



**Abbildung 75.** Für die Diskussion relevante berechnete Molekülorbitale der Modellverbindung **191B** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.05).

Die Betrachtung der Molekülorbitale der Verbindung **191B**, die vorrangig zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse des realen Moleküls **107e** beitragen soll, ergeben für LUMO+1 und LUMO ein ähnliches Bild. Hauptsächlich sind diese von den  $4p_x$ - bzw  $4p_y$ -Orbitalen des Germaniums dominiert. LUMO+1 und LUMO liegen mit  $E_{\text{Orb}} = 0.67$  eV und  $E_{\text{Orb}} = 0.62$  eV energetisch jedoch etwas höher im Vergleich zu **191A** mit  $E_{\text{Orb}}(\text{LUMO}+1) = 0.46$  eV und  $E_{\text{Orb}}(\text{LUMO}) = 0.38$  eV. Die besetzten Molekülorbitale von **191B** und deren energetische Lage gestalten sich jedoch unterschiedlich zu **191A**. Das HOMO wird hauptsächlich durch die Kombination der  $\pi$ -Orbitale des Borolrings mit dem zum Boratom ausgerichteten p-Orbital des Germaniums bestimmt und liegt bei  $E_{\text{Orb}}(\text{HOMO}) = -6.61$  eV. Diese Kombination der Orbitale wird, wie beschrieben, in **191A** erst durch das HOMO-1 dargestellt und liegt energetisch mit  $E_{\text{Orb}} = -7.44$  eV niedriger. Die für **191A** bestimmten Orbitalkombinationen, die die Hauptbeiträge zum HOMO-2 (Kombination aus  $\pi(\text{Borol})$ -Orbital und p(Ge)-Orbital) und HOMO-3 (hauptsächlich die Kombination der  $4s$ - und  $4p_z$ -Orbitale des Germaniumatoms)

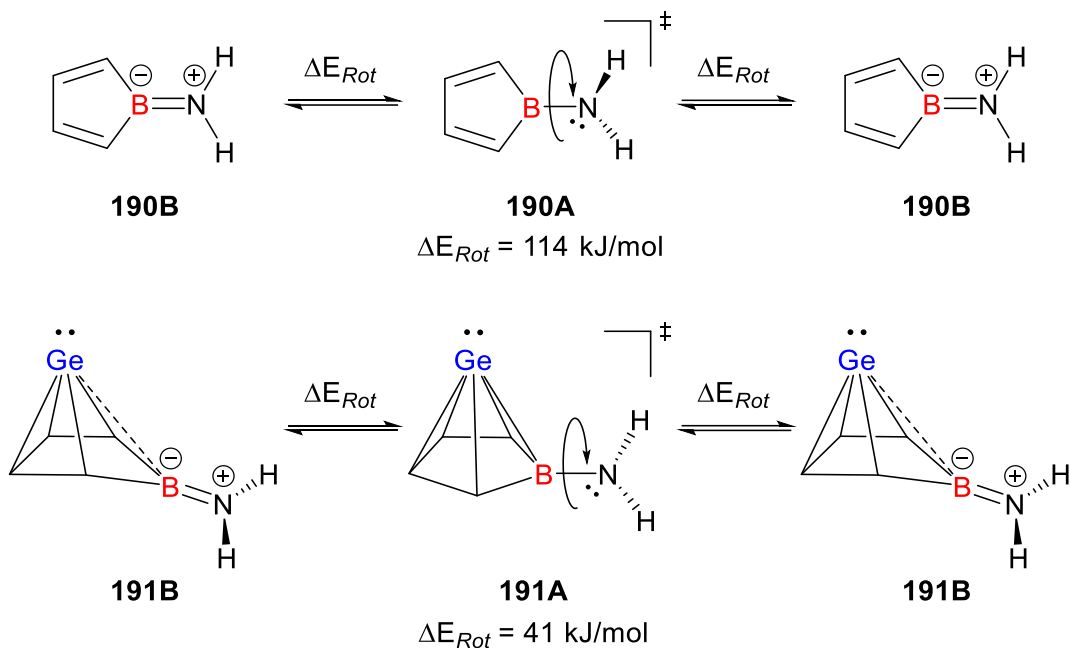
leisten, werden in Verbindung **191B** durch das HOMO-1 und HOMO-2 abgebildet. Diese liegen hier energetisch vergleichsweise nur geringfügig höher. Den deutlichsten Unterschied von Struktur **B** und **A** weist das HOMO-3 auf, welches die  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung abbildet und bei einer Energie von  $E_{\text{Orb}} = -9.51$  eV energetisch deutlich tiefer liegt als das HOMO ( $E_{\text{Orb}} = -7.40$  eV) in Struktur **A**, welches hauptsächlich am Stickstoffatom lokalisiert ist. Die Änderung der Lage der Molekülorbitale in Abhängigkeit der Rotation um die B-N-Achse der Strukturen **191A** und **191B** ist nachfolgend in einem WALSH-Diagramm zusammengefasst (Abbildung 76).



**Abbildung 76.** WALSH-Diagramm für das Modell des Borol-Germanium-Komplexes bzw. Boragermapyramidans **191**.

---

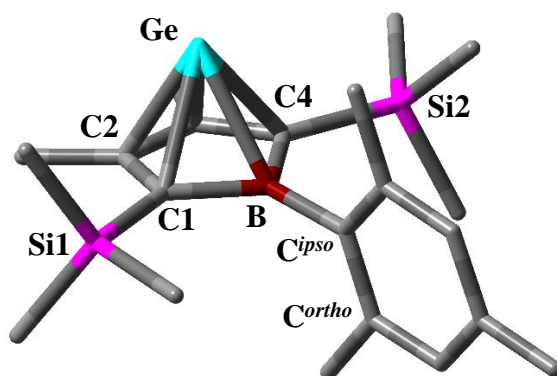
Zum Abschluss der quantenmechanischen Analysen soll die Berechnung von Energiebarrieren für die Rotation um die B-N-Bindung erfolgen (Abbildung 77). Dazu wurden die Modelle **191A** und **190A** zunächst ein weiteres Mal auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau optimiert. Die vorherigen quantenmechanischen Analysen wurden für die  $C_S$ -symmetrischen Strukturen durchgeführt, die jeweils zwei imaginäre Frequenzen aufwiesen. Diese ergaben sich einerseits aus der gehinderten Rotation der orthogonal zum Borolring stehenden Aminofunktion, welche untersucht werden soll, und andererseits aus dem trigonal-planar umgebenden Stickstoffatom. Der zur Berechnung der Rotationsbarriere benötigte Übergangszustand ( $N_{\text{Imag}} = 1$ ) wurde durch Eliminierung dieser zweiten imaginären Frequenz erhalten. Im Übergangszustand ist der Stickstoff demnach trigonal-pyramidal umgeben. Bei Vergleich der Rotationsbarrieren ist ein signifikanter Unterschied festzustellen. Für die Rotationsbarriere der B-N-Bindung beim Borol **190B** mit dem Übergangszustand **190A** wurde ein Energiewert von  $\Delta E_{\text{Rot}} = 114$  kJ/mol berechnet. Die Energiebarriere für die Rotation um die B-N-Achse beim Boragermapyramidan **191B** mit dem Übergangszustand **191A** liegt dagegen vergleichsweise niedrig. Hier wurde ein Wert von  $\Delta E_{\text{Rot}} = 41$  kJ/mol berechnet. Dieser signifikante Unterschied liegt in guter Übereinstimmung mit den zuvor durchgeführten quantenmechanischen Analysen. Das Boratom ist auch trotz einer möglichen  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom am delokalisierten Elektronensystem des Clusters beteiligt. Dadurch bezieht das potentiell leere p-Orbital des Boratoms weniger Elektronendichte vom Stickstoffatom, die  $\pi$ -Wechselwirkung ist somit abgeschwächt und damit einhergehend auch die Energiebarriere der B-N-Rotation. Die geringe Rotationsbarriere von  $\Delta E_{\text{Rot}} = 41$  kJ/mol für die modellierten Boragermapyramidane ist zudem ein weiterer Hinweis darauf, dass dem sterischem Anspruch der Aminsubstituenten eine entscheidende Rolle dabei zukommt, ob eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung zustande kommt.



**Abbildung 77.** Energiebarrieren der Rotation um die B-N-Achse in den Modellverbindungen (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

### 3.3.2.3.2 Charakterisierung der Arylborol-Germanium(II)-Komplexe

Im zweiten Schritt werden die arylsubstituierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d** und **188d** sowie **107g** und **188g** weiterführend untersucht. Die mesitylsubstituierten Verbindungen **107d** und **188d** konnten nicht kristallisiert werden, sodass eine Diskussion auf Grundlage experimenteller struktureller Parameter nicht möglich ist. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den berechneten NMR spektroskopischen Daten ist dennoch eine kurze Diskussion der auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimierten Struktur von **107d** möglich (Abbildung 78), die auf Verbindung **188d** übertragbar ist. In diesem Fall bietet sich zudem ein Vergleich mit dem Borol-Germanium(II)-Komplex **109** der Gruppe um SINDLINGER an, bei dem ebenfalls ein Arylrest an das Boratom gebunden ist (Abbildung 79).<sup>[128]</sup> Dieser Vergleich kann als zusätzliche Verifikation der optimierten Struktur von **107d** angesehen werden.

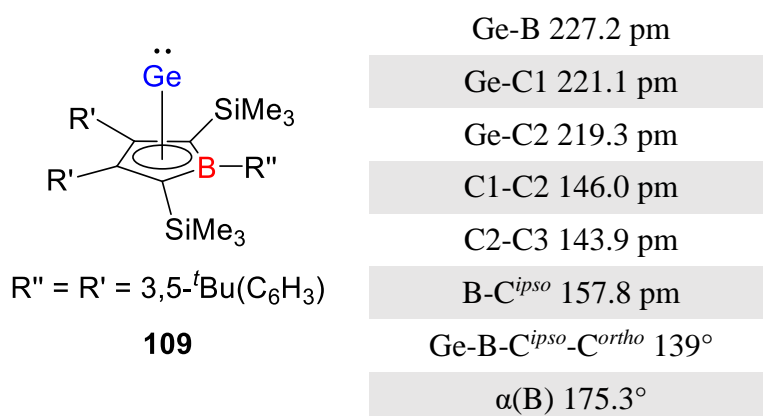
**107d**

**Abbildung 78.** Optimierte Struktur des mesitylsubstituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexes **107d** (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **107d**: Ge-B 229.5, Ge-C1 220.1, Ge-C2 219.6, C1-C2 145.4, C2-C3 143.3, C3-C4 145.1, B-C<sup>ipso</sup> 158.1, Ge-B-C<sup>ipso</sup>-C<sup>ortho</sup> 178.0,  $\alpha(\text{Ge})$  80.0,  $\alpha(\text{B})$  173.0.

Die optimierte Struktur der Verbindung **107d** weist ähnliche Parameter zu den experimentell bestimmten Parametern der Vergleichsverbindung **109** auf.<sup>[128]</sup> Die Bindungsabstände des Germaniumatoms in der apikalen Position zu den Ringkohlenstoffatomen C1/4 bzw. zu C2/3 sind mit  $d(\text{Ge-C1}) = 220.1$  pm und  $d(\text{Ge-C2}) = 219.6$  pm fast identisch und liegen im selben Bereich wie bei **109** ( $d(\text{Ge-C1}) = 221.1$  pm,  $d(\text{Ge-C2}) = 219.3$  pm). Ähnlich verhält es sich für die C-C-Bindungen in den jeweiligen Clustern, welche bei beiden Verbindungen im Bereich von  $d(\text{C}^{\text{Ring}}-\text{C}^{\text{Ring}}) = 143.3$ -146.0 pm liegen. Dies weist auf elektronendelokalisierte  $\pi$ -Systeme hin, da die C-C-Bindungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen.<sup>[294]</sup> Die Ge-B-Bindung ist mit  $d(\text{Ge-B}) = 229.5$  pm in **107d** verglichen zu den zuvor diskutierten Aminoborol-Ge(II)-Komplexen verkürzt und tendiert zu einem ähnlichen Wert wie in **109** ( $d(\text{Ge-B}) = 227.2$  pm). In Übereinkunft damit liegen die B-C<sup>ipso</sup>-Bindung ( $d(\text{B-C}^{\text{ipso}}) = 158.1$  pm), die einer B-C-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-C}) = 160$  pm) gleichkommt, und der flache Abknickwinkel  $\alpha(\text{B}) = 173.0^\circ$ . Eine Verifikation dieser berechneten Werte, die ausschlaggebend für den Einfluss des Substituenten am Boratom auf den Cluster sind, erfolgt auch durch die starke Ähnlichkeit zum Beispiel von SINDLINGER<sup>[128]</sup>: Für **109** sind diese Parameter mit  $d(\text{B-C}^{\text{ipso}}) = 157.8$  pm und  $\alpha(\text{B}) = 175.3^\circ$  angegeben. Ein Unterschied für **107d**

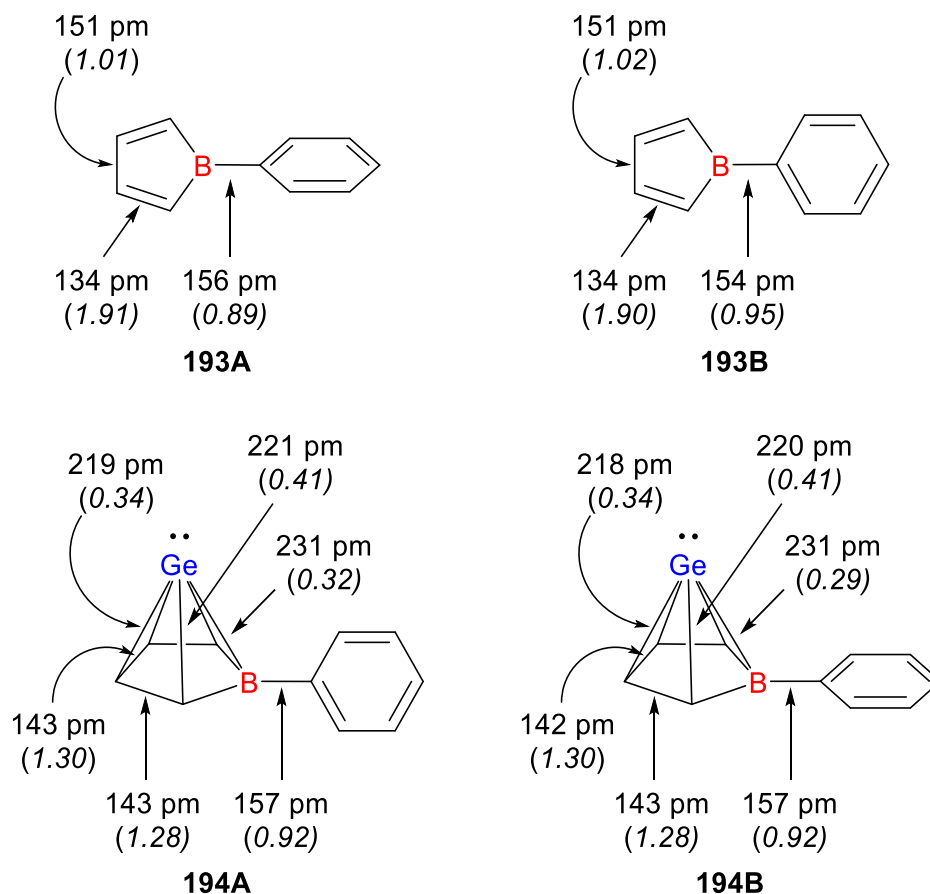


und **109** zeigt sich jedoch in den Torsionswinkeln  $\text{Ge-B-C}^{ipso}\text{-C}^{ortho}$  von  $178^\circ$  bzw.  $139^\circ$ , der jedoch auf die *ortho*-Substitution des Mesitylrests in **107d** und einer daraus resultierenden möglichen eingeschränkten Rotation zurückgeführt werden kann. Diese wurde bereits durch die magnetische Inäquivalenz der Methylgruppen in *ortho*-Position in der NMR Spektroskopie deutlich. Für die Protonen in *ortho*-Position des Arylrings am Boratom in **109** wurde diese nicht beobachtet.<sup>[128]</sup>



**Abbildung 79.** Strukturelle Parameter der Literaturverbindung **109** zum Vergleich mit dem mesitylsubstituierten Borol-Germanium(II)-Komplex **107d**.<sup>[128]</sup>

Aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen und dem Vergleich mit Literaturdaten wird deutlich, dass Arylsubstituenten, die an das Boratom binden, weitaus weniger Einfluss auf die Struktur des Boragerma[5]pyramidans haben, als es für Aminsubstituenten möglich ist. Dies war aufgrund der unterschiedlichen Donoreigenschaften von Aryl- und Aminofunktionen zu erwarten. Um dies zu quantifizieren, wurden in Anlehnung an die quantenmechanischen Analysen für die Modelle der Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe **191A** und **191B** die Modelle **194A** und **194B** für die Arylb Borol-Germanium(II)-Komplexe auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau berechnet. Zusätzlich wurden wie schon zuvor zur besseren Einordnung der berechneten Werte die entsprechenden Arylb Borolmodelle **193A** und **193B** optimiert. Dabei unterscheiden sich die Strukturen **A** und **B** jeweils darin, ob sich der Phenylring orthogonal (**A**) oder in Ebene (**B**) zur Borolringeinheit befindet. Die in  $C_s$ -Symmetrie optimierten Strukturen wurden im weiteren Verlauf einer NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> unterzogen. Die erhaltenen optimierten Strukturparameter und WIBERG Bindungsindizes sind in Abbildung 80 dargestellt.



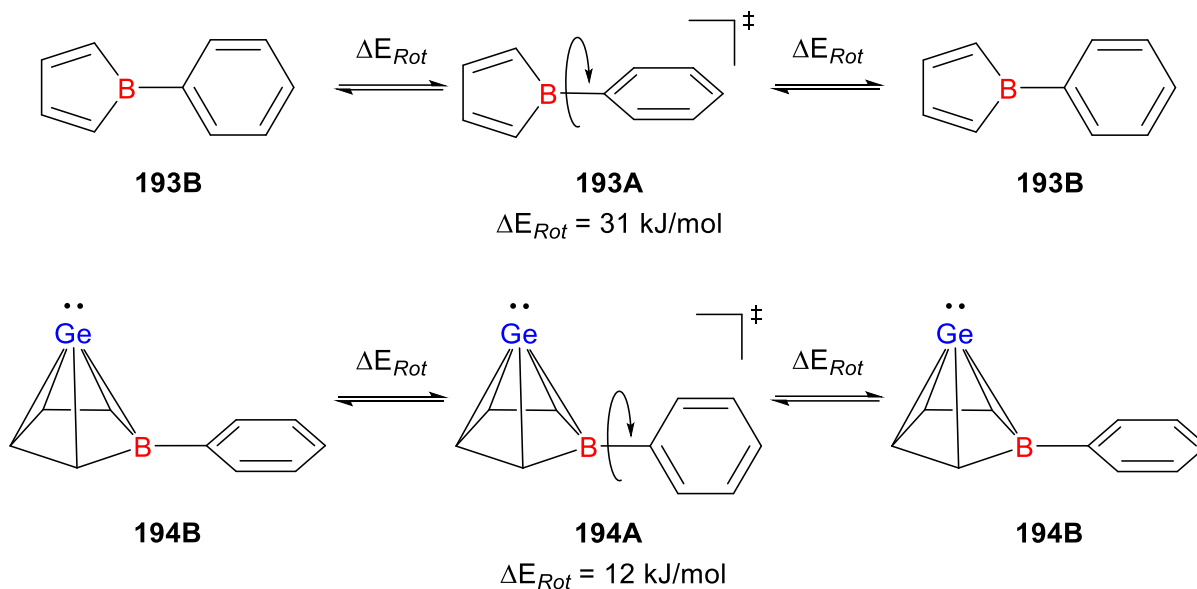
**Abbildung 80.** Berechnete Bindungslängen und WIBERG Bindungsindizes (WBIs) für die Modellverbindungen **193A**, **193B**, **194A** und **194B** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, WBIs kursiv und in Klammern).

Die Borolringeinheiten der Modelle **193A** und **193B** weisen jeweils ein 4- $\pi$ -Elektronensystem mit lokalisierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auf. Für beide Modelle liegen die Bindungslängen bei  $d(\text{C1-C2}) = 134$  pm und  $d(\text{C2-C3}) = 151$  pm. Die WBIs entsprechen diesen Werten mit 1.90-1.91 für die C-C-Doppelbindungen und 1.01-1.02 für die C-C-Einfachbindungen. Für die Bor-*ipso*-Kohlenstoff-Bindung hingegen kann ein leichter Unterschied zwischen **193A** und **193B** festgestellt werden. In Struktur **A** ist ob der Orthogonalität beider Ebenen zueinander keine Konjugation zwischen formal leerem p-Orbital am Boratom und dem aromatischen System des Phenylrings möglich. Die B-*C<sup>ipso</sup>*-Bindungslänge beträgt 156 pm, der WBI beträgt 0.89. In Struktur **B** hingegen ist diese Konjugation möglich und äußert sich in einer leicht verkürzten Bindungslänge, die in **193B** 154 pm beträgt. Der WIBERG Bindungsindex ist mit 0.95 im Vergleich zu **193A** entsprechend

leicht erhöht. Allerdings wird bereits hier ein Unterschied zu den Aminoborolen deutlich. Für die Modelle **190A** und **190B** wurden stärkere Unterschiede in Abhängigkeit von der B-N-Rotation festgestellt (Abbildung 77). Für die Modelle der Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe **191A** und **191A** wurden ebenfalls Unterschiede innerhalb der Strukturen in Abhängigkeit von der B-N-Rotation und der damit einhergehenden möglichen oder gehinderten  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung festgestellt. Im Fall der phenylsubstituierten Modelle **194A** und **194B** ergeben sich durch die Rotation des Phenylrings keine bzw. nur sehr geringe Änderungen in den strukturellen Parametern und WBIs. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindungen liegen jeweils im Bereich von  $d(\text{Ge}-\text{C}^{\text{Ring}}) = 218\text{-}221$  pm. Für die dazugehörigen Bindungsindizes ergeben sich keine Unterschiede zwischen Komplex **A** und **B**, diese liegen jeweils bei 0.41 für die Ge-C1/4-Bindung und bei 0.34 für die Ge-C2/3-Bindung. Ähnlich verhält es sich für die C-C-Bindungen des Clusters. Diese weisen in **194A** und **194B** Bindungslängen von  $d(\text{C}^{\text{Ring}}-\text{C}^{\text{Ring}}) = 142\text{-}143$  pm und WBIs von 1.28-1.30 auf. Eine mögliche Konjugation des aromatischen Arylrests in das p-Orbital des Boratoms spielt in Modellverbindung **194B**, anders als noch in **193B**, keine Rolle. Dies wird anhand derselben B-C<sup>ipso</sup>-Bindungslänge von 157 pm und demselben WBI(B-C<sup>ipso</sup>) von 0.92 sowohl für **194A** als auch für **194B** deutlich. Lediglich der WIBERG Bindungsindex der Ge-B-Bindung von Komplex **B** (0.29) ändert sich geringfügig im Gegensatz zu Komplex **A** (0.32), obwohl die Ge-B-Bindungslänge in beiden Strukturen bei  $d(\text{Ge}-\text{B}) = 231$  pm liegt.

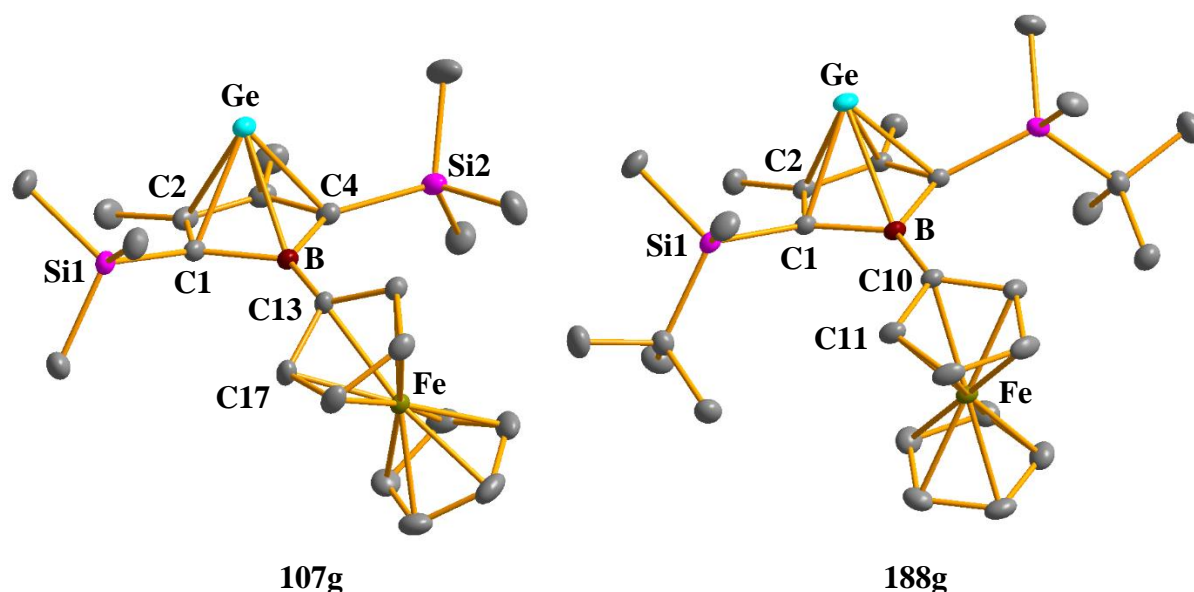
Der geringe Einfluss der Rotation des Arylrests um die B-C<sup>ipso</sup>-Achse auf die Struktur der Boragerma[5]pyramidane zeigt sich zugleich in den Energiebarrieren, die für diese Rotation berechnet wurden (Abbildung 81). Die Verbindungen **193A** und **194A**, in denen Borolringeinheit und Phenylring orthogonal zueinanderstehen, wurden als Übergangszustände, angezeigt durch genau eine imaginäre Frequenz ( $N_{\text{Imag}} = 1$ ), berechnet. Die Rotationsbarrieren für die Drehung des Phenylrings in den Modellen **193B** und **194B** sind deutlich geringer als im Fall der aminosubstituierten Modelle. Für das Phenylborolmodell **193** liegt die Energiebarriere immerhin bei  $\Delta E_{\text{Rot}} = 31$  kJ/mol, während für die Phenylborol-Germanium(II)-Komplexe im Modell lediglich eine Barriere von  $\Delta E_{\text{Rot}} = 12$  kJ/mol berechnet wurde. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der NBO-Analyse, in denen für die Borolmodelle zumindest leichte Unterschiede aufgrund der  $\pi$ -Konjugation zwischen Aromat und p-Orbital des Boratoms festgestellt wurden. Diese Konjugation findet in den Komplexen **194** nicht bzw. kaum statt. In diesem Fall ist die konkurrierende

Wechselwirkung des p-Orbitals mit dem Elektronensystem des Clusters deutlich stärker ausgeprägt.



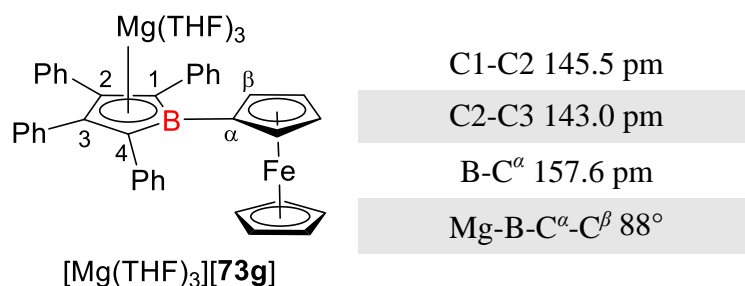
**Abbildung 81.** Energiebarrieren der Rotation um die B-C<sup>ipso</sup>-Achse in den Modellverbindungen (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

Bei den ferrocenylsubstituierten Boragerma[5]pyramidenen konnten sowohl Verbindung **107g** mit SiMe<sub>3</sub>-Gruppen in 2,5-Position als auch Verbindung **188g** mit Si<sup>i</sup>BuMe<sub>2</sub>-Gruppen in entsprechender Position kristallographisch analysiert werden. **107g** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pca2<sub>1</sub> mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und 2 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Verbindung **188g** kristallisiert hingegen monoklin in der Raumgruppe C2/m mit 4 Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Beide Molekülstrukturen sind in Abbildung 82 gezeigt.



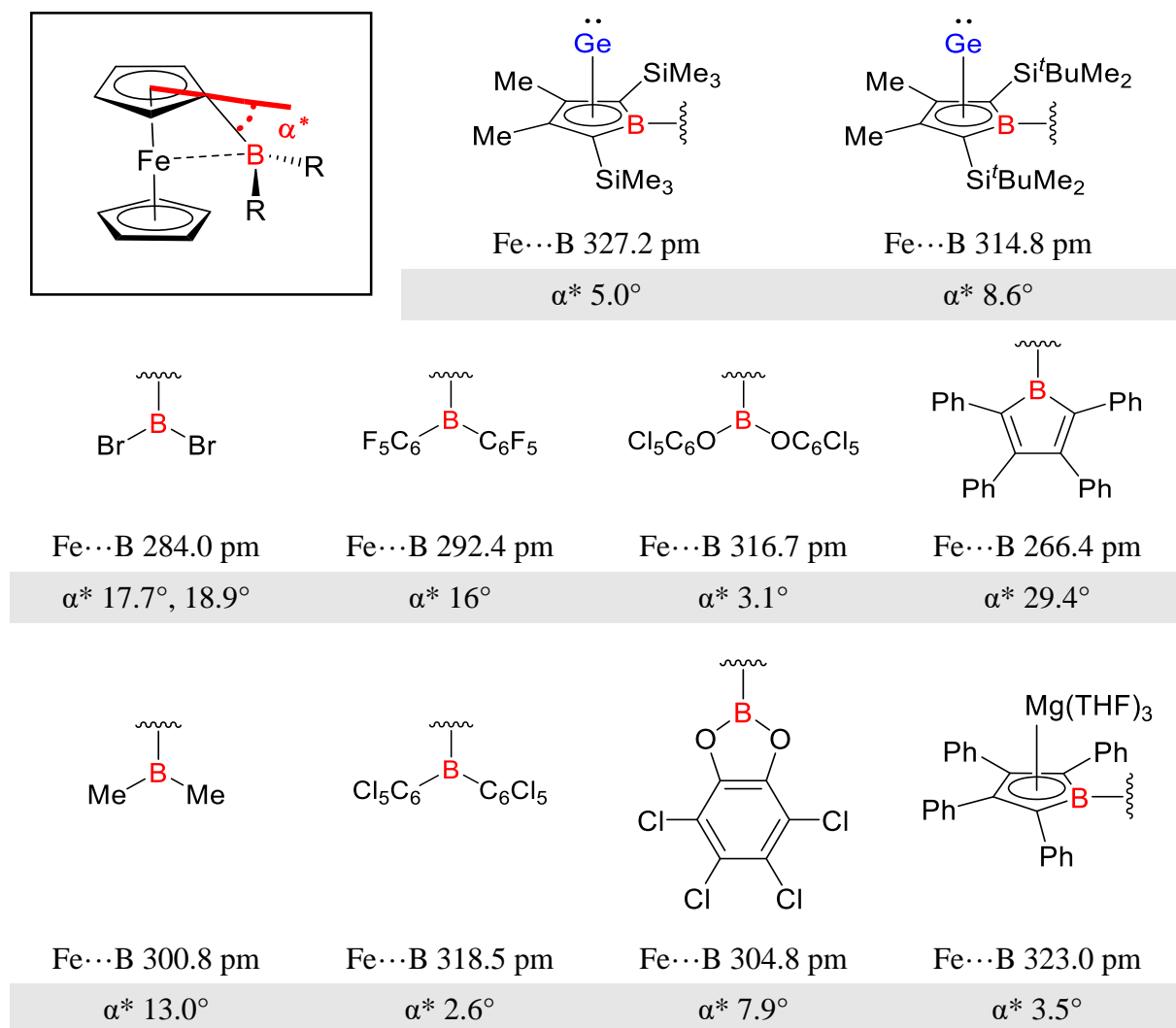
**Abbildung 82.** Molekülstrukturen der ferrocenylsubstituierten Boragerma[5]pyramidane **107g** und **188g** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **107g**: Ge-B 231.35(19), Ge-C1 219.55(19), Ge-C2 222.7(2), Ge-C3 219.2(2), Ge-C4 219.48(18), C1-C2 146.1(3), C2-C3 142.6(3), C3-C4 146.6(3), B-C1 156.9(3), B-C4 156.8(3), B-C13 157.4(3), Ge-B-C13-C17 120.070(182),  $\alpha(\text{Ge})$  81.0,  $\alpha(\text{B})$  169.9,  $\sum\beta(\text{B})$  360.0; **188g**: Ge-B 234.37(7), Ge-C1 219.31(5), Ge-C2 220.34(5), C1-C2 146.75(7), C2-C3 142.75(10), B-C1 157.38(6), B-C10 157.14(9), Ge-B-C10-C11 96.836(68),  $\alpha(\text{Ge})$  80.8,  $\alpha(\text{B})$  167.2,  $\sum\beta(\text{B})$  360.0.

Im Falle der ferrocenylsubstituierten Boragerma[5]pyramidane **107g** und **188g** bietet sich neben den bereits gezeigten Boragerma[5]pyramidananen der Vergleich mit dem Literaturbeispiel  $[\text{Mg}(\text{THF})_3][\mathbf{73g}]$  der Gruppe um BRAUNSCHWEIG an (Abbildung 83).<sup>[124]</sup> Einerseits bietet diese Verbindung aufgrund des Ferrocenylrests strukturelle Vergleichswerte, andererseits ist das Magnesiumkation ein zweiwertiges Kation. Vor dem Hintergrund der Beschreibung der hier dargestellten Komplexe **107** und **188** als Halbsandwichkomplexe zwischen Boroldianion und zweiwertigem Germanium(II)kation bietet dies eine bessere Vergleichbarkeit als Alkalimetall(I)-Komplexe. Diese führen darüber hinaus, wie ebenfalls von BRAUNSCHWEIG beschrieben, im Falle der ferrocenylsubstituierten Boroldianionen zu Umlagerungen zwischen Cp- und Boroleinheiten im Eisen(II)-Komplex.<sup>[124]</sup>



**Abbildung 83.** Strukturelle Parameter von Literaturverbindung [Mg(THF)<sub>3</sub>][**73g**] zum Vergleich mit den arylsubstituierten Borol-Germanium(II)-Komplexen **107g** und **188g**.<sup>[124]</sup>

Die ferrocenylsubstituierten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107g** und **188g** weisen wie die bislang diskutierten Verbindungen **107d**, **107e**, **188e** und **188f** nur sehr geringe Unterschiede zwischen Germaniumatom und C1/C4 sowie zwischen Germaniumatom und C2/C3 auf. Diese liegen für beide Komplexe im Bereich von  $d(\text{Ge}-\text{C}^{\text{Ring}}) = 219.2\text{-}222.7$  pm. Auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Borolrings sind ähnlich zu den vorherigen Ergebnissen und deuten bei Bindungslängen von  $d(\text{C1-C2}, \text{C3-C4}) = 146.1\text{-}146.8$  pm und  $d(\text{C2-C3}) = 142.6\text{-}142.7$  pm ebenso auf ein delokalisiertes Elektronensystem hin. Dies ist auch in Vergleichsverbindung [Mg(THF)<sub>3</sub>][**73g**] der Fall.<sup>[124]</sup> Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind sich in diesem Fall mit  $d(\text{C1-C2}) = 145.5$  pm und  $d(\text{C2-C3}) = 143.0$  pm sogar noch geringfügig ähnlicher. Die Bor-Kohlenstoffbindungen B-C<sup>α</sup>, die jeweils den Borol-Komplex und die Ferrocenyleinheit miteinander verbinden, weisen sowohl für **107g** und **188g** als auch für [Mg(THF)<sub>3</sub>][**73g**] fast identische Bindungslängen von  $d(\text{B-C}^{\alpha}) = 157.4$  pm, 157.1 pm und 157.6 pm auf. Diese Bindungslängen können als Einfachbindungen eingestuft werden und sind zudem vergleichbar mit den B-C<sup>ipso</sup>-Bindungslängen der zuvor diskutierten arylsubstituierten Borol-Germanium-Komplexe **107d** und **109**.<sup>[128]</sup> In Zusammenhang mit der Bindung und Wechselwirkung zwischen Substituent und Boratom steht auch im Fall der Ferrocenylborol-Germanium(II)-Komplexe der Abknickwinkel  $\alpha(\text{B})$ , der mit 169.9° in **107g** geringfügig flacher als in **188g** mit 167.2° ist.



**Abbildung 84.** Vergleich der Eisen-Bor-Abstände und der Neigungswinkel  $\alpha^*$  (definiert als Abwinkelung des Boratoms aus der Cp-Ebene in Richtung des Eisenatoms) für verschiedene ferrocenylsubstituierte Borverbindungen.<sup>[124, 225, 227, 295-299]</sup>

Ein in der Literatur bekanntes Phänomen ferrocenylsubstituierter Borverbindungen ist die Neigung der Borfunktion, aus der Ebene des B-gebundenen Cp-Rings in Richtung des Eisenatoms abzuwinkeln.<sup>[124, 225, 227, 295-299]</sup> Dieser Effekt wird vor allem für klassische dreifach koordinierte Borane beschrieben, bei dem das freie p-Orbital des Boratoms mit der Ferrocenyleinheit in Wechselwirkung tritt. Die Ferrocenyleinheit übt somit einen stabilisierenden Einfluss auf die LEWIS-saure Borfunktion aus. Dieses Konzept der Stabilisierung wurde weiterhin auf isolobale Silylkationen angewendet, die in der Regel eine ungleich stärkere LEWIS-Acidität vorweisen.<sup>[300-301]</sup> In theoretischen Studien wurde jedoch

---

festgestellt, dass nicht die direkte Eisen-Bor-Bindung (oder eben Eisen-Silicium-Bindung), sondern vor allem auch andere Faktoren, wie z.B. *3c2e*-Bindungen zwischen Fe-, C<sup>α</sup>- und B-Atom oder *through space*-Wechselwirkungen mit dem zweiten Cp-Ring, eine Rolle spielen. Gleichzeitig können in der Festkörperstruktur auch Packungseffekte einen Einfluss auf die dafür genutzten Parameter haben.<sup>[295, 299-301]</sup> Diese Parameter sind der Eisen-Bor-Abstand und der Neigungswinkel  $\alpha^*$ , der als Gradmesser für die Abwinkelung der Borfunktion aus der Cp-Ebene in Richtung des Eisenatoms gilt.

Bei der Untersuchung der Aminoborol-Germanium(II)-Komplexe, insbesondere für Verbindung **107e**, wurde gezeigt, dass das p-Orbital des Boratoms trotz Beteiligung am elektronendelokalisierten  $\pi$ -System des Clusters Elektronendichte der exocyclischen Aminofunktion bezieht. Daher stellte sich die Frage, ob dies auch im Fall des Ferrocenylsubstituenten möglich ist, sodass eine Art Konkurrenz um das p-Orbital am Boratom zwischen Ferrocenyleinheit und Elektronendelokalisierung des *nido*-Clusters entsteht.

In Abbildung 84 sind neben den dargestellten Ferrocenylborol-Ge(II)-Komplexen **107g** und **188g** diverse Borverbindungen inklusive der zwei relevanten strukturellen Parameter aufgeführt. Diese liegen für Verbindung **107g** bei  $d(\text{Fe}\cdots\text{B}) = 327.2$  pm und  $\alpha^* = 5.0^\circ$  sowie für **188g** bei  $d(\text{Fe}\cdots\text{B}) = 314.8$  pm und  $\alpha^* = 8.6^\circ$ . Die Abweichungen sind vermutlich auf die unterschiedliche Stellung der Ferrocenyleinheit zur Clustereinheit zurückzuführen. **107g** zeigt einen Torsionswinkel Ge-B-C<sup>*ipso*</sup>-C<sup>*ortho*</sup> von  $120.0^\circ$ , während dieser in **188g** bei  $96.8^\circ$  liegt. Im Vergleich mit den weiteren Verbindungen ist zudem erkennbar, dass stark LEWIS-saure Verbindungen zu einem geringeren Fe-B-Abstand und einem größeren Neigungswinkel  $\alpha^*$  tendieren. Dies gilt z.B. für  $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  oder auch das 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol.<sup>[297-298]</sup> Insgesamt lässt sich jedoch kein klarer Trend zwischen Fe-B-Abstand und Neigungswinkel  $\alpha^*$  für die Verbindungen ablesen<sup>[295]</sup>, sodass weder **107g** oder **188g** in eine Reihe eingeordnet werden können. Dennoch bietet sich aufgrund der ähnlichen Torsionswinkel für **188g** zumindest wieder ein Vergleich mit dem Magnesium-Boroldianion-Komplex  $[\text{Mg}(\text{THF})_3][\text{73g}]$  an.<sup>[124]</sup> Dessen Parameter liegen hinsichtlich dieser Diskussion bei  $d(\text{Fe}\cdots\text{B}) = 323.0$  pm und  $\alpha^* = 3.5^\circ$ . Auch wenn die Unterschiede von  $\Delta(d(\text{Fe}\cdots\text{B})) = 8.2$  pm und  $\Delta\alpha^* = 5.1^\circ$  nicht überinterpretiert werden sollten, können sie dennoch einen Hinweis darauf geben, dass der beschriebene Effekt in **188g** auftritt und somit auch die Struktur des Clusters beeinflusst. Die Ferrocenyleinheit gibt demnach in **188g** (und auch in **107g**) mehr Elektronendichte an das p-Orbital des Boratoms als in  $[\text{Mg}(\text{THF})_3][\text{73g}]$  ab. Dies hat zur Folge,

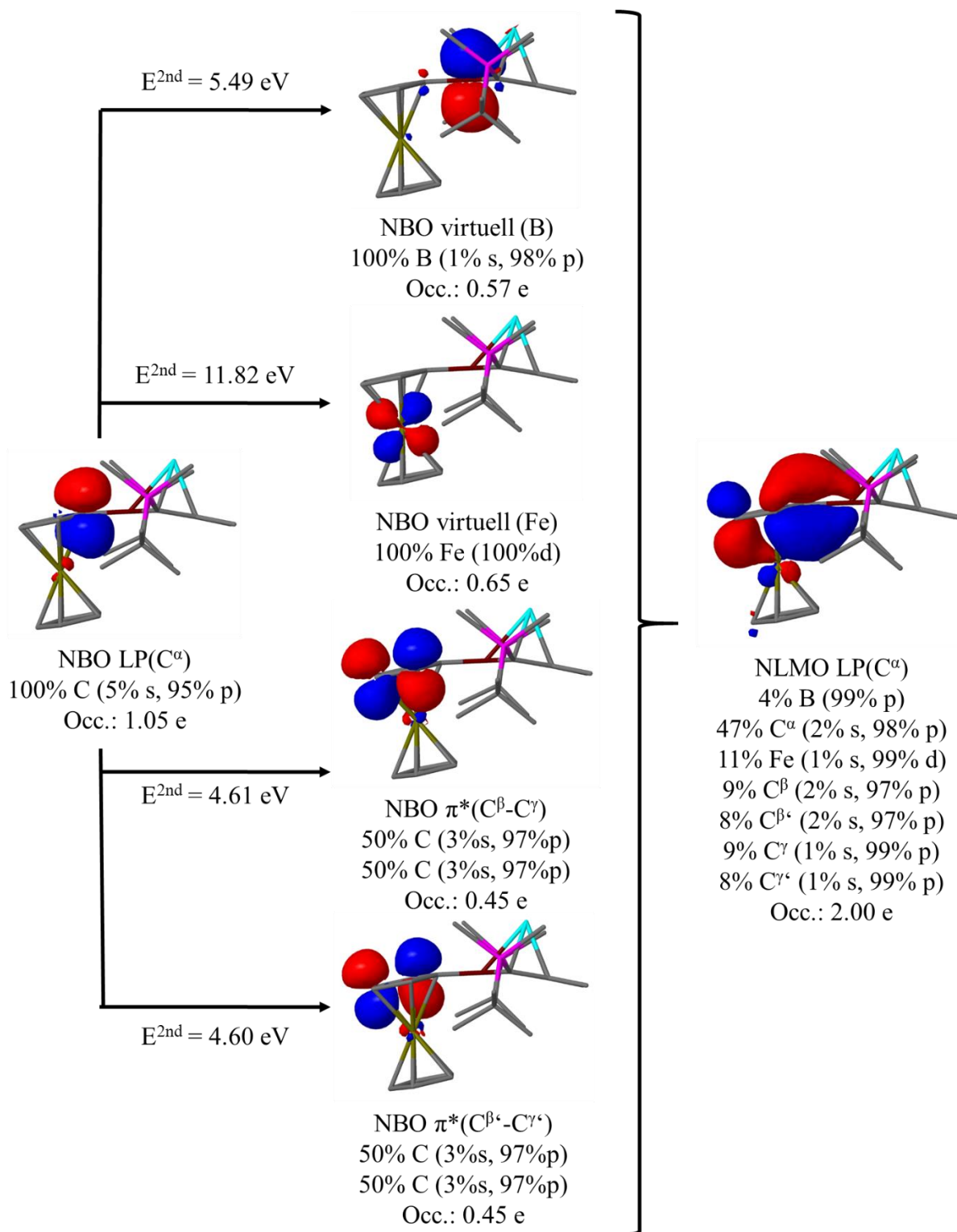
---



---

dass die Wechselwirkung zwischen Germanium- und Boratom im Cluster durch den Einfluss des Ferrocenylrests leicht geschwächt wird und stimmt mit der Beschreibung der Verbindungen als Halbsandwichkomplexe oder *nido*-Cluster überein. Zudem könnten so die NMR spektroskopischen Parameter erklärt werden, die sehr ähnlich zu denen der NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexe **107f** und **188f** sind (siehe Tabelle 10, Kapitel 3.3.2.3.1). Verbindung [Mg(THF)<sub>3</sub>][**73g**] hingegen hat einen ionischeren Charakter.<sup>[124]</sup> Das p-Orbital des Boratoms ist stärker in die Elektronendelokalisation des aromatischen Boroldianions involviert, sodass weniger Elektronendichte vom Ferrocenylrest bezogen wird.

Der für Verbindung **188g** vermutete Einfluss des Ferrocenylrests auf das Boragerma-[5]pyramidan wurde abschließend in einer quantenchemischen Analyse untersucht. Dazu wurde zunächst auf Grundlage der Strukturparameter aus der Einkristallstrukturanalyse Verbindung **188g** auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau optimiert und anschließend eine *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analyse<sup>[260-261]</sup> durchgeführt. Als Ergebnis geht aus dieser hervor, dass signifikante Wechselwirkungen zwischen Ferrocenyleinheit und dem p-Orbital des Boratoms bestehen. Wie auch in der Literatur beschrieben, beruhen diese nicht auf einer direkten Eisen-Bor-Wechselwirkung. Als Donor fungiert das freie Elektronenpaar des C<sup>α</sup>-Atoms, das an das Boratom gebunden ist, und in mehrere Akzeptororbitale delokalisiert. Zu den hauptbeitragenden Akzeptororbitalen zählen neben den π\*-Orbitalen der an das Eisenzentrum η<sup>5</sup>-gebundenen Cyclopentadienyleinheit das nur gering besetzte p-Orbital des Boratoms und ein gering besetztes d-Orbital des Eisenatoms. Zu diesen beiden Zentren ergeben sich aus der störungstheoretischen Analyse zweiter Ordnung hohe Wechselwirkungsenergien von E<sup>2nd</sup>(LP(C<sup>α</sup>)→p(B)) = 5.49 eV und E<sup>2nd</sup>(LP(C<sup>α</sup>)→d(Fe)) = 11.82 eV. Daraus resultiert das *Natural Localized Molecular Orbital* (NLMO) des freien Elektronenpaars des C<sup>α</sup>-Atoms, das die starke Delokalisation, insbesondere über die drei Zentren Eisen, α-Kohlenstoff und Bor, verdeutlicht (Abbildung 85).



**Abbildung 85.** Graphische Darstellung der NBO-Analyse des Boragerma[5]pyramidans **188g**: Elektronendelokalisation zwischen Ferrocenyleinheit und p-Orbital des Boratoms, angezeigt durch das NLMO LP(C<sup>α</sup>).

### 3.3.2.4 Kurzzusammenfassung der Studien zu Boragerma[5]pyramidanen

Bei den erfolgten Untersuchungen der Borol-Germanium-Komplexe bzw. Boragermapyramidane wurde der Fokus insbesondere auf den Einfluss der Substituenten des Boratoms auf die strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen gesetzt. In der Gesamtbetrachtung kann demnach festgehalten werden, dass zunächst unabhängig vom Substituenten des Boratoms eine Germol-zu-Borol-Umlagerung stattfindet, sodass in jedem Fall der Borol-Germanium(II)-Komplex **107** bzw. **188** gebildet wird. Dies wurde, unterstützt von vorangehenden quantenmechanischen Berechnungen, experimentell durch die Synthese und der anschließenden Charakterisierung gezeigt. Die Analyse der Komplexe **107d-g** und **188d-g** erfolgte mittels NMR Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse (zusammenfassende Übersicht in Tabelle 11) sowie weiteren quantenmechanischen Berechnungen. Aus diesen geht hervor, dass die Auswahl des Substituenten am Bor durchaus einen Einfluss auf die strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften der Boragermapyramidane hat. Aminosubstituenten sind dabei in Kontrast zu Erkenntnissen aus den bisherigen Literaturbeispielen **107b-c** in der Lage<sup>[114]</sup>, bei guter Donorfähigkeit, vor allem aber bei einem nicht zu stark ausgeprägtem sterischen Anspruch über das p-Orbital des Boratoms eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung auszubilden. Dadurch neigt die Borfunktion aus dem Clustergerüst heraus, insbesondere gezeigt anhand der Strukturdaten des N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **107e**. Dies hat ein verzerrtes pyramidales Clustergerüst zur Folge, deren Strukturparameter zumindest Ähnlichkeiten zu den verwandten BCH-Germylenen, die hauptgruppenelementverbrückte [4]Pyramidane sind, aufweisen. Wird diese  $\pi$ -Wechselwirkung durch sterische Faktoren unterdrückt, werden die Strukturparameter einer pentagonalen pyramidalen Struktur festgestellt. Die NMR spektroskopischen Daten sprechen trotz leichter Unterschiede für eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Gerüstkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> in allen aminosubstituierten Komplexen **107e-f** und **188e-f**. Die quantenmechanischen Analysen zeigen, dass die kovalente Wechselwirkung zwischen Boratom im Borolring und Germaniumatom in apikaler Position auch trotz möglicher Verzerrung des *nido*-Clusters besteht und durch die mögliche Rotation um die B-N-Achse das System flexibel ist. Arylsubstituenten üben aufgrund ihrer geringen Donorfähigkeit auch nur geringen Einfluss auf das Clustergerüst aus. Dies gilt vor allem für Phenylderivate als Substituent des Boratoms wie in **107d** und **188d**. Für den elektronenreichen Ferrocenylrest konnte in **107g** und **188g** auf Grundlage der experimentellen Daten und quantenmechanischen Berechnungen jedoch gezeigt

werden, dass eine signifikante Elektronendelokalisation zwischen Ferrocenyleinheit und p-Orbital des Boratoms vorliegt. Trotz der Unterschiede kann bei allen charakterisierten Boragermapyramiden **107** und **188**, auch bei **107e**, weiterhin eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex oder als [5]Pyramidan bzw. *nido*-Cluster erfolgen. Inwiefern sich die leichten Unterschiede auf eine mögliche Reaktivität auswirken, gilt es in zukünftigen Studien zu klären.

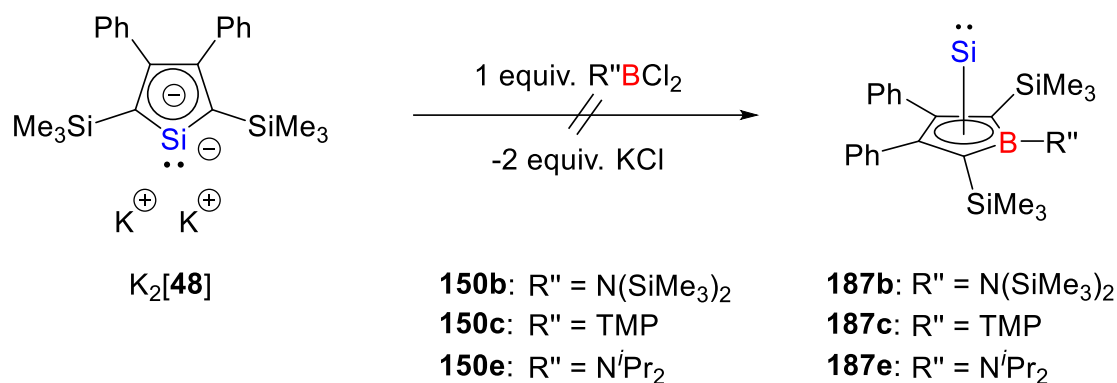
**Tabelle 11.** Übersicht und Vergleich der relevanten strukturellen Parameter aus der Einkristallstrukturanalyse für die Boragerma[5]pyramidane **107e,g** sowie **108e-g** und der strukturellen Parameter der optimierten Strukturen für die Boragerma[5]pyramidane **107d-g** und **188g** (kursiv und in Klammern, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

<b>Strukturelle Parameter</b>	<b>107d</b>	<b>107e</b>	<b>188e</b>	<b>107f</b>	<b>188f</b>	<b>107g</b>	<b>188g</b>
Ge-B [pm]	(229.5)	253.4 (247.6)	235.3	(236.2)	233.4	231.3 (231.1)	234.4
Ge-C1 [pm]	(220.1)	218.2 (218.2)	220.3	(220.0)	219.5	219.6 (219.2)	219.3
Ge-C2 [pm]	(219.6)	217.6 (218.9)	219.8	(217.3)	219.8	222.7 (221.7)	220.3
C1-C2 [pm]	(145.4)	147.3 (146.8)	146.4	(146.0)	146.5	146.1 (144.9)	146.8
C2-C3 [pm]	(143.3)	142.9 (142.3)	143.0	(142.6)	143.2	142.6 (143.0)	142.7
C3-C4 [pm]	(145.1)	147.2 (146.2)	146.3	(145.3)	147.0	146.6 (146.1)	-
B-N/C [pm]	(158.1)	142.5 (143.5)	145.5	(145.5)	148.3	157.4 (157.1)	157.1
Ge-B-C-C [°]	(178.0)	-	-	-	-	120.1 (125.1)	96.8
Ge-B-N-C [°]	-	89.9 (84.5)	128.8	(127.1)	168.2	-	-
$\alpha(\text{Ge})$ [°]	(80.0)	79.5 (80.2)	79.0	(79.9)	80.1	81.0 (80.9)	80.8
$\alpha(\text{B})$ [°]	(173.0)	152.6 (157.6)	171.1	(168.8)	170.0	169.9 (170.0)	167.1

### 3.3.3 Borasila[5]pyramidane

#### 3.3.3.1 Synthese und Versuche zur Synthese der $\eta^5$ -Borol-Komplexe des Siliciums(II) ausgehend von Silacyclopentadiendiiden

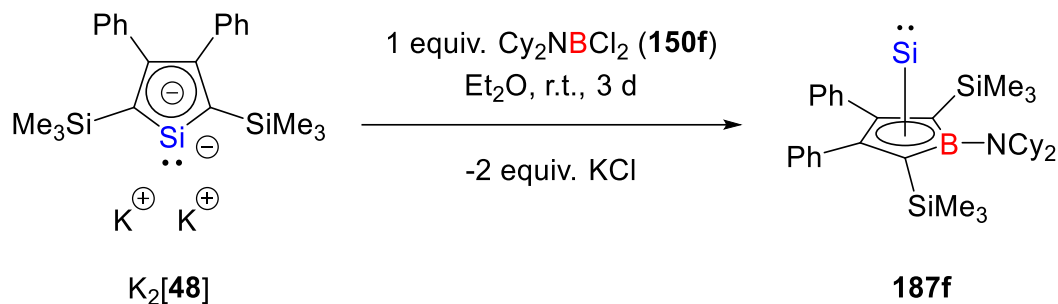
Nachdem die Borol-Komplexe des Germaniums(II) eingehend charakterisiert wurden, sollten die Untersuchungen der Borol-Tetrylen-Komplexe hinsichtlich ihrer Siliciumanaloge fortgeführt werden. Hierzu wurden erste Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit aufgegriffen, die Hinweise auf die Synthese eines Aminoborol-Silicium(II)-Komplexes **187** ausgehend von Dikaliumsilacyclopentadiendiid  $K_2$ [**48**] geben.<sup>[210]</sup> Da diese Reaktion jedoch im Gegensatz zu den Germaniumanaloga weitaus weniger selektiv ablief, konnte die Verbindung nicht als Reinprodukt isoliert werden und wies eine Vielzahl an Verunreinigungen auf. Dennoch wurde anhand von charakteristischen Signalen in der NMR Spektroskopie, vor allem in der  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie ( $\delta^{29}\text{Si}(\text{Si}(\text{II})) = -348$ ), die Synthese des Zielprodukts nachgewiesen. Als Substituent am Boratom fungierte hier der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest.<sup>[210]</sup> Wie bereits erwähnt, gelang es während der vorliegenden Arbeit der Arbeitsgruppe SINDLINGER, die Synthese der Borol-Komplexe des Siliciums(II) ausgehend von den entsprechenden Borolen zu beschreiben und diese zu charakterisieren.<sup>[127, 181]</sup> Dennoch erscheinen eigene Studien auf diesem Gebiet in jedem Fall lohnenswert, da der hier versuchte Syntheseweg sich von den in der Literatur bekannten Synthesewegen unterscheidet. Neben der potentiellen Silol-zu-Borol-Umlagerung, die nach Wissen des Autors in der Literatur noch nicht beschrieben ist, werden zudem weitere Einblicke in die Reaktivität der Dikaliumsilacyclopentadiendiide  $K_2$ [**48,90**] gegenüber Elementdihalogeniden gewährt. Diese Reaktivitätsstudien haben im Vergleich zu den germaniumanalogen Verbindungen  $K_2$ [**91-92**] noch Nachholbedarf.<sup>[16, 115]</sup> Bei den Syntheseversuchen wurden neben dem  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest(**b**) die aminosubstituierten Bordichloride mit den Resten TMP(**c**),  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ (**e**) und  $\text{NCy}_2$ (**f**) eingesetzt, die im Falle der Reaktion mit den Germacyclopentadiendiiden **91-92** selektiv die angestrebten Zielprodukte bildeten.



**Schema 30.** Versuchte Umsetzungen des Dikaliumsilacyclopentadienylidids  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  mit verschiedenen Aminobordichloriden **150**.

Die Reaktion des Dikaliumsilacyclopentadienylidids  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  gegenüber den Aminobordichloriden **150b**, **150c** und **150e** führte zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen (Schema 30). Während für das N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierte Bordichlorid **150b** neben zahlreicher Verunreinigungen zumindest die Bildung des Borol-Silicium(II)-Komplexes **187b**, wie auch schon in der eigenen Masterarbeit, anhand charakteristischer Signale in den NMR Spektren festgestellt werden konnte, wurden für die Umsetzung des Dikaliumsilacyclopentadienylidids  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  mit den Boranen **150c** und **150e** lediglich Mischungen nicht identifizierbarer Produkte erhalten, die keinerlei NMR spektroskopische Charakteristika der schon bekannten Borasila[5]pyramidane besitzen. Dabei wurden verschiedene Reaktionsbedingungen und -führungen getestet: langsame oder schnelle Zugabe des Borans **150** zum Dikaliumsiloldiid  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$ , THF oder Et<sub>2</sub>O als Lösungsmittel, niedrigere Temperaturen bei Zugabe.

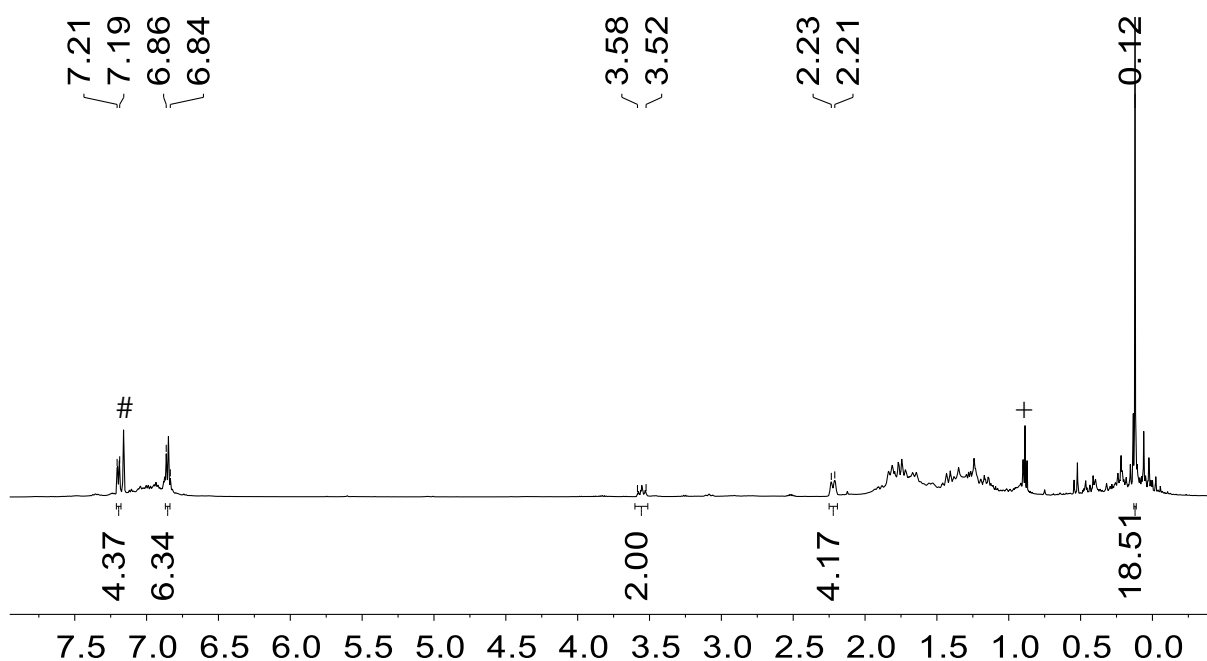
Für die Umsetzung des Dikaliumsilacyclopentadienylidids  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  mit dem NCy<sub>2</sub>-substituierten Bordichlorid **150f** hingegen wurde eine deutlich selektivere Reaktion beobachtet. Dabei wurde das Boran **150f** in Et<sub>2</sub>O zu einer Suspension des  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur langsam hinzugegossen und für drei Tage gerührt. Die Reaktionsführung entspricht der für die in dieser Arbeit dargestellten Borol-Germanium(II)-Komplexe **107d-g** und **188d-g**. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein braun-gelbes Öl erhalten. Eine weitere Aufreinigung, z.B. durch Kristallisation, blieb bislang aus. Von dem erhaltenen Rückstand wurde eine Rohausbeute von 77% bestimmt (Schema 31).



**Schema 31.** Synthese des NCy<sub>2</sub>-substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f**.

### 3.3.3.2 NMR spektroskopische und quantenmechanische Charakterisierung des Aminoborol-Silicium-Komplexes

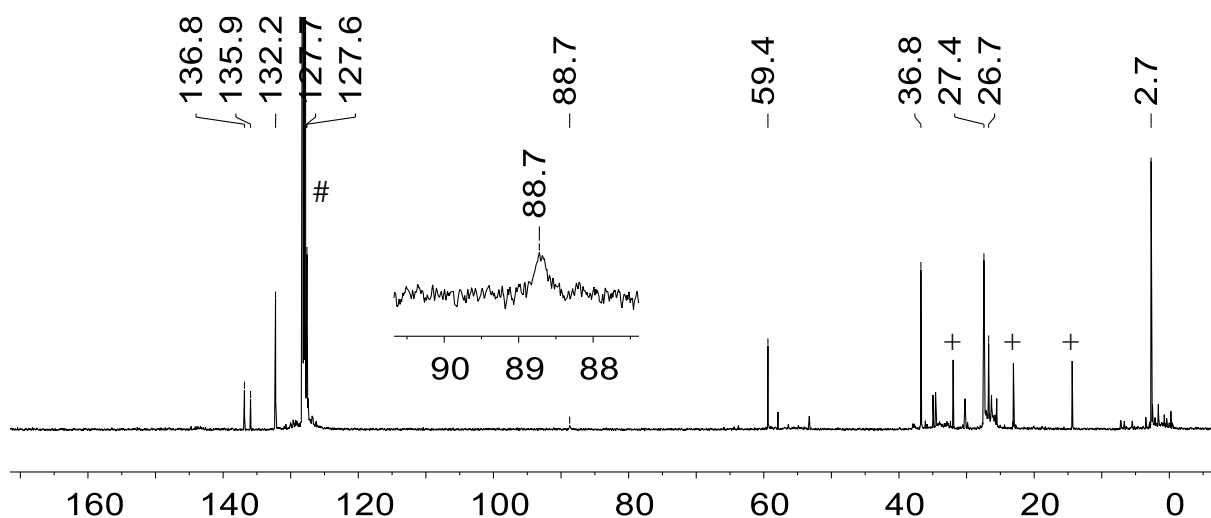
Der dargestellte NCy<sub>2</sub>-substituierte Borol-Silicium-Komplex **187f** wurde zunächst NMR spektroskopisch charakterisiert. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum (Abbildung 86) ist erkennbar, dass neben der Hauptspezies nur noch kleinere Verunreinigungen vorhanden sind. Die Protonen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen in 2,5-Position des Rings liegen bei einer NMR chemischen Verschiebung von  $\delta^1\text{H} = 0.12$  und weisen ein Integral von 18H auf. Aufgrund der kleineren Verunreinigungen ist eine vollständige Analyse der beiden Cyclohexylgruppen des Aminorests im <sup>1</sup>H NMR Spektrum schwierig, aufgrund der Verunreinigungen wird eine Integration dieses Bereichs als nicht sinnvoll erachtet. Deutlich erkennbar ist allerdings das Protonensignal der  $\alpha$ -H-Atome. Diese erscheinen als Multiplett im Bereich  $\delta^1\text{H} = 3.58$ - $3.52$  und weisen ein Integral von 2H auf. Des Weiteren konnte ein Multiplett bei  $\delta^1\text{H} = 2.23$ - $2.21$  mit 4H als Integral den Cyclohexylgruppen genauer zugeordnet werden. Dabei könnte es sich um die vier  $\beta$ -H-Atome handeln. Den Phenylgruppen, die sich in 3,4-Position der Boroleinheit befinden, können die Multiplettsignale bei  $\delta^1\text{H} = 7.21$ - $7.19$  (4H) sowie  $\delta^1\text{H} = 6.86$ - $6.84$  (6H) zugeordnet werden (Abbildung 86).



**Abbildung 86.** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des NCy<sub>2</sub>-substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f**, # = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H, + = *n*-Hexan.

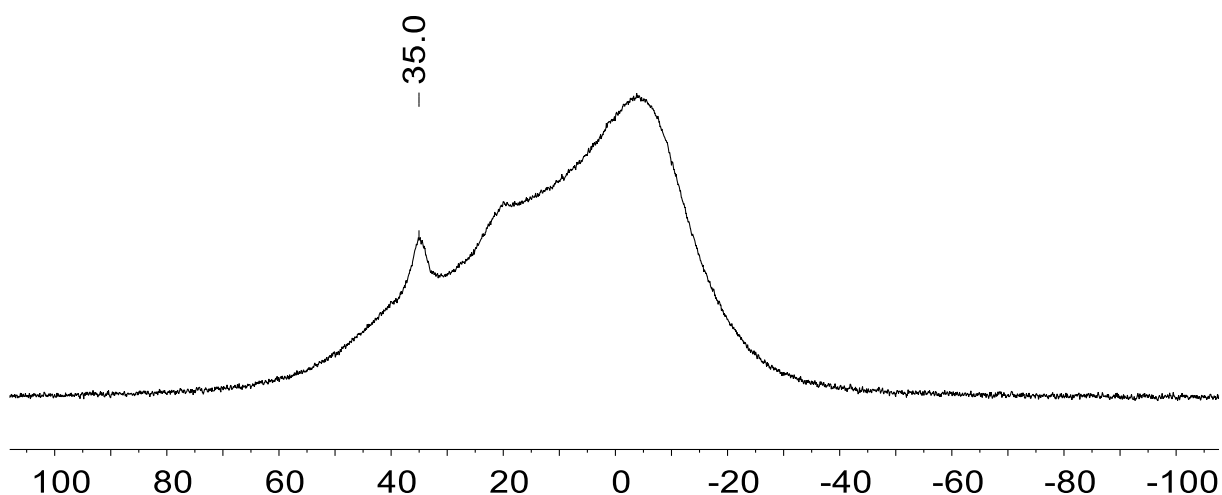
Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum (Abbildung 87) können neben dem Signal für die Silylgruppen bei  $\delta^{13}\text{C} = 2.7$  vier Signale den Phenylgruppen der Ringeinheit zugeordnet werden. Diese liegen im typischen Bereich für Kohlenstoffatome aromatischer Systeme bei  $\delta^{13}\text{C} = 135.9, 132.2, 127.7$  und  $127.6$ . Für den NCy<sub>2</sub>-Substituenten sind vier Signale erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Cyclohexylgruppen wie beim Germaniumanalogon **107f** magnetisch äquivalent sind. Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 59.4$  wird den C<sup>α</sup>-Atomen zugeordnet. Für die drei weiteren Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 36.8, 27.4$  und  $26.7$  erfolgt keine genauere Zuordnung zu den Kohlenstoffatomen C<sup>β</sup>, C<sup>γ</sup> und C<sup>δ</sup>. Wie bereits bei den germaniumanalogen Komplexen ist ein für die Borol-Komplexe der Tetrele in der Oxidationsstufe +II die NMR chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> charakteristisch. Die Signale dieser beiden Kohlenstoffatome liegen bei  $\delta^{13}\text{C} = 136.8$  für die C<sup>2/3</sup>-Atome sowie bei  $\delta^{13}\text{C} = 88.7$  für die C<sup>1/4</sup>-Atome (Abbildung 87).



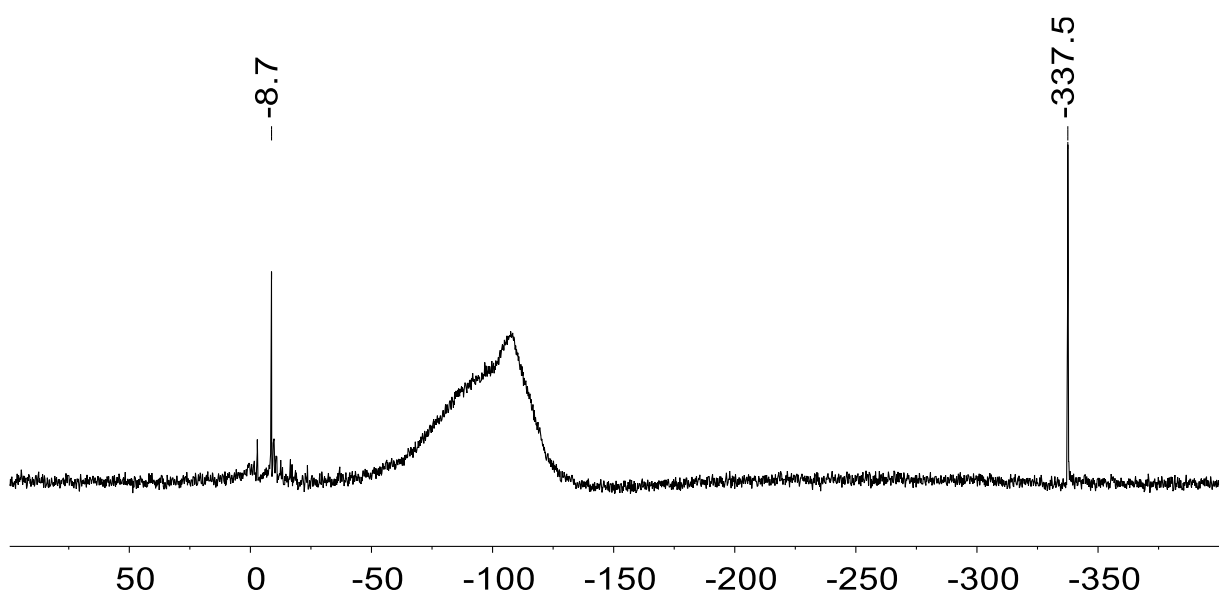


**Abbildung 87.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ , + = *n*-Hexan.

Weitere charakteristische Signale für die Borol-Silicium(II)-Komplexe sind in der Heterokern NMR Spektroskopie auszumachen. Im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum befindet sich das Signal des Boratoms der Boroleinheit bei  $\delta^{11}\text{B} = 35.0$  (Abbildung 89). Aufgrund des NMR aktiven  $^{29}\text{Si}$  Kerns kann zudem im Gegensatz zu den Borol-Germanium(II)-Komplexen das apikale Siliciumatom, welches nach der Umlagerung an den Borolring gebunden ist, NMR spektroskopisch erfasst werden. Während die Silylgruppen eine NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -8.7$  aufweisen, wird dem zentralen Siliciumatom das Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = -337.5$  zugeordnet. Durch die Bildung des Halbsandwichkomplexes wird der Siliciumkern stark abgeschirmt und erfährt dementsprechend eine starke Hochfeldverschiebung (Abbildung 89).



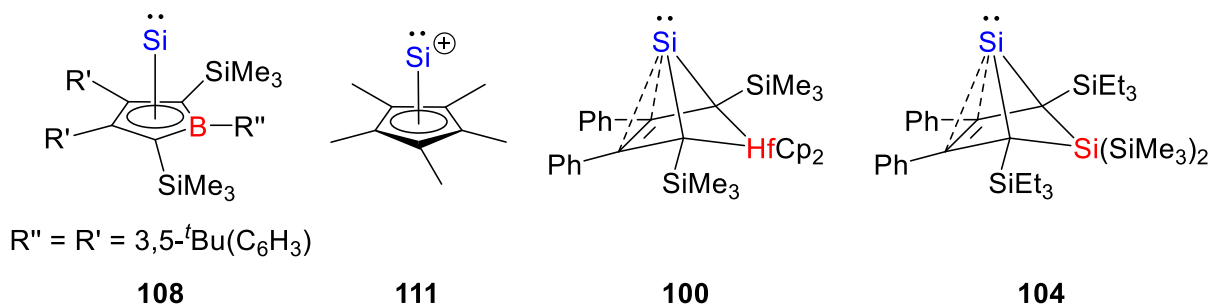
**Abbildung 88.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des NCy<sub>2</sub>-substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f**.



**Abbildung 89.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des NCy<sub>2</sub>-substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f**.

Dass die charakteristischen NMR spektroskopischen Signale die Darstellung des Dicyclohexylaminoborol-Komplexes des Siliciums(II) **187f** als Hauptspezies nachweisen, zeigt der Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen aus der Literatur. Neben dem Vergleich mit den beschriebenen Borasila[5]pyramiden der Gruppe SINDLINGER ist der Vergleich mit dem kationischen Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Si}(\text{II})]^+$  (**111**), der isolobal zu den

Borasila[5]pyramidenen ist, von JUTZI sinnvoll.<sup>[127, 179]</sup> Zudem stehen als Beispiele für BCH-Silylene, die im Fall des Bors eine zu den Halbsandwichkomplexen bzw. [5]Pyramidenen isomere Verbindungsklasse darstellte, die Verbindungen **100** und **104** von DONG und REINHOLD ET AL. zum Vergleich zur Verfügung. Diese Verbindungen sind in Abbildung 90 dargestellt.<sup>[167-168]</sup>



**Abbildung 90.** Literaturverbindungen für den Vergleich und die Diskussion der NMR spektroskopischen Daten der Verbindung **187f**.<sup>[127, 167-168, 179]</sup>

In der nachfolgenden Tabelle 12 sind die charakteristischen NMR spektroskopischen Daten des dargestellten Komplexes **187f**, der Ausgangsverbindung  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$ , dem zuvor charakterisierten germaniumanalogen Komplex **107f** und besagter Literaturverbindungen aus Abbildung 90 aufgeführt. Zusätzlich wurden die NMR Werte für **187f** mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet.<sup>[255]</sup>

Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, dem Dikaliumsilacyclopentadiendiid  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  ( $\delta^{29}\text{Si} = 148.5$ )<sup>[155]</sup>, ist das  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal von Verbindung **187f** um  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 486$  ins Hochfeld verschoben und ist ein klarer Hinweis auf die stattgefundene Silol-zu-Borol-Umlagerung. Dementsprechend wird auch für die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale, vor allem für die Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\mathbf{187f}) = 88.7$  vs.  $\delta^{13}\text{C}(\text{K}_2[\mathbf{48}]) = 145.8$ ), eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen festgestellt. Diese NMR chemische Verschiebung der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome liegt im Bereich der synthetisierten Borol-Germanium(II)-Komplexe wie **107f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 100.4$ ). Die Differenz gegenüber SINDLINGERS Komplex **108** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 110.4$ )<sup>[127]</sup> ist dabei vermutlich ähnlich einzuschätzen wie die Unterschiede innerhalb der Germaniumanaloga (siehe Kapitel 3.2.2.3.1) und liegt im unterschiedlichen Substituentenmuster begründet. Auch in der  $^{11}\text{B}$  NMR Spektroskopie weist das Signal des Boratoms von

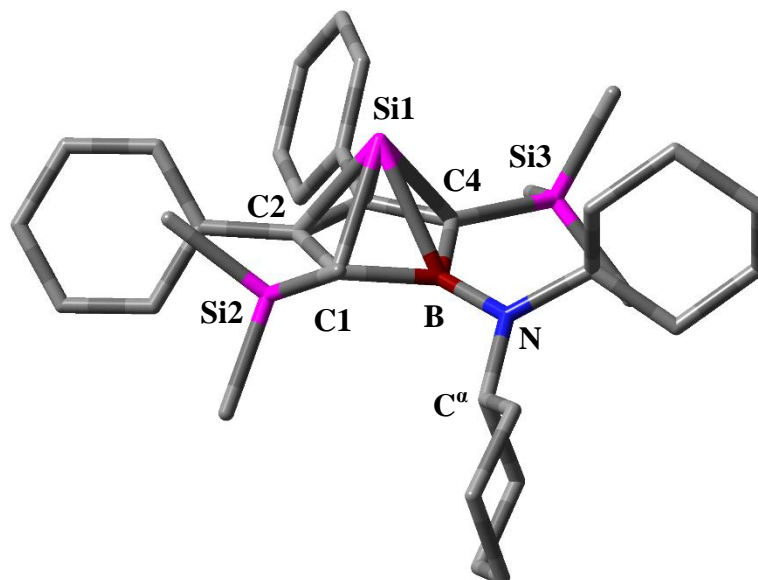
**187f** ( $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ ) eine gute Übereinstimmung mit den Vergleichsverbindungen **107f** ( $\delta^{11}\text{B} = 32.1$ ) und **108** ( $\delta^{11}\text{B} = 31.5$ )<sup>[127]</sup> auf. Das charakteristischste aller NMR Signale ist in diesem Fall das  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal des Siliciumatoms in der Oxidationsstufe +II. Dieses liegt mit  $\delta^{29}\text{Si} = -337.5$  in einem sehr ähnlichen Bereich wie der  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex von SINDLINGER, der eine chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -349.4$  aufweist.<sup>[127]</sup> Diese NMR Daten sind ebenso vergleichbar mit dem isolobalen kationischen  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Si(II)}]^+$  **111**, dessen Siliciumkern, angezeigt durch eine Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -400.3$ , noch stärker abgeschirmt ist.<sup>[179]</sup> Ein größerer Unterschied wird jedoch zu den BCH-Silylenen **100** und **104** festgestellt, die als Derivate des Bicyclohexens auch als *arachno*-Cluster bzw. verkappte [4]Pyramidane klassifiziert werden können, und aufgrund einer geringeren KoZ lediglich Verschiebungen ins Hochfeld von  $\delta^{29}\text{Si} = -211.8$  (**104**) bzw.  $\delta^{29}\text{Si} = -155.2$  (**100**) aufweisen.<sup>[167-168]</sup>

**Tabelle 12.** Übersicht der relevanten NMR spektroskopischen Daten des Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f** im Vergleich zu quantenchemisch berechneten Werten (in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau<sup>[255]</sup>) und zu ausgewählten Literaturverbindungen.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_4\text{B})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Si(II)})$
<b>187f</b>	88.7 (88)	136.8 (130)	35.0 (27)	-337.5 (-330)
$\text{K}_2[\mathbf{48}]^{[155]}$	145.8	140.5	-	148.5
<b>107f</b>	100.4	128.6	32.1	-
<b>108</b> <sup>[127]</sup>	110.4	139.2	31.5	-349.4
<b>111</b> <sup>[179]</sup>	122.7	-	-	-400.3
<b>100</b> <sup>[167]</sup>	110.0	143.1	-	-155.2
<b>104</b> <sup>[168]</sup>	40.3	139.5	-	-211.8

Anhand des Vergleichs mit diesen Literaturverbindungen kann die synthetisierte Verbindung **187f** als  $\eta^5$ -Aminoborol-Silicium(II)-Komplex bzw. als Borasila[5]pyramidan mit *nido*-Struktur beschrieben werden. Obwohl keine experimentellen strukturellen Daten vorliegen, kann aufgrund der guten Übereinstimmung der quantenchemisch berechneten NMR chemischen Verschiebungen mit den experimentellen NMR Daten (Tabelle 12) eine kurze

Diskussion der Strukturparameter der berechneten Struktur von **187f** erfolgen. Die auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimierte Struktur ist in Abbildung 91 dargestellt.

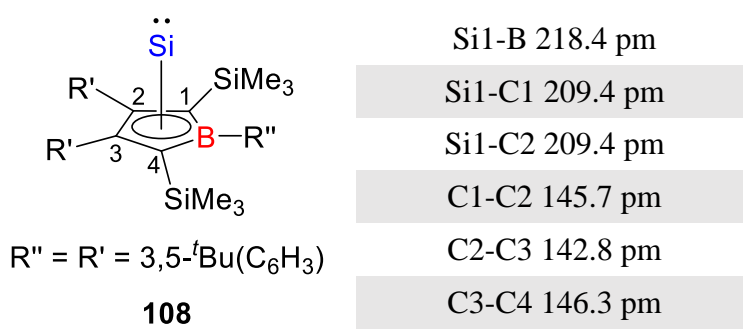


**187f**

**Abbildung 91.** Optimierte Struktur des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f** (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **187f**: Si1-B 226.3, Si1-C1 208.4, Si1-C2 210.1, C1-C2 145.6, C2-C3 142.2, C3-C4 145.7, B-N 145.2, Si1-B-N-C $^\alpha$  125.3,  $\alpha(\text{Si1})$  79.1,  $\alpha(\text{B})$  168.8.

Analog zur Diskussion der NMR spektroskopischen Daten werden auch die berechneten strukturellen Daten mit den experimentellen Strukturparametern des  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplexes **108** von SINDLINGER verglichen.<sup>[127]</sup> Die wichtigsten Parameter sind in Abbildung 92 aufgeführt. Der optimierte berechnete  $\text{NCy}_2$ -substituierte Borol-Silicium(II)-Komplex **187f** weist Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Borolring von  $d(\text{C1-C2}) = 145.6$  pm,  $d(\text{C3-C4}) = 145.7$  pm und  $d(\text{C2-C3}) = 142.2$  pm auf. Diese sind nahezu identisch zu denen von **108** und liegen damit im Bereich zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen ( $d(\text{C-C}) = 154.1$  pm) und -Doppelbindungen ( $d(\text{C=C}) = 133.7$  pm), sodass von einer Delokalisation der Elektronen im vorliegenden  $\pi$ -System ausgegangen werden kann. Das

zentrale Siliciumatom Si1 liegt in apikaler Position über dem Borolring und weist sowohl zu den C1/C4-Atomen als auch zu den C2/C3-Atomen sehr ähnliche Bindungslängen auf. Diese liegen bei  $d(\text{Si1-C1}) = 208.4 \text{ pm}$  sowie  $d(\text{Si1-C2}) = 210.1 \text{ pm}$ . Diese Bindungslängen sind zwar länger als die Summe der berechneten Kovalenzradien von Silicium und Kohlenstoff (191 pm), jedoch sehr ähnlich zu denen des Komplexes **108** von Sindlinger ( $d(\text{Si1-C1}) = 209.4 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Si1-C2}) = 209.4 \text{ pm}$ ). Dies ist auf die  $\eta^5$ -Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Borolring zurückzuführen. Die Silicium-Bor-Bindung ( $d(\text{Si1-B}) = 226.3 \text{ pm}$ ) von **187f** ist jedoch im Vergleich zum **108** ( $d(\text{Si1-B}) = 218.4 \text{ pm}$ ) um fast 8 pm länger. Dieser Unterschied ist vermutlich auf den Abknickwinkel  $\alpha(\text{B}) = 168.8^\circ$  in **187f** zurückzuführen, der in Übereinstimmung mit den meisten germaniumanalogen Komplexen (vgl. Kapitel 3.2.2.3) liegt, die dennoch als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplexe bzw. *nido*-Cluster klassifiziert wurden. Der Winkel  $\alpha(\text{B})$  in **108** wird in der Literatur nicht diskutiert und ist aufgrund einer Fehlordnung des apikalen Siliciumatoms womöglich auch nicht genau zu interpretieren.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 92.** Relevante strukturelle Parameter des literaturbekannten  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplexes **108** zum Vergleich mit dem dargestellten Komplex **187f**.<sup>[127]</sup>

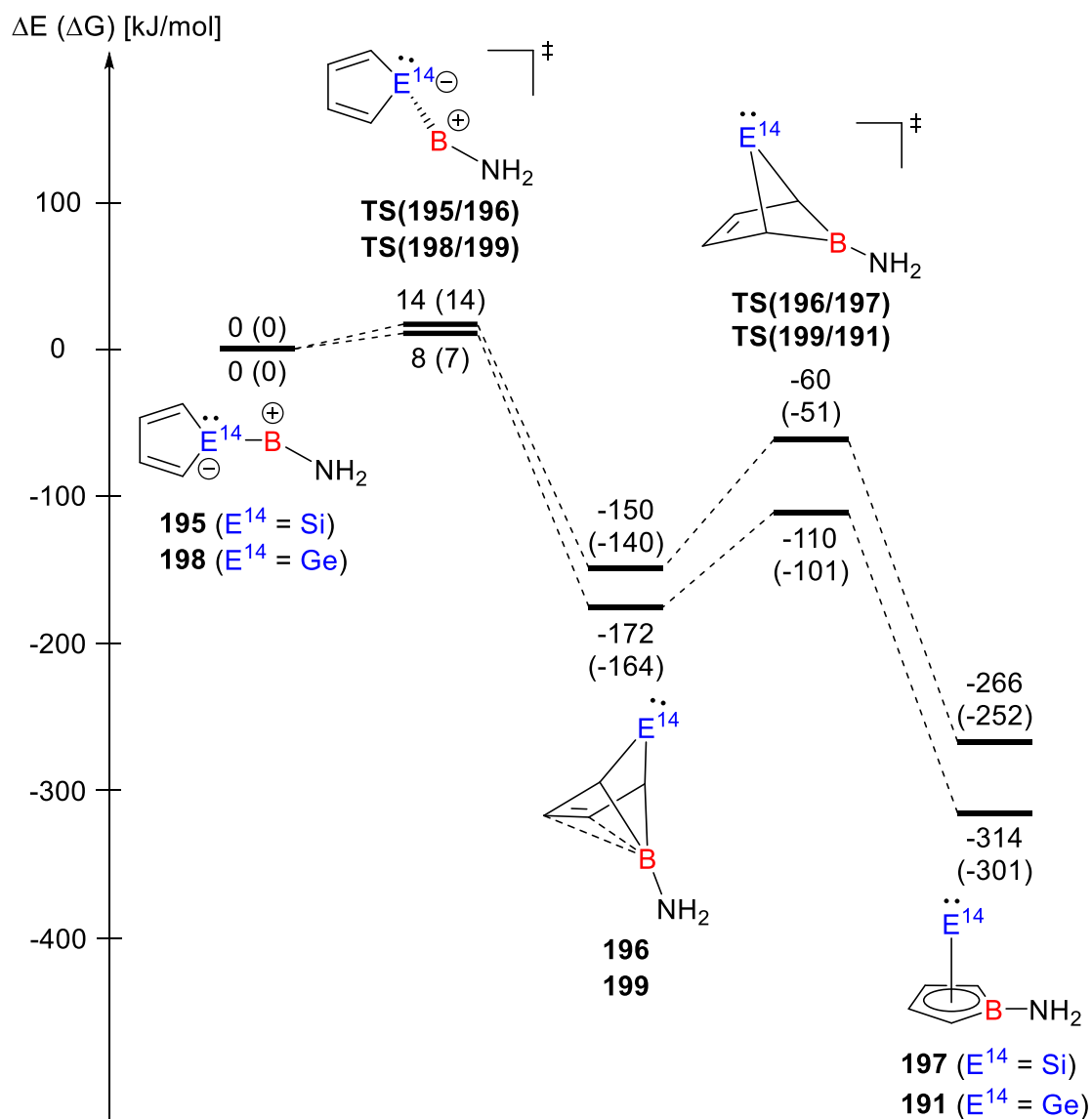
Zuletzt wird der Blick noch einmal auf die neuartige Silol-zu-Borol-Umlagerung gerichtet. In den vorangegangenen theoretischen Studien (Kapitel 3.2.2.1) wurde bereits deutlich, dass die Bildung des  $\eta^5$ -Aminoborol-Komplexes des Siliciums(II) **187** wie auch schon im Germaniumfall thermodynamisch deutlich bevorzugt ist. Um noch bessere Erkenntnisse in die dabei stattfindende Umlagerungsreaktion zu gewinnen, wurden entlang der Reaktionskoordinate die entsprechenden Modellverbindungen quantenchemisch auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau berechnet. (Abbildung 93). Ausgehend vom Ylid **195** ( $\Delta E = 0 \text{ kJ/mol}$ ) lagert die Verbindung zunächst stark exotherm zum Silol-Aminoborylen-

---

Komplex **196** ( $\Delta E = -150$  kJ/mol) um. Die Energiebarriere, angezeigt durch den Übergangszustand **TS(195/196)**, ist für diesen Schritt mit  $\Delta E^\ddagger = 14$  kJ/mol nur sehr gering. In einem zweiten exothermen Umlagerungsschritt wird das Modell des  $\eta^5$ -Aminoborol-Silicium(II)-Komplexes **197** mit einer relativen Energie von  $\Delta E = -266$  kJ/mol gebildet. Die Energiebarriere dieser Umlagerung liegt jedoch deutlich höher als im ersten Schritt, da der Übergangszustand **TS(196/197)** ( $\Delta E^\ddagger = -60$  kJ/mol) um 90 kJ/mol höher als das Intermediat **196** liegt.

Im Vergleich zur Reaktionskoordinate der germaniumanalogen Modellverbindungen spiegelt sich insgesamt derselbe Trend wider, der auch aus der hier betrachteten Reaktionskoordinate und den vorangegangenen theoretischen Studien hervorgeht.<sup>[114]</sup> Die Bildung der Aminoborol-Tetrylen(II)-Komplexe **197** und **191** ist ausgehend von den Yliden **195** und **198** stark exotherm und führt in jedem Fall zu eben diesen Verbindungen. Dennoch ergeben sich im direkten Vergleich auch Unterschiede für die Silicium- und Germaniumanaloga, die sich in geringeren Energiedifferenzen zwischen den ylidischen Strukturen und Borol-Komplexen im Siliciumfall äußern. Im Gegensatz dazu liegen die Übergangszustände entlang der Reaktionskoordinate, vor allem der zweite, vergleichsweise etwas höher als bei den germaniumanalogen Verbindungen (Abbildung 93).<sup>[114]</sup>

Ein Ziel der Untersuchungen war es, zu den Germanium-Komplexen die siliciumanalogen Verbindungen darzustellen und zu synthetisieren, da bisher die Reaktivitätsstudien des Dikaliumsilacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  gegenüber Elementdihalogeniden weitaus weniger vorangetrieben wurden, als sie es im Germaniumfall wurden.<sup>[116, 115]</sup> Abschließend sei daher bemerkt, dass sich in der Gesamtbetrachtung zwar zeigt, dass sich diese Reaktivitätsstudien schwieriger gestalten. Die durchgeführten Reaktionen unterliegen hierbei einer teilweise deutlich geringeren Selektivität. Allerdings zeigt die Synthese und Charakterisierung des NCy<sub>2</sub>-substituierten Borol-Silicium(II)-Komplexes **187f** auch, dass es nicht unmöglich ist und eine gute Grundlage für zukünftige Studien geschaffen ist.



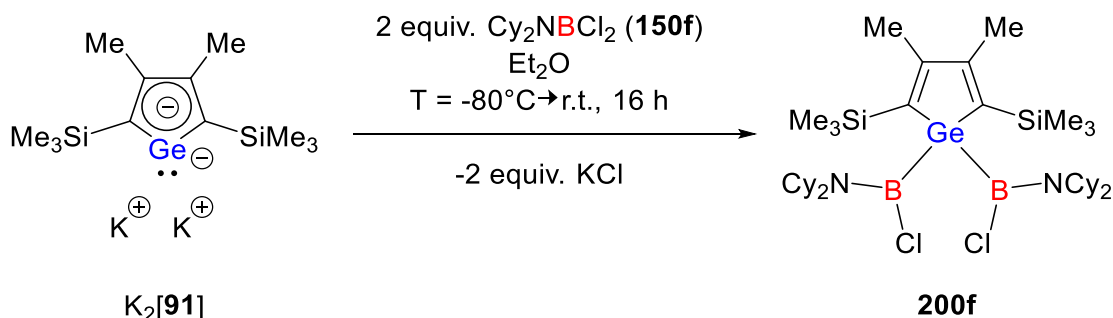
**Abbildung 93.** Reaktionskoordinate für die Umlagerungsreaktion des Silicium-Bor-Ylids **195** zum Aminoborol-Silicium-Komplex **197** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau) im Vergleich zum germaniumanalogen Fall **198** zu **191**.<sup>[114]</sup>



### 3.3.4 Diboryltetrole

#### 3.3.4.1 Synthese und Charakterisierung der Diboryltetrole

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Modifizierung der Literaturvorschrift nach THOLEN ET AL. wurde nötig<sup>[114]</sup>, da in ersten Reaktionsstudien des Kaliumgermoldiids  $K_2[91]$  gegenüber dem Dicyclohexylaminodichlorboran (**150f**) festgestellt wurde, dass unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht der angestrebte  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplex **107f** gebildet wurde, sondern das Diborylgermol **200f**. Interessanterweise konnte diese Beobachtung bereits bei der Zugabe von nur einem Äquivalent des Borans **150f** gemacht werden. Auf Grundlage dieses Ergebnisses erfolgte die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die in Schema 32 gezeigte Reaktion. Bei  $T = -80^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von zwei Äquivalenten des Borans **150f** in  $\text{Et}_2\text{O}$  zu einer Suspension des Kaliumgermoldiids  $K_2[91]$  hinzugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Diborylgermol **200f** wurde nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 48% (bezogen auf  $K_2[91]$ ) erhalten.



Schema 32. Synthese des Diborylgermols **200f**.

Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (Abbildung 94) des Reinprodukts gibt das Integralverhältnis der Protonensignale erkennbar wider, dass neben einer Germolringeinheit mit zwei magnetisch äquivalenten Silylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 0.43$ ) und zwei magnetisch äquivalenten Methylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 2.15$ ) und den entsprechenden Integralen von 18H bzw. 6H vier Cyclohexylgruppen vorliegen. Die Integrale der Protonensignale, die jeweils als Multiplett erscheinen, bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^1\text{H} = 2.89\text{-}2.71$  und  $\delta^1\text{H} = 1.64\text{-}0.83$  ergeben insgesamt ein

Integral von ungefähr 44H. Eine genauere Zuordnung der Protonensignale für die Cyclohexylgruppen der Aminoreste erfolgt an dieser Stelle nicht.

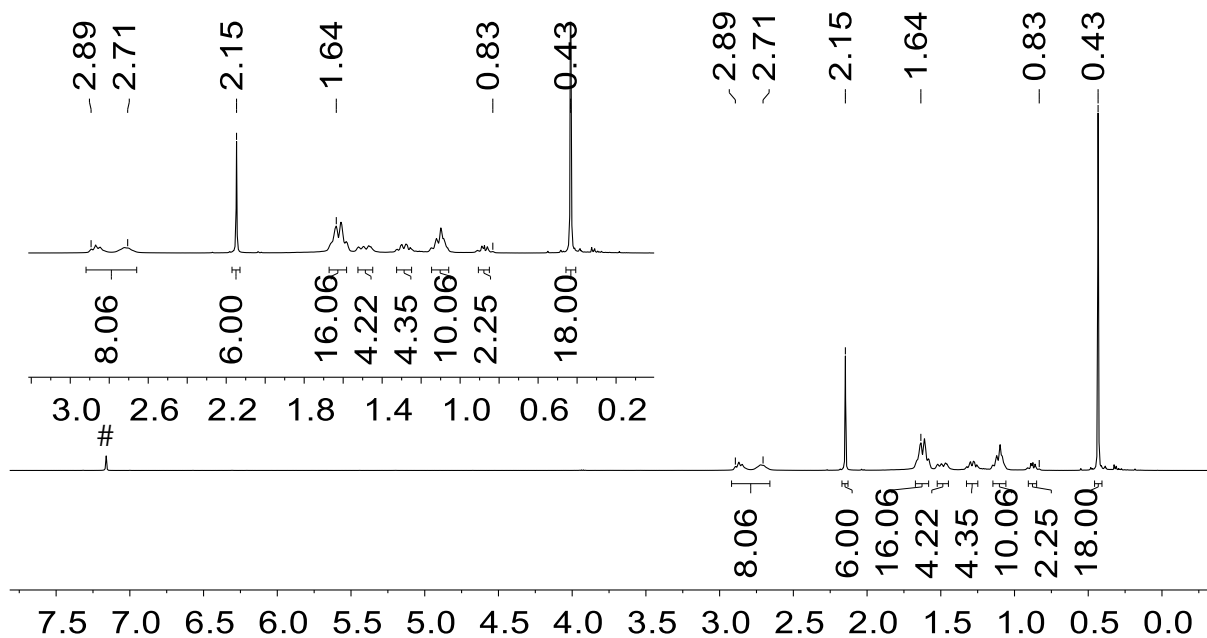


Abbildung 94.  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylgermols **200f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ .

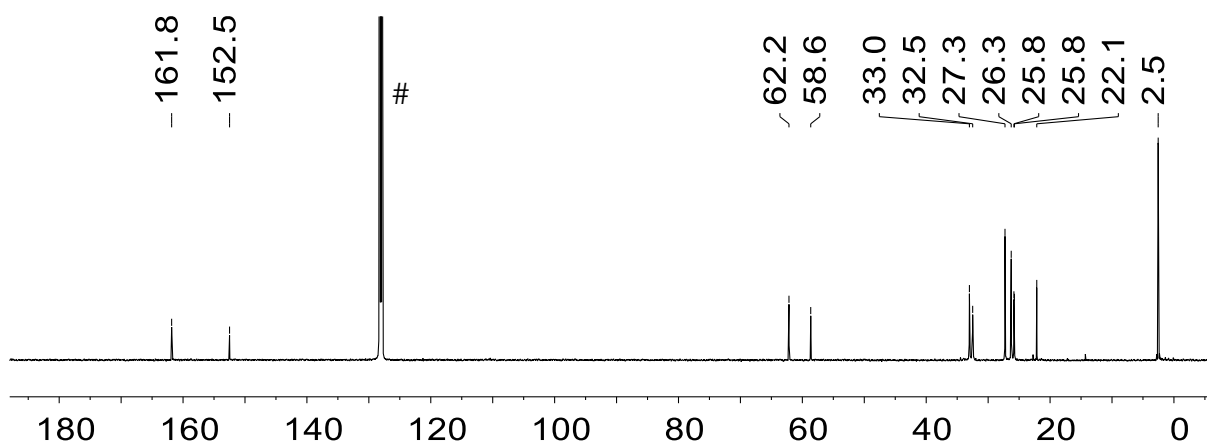
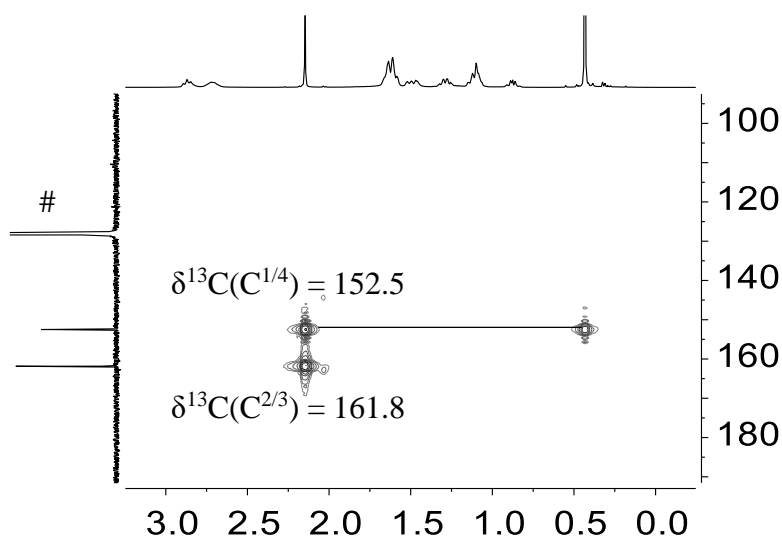


Abbildung 95.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylgermols **200f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

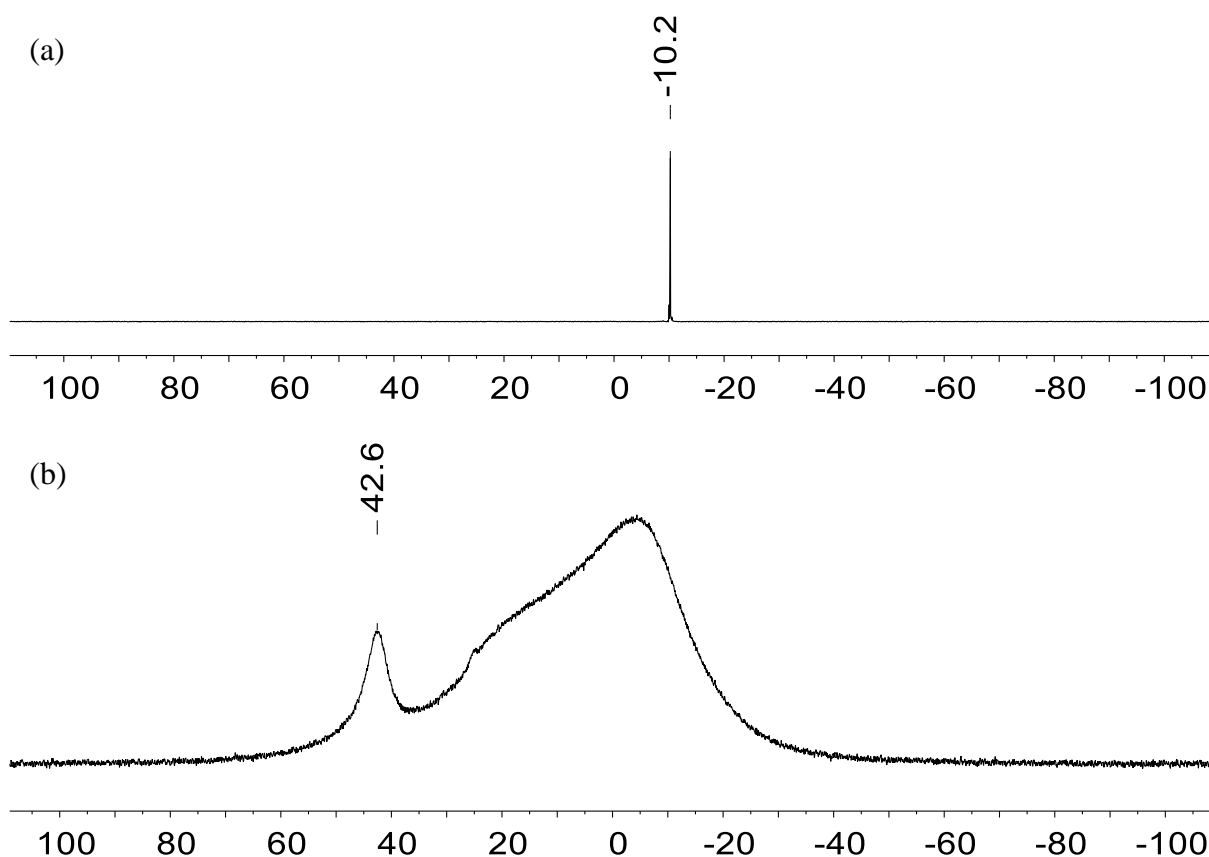
Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum ist bei einer NMR chemischen Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 2.5$  das Signal für die Methylgruppen der Silylgruppen erkennbar. Den Methylgruppen in 3,4-Position des Germolrings kann das NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 22.1$  zugeordnet werden. Im Verschiebungsbereich von  $\delta^{13}\text{C} = 62.2$ - $25.8$  sind insgesamt acht Signale zu sehen, diese werden den vier Cyclohexylgruppen zugeordnet. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass auf der NMR Zeitskala jeweils zwei Cyclohexylgruppen magnetisch äquivalent sind. Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen bei  $\delta^{13}\text{C} = 161.8$  und  $\delta^{13}\text{C} = 152.5$  können den Ringkohlenstoffatomen  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung erfolgt über das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (Abbildung 96). Aufgrund der Korrelation des Signals bei  $\delta^{13}\text{C} = 152.5$  zu sowohl den Methylprotonen als auch den Protonen der Silylgruppen wird dieses Signal den  $\text{C}^{1/4}$ -Atomen zugeordnet. Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 161.8$  zeigt lediglich eine Korrelation zu den Methylprotonen, dies wird den  $\text{C}^{2/3}$ -Atomen zugeordnet. Der Verschiebungsbereich der Ringkohlenstoffatome und die geringfügig stärkere Abschirmung der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome im Vergleich zu den  $\text{C}^{2/3}$ -Atomen sind ein starkes Indiz dafür, dass im Germolring ein lokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem vorliegt.



**Abbildung 96.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylgermols **200f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

In der Heterokern NMR Spektroskopie ist sowohl im  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum als auch im  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektrum jeweils ein Signal erkennbar. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal weist dabei eine

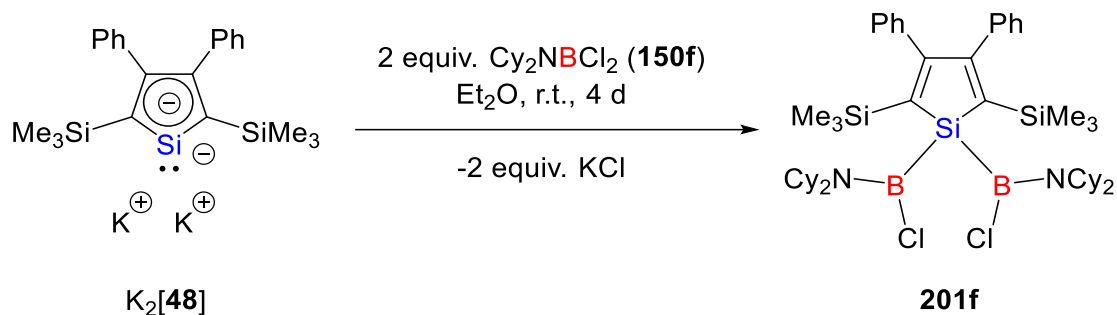
Verschiebung von  $\delta^{11}\text{B} = 42.6$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 1080$  Hz) auf (Abbildung 97b) und deutet auf ein trikoordiniertes Boratom hin, das  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal der Silylgruppen erscheint bei  $\delta^{29}\text{Si} = -10.2$  (Abbildung 97a).



**Abbildung 97.** (a)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und (b)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylgermols **200f**.

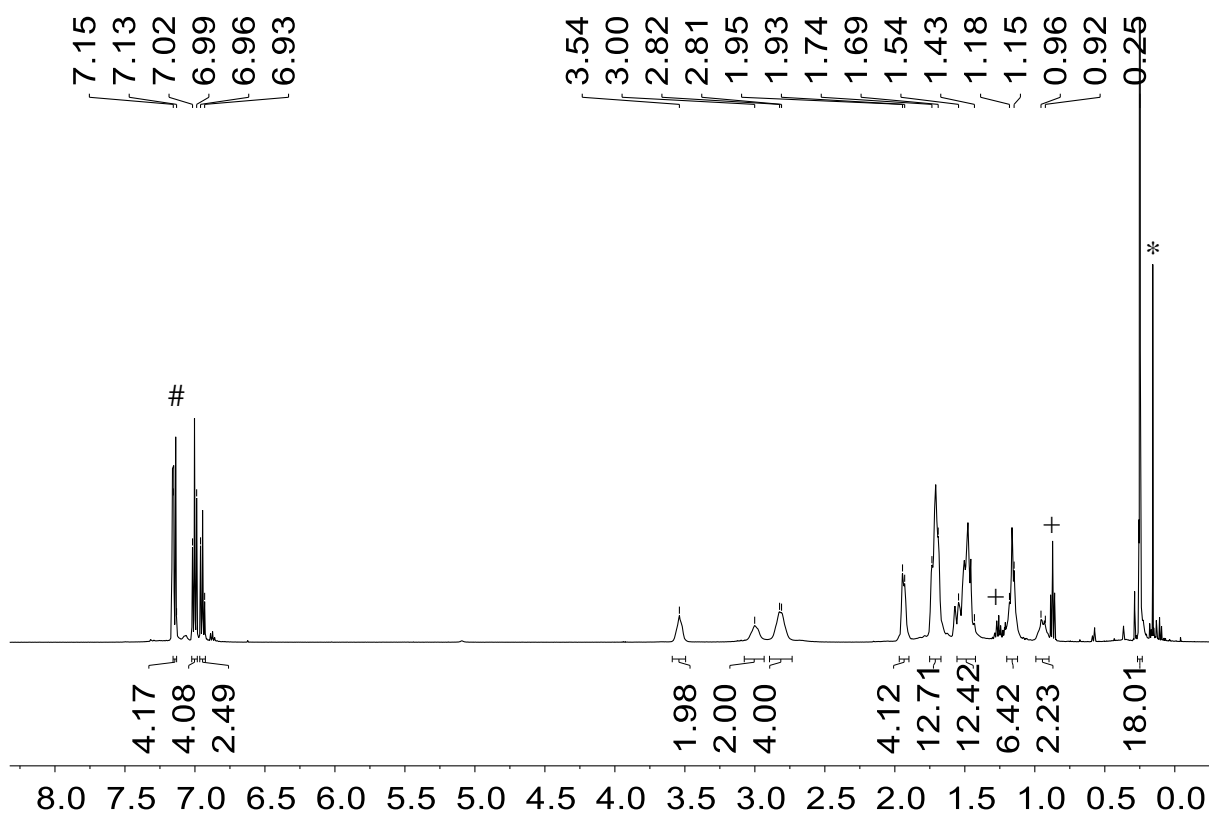
Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, kann das Diborylgermol **200f** als mögliches Nebenprodukt in der Synthese des Dicyclohexylaminoborol-Germanium(II)-Komplexes **107f** auftreten, seine Bildung durch die richtige Reaktionsführung jedoch unterdrückt werden. Da die Umsetzungen des Dikaliumsilacyclopentadiendiids  $\text{K}_2$ [**48**] mit einem Äquivalent der Aminobordichloride **150b**, **150c**, **150e** und auch **150f** eine vergleichsweise geringe Selektivität aufwiesen, wurde vermutet, dass wie im Germaniumfall das entsprechende Diborylsilol **201f** ein Nebenprodukt darstellt. Um zu demonstrieren, dass eine Bildung der Diborylsilole möglich

ist, wurde eine unabhängige Synthese des Diborylsilols **201f** angestrebt. Dazu wurde bei Raumtemperatur eine Suspension des Dikaliumsilacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  in  $Et_2O$  zu zwei Äquivalenten des Borans **150f** in  $Et_2O$  langsam hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Tage gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Diborylsilol **201f** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 21% erhalten.

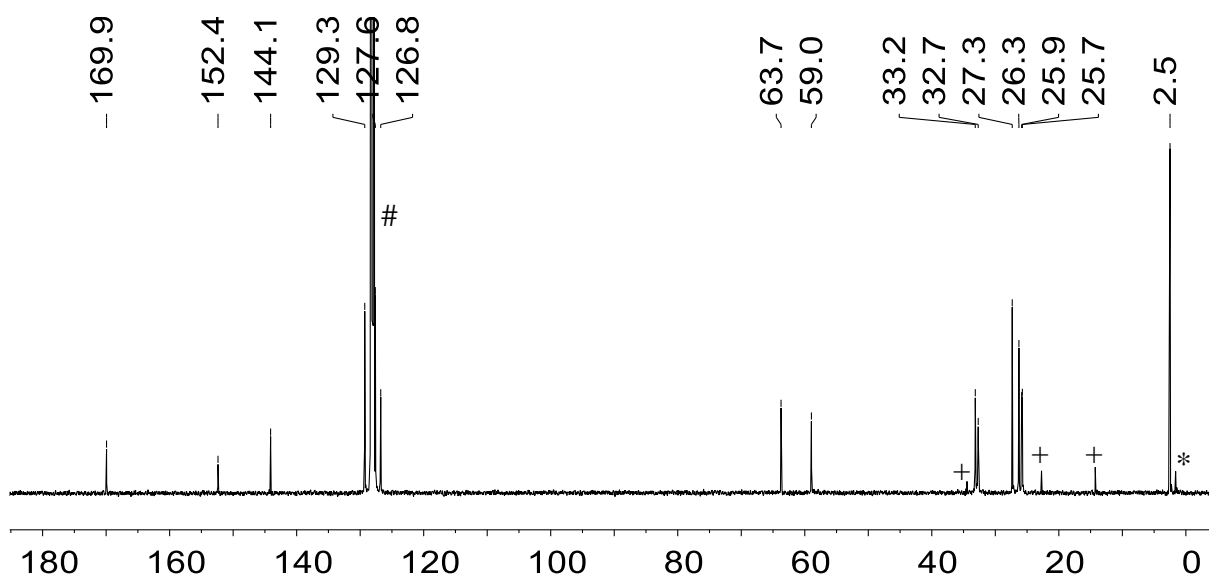


**Schema 33.** Synthese des Diborylsilols **201f**.

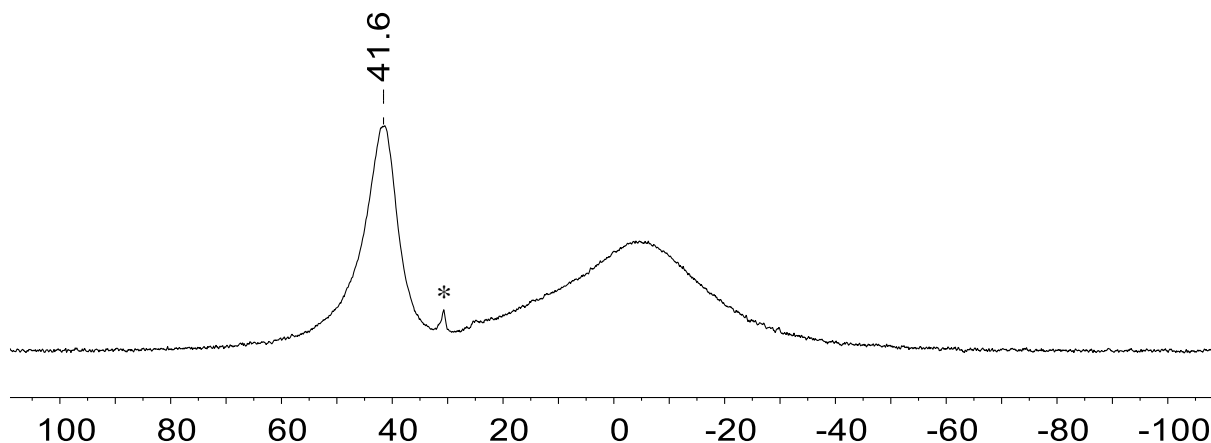
Die NMR Spektren bestätigen die bisherigen Beobachtungen, dass die Umsetzungen mit dem Kaliumsalz des Silacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  einer geringeren Selektivität unterliegen, da auch hier mindestens eine geringe Verunreinigung festgestellt werden kann. Dennoch konnte durch Kristallisation eine weitestgehend reine Substanz erhalten werden, die ähnliche Merkmale wie das Diborylgermol **201f** in der NMR Spektroskopie aufweist. Im  $^1H$  NMR Spektrum sind neben den Signalen der Trimethylsilylgruppen in 2,5-Position ( $\delta^1H = 0.25$ , 18H) und Phenylgruppen in 3,4-Position ( $\delta^1H = 7.15-7.15$ ,  $7.02-6.99$ ,  $6.96-6.93$ , insgesamt 10H) die Multiplettsignale der vier Cyclohexylgruppen mit einem Integral von insgesamt ca. 44H erkennbar (Abbildung 98). Im  $^{13}C$  NMR Spektrum sind für die vier Cyclohexylgruppen acht Signale erkennbar, die darauf hindeuten, dass jeweils zwei Cyclohexylgruppen der Aminoreste magnetisch äquivalent sind. Diese liegen im Verschiebungsbereich von  $\delta^{13}C = 63.7-25.7$ . Neben den Signalen für die Trimethylsilylgruppen in 2,5-Position ( $\delta^{13}C = 2.5$ ) und Phenylgruppen in 3,4-Position ( $\delta^{13}C = 144.1$ ,  $129.3$ ,  $127.6$ ,  $126.8$ ) sind die Signale der Ringkohlenstoffatome bei einer NMR chemischen Verschiebung von  $\delta^{13}C = 152.4$  für die  $C^{1/4}$ -Atome sowie bei einer Verschiebung von  $\delta^{13}C = 169.9$  für die  $C^{2/3}$ -Atome zu sehen. Somit kann auch hier von einem lokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem im Silolring ausgegangen werden (Abbildung 99).



**Abbildung 98.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylsilols **201f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , + = *n*-Pentan, \* = unbekannte Verunreinigung.

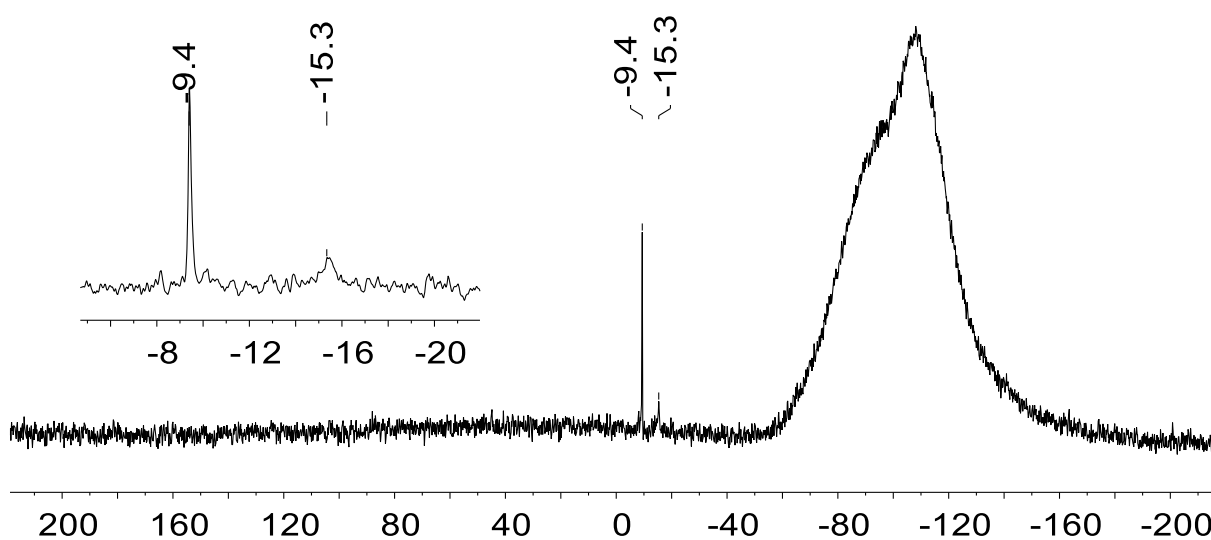


**Abbildung 99.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylsilols **201f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ , + = *n*-Pentan, \* = unbekannte Verunreinigung.



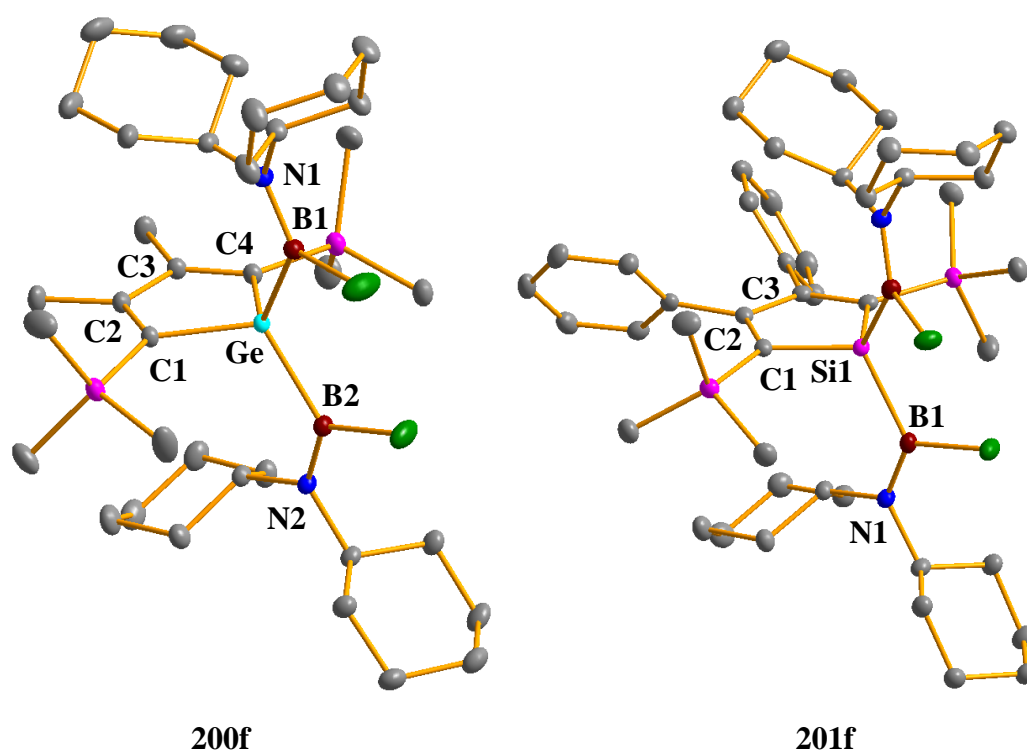
**Abbildung 100.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylsilols **201f**, \* = unbekannte Verunreinigung.

Auch in der Heterokern NMR Spektroskopie stimmen die chemischen Verschiebungen von **201f** im Vergleich zu denen von **200f** überein. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal liegt bei  $\delta^{11}\text{B} = 41.6$  mit  $\Delta\nu_{1/2} = 1062$  Hz (Abbildung 100), während das  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal der Silylgruppen bei einer Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -9.4$  zu sehen ist. Zusätzlich kann das Ringsiliciumatom, das zwei Aminoborylgruppen bindet, identifiziert werden. Dessen NMR Signal liegt bei  $\delta^{29}\text{Si} = -15.3$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 72$  Hz) (Abbildung 101).



**Abbildung 101.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diborylsilols **201f**.

Des Weiteren gelang es, von beiden beschriebenen Verbindungen **200f** und **201f** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse zu erhalten. Diese wurden jeweils aus gesättigten Lösungen der Verbindungen in *n*-Pentan kristallisiert. Das Diborylgermol **200f** kristallisierte monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, während das Diborylsilol **201f** in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisierte. Das Diborylsilol **201f** weist dabei eine  $C_2$ -Symmetrie auf.

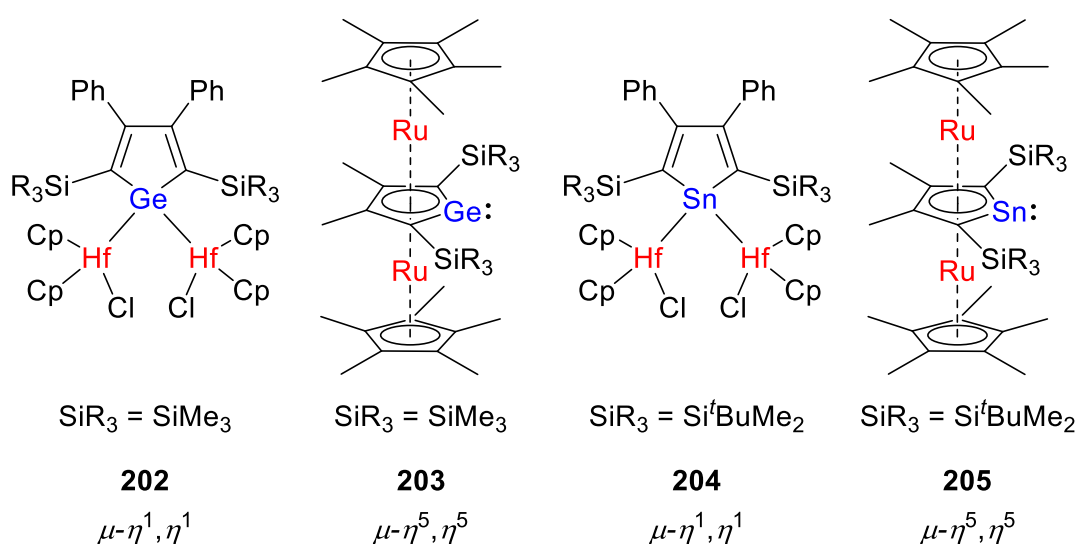


**Abbildung 102.** Molekülstrukturen des Diborylgermols **200f** und des Diborylsilols **201f** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **200f**: Ge-B1 209.90(11), Ge-B2 210.77(11), Ge-C1 196.65(9), Ge-C4 196.67(9), C1-C2 136.32(13), C2-C3 149.56(14), C3-C4 136.26(13), B1-N1 139.35(13), B2-N2 139.61(14); für **201f**: Si-B1 206.03(19), Si-C1 188.24(17), C1-C2 136.4(2), C2-C3 150.5(3), B1-N1 139.0(2).

Beide Molekülstrukturen weisen, wie aus den Ergebnissen der NMR Spektroskopie schon geschlossen, ähnliche Strukturparameter auf. Dies zeigt sich einerseits im jeweiligen Tetrole, der in beiden Fällen nahezu identische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen von



136.3-136.4 pm für die C1-C2- und die C3-C4-Bindung sowie von 149.6 pm (**200f**) bzw. 150.5 pm (**201f**) für die C2-C3-Bindungen besitzt. Dies spricht eindeutig für lokalisierte Butadienbindungen im nicht-aromatischen  $\pi$ -System (Literaturdaten zum Vergleich:  $d(\text{C-C}) = 154.1$  pm und  $d(\text{C=C}) = 133.7$  pm)<sup>[294]</sup>. Die B-N-Bindungen liegen im Bereich von 139.0-139.6 pm und werden als B-N-Doppelbindungen eingeordnet. Die Summe theoretisch berechneter Kovalenzradien gibt dafür eine Bindungslänge von  $\sum r_{\text{cov}}(\text{B-N}) = 138$  pm an, sodass das freie Elektronenpaar am Stickstoff in das freie p-Orbital des Boratoms doniert. Die Ge-B-Bindungen liegen bei  $d(\text{Ge1-B1}) = 209.9$  pm und  $d(\text{Ge1-B2}) = 210.8$  pm während die Si-B-Bindungen bei  $d(\text{Si1-B1}) = 206.0$  pm liegen. Diese Bindungslängen sind demnach etwas größer als die Summe der berechneten Kovalenzradien für Einfachbindungen ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{Ge-B}) = 206$  pm und  $\sum r_{\text{cov}}(\text{Si-B}) = 201$  pm).



**Abbildung 103.** Beispiele aus der Literatur für Übergangsmetallkomplexe mit Germol- oder Stannoldianionen als  $\mu\text{-}\eta^1, \eta^1$ - oder  $\mu\text{-}\eta^5, \eta^5$ -verbrückende Liganden.<sup>[302-305]</sup>

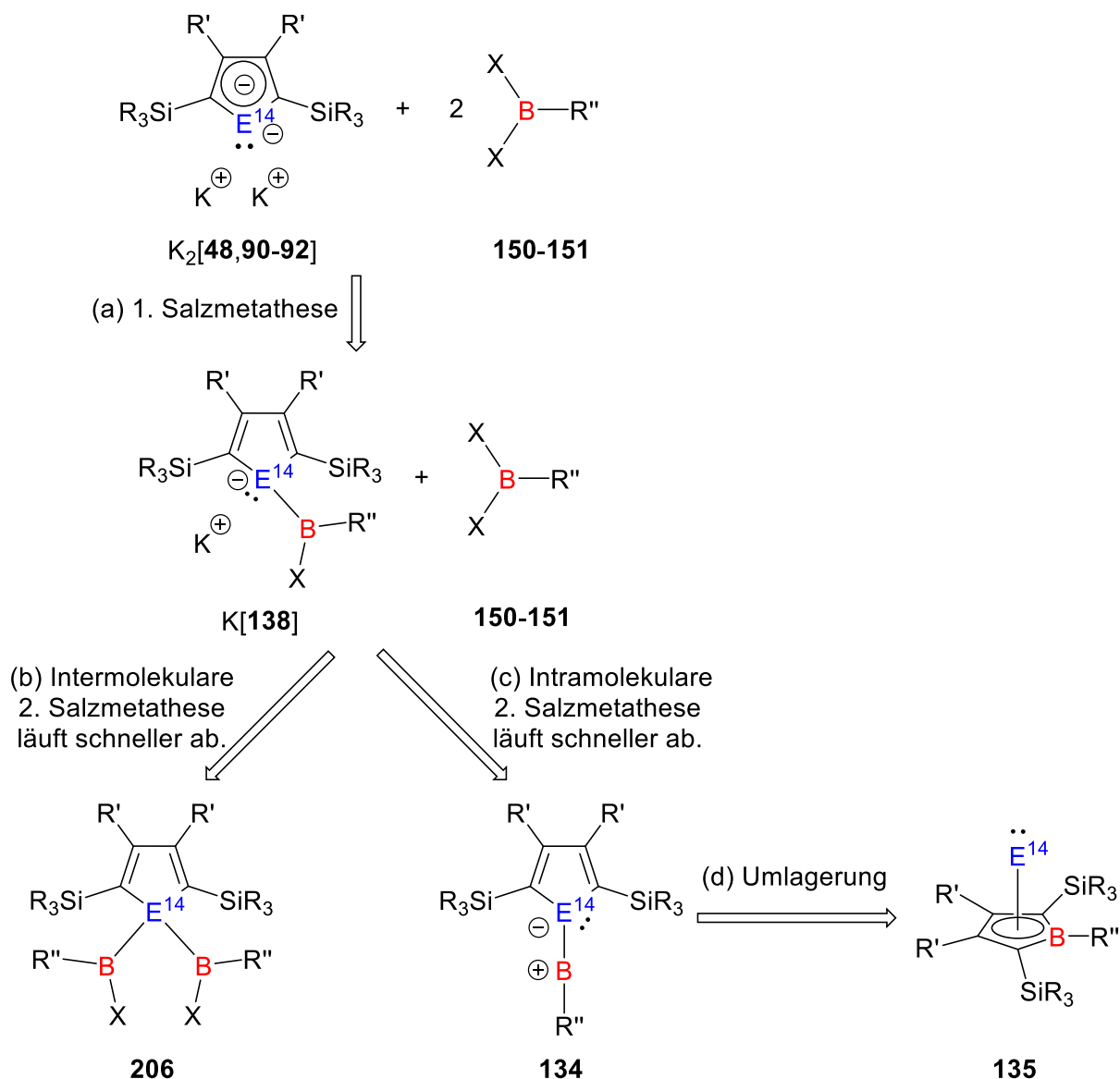
Die Struktur motive der Diboryltetrole **200f** und **201f** sind in der Chemie der Tetroldianionen bereits bekannt. Wie in den oben gezeigten Reaktionen (Schema 32 und 33) reagiert dabei eine Tetroldianioneinheit mit zwei Äquivalenten eines Übergangsmetallchloridkomplexes. Ausgewählte Beispiele der Arbeitsgruppen MÜLLER und SAITO sind in Abbildung 103 dargestellt und zeigen auf, dass die Tetroldianionen in verschiedenen Bindungsmodi an die Übergangsmetallzentren koordinieren.<sup>[302-305]</sup> Im Fall der Rutheniumkomplexe **203** und **205** ist

---

die Tetroldianioneinheit ein verbrückender Ligand zwischen den beiden Rutheniumzentren, der  $\eta^5, \eta^5$ -gebunden ist.<sup>[303, 305]</sup> Die Hafnium-Germanium-Verbindung **202** und Hafnium-Zinn-Verbindung **204** können aus zwei Perspektiven beschrieben werden. Analog zu den Rutheniumkomplexen **203** und **205** können in **202** und **204** die Tetroldianioneinheiten als verbrückende Liganden dinuklearer Hafniumkomplexe angesehen werden, die  $\eta^1, \eta^1$ -gebunden sind.<sup>[302, 304]</sup> Eine zweite Beschreibung kann als zweifach  $\text{Cp}_2\text{HfCl}$ -substituierte Germole oder Stannole erfolgen, die in dieser Arbeit auch analog für die Diboryltetrole **200f** und **201f** genutzt wird.

Im Allgemeinen lässt sich aus diesem Ergebnis schließen, dass die Reaktion der Kaliumtetroldiide  $\text{K}_2[\mathbf{48,90-92}]$  gegenüber dihalogenierten Boranen **150** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) oder auch **151** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) zwei unterschiedlichen Arten der Salzmetathese folgen kann, die in Konkurrenz zueinanderstehen. In Abbildung 104 ist diese Konkurrenzsituation dargestellt. Im ersten Schritt (Abbildung 104a) erfolgt in einer Salzmetathese die Bildung des Kaliummonoboryltetrolmonoanions  $\text{K}[\mathbf{138}]$ . Ausgehend von diesem gibt es nun zwei Möglichkeiten einer weiteren Salzmetathese: In einer intermolekularen Reaktion mit einem zweiten Äquivalent des Borans **150** oder **151** erfolgt die Darstellung des Diboryltetrols in allgemeiner Form **206** (Abbildung 104b). Im zweiten Fall kommt es nicht zur Reaktion mit dem weiteren Äquivalent des Borans **150/151**, sondern zu einer intramolekularen Salzmetathese mit dem zweiten Halogenatom des Borylsubstituenten des  $\text{K}[\mathbf{138}]$  (Abbildung 104c). Dabei wird das Ylid **134** ausgebildet, welches dann wie bereits beschrieben zum  $\eta^5$ -Borol-Tetrylen-Komplex **135** umlagert.

Bei der Bildung der bereits in der Literatur bekannten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c** ist die zweite intramolekulare Salzmetathese auch bei geringen Temperaturen bevorzugt und läuft schneller als die intermolekulare Alternative ab.<sup>[114-115]</sup> Im Falle des  $\text{NCy}_2(\mathbf{f})$ -Substituenten gilt dies nicht. Auch bei einem 1:1-Verhältnis beider eingesetzten Edukte ist bei niedrigen Temperaturen im zweiten Schritt der intermolekulare Weg bevorzugt und Diborylgermol **200f** wird gebildet. Bei höheren Temperaturen, in diesem Fall Raumtemperatur, ändert sich die Selektivität der Reaktion hin zum intramolekularen Weg. Der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplex **107f** wird gebildet.

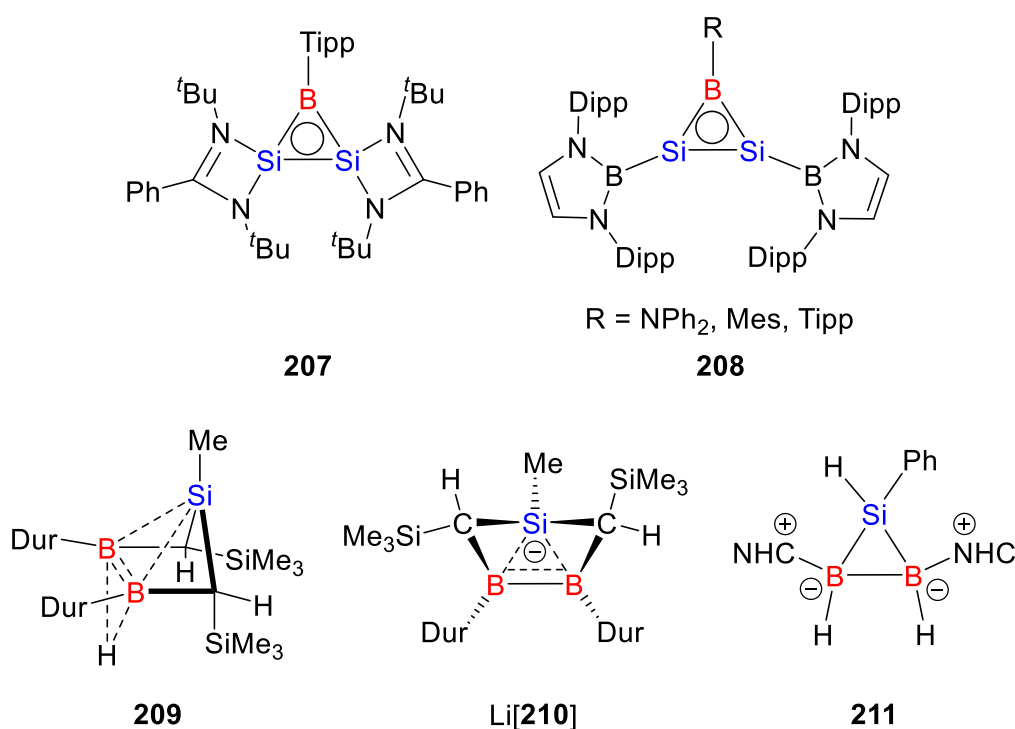


**Abbildung 104.** Konkurrenzsituation hinsichtlich der Salzmetathesereaktionen bei der Umsetzung der Dikaliumtetraoldianionen  $K_2[48,90-92]$  mit Bordihalogeniden **150-151**.

### 3.3.4.2 Reaktivität des Diborylgermols – Reduktionsversuche zu Germa-diborirane-n oder Germa-diborirendiiden

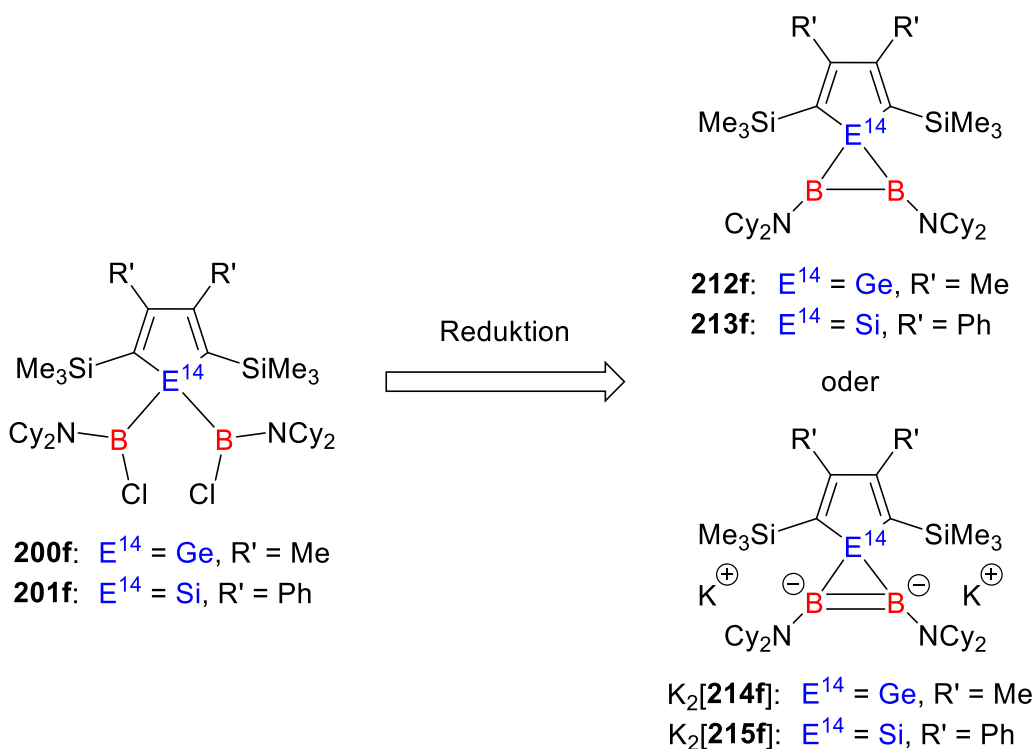
Homologe des Cyclopropan und Cyclopropens der Gruppe 13 und der schweren Gruppe 14 Elemente sind aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften und Reaktivitäten interessante Verbindungsklassen, bislang jedoch wenig untersucht. Ausgewählte Beispiele für Silicium-

Bor-Dreiringe sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Disilaborirene **207** und **208** wurden von den Arbeitsgruppen ROESKY bzw. CUI vorgestellt und werden als 2- $\pi$ -Elektronen-Aromaten interpretiert.<sup>[306-307]</sup> SCHESCHKEWITZ, BERNDT ET AL. konnten sowohl das neutrale Siladiboriren **209** als auch das Lithiumsalz des anionischen Siladiborirens Li[**210**] synthetisieren. In beiden Verbindungen ist die Homoaromatizität, die Grundlage der Bildung des SiB<sub>2</sub>-Dreirings, stark ausgeprägt.<sup>[308-309]</sup> Verbindung **211** ist ein Beispiel für ein Siladiboriran und wurde in einer erst kürzlich veröffentlichten Studie von der Arbeitsgruppe BRAUNSCHWEIG vorgestellt.<sup>[310]</sup> Diese Verbindung wurde durch die Hydrosilylierung einer Verbindung mit Bor-Bor-Dreifachbindung erhalten. Analoge Germaniumverbindungen sind nach Stand des Autors nicht bekannt.



**Abbildung 105.** Beispiele für Silicium-Bor-Cyclopropan- und Cyclopropenanaloga.<sup>[306-310]</sup>

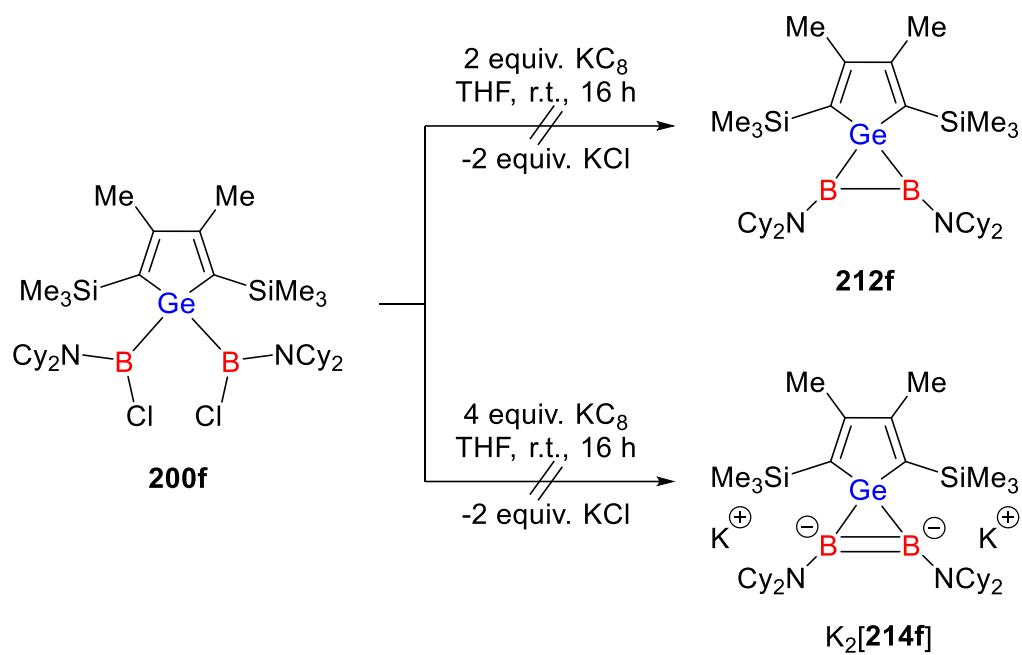
Die zuvor synthetisierten Diboryltetrole **200f** und **201f** bieten eine gute Voraussetzung für die Darstellung von Germa- und Siladiborirane bzw. von Germa- und Siladiborirendiiden. Dies liegt an der Chlorfunktion der beiden Borylgruppen, die in der Theorie unter reduktiven Bedingungen Zugang zu einer Bor-Bor-Einfachbindung oder gar zu einer Bor-Bor-Doppelbindung gewähren könnte. Dies ist in Abbildung 106 dargestellt.



**Abbildung 106.** Mögliche Synthese der Tetrel-diborirane **212f-213f** und der Kaliumsalze der Tetrel-diborirendiide **K<sub>2</sub>[214f-215f]** durch Reduktion der Diboryltetrole **200f-201f**.

Die versuchten Reduktionen wurden zunächst nur für das Diborylgermol **200f** durchgeführt. Als Reduktionsmittel diente hierbei  $\text{KC}_8$ . Je nach Zielprodukt wurden entweder zwei oder vier Äquivalente eingesetzt (Schema 34). Beide Substanzen wurden in THF für 16 h gerührt und im Anschluss filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Rohprodukte NMR spektroskopisch untersucht. Anhand der aufgenommenen Spektren wurde jedoch sowohl in der Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Reduktionsmittels als auch in der mit vier Äquivalenten keine selektive Umsetzung festgestellt. Neben einigen nicht identifizierbaren Produkten konnte durch den Vergleich NMR spektroskopischer Daten in den Mischungen auch die Ausgangsverbindung **200f** identifiziert werden.

Die Umsetzung der Diboryltetrole **200f** oder **201f** mit Reduktionsmitteln bedarf weiterer Studien, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht unternommen.

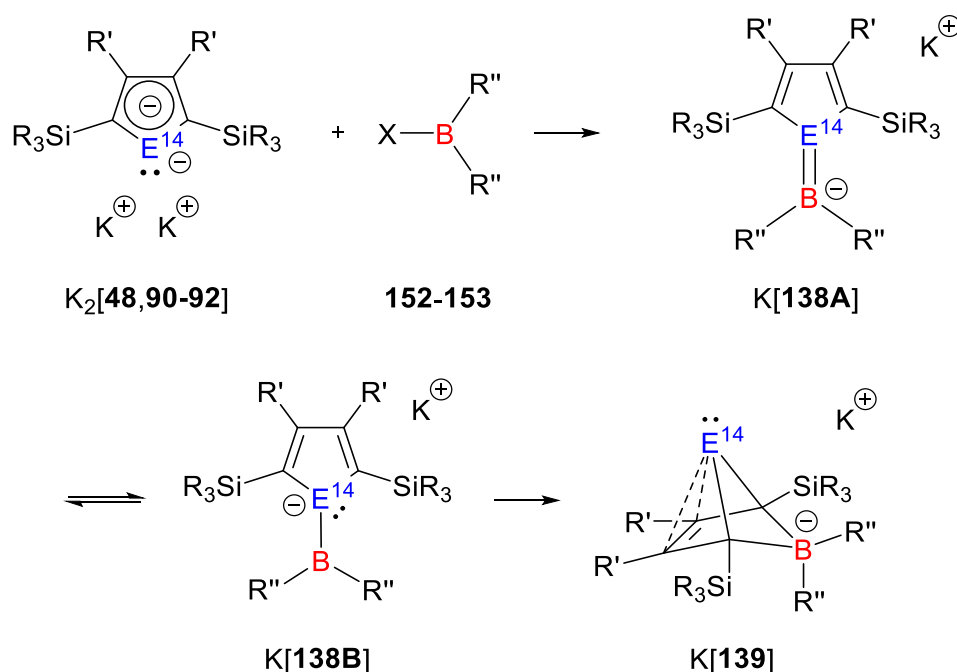


**Schema 34.** Versuchte Reduktionen des Diborylgermols **200f** mit zwei oder vier Äquivalenten  $\text{KC}_8$ .

### 3.3.5 Boryltetrolide und monoanionische Bora-BCH-Tetrylene

#### 3.3.5.1 Grundlegendes Konzept und Idee

Die Studien über die Boragerma[5]pyramidane **107,188** und Borasila[5]pyramidane **187** zeigten, dass bei erfolgreicher Reaktion die Umsetzung der Dikaliumtetrolidiide  $K_2[48,90-92]$  mit einfach substituierten Bordihalogeniden **150-151** nach Umlagerung der intermediären Heteropentafulvene bzw. Ylide **134** zu den  $\eta^5$ -Borol-Komplexen **135** zweiwertiger Tetryle führt. Gleichzeitig konnte durch die Diboryltetrole **207** gezeigt werden, dass auch zwei Äquivalente der Bordihalogenide **150-151** mit den Dikaliumtetrolidiiden  $K_2[48,90-92]$  reagieren können (siehe Abbildung 104, Kapitel 3.3.4.1). Beiden Verbindungsklassen geht im ersten Schritt die Bildung eines Kaliumboryltetrolids der Form  $K[138]$  voraus. Nachfolgend wird eine mögliche Synthese und Isolierung dieser für sich selbst interessanten Verbindungsklasse untersucht.



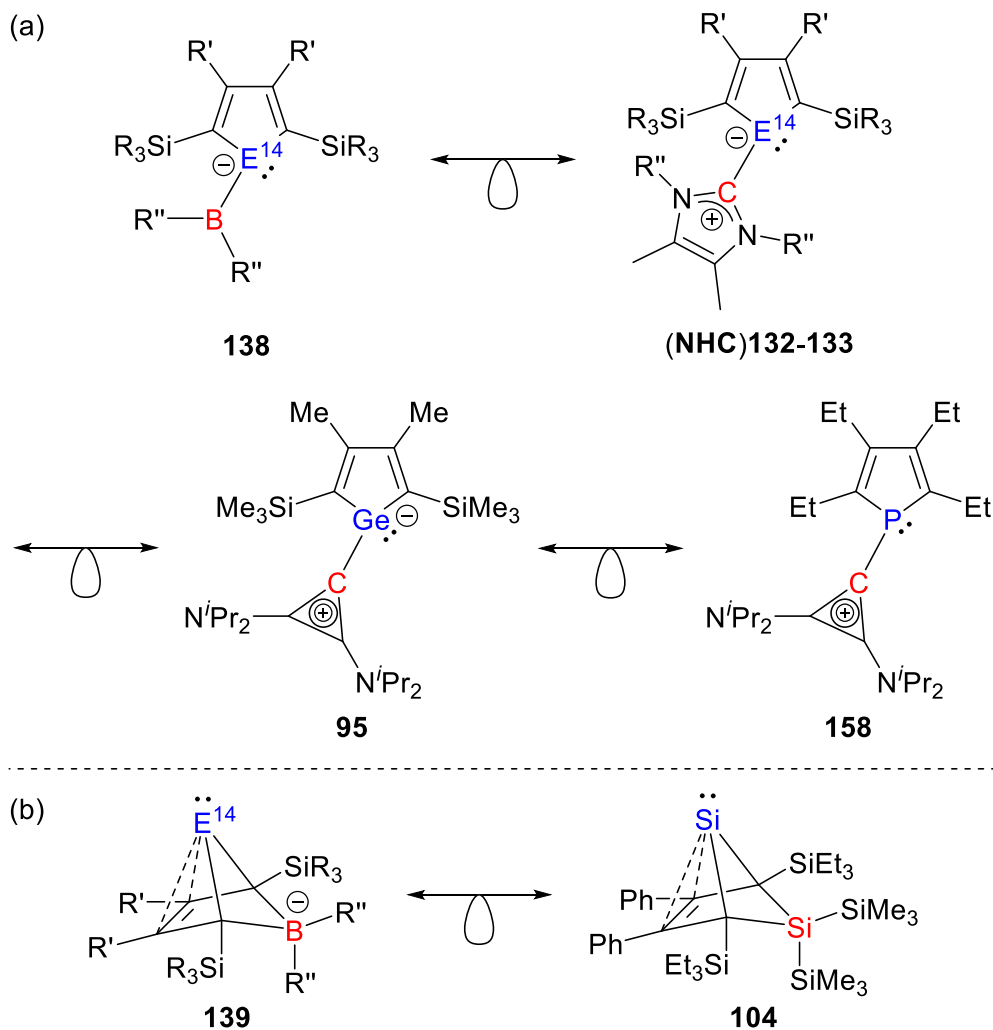
**Schema 35.** Geplante Synthese der Kaliumsalze der Boryltetrolide  $K[138]$  und potentielle Umlagerung zu den Kaliumsalzen der monoanionischen Bora-BCH-Tetrylene  $K[139]$  nach Umsetzung der Dikaliumtetrolidiide  $K_2[48,90-92]$  mit zweifach substituierten Bormonohalogeniden **152-153**.

---

Ausgehend von den Dikaliumtetroldiiden  $K_2[48,90-92]$  könnte nach Umsetzung mit zweifach substituierten Bormonohalogeniden **152-153** die Synthese der Kaliumsalze der Boryltetrolide  $K[138]$  erfolgen (Schema 35). Durch die Einführung eines zweiten Substituenten des Boratoms sollte im Fall der Borylterolide **138** eine höhere thermodynamische Stabilisierung dieses Strukturisomers als bei den neutralen Heteropentafulvenen **134**, die zu den Borol-Tetrel(II)-Komplexen umlagern, erfolgen, da das LEWIS-saure Borzentrum durch eine höhere Koordination stärker gesättigt ist. Die Boryltetrolide **138** in Form **B** zeichnen sich durch ein formal negativ geladenes Gruppe 14 Element im Ring und einer formal neutralen exocyclischen Boryleinheit aus. Möglich ist jedoch auch eine Boratatetrelfulvenstruktur **A**, die sich durch eine  $E^{14}$ -B-Doppelbindung sowie ein formal negatives Boratom auszeichnet. Dies steht im Gegensatz zu den intermediären Yliden **134**, die zu den  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexen führen. In diesen ist das Borzentrum formal positiv geladen. Dennoch ist auch für die Boryltetrolide **138** aufgrund des weiterhin bestehenden LEWIS-sauren Borzentrums die Möglichkeit einer Umlagerung gegeben, sodass in diesem Fall die Bildung der Borata-BCH-Tetrylene **139** erfolgen könnte.

Durch den zweiten Substituenten des Boratoms und der negativen Ladung der Verbindungen selbst ergeben sich Isolobalitätsbeziehungen für beide Konstitutionsisomere **138** und **139**. Die Boryltetrolide weisen eine Isolobalität zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen NHC-stabilisierten Tetrolylidenen (**NHC**)**132-133** auf. Damit einher geht somit auch eine Isolobalität zum Germacalicen **95** von DONG ET AL.<sup>[163]</sup> und dem  $\alpha$ -kationischen Phosphol **158** der Arbeitsgruppe ALCARAZO (Abbildung 107a).<sup>[241]</sup> Diese Beispiele reagieren durch die starke elektronische Stabilisierung der LEWIS-sauren Kohlenstoffzentren zwar bevorzugt als Nucleophile, je nach Donorfähigkeit der Substituenten des Boratoms könnte im Falle einer erfolgreichen Synthese jedoch auch eine Reaktivität polarisierter Heteroalkene möglich sein. Die ebenso möglichen monoanionischen Borata-BCH-Tetrylene **139** weisen eine Isolobalität zu den tetrelbasierten BCH-Tetrylenen auf<sup>[16]</sup>, sodass nach erfolgter Synthese von **139** eine entsprechende Reaktivität erwartet werden kann. Als Beispiel für ein tetrelbasiertes BCH-Tetrylen ist hier das Sila-BCH-Silylen **104** aufgeführt (Abbildung 107b).<sup>[168]</sup>



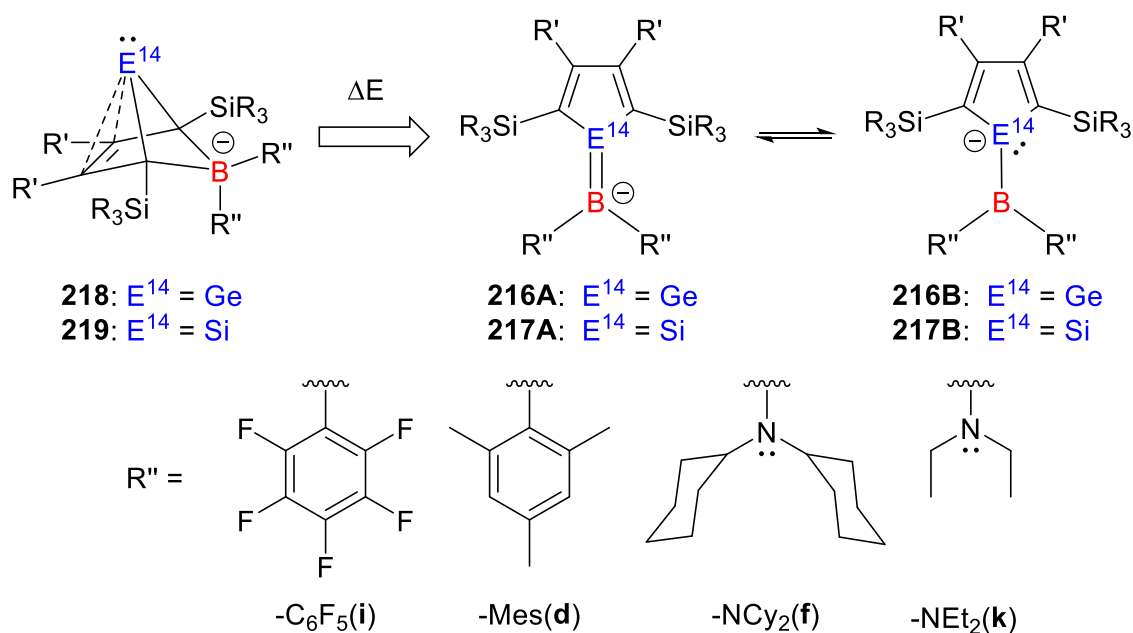


**Abbildung 107.** Isolobalitätsbeziehungen (a) zwischen Boryltetroliden **138**, den NHC-stabilisierten Tetrolylidenen (NHC)**132-133**, dem Germacalicen **95** und dem  $\alpha$ -kationischen Phosphol **158** sowie (b) zwischen monoanionischen Bora-BCH-Tetrylenen **139** und dem Sila-BCH-Silylen **104**.<sup>[16, 163, 168, 241]</sup>

### 3.3.5.2 Theoretische Untersuchung der Konstitutionsisomerie der monoanionischen Tetrel-Bor-Verbindungen

Vor den experimentellen Versuchen zur Synthese der Kaliumsalze der monoanionischen Tetrel-Bor-Verbindungen wurde eine quantenmechanische Studie über die Konstitutionsisomerie zwischen Boryltetroliden **216-217** und Borata-BCH-Tetrylenen **218-219**

durchgeführt. In Analogie zu den neutralen Tetrel-Bor-Verbindungen (Kapitel 3.3.2.1) wurde angenommen, dass auch in diesem Fall eine Abhängigkeit der Substituenten des Boratoms bestehen könnte. Die relativen HF-Energien  $\Delta E$  und die relativen GIBBS-Energien  $\Delta G^{298}$  bei 298 K wurden aus den Berechnungen der monoanionischen Strukturen ohne die Einbeziehung des Kations auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau erhalten. Als Referenz für die relativen Energien dienten dabei die Borata-BCH-Tetrylene **218** bzw. **219** (Abbildung 108). Die in Betracht gezogenen Substituenten des Boratoms wurden nach unterschiedlicher Donorfähigkeit ausgewählt und später in den experimentellen Versuchen eingesetzt. Während der  $C_6F_5(i)$ -Substituent als eher elektronenziehend gilt, wird der Mes(**d**)-Rest als neutraler Substituent angesehen. Die Aminosubstituenten  $NCy_2(f)$  und  $NEt_2(k)$  dagegen sind potentielle  $\pi$ -Donoren, deren sterischer Anspruch jedoch als unterschiedlich eingestuft wird.



**Abbildung 108.** Für den energetischen Vergleich (Tabelle 13) betrachtete Konstitutionsisomerie zwischen Borata-BCH-Tetrylene **218-219** und Boryltetroliden **216-217** in Abhängigkeit verschiedener Substituenten.

In Tabelle 13 sind die berechneten relativen Energien  $\Delta E$  und  $\Delta G^{298}$  sowohl für die jeweiligen Germanium- als auch für die Silicium-Bor-Verbindungen angegeben. Dabei kann aus

thermodynamischer Sicht eine Abhängigkeit der Konstitutionsisomerie zwischen den Boryltetroliden **216-217** und den Borata-BCH-Tetrylenen **218-219** von den Substituenten des Boratoms festgestellt werden.

**Tabelle 13.** Berechnete relative Energien  $\Delta E$  und  $\Delta G^{298}$  bei 298 K (in Klammern, beide Werte in kJ/mol) für die in Abbildung 108 dargestellten Konstitutionsisomere, den Boryltetroliden **216** ( $E^{14} = \text{Ge}$ ) sowie **217** ( $E^{14} = \text{Si}$ ) und den Borata-BCH-Tetrylenen **218** ( $E^{14} = \text{Ge}$ ) sowie **219** ( $E^{14} = \text{Si}$ ), für verschiedene Substituenten des Boratoms (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

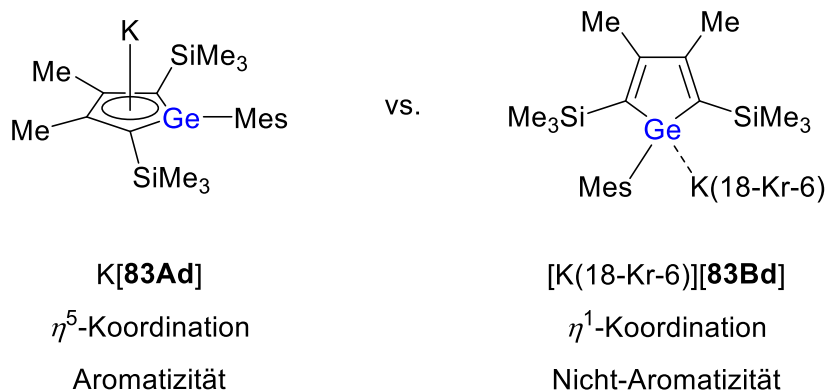
$E^{14}$	$\text{SiR}_3$	$\text{R}'$	$\text{R}''$	$\Delta E$ ( $\Delta G^{298}$ ) [kJ/mol]	$\Delta E$ ( $\Delta G^{298}$ ) [kJ/mol]
				<b>218</b>	<b>216</b>
Ge	SiMe <sub>3</sub>	Me	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ( <b>i</b> )	0 (0)	109 (100)
Ge	SiMe <sub>3</sub>	Me	Mes( <b>d</b> )	0 (0)	0 (-19)
Ge	SiMe <sub>3</sub>	Me	NCy <sub>2</sub> ( <b>f</b> )	0 (0)	-41 (-64)
Ge	SiMe <sub>3</sub>	Me	NEt <sub>2</sub> ( <b>k</b> )	0 (0)	-33 (-56)
				<b>219</b>	<b>217</b>
Si	SiMe <sub>3</sub>	Ph	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ( <b>i</b> )	0 (0)	57 (42)
Si	SiMe <sub>3</sub>	Ph	Mes( <b>d</b> )	0 (0)	-54 (-79)
Si	SiMe <sub>3</sub>	Ph	NCy <sub>2</sub> ( <b>f</b> )	0 (0)	-93 (-117)
Si	SiMe <sub>3</sub>	Ph	NEt <sub>2</sub> ( <b>k</b> )	0 (0)	-89 (-113)

Für die Aminosubstituenten NCy<sub>2</sub>(**f**) und NEt<sub>2</sub>(**k**) wurde eine thermodynamische Begünstigung der Borylgermolide **216** sowie der Borylsilolide **217** gegenüber den Borata-BCH-Germylenen **218** und -Silylenen **219** berechnet. Durch die donierenden Aminoreste wird das Boratom demnach hinreichend elektronisch stabilisiert, sodass auch keine Umlagerung stattfinden sollte. Die relativen Energien liegen im Fall der Siliciumanaloga (**217f**:  $\Delta E = -93$  kJ/mol,  $\Delta G^{298} = -117$  kJ/mol; **217k**:  $\Delta E = -89$  kJ/mol,  $\Delta G^{298} = -113$  kJ/mol) tiefer als bei den germaniumanalogen Verbindungen (**216f**:  $\Delta E = -41$  kJ/mol,  $\Delta G^{298} = -64$  kJ/mol; **216k**:  $\Delta E = -33$  kJ/mol,  $\Delta G^{298} = -56$  kJ/mol). Das Mes-substituierte Borylsilolid **217d** ist mit relativen Energien von  $\Delta E = -54$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = -79$  kJ/mol ebenfalls thermodynamisch gegenüber dem BCH-Silylen **219d** bevorzugt. Für die germaniumanalogen Mes-substituierten Isomere hingegen ist keine

---

genaue Aussage zu treffen. Das Borylgermolid **216d** ( $\Delta E = 0$  kJ/mol,  $\Delta G^{298} = -19$  kJ/mol) ist thermoneutral und nur geringfügig exergonisch gegenüber dem Germylen **218d**. Diese Isomere könnten demnach in einem Gleichgewicht vorliegen. Die stark elektronenziehenden  $C_6F_5$ -Substituenten unterscheiden sich deutlich von den Aminoresten und dem Mesitylrest. In diesem Fall ist sowohl für das Borylgermolid **216i** als auch für das Borylsilolid **217i** die Umlagerung zu den Borata-BCH-Tetrylenen **218i** und **219i** thermodynamisch bevorzugt. Dieser Prozess ist insbesondere für den Germaniumfall stark exotherm bzw. exergonisch. Die relativen Energien für die Boryltetrolide liegen für **217i** bei  $\Delta E = 57$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = 42$  kJ/mol sowie für **216i** bei  $\Delta E = 109$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = 100$  kJ/mol.

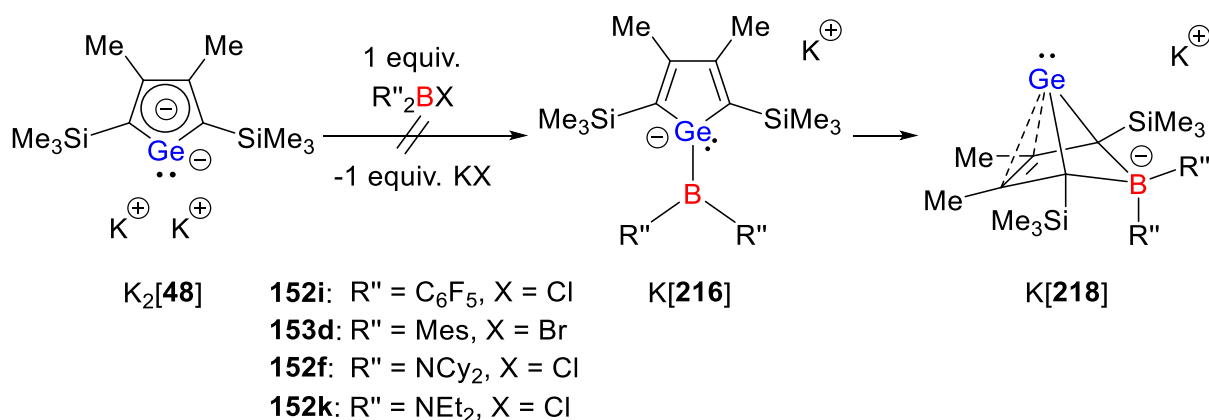
Die berechneten relativen Energien und GIBBS-Enthalpien der Boryltetrolide **216-217** und der monoanionischen Bora-BCH-Tetrylen **218-219** weisen im Vergleich zu den Berechnungen für die neutralen Tetrel-Bor-Ylide und den Borol-Tetrel(II)-Komplexen erhebliche Unterschiede auf. Dabei wurden deutlich größere thermodynamische Begünstigungen der Borol-Komplexe gegenüber den intermediären Yliden festgestellt. Diese lagen im Bereich von  $\Delta E(\mathbf{183}/\mathbf{107}) = 158\text{-}393$  kJ/mol bzw.  $\Delta G^{298}(\mathbf{184}/\mathbf{187}) = 148\text{-}376$  kJ/mol. Dies untermauert die anfängliche Hypothese, dass die Boryltetrolidstrukturen durch einen zweiten Substituenten des Boratoms stabilisiert werden. Für die monoanionischen Isomere **216/218** und **217/219** fallen die Energiedifferenzen deutlich geringer aus. Neben dem Einfluss der Substituenten des Boratoms sollten im Fall dieser ionischen Verbindungen jedoch auch Solvatisierungseffekte sowie die Koordination des Kations eine wichtige Rolle spielen, wenngleich diese zunächst außer Acht gelassen wurden. Die Wichtigkeit dieser Aspekte zeigen zum Beispiel die Kaliumsalze des Germolids **83d**, dessen aromatischer (**A**) oder nicht-aromatischer (**B**) Zustand von genau diesen Einflüssen abhängt (Abbildung 109).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 109.** Aromatischer vs. nicht-aromatischer Zustand: Einfluss der Koordination des Kations auf die Strukturisomerie des mesitylsubstituierten Germolids **83d**.<sup>[135]</sup>

### 3.3.5.3 Versuche zur Synthese der Kaliumsalze der Borylgermolide und der monanionischen Bora-BCH-Germylene

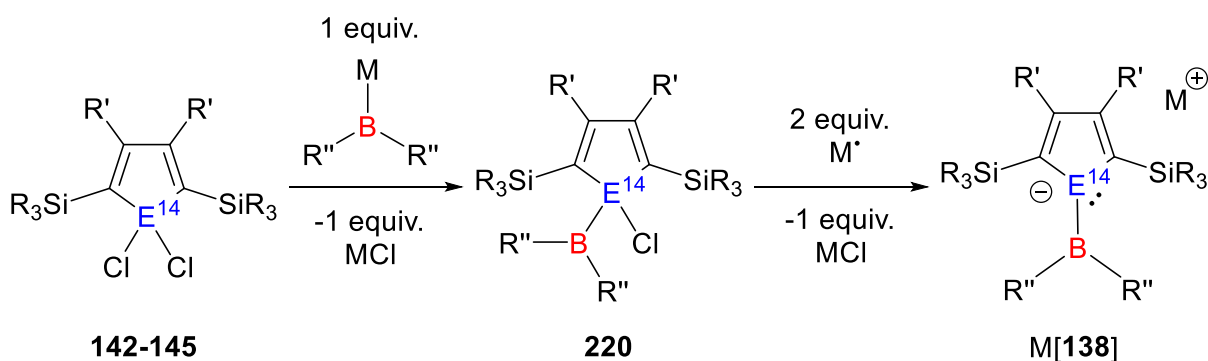
Die Umsetzungen des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  mit den zweifach substituierten Aryl- oder Aminobormonohalogeniden **152i,f,k** und **153d** führten jeweils zu Mischungen nicht identifizierbarer Produkte. Dies wurde nach Reaktion und Aufarbeitung anhand NMR spektroskopischer Untersuchungen deutlich.



**Schema 36.** Versuch der Synthese von Kaliumsalzen der Borylgermolide  $K[216]$  oder der Borata-BCH-Germylene  $K[218]$ .

Die Reaktionen wurden zunächst analog der Synthese der Boragerma[5]pyramidane **107** und **188** bei langsamer Zugabe des jeweiligen Borans **152** oder **153** zum Dikaliumgermacyclopentadiendiid  $K_2[48]$  in  $Et_2O$  durchgeführt. In späteren Versuchen wurden auch weitere Reaktionsbedingungen (Variation des Lösungsmittels, der Temperatur etc.) getestet, denen jedoch keine selektivere Umsetzung nachfolgte. Da Reaktionen mit den siliciumanalogen Verbindungen  $K_2[48]$ , wie bei den Syntheseversuchen der Borasila[5]pyramidane **187** gezeigt (Kapitel 3.3.3), einer geringeren Selektivität unterliegen, wurden Umsetzungen von  $K_2[48]$  mit den Boranen **152** und **153** im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Hier bedarf es also weiterer Studien. Dafür könnte auch eine andere Syntheseroute in Betracht gezogen, die sich an der Synthese anderer Alkalimetalltetrolide, z.B. der Kaliumsalze des Mesitylgermolids **83d**, orientiert.<sup>[135]</sup> Demnach könnten zunächst die Dichlortetrole **142-145** mit einer Boryleinheit funktionalisiert werden und die Reduktionsreaktion zum entsprechenden Boryltetrolid **138** im zweiten Schritt durchgeführt werden (Schema 37).

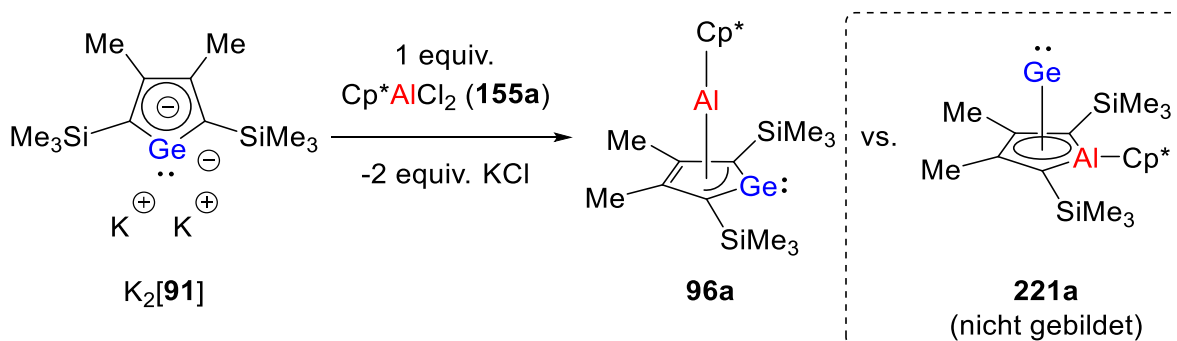


**Schema 37.** Potentielle alternative Syntheseroute zur Bildung der Alkalimetallsalze der Boryltetrolide **M[138]**.

### 3.4 Niedrigkoordinierte Germanium-Aluminium-Verbindungen ausgehend von den Kaliumsalzen der Germacyclopentadiendiide

#### 3.4.1 Allgemeine Aspekte und Übersicht über Vorarbeiten

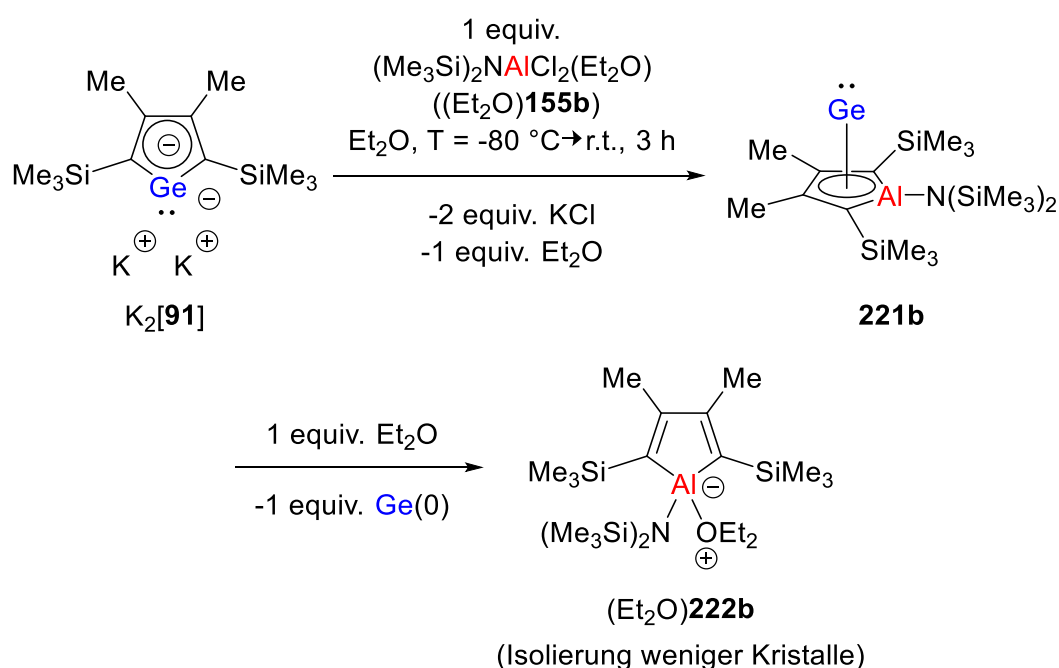
Nach erfolgreicher Synthese der ersten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107a-c** der Arbeitsgruppe MÜLLER folgte im nächsten Schritt die Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  mit dem  $Cp^*AlCl_2$  (**155a**), durch die das Germaaluminocen **96a** synthetisiert und charakterisiert werden konnte (Schema 38).<sup>[114-115]</sup> Dabei handelt es sich um ein Aluminagerma[5]pyramidan, dessen Struktur ein  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex ist, sodass das Aluminiumatom in der apikalen Position liegt (Schema 38).<sup>[115]</sup> Dieser Befund stellte hinsichtlich der Konstitutionsisomerie einen Kontrast zu den boranalogen Verbindungen, den  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** bzw. **188**, dar, bei denen sich das Germaniumatom in apikaler Position befindet. Des Weiteren zeigte sich in Reaktivitätsstudien, dass das Germaaluminocen **96a** einen LEWIS-amphiphilen Charakter besitzt. Dabei fungiert das Aluminiumatom als LEWIS-acides und das Germaniumatom als LEWIS-basisches Zentrum.<sup>[119]</sup>



**Schema 38.** Synthese des Germaaluminocens **96a** und Darstellung seines strukturisomeren Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221a**.<sup>[115]</sup>

Dies warf die Frage auf, ob die Konstitutionsisomerie der neuartigen Aluminagerma[5]pyramidane lediglich vom Gruppe 13 Element selbst abhängt oder ob, anders als bei den boranalogen Verbindungen, der Substituent des Aluminiumatoms einen entscheidenden Einfluss auf diese hat. Eine quantenmechanische Studie ergab, dass das Germaaluminocen **96a** lediglich um eine relative Energie von  $\Delta E = -24$  kJ/mol thermodynamisch stabiler gegenüber

dem isomeren Alumol-Germanium(II)-Komplex **221a** ist.<sup>[115]</sup> Da der Cp\*-Rest ein starker Donor ist und in dieser Verbindung an das Aluminium  $\eta^5$ -gebunden ( $6e^-$ -Donor) ist, lag die Vermutung nahe, dass weniger stark donierende Substituenten am Aluminiumatom, wie z.B. Aminosubstituenten, die Bildung der isomeren Alumol-Germanium(II)-Komplexe **221** bevorzugen könnten. Auf der Überprüfung dieser These lag bereits in der eigenen zuvor angefertigten Masterarbeit das Hauptaugenmerk, sodass bereits erste vorrangig experimentelle Ergebnisse vorhanden waren, auf denen die nachfolgenden Untersuchungen aufbauten.<sup>[210]</sup> Die Vorarbeiten sollen an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Zunächst wurde sich in diesen Studien auf zwei Aminosubstituenten fokussiert, die potentielle 4-Elektronendonoren darstellen. Dies waren der NCy<sub>2</sub>-Rest und der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rest, der aufgrund negativer Hyperkonjugation als etwas elektronenärmer als der NCy<sub>2</sub>-Rest gilt.



**Schema 39.** Erstes relevantes Hauptergebnis der eigenen Masterarbeit: Darstellung des  $\eta^5$ -Alumol-Komplexes des Germaniums(II) **221b** und Isolierung weniger Kristalle des Alumol-Ether-Addukts (Et<sub>2</sub>O)**222b** als Folgeprodukt nach Eliminierung von Ge(0).<sup>[210]</sup>

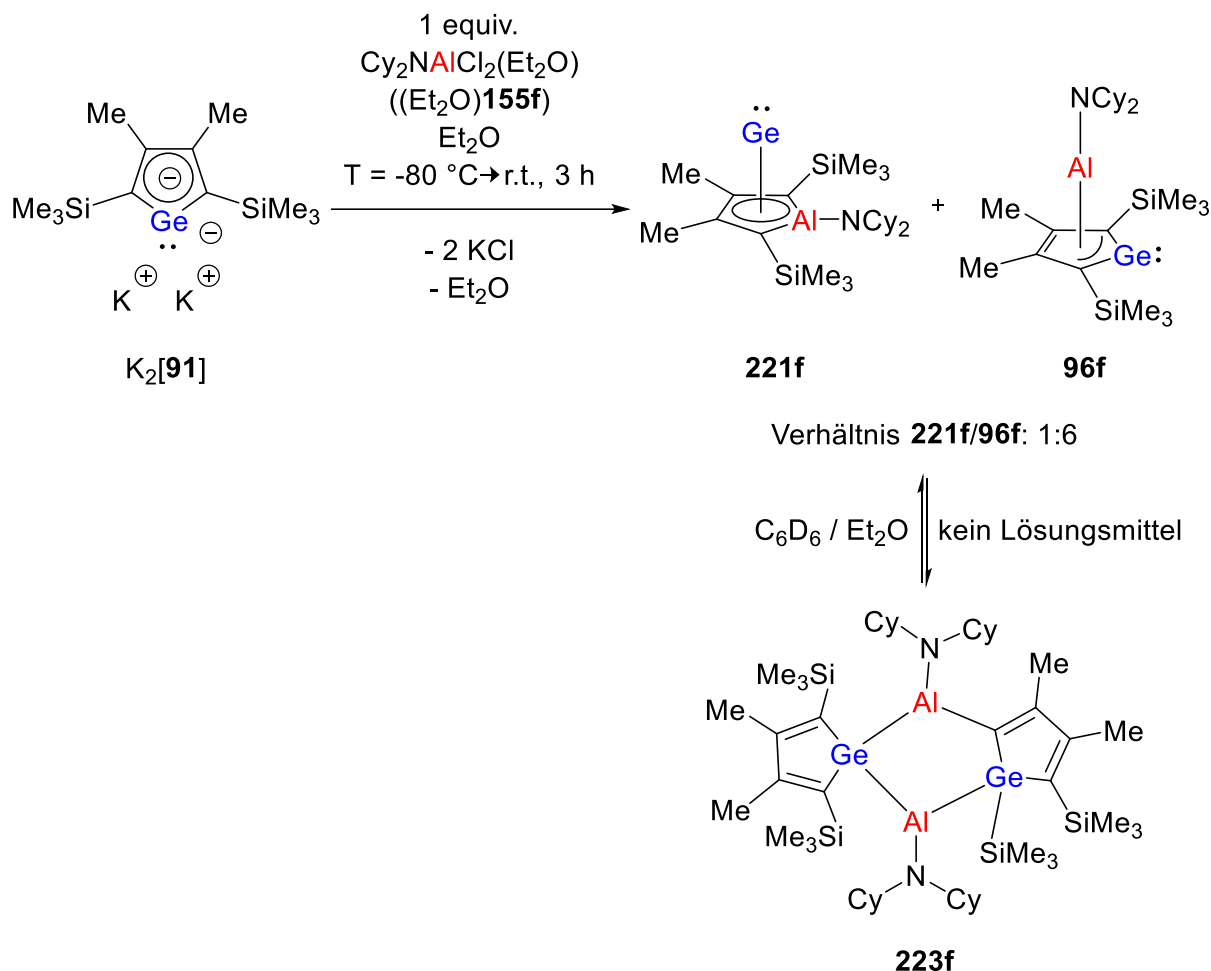
Die Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids K<sub>2</sub>[**91**] mit dem N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Diethylether-Aluminiumdichlorid-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**155b** bei den in Schema 39



angegebenen Reaktionsbedingungen führte zur Synthese des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b**. Dieser wurde auf Grundlage NMR spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert. Die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Ringkohlenstoffatome lagen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 85.5$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 123.9$ . Diese sind in guter Übereinstimmung mit den NMR Daten der boranalogen Komplexe **107** und in starkem Kontrast zu denen des Germaaluminocens **96a** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 167.0$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 149.9$ ) als Beispiel für die isomere Germol-Aluminylen-Komplex-Struktur. Unterstützt wurde die Bildung der Verbindung **221b** durch quantenchemisch berechnete NMR Daten, die mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 82$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 118$  sehr ähnliche Werte aufweisen. Eine weitere Aufreinigung des Rohprodukts sowie eine Kristallstrukturanalyse von Komplex **221b** gelang bis hierhin nicht. Aus dem Rohprodukt der in Schema 39 gezeigten Reaktion gelang jedoch die Isolierung weniger Kristalle einer anderen Spezies: Dabei handelte es sich um das Alumol-Diethylether-Addukt ( $\text{Et}_2\text{O}$ )**222b** (Schema 39), welches sowohl röntgenkristallographisch als auch NMR spektroskopisch ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 144.8$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 167.4$ ) charakterisiert wurde.<sup>[210]</sup> Dieses Ergebnis wurde als Folge einer stattfindenden Eliminierung elementaren Germaniums interpretiert, die bis zu diesem Zeitpunkt nicht verstanden wurde, jedoch bereits aus vorherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe MÜLLER bekannt war.<sup>[168]</sup>

Die Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2$ [**91**] mit dem  $\text{NCy}_2$ -substituierten Diethylether-Aluminiumdichlorid-Addukt ( $\text{Et}_2\text{O}$ )**155f** bei den in Schema 40 angegebenen Reaktionsbedingungen führte zu einem anderen Ergebnis. Aus dieser Reaktion wurde ein Gemisch beider Isomere der Aluminagerma[5]pyramidane erhalten. Das Verhältnis des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** zum Germol-Aluminylen-Komplex **96f** beträgt dabei 1:6. Beide Komplexe wurden NMR spektroskopisch charakterisiert. Die Ringkohlenstoffatome von **221f** wiesen dabei  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 87.2$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 124.9$  auf, wohingegen der Komplex **96f** Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 162.3$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 146.3$  zeigte. Diese charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale liegen für **221f** in sehr guter Übereinstimmung mit Vergleichsverbindungen wie dem Alumol-Germanium-Komplex **221b** und dementsprechend auch den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** und für **96f** mit dem Germaaluminocen **96a**. Quantenmechanisch berechnete NMR Werte, die für beide Komplexe bestimmt wurden, unterstützten ebenso die Bildung sowohl des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** als auch des Germol-Aluminylen-Komplexes **96**. Diese lagen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 78$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 118$  für **221f** und bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 153$  sowie

$\delta^{13}\text{C}(C^{2/3}) = 139$  für **96f**.<sup>[210]</sup> Eine Übersicht über die  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopischen Parameter ist in Tabelle 14 gegeben.



**Schema 40.** Zweites relevantes Hauptergebnis der eigenen Masterarbeit: Darstellung des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** und des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** im Verhältnis 1:6 in Lösung sowie deren Gleichgewicht zum Dimer **223f** im Festkörper.<sup>[210]</sup>

Aus dem Gemisch der beiden Isomere **221f** und **96f** wurden für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignete Kristalle erhalten. Diese ergaben statt der Molekülstrukturen von **221f** oder **96f** die Molekülstruktur der Verbindung **223f** (Schema 40). Diese ungewöhnliche tricyclische Verbindung mit einem zentralen Al<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>C-Fünfring wurde als Produkt im Festkörper identifiziert, welchem zunächst eine Dimerisierung der Strukturen **221f** und/oder **96f** sowie eine 1,2-Silylgruppenverschiebung vom Ringkohlenstoffatom zum Germaniumatom

vorausging. Zudem führte erneutes Auflösen der Kristalle nach wenigen Stunden wieder zur 1:6-Mischung der monomeren Strukturen. Eine NMR spektroskopische Analyse, die direkt nach Auflösen der Kristalle erfolgte, zeigte eine Mischung aller drei Verbindungen **221f**, **96f** und **223f**.<sup>[210]</sup>

Diese ersten Untersuchungen bestätigten bereits die anfängliche These, dass die Konstitutionsisomerie der Aluminagerma[5]pyramidane nicht nur vom Aluminiumatom allein, sondern auch von seinem Substituenten abhängig ist. Dennoch bedurfte es deutlich mehr Studien, um die Aluminagerma[5]pyramidane im Ganzen zu verstehen, zumal sich im Zuge eben dieser Masterarbeit weitere Fragen ergaben. Diese stellten sich vor allem hinsichtlich der Bildung des Gleichgewichts zwischen den Komplexen **221f** und **96f** und des kristallographisch erfassten Dimers **223f**, aber auch hinsichtlich der potentiellen Synthese von Alumolen, wie dessen Diethylether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222b**, als Folge einer Ge(0)-Eliminierung der Komplexe **221**.

**Tabelle 14.** Übersicht und Vergleich der charakteristischen <sup>13</sup>C NMR Parameter der Ringkohlenstoffatome in Vorarbeiten synthetisierter Germanium-Aluminium-Verbindungen im Vergleich zu Borol-Germanium(II)-Komplexen **107** und Germaaluminocen **96a** (quantenmechanisch berechnete Werte kursiv und in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).<sup>[255]</sup>

Verbindung	E <sup>13</sup>	Rest	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$
<b>221b</b> <sup>[210]</sup>	Al	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85.6 (82)	123.9 (118)
<b>107b</b> <sup>[114]</sup>	B	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103.2	127.7
<b>107e</b>	B	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	89.3 (69)	128.3 (122)
<b>107f</b>	B	NCy <sub>2</sub>	100.4 (86)	128.6 (122)
<b>221f</b> <sup>[210]</sup>	Al	NCy <sub>2</sub>	87.8 (81)	124.8 (118)
<b>96f</b> <sup>[210]</sup>	Al	NCy <sub>2</sub>	162.3 (160)	146.3 (139)
<b>96a</b> <sup>[115]</sup>	Al	Cp*	167.0	149.9

---

## 3.4.2 Aluminagerma[5]pyramidane

### 3.4.2.1 Theoretische Studien zum Einfluss des Aluminiums und seines Substituenten auf die Isomerie der neutralen Aluminagerma[5]pyramidane

Die Abhängigkeit der Konstitutionsisomerie der Aluminagerma[5]pyramidane vom Substituenten des Aluminiumatoms soll nun mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau genauer untersucht werden. Vorherige Berechnungen zeigten bereits die gute Übereinstimmung dieser theoretischen Studien mit den experimentellen Ergebnissen. Die Untersuchung des Germaaluminocens **96a** ergab die um  $\Delta E = -24$  kJ/mol thermodynamisch bevorzugte Struktur des Germol-Aluminylen-Komplexes<sup>[115]</sup>, während für die Borgerma[5]pyramidane in jedem Fall die Struktur des  $\eta^5$ -Borol-Germanium-Komplexes **107** erhalten wurde. In Anlehnung daran wurden für die bereits in der Masterarbeit eingesetzten Aminosubstituenten<sup>[210]</sup> N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**b**) und NCy<sub>2</sub>(**f**) sowie für den Arylsubstituenten Mes\*(**h**, 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl- bzw. Supermesityl-), um den die experimentellen Studien in der vorliegenden Arbeit erweitert wurden, jeweils beide isomeren Strukturen **221** und **96** berechnet und energetisch miteinander verglichen.

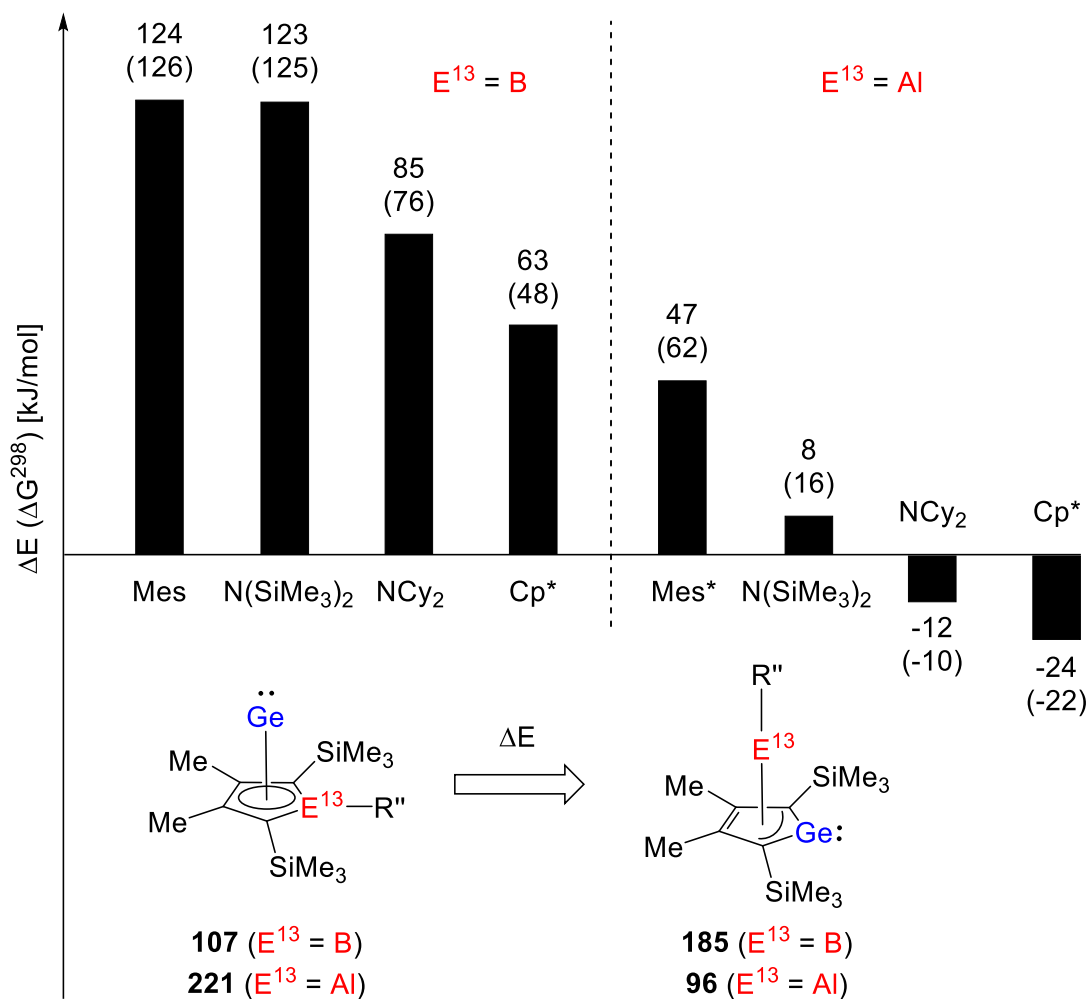
In Abbildung 110 sind die auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechneten Isomerisationsenergien  $\Delta E$  ( $\Delta G^{298}$  in Klammern, in kJ/mol) für den Vergleich zwischen den isomeren Borol- und Alumol-Komplexen des Germaniums(II) **107** bzw. **221** und den Germol-Komplexen der Borylene und Aluminylene **185** bzw. **96** in einem Säulendiagramm dargestellt. Aus diesem ist eine Abhängigkeit der gegenübergestellten Konstitutionsisomere von den verschiedenen Substituenten klar ersichtlich. Während bei den Boragerma[5]pyramidanen zwar auch ein Trend in den relativen Energien erkennbar ist ( $\Delta(\Delta E) = 61$  kJ/mol), die Umlagerung zum Borol-Germanium-Komplex **107** jedoch immer energetisch bevorzugt ist, liegen die Isomerisationsenergien für die Aluminagerma[5]pyramidane um die Nulllinie. Dies unterstützt die auf der Basis der experimentellen Ergebnisse getroffenen Erkenntnisse aus der Masterarbeit. Der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituent führt zu einer leicht energetisch bevorzugten Struktur des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b**. Der Unterschied beträgt hier  $\Delta E = 8$  kJ/mol bzw.  $\Delta G^{298} = 16$  kJ/mol. Dennoch wurde in der NMR Spektroskopie kein zweites Isomer **96b** beobachtet. Anders gestaltet sich die energetische Lage der Isomere im Fall des NCy<sub>2</sub>-Substituenten. In diesem Fall ist die Germol-Aluminylen-Struktur **96f** energetisch um

---

---

$\Delta E = -12$  kJ/mol bzw.  $\Delta G^{298} = -8$  kJ/mol gegenüber der Struktur des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** leicht bevorzugt. Diese quantenmechanische Berechnung liegt in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung beider Isomere **221f** und **96f** in einem Verhältnis von 1:6 in der NMR Spektroskopie. Der experimentell bis hierhin nicht untersuchte Mes\*-Substituent führt hingegen zu einer bevorzugten Bildung der Alumol-Germanium(II)-Struktur **221h**. Der hier berechnete Energieunterschied von  $\Delta E = 47$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = 67$  kJ/mol ist deutlich größer als im Fall der Aminsubstituenten sowie des Cp\*-Rests. Für diesen Arylsubstituenten ist demnach kein potentiell Gleichgewicht zu erwarten. Insgesamt zeichnet sich für die Aluminagerma[5]pyramidane **221/96** ( $\Delta(\Delta E) = 71$  kJ/mol) ein ähnlicher Trend wie für die Boragerma[5]pyramidane **107/185** ( $\Delta(\Delta E) = 61$  kJ/mol) ab. Mit steigender Donorfähigkeit des Substituenten am Gruppe 13 Element steigt auch die Tendenz, den Germol-Triäthylen-Komplex zu bilden. Zur tatsächlichen Bildung dieser Komplexe kommt es jedoch nur im Fall des Aluminiums inkl. seiner stärksten Donorsubstituenten NCy<sub>2</sub>(**f**) und Cp\*(**a**).

Einen Erklärungsansatz für diese Kooperativität der eigentlich elektronisch unterschiedlich umgebenen Germanium- und Aluminiumzentren bietet der Vergleich der theoretisch berechneten Kovalenzradien für Einfachbindungen der hier relevanten Atome.<sup>[257]</sup> Das Boratom ( $r_{\text{kov}}(\text{B}) = 85$  pm) lässt sich relativ einfach in den elektronendelokalisierten Kohlenstoffring ( $r_{\text{kov}}(\text{C}) = 75$  pm) integrieren. – Die Germol-zu-Borol-Umlagerung ist bevorzugt. – Dagegen sind die Kovalenzradien des Germaniums ( $r_{\text{kov}}(\text{Ge}) = 121$  pm) und des Aluminiums ( $r_{\text{kov}}(\text{Al}) = 126$  pm) recht ähnlich, sodass hinsichtlich dessen keine Integration in das kohlenstoffbasierte  $\pi$ -System bevorzugt erscheint und der Einfluss des Aluminiumsubstituenten an Bedeutung für die Konstitutionsisomerie gewinnt. Zusätzlich kann das Aluminiumatom eine höhere Koordinationszahl als das Boratom annehmen.



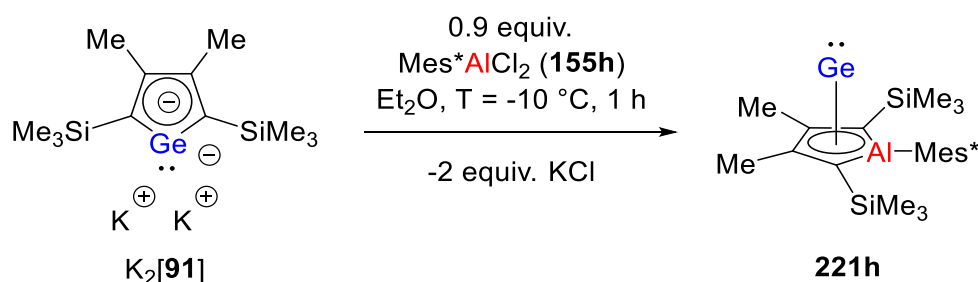
**Abbildung 110.** Isomerisierungsenergien  $\Delta E$  ( $\Delta G^{298}$  in Klammern, in kJ/mol) für verschiedene Borol- und Alumol-Komplexe des Ge(II) **107** bzw. **221** im Vergleich zu den Germol-Komplexen der Borylene und Aluminylene **185** bzw. **96** in Abhängigkeit der Substituenten des Trielementes (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).<sup>[115]</sup>

### 3.4.2.2 $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexe

#### 3.4.2.2.1 Mes\*-substituierter $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex

##### 3.4.2.2.1.1 Synthese und NMR spektroskopische Charakterisierung des Mes\*-substituierten $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes

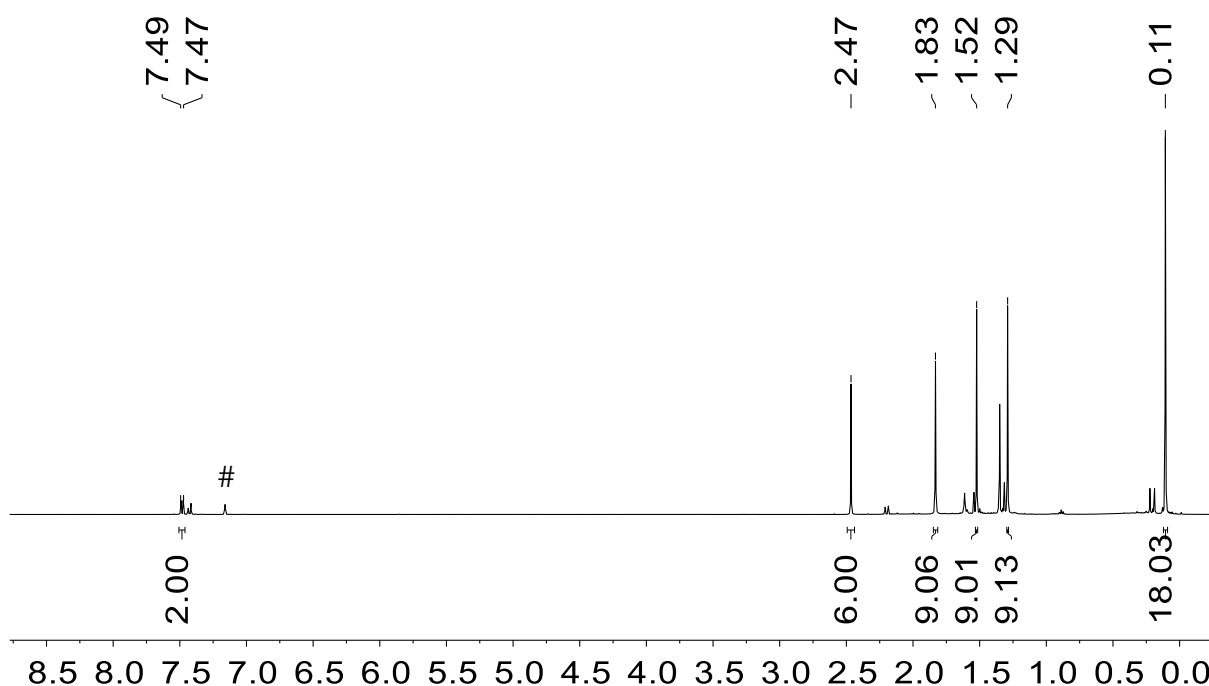
Im ersten Schritt der experimentellen Untersuchungen wurde die Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $K_2[91]$  gegenüber dem 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(Mes\*)-substituierten Aluminiumdichlorid **155h** untersucht. Aus dieser Umsetzung wurde, wie aufgrund der quantenmechanischen Berechnungen bereits angenommen, der Mes\*-substituierte Alumol-Germanium-Komplex **221h** erhalten. Die Synthese des Komplexes **221h** erfolgte durch sehr langsame Zugabe von 0.9 Äquivalenten Mes\*AlCl<sub>2</sub> **155h** bei T = -10 °C zum Dikaliumgermacyclopentadiendiid  $K_2[91]$  in Et<sub>2</sub>O. Nach einstündiger Reaktionszeit bei gleichbleibender Temperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und nach Aufarbeitung ein bräunlicher Rückstand in einer Rohausbeute von 76% (bezogen auf Alan **155h**) erhalten.



**Schema 41.** Synthese des Mes\*-substituierten Alumol- Germanium(II)-Komplexes **221h**.

Die Reaktion wurde zunächst unter den Bedingungen durchgeführt, welche bei den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107a-g** und **188d-g** zu weitestgehend selektiven Umsetzungen führten (siehe Schema 28, Kapitel 3.3.2.2).<sup>[114]</sup> In diesem Fall wurden die Reaktionsbedingungen jedoch zu oben beschriebener Weise optimiert, da dadurch eine selektivere Bildung (Reinheit des Rohprodukts: 79%) des Hauptprodukts **221h** erreicht wurde. Einige wenige Kristalle des Komplexes **221h**, geeignet für eine Strukturbestimmung durch eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse, wurden aus Benzol-d<sub>6</sub> erhalten. Auf diese soll später eingegangen werden. Mittels NMR Spektroskopie jedoch wurde das Rohprodukt analysiert,

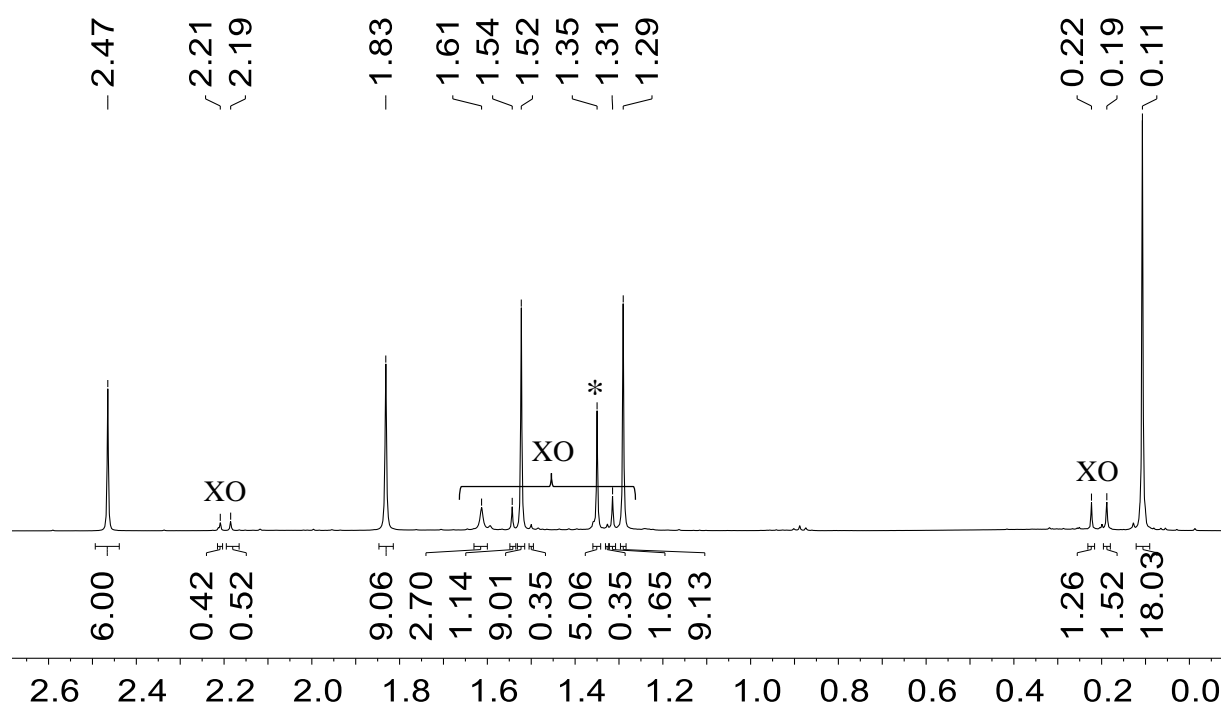
sodass neben dem Hauptprodukt **221h** auch die gebildeten Verunreinigungen erkennbar wurden, die durch Kristallisationsversuche von **221h** nicht abgetrennt werden konnten. Die geringen Verunreinigungen konnten jedoch identifiziert werden: Dabei handelte es sich zum einen um das Alumol **222h**, welches nach Ge(0)-Eliminierung als Folgeprodukt des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** betrachtet wird (siehe Kapitel 3.4.3). Zum anderen wurde das Dialanylgermol **224h** als Nebenprodukt identifiziert, das in Übereinstimmung mit der diskutierten Bildung der Diboryltetrole **200f** und **201f** liegt und erklärt, warum ein geringer Unterschuss des Alans **155h** zu einer selektiveren Bildung von **221h** führt (siehe Kapitel 3.4.5). Weiterhin konnte als dritte Verunreinigung 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzol (Mes\*H) identifiziert werden, die für Mes\*-substituierte Aluminiumverbindungen nicht ungewöhnlich ist.<sup>[234-236]</sup> Versuche zur Sublimation des Mes\*H aus der Mischung führte zu einer fortschreitenden Bildung von Alumol **222h** (siehe Kapitel 3.4.3). Auf Grundlage des <sup>1</sup>H NMR Spektrums (Abbildungen 111 und 112) wurde die Reinheit des Rohprodukts bestimmt, welche bei 79% liegt. Die drei identifizierten Verunreinigungen (Abbildung 112) kontaminieren die Probe folgendermaßen: Alumol **222h** 5%, Dialanylgermol **224h** 5%, Mes\*H 11%.



**Abbildung 111.** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h**, # = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H.



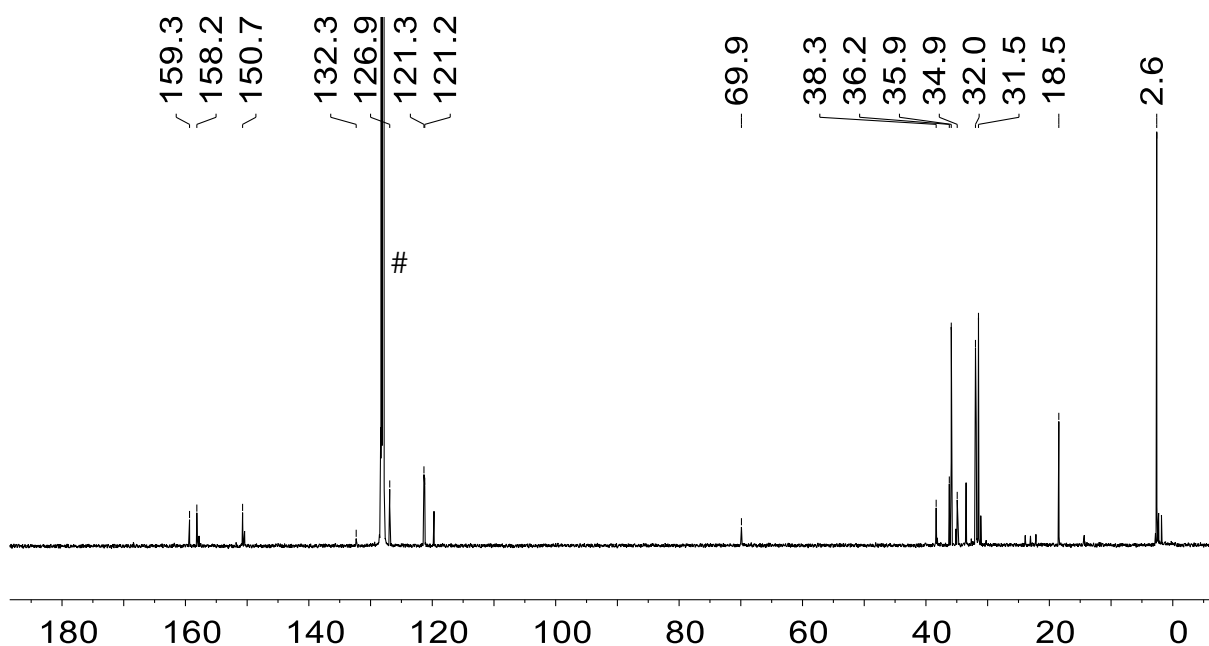
Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (Abbildungen 111 und 112) treten je eine Resonanz für die Trimethylsilylgruppen, benachbart zu den  $\text{C}^{1/4}$ -Atomen, sowie für die Methylgruppen, benachbart zu den  $\text{C}^{2/3}$ -Atomen, auf. Diese liegen bei  $\delta^1\text{H} = 0.11$  mit einem Integral von 18H bzw. bei  $\delta^1\text{H} = 2.47$  mit einem Integral von 6H. Die Silylgruppen und Methylgruppen sind somit jeweils magnetisch äquivalent. Dies gilt jedoch nicht für die *tert*-Butylgruppen des Supermesitylrests in *ortho*-Stellung. Für alle drei *tert*-Butylgruppen ist je ein Singulettsignal mit einem Integral von 9H zu erkennen. Die NMR chemischen Verschiebungen für diese Alkylgruppen liegen bei  $\delta^1\text{H} = 1.83, 1.52$  und  $1.29$ . Dies deutet auf die orthogonale Ausrichtung der Alumoleinheit und des Arylsubstituenten im Grundzustand hin, verbunden mit einer gehinderten Rotation um die Aluminium-*ipso*-Kohlenstoff-Bindung. Die Protonensignale des Arylrests in *meta*-Position überlappen bei  $\delta^1\text{H} = 7.49\text{-}7.47$  (Integral: 2H).



**Abbildung 112.** Detaillierter Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h**, \* = Mes\*H, X = Alumol **222h**, O = Dialanylgermol **224h**.

Die Verunreinigungen werden im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum ebenfalls detektiert, sind in Abbildung 113 jedoch nicht genauer markiert. Die Anzahl der  $^{13}\text{C}$  NMR Signale des Alumol-

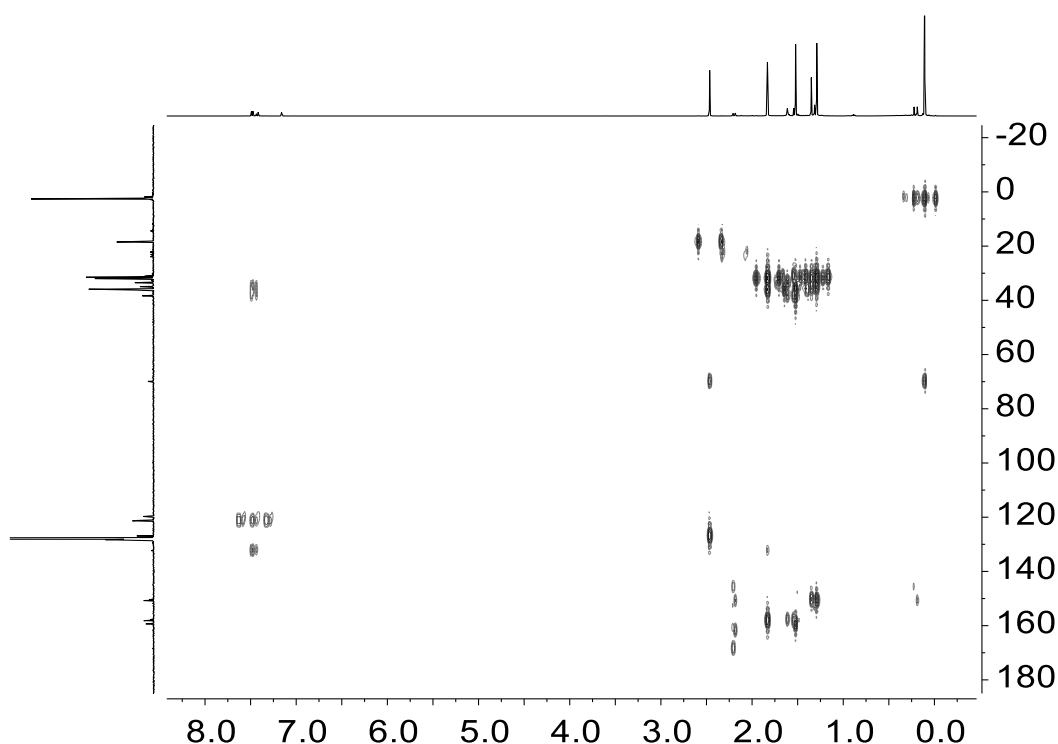
Germanium(II)-Komplexes **221h** zeigen wie auch schon die Anzahl der Signale im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum, dass die Rotation um die Aluminium-*ipso*-Kohlenstoff-Bindung eingeschränkt ist. Dies zeigt sich zum einen darin, dass jedem der sechs Arylringkohlenstoffatome ein Signal zugeordnet werden kann. Die quartären Kohlenstoffatome, an die die *tert*-Butylgruppen binden, zeigen Resonanzen im tieferen Feld bei  $\delta^{13}\text{C} = 159.3, 158.2$  und  $150.7$ . Das *ipso*-Kohlenstoffatom, welches an das Aluminiumatom bindet, liegt bei  $\delta^{13}\text{C} = 132.3$  und die *meta*-Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 121.3, 121.2$ . Zum anderen zeigen auch die der *tert*-Butylgruppen selbst insgesamt sechs  $^{13}\text{C}$  NMR Resonanzen. Je zwei Signale (quartäres C-Atom und Methylgruppen) von  $\delta^{13}\text{C} = 38.3\text{--}31.5$  können dabei jeweils einer *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden. Die Alumol-Germanium-Komplex-Einheit der Verbindung **221h** zeigt vier Resonanzen. Die Trimethylsilylgruppen weisen ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 2.6$  auf, während die Methylgruppen ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 18.5$  aufweisen. Die charakteristischen NMR Signale der Ringkohlenstoffatome liegen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$  sowie  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 126.9$ .



**Abbildung 113.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Zuordnung der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  erfolgte wie bereits für die boranalogen Komplexe **107** und **188** mithilfe des  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums (Abbildung 114 und ein

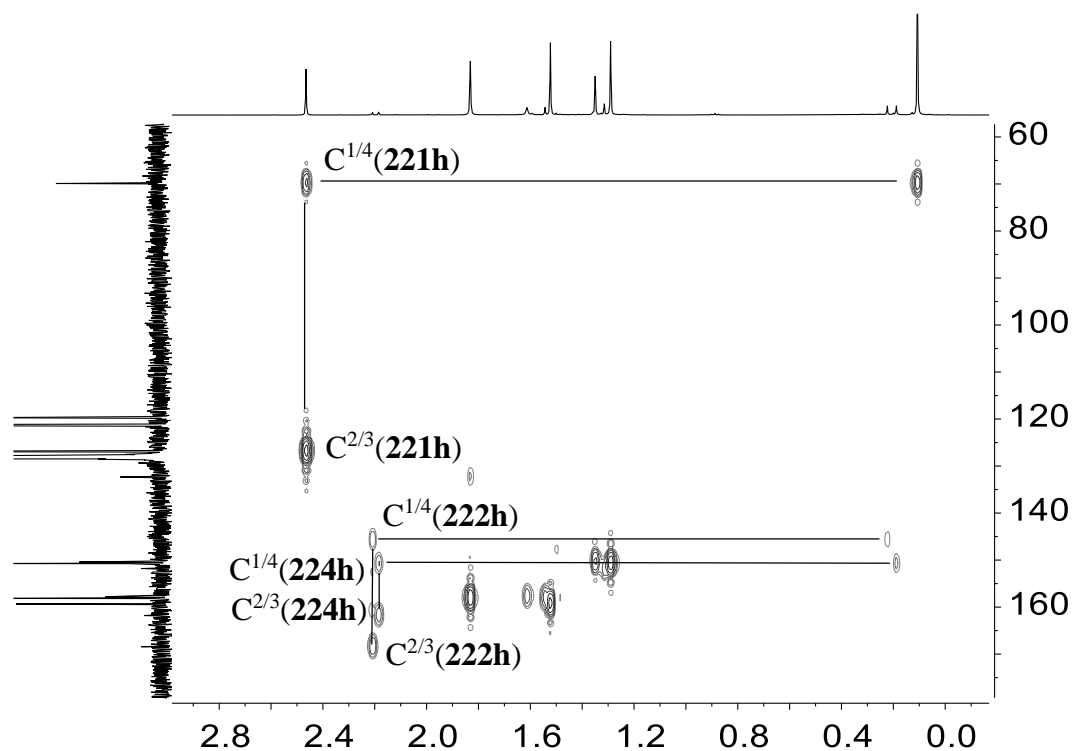
detaillierter Ausschnitt in Abbildung 115). Dabei zeigt das NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$  Korrelationen sowohl zu den Methylprotonen bei  $\delta^1\text{H} = 2.47$  als auch zu den Protonen der Trimethylsilylgruppen bei  $\delta^1\text{H} = 0.11$ , wohingegen das NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 126.9$  lediglich mit den Methylprotonen bei  $\delta^1\text{H} = 2.47$  korreliert. Das  $^{13}\text{C}$  NMR Signal der  $\text{C}^{1/4}$ -Atome ist dabei für ein formal  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom ungewöhnlich weit ins Hochfeld verschoben. Eine Diskussion dieser NMR chemischen Verschiebung erfolgt jedoch später.



**Abbildung 114.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h**.

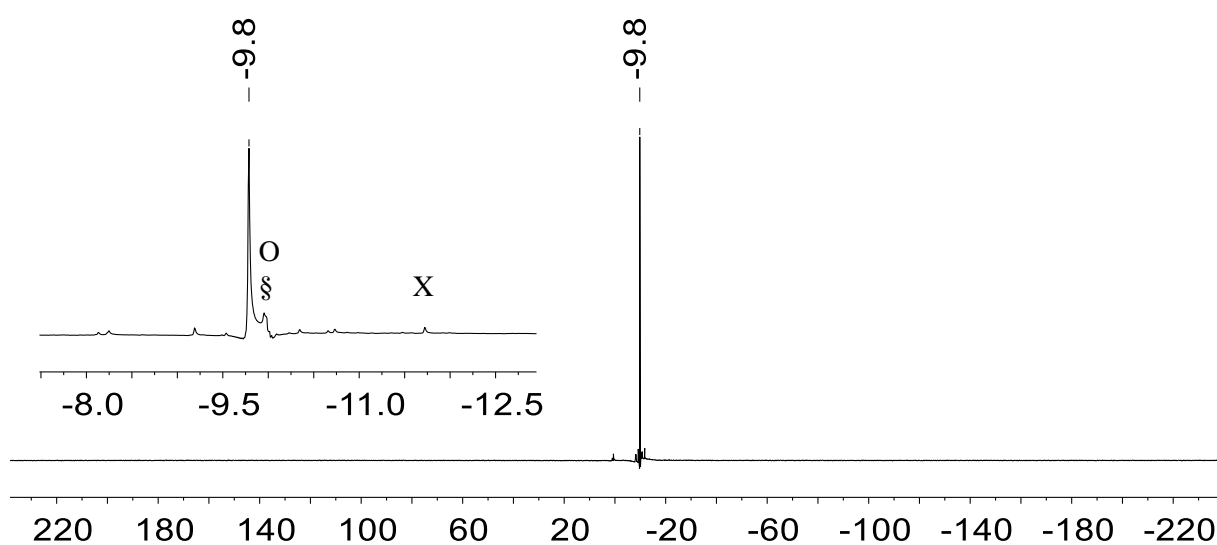
Anhand des detaillierten Ausschnitts des  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums wird wiederholt ersichtlich, dass die hier dargestellten Verbindungen, die auf den Germolen **144-145** bzw. auf den Germacyclopentadiendiiden **91-92** mit Silylgruppen in 2,5-Position und Methylgruppen in 3,4-Position basieren, relativ leicht detektiert und einer bestimmten Verbindungsklasse zugeordnet werden können. In Abbildung 115 sind neben den Korrelationssignalen des Hauptprodukts **221h** auch die Korrelationssignale der mit einem vergleichsweise geringen

Anteil von jeweils 5% vorliegenden Verunreinigungen **222h** und **224h** eindeutig erkennbar, während die dazugehörigen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum deutlich schlechter oder teilweise gar nicht zu erkennen sind.



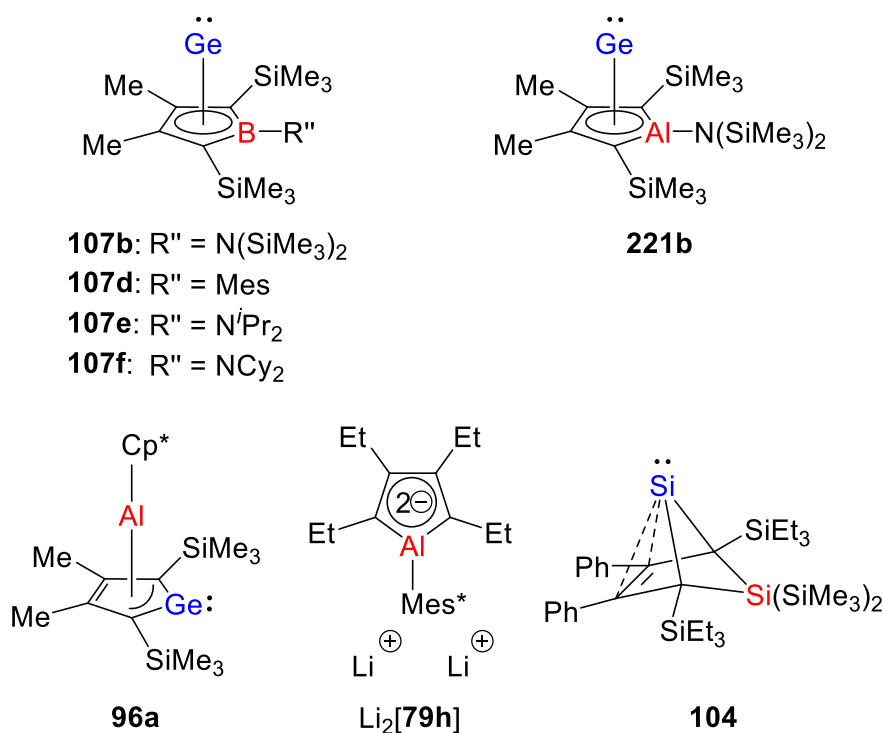
**Abbildung 115.** Detaillierter Ausschnitt des  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplexes **221h**.

In der Heterokern NMR Spektroskopie ergibt sich im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum für die Trimethylsilylgruppen eine einzelne Resonanz bei  $\delta^{29}\text{Si} = -9.8$  (Abbildung 116). Ein  $^{27}\text{Al}$  NMR Signal wurde nicht detektiert.



**Abbildung 116.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplexes **221h**, § = Einstrahlsignal, X = Alumol **222h**, O = Dialanylgermol **224h**.

Die NMR spektroskopischen Daten des Komplexes **221h** werden mit denen der in Abbildung 117 dargestellten Verbindungen aus dieser Arbeit und der Literatur verglichen. Dabei wird sich auf die charakteristischen Signale der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  fokussiert, die für Komplex **221h** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 126.9$ ) und den ausgewählten Verbindungen zum Vergleich in Tabelle 15 aufgeführt sind. Für die Verbindungen aus dieser Arbeit sind auch die quantenchemisch berechneten NMR Werte aufgeführt. Diese wurden mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet.<sup>[255]</sup> Für den Komplex **221h** liegen diese in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten.



**Abbildung 117.** Ausgewählte Verbindungen aus dieser Arbeit und der Literatur für den Vergleich der NMR spektroskopischen Daten.<sup>[114-115, 129, 168, 210]</sup>

**Tabelle 15.** Übersicht der charakteristischen <sup>13</sup>C NMR chemischen Verschiebungen der C<sup>1/4</sup>- und C<sup>2/3</sup>-Atome von ausgewählten Verbindungen. Quantenchemisch berechnete NMR Werte sind für die Verbindungen aus dieser Arbeit angegeben (kursiv und in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).<sup>[255]</sup>

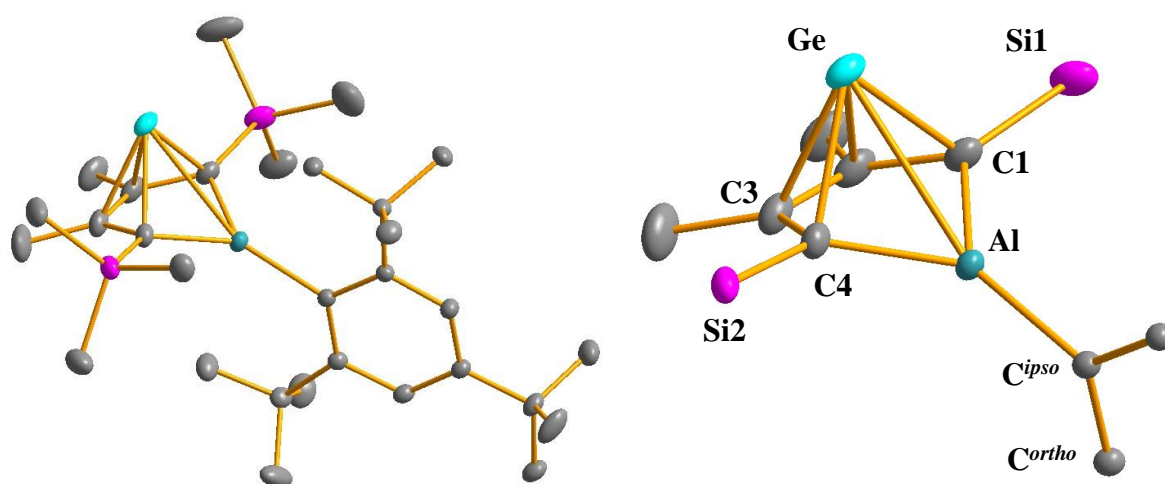
Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$
<b>221h</b>	69.9 (63)	126.9 (122)
<b>221b</b> <sup>[210]</sup>	85.6 (82)	123.9 (118)
<b>107b</b> <sup>[114]</sup>	103.2	127.7
<b>107d</b>	107.0 (98)	132.2 (125)
<b>107e</b>	89.3 (69)	128.3 (122)
<b>107f</b>	100.4 (86)	128.6 (122)
<b>96a</b> <sup>[115]</sup>	167.0	149.9
Li <sub>2</sub> [ <b>79h</b> ] <sup>[129]</sup>	102.6	112.6
<b>104</b> <sup>[166]</sup>	40.3	139.5

---

Das Germaaluminocen **96a** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 167.0$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 149.9$ )<sup>[115]</sup> als Beispiel für das zweite Konstitutionsisomer der Aluminagerma[5]pyramidane weist deutlich unterschiedliche Werte für die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome auf. Zum einen liegen die NMR Signale in einem unterschiedlichen Verschiebungsbereich und zum anderen liegt das NMR Signal des  $\text{C}^{1/4}$ -Atoms bei höherer Frequenz als das Signal des  $\text{C}^{2/3}$ -Atoms. Im Vergleich zu den  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexen **107b,d-f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 107.0\text{-}89.3$ )<sup>[114]</sup>, den boranalogen Verbindungen, und dem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221b** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 85.6$ )<sup>[210]</sup> wird das NMR Signal des  $\text{C}^{1/4}$ -Atoms der Verbindung **221h** bei niedrigerer Frequenz ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$ ) detektiert. Dies lässt vermuten, dass der Substitutionsgrad der formal  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome gegenüber **201b,d-f** oder **221b** erhöht ist. Das zeigt ebenso der Vergleich mit den Literaturverbindungen. Das Lithiumsalz des Alumoldianions  $\text{Li}_2[\textbf{79h}]$ <sup>[129]</sup> der Arbeitsgruppe TOKITOH weist eine  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 102.6$  auf und liegt damit im typischen Bereich für NMR Signale für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte  $\text{C}^{1/4}$ -Atome borol- oder alumolbasierter Systeme mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen.<sup>[114, 122-124, 126-129]</sup> Die als BCH-Silylen charakterisierte Verbindung **104** zeigt hingegen eine Resonanz für das Kohlenstoffatom  $\text{C}^{1/4}$  im typischen  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff-Verschiebungsbereich bei  $\delta^{13}\text{C} = 40.3$  und ist vierfach substituiert.<sup>[168]</sup> Auch wenn diese Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Natur des Siliciumatoms und des Aluminiumatoms nicht direkt vergleichbar ist, könnte die Annahme getroffen werden, Verbindung **221h** sollte nicht als  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex, sondern als Alumina-BCH-Germylen beschrieben werden. Eine ähnliche Diskussion wurde bereits für den Borol-Germanium(II)-Komplex **107e** geführt, in der schlussendlich trotz kleiner Unterschiede weiterhin eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex bzw. als *nido*-Cluster erfolgte. In diesem Fall ergibt sich jedoch ein größerer Unterschied in den NMR chemischen Verschiebungen, sodass diese Diskussion auf Grundlage struktureller Parameter und quantenmechanischer Methoden weitergeführt wird.

### 3.4.2.2.1.2 Strukturelle und quantenmechanische Charakterisierung des Mes\*-substituierten $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes

Aus der Lösung des Rohprodukts in  $C_6D_6$ , die für die NMR spektroskopische Untersuchung des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex **221h** genutzt wurde, wurden bei Raumtemperatur einige wenige Kristalle, die für eine Strukturbestimmung durch eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, erhalten. Komplex **221h** kristallisierte triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle befanden sich zwei Formeleinheiten. Das zentrale Motiv der Molekülstruktur ist der Cluster, bei dem sich das Germaniumatom in apikaler Position über dem Alumolring befindet (Abbildung 118). Diese Struktur liegt somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der NMR Spektroskopie. Zum Vergleich der strukturellen Parameter sind ausgewählte Verbindungen für die Diskussion mit ihren strukturellen Parametern in Abbildung 119 aufgeführt.



**Abbildung 118.** Links: Molekülstruktur des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Rechts: Darstellung der zentralen Komplexeinheit. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **221h**: Ge-Al 285.20(3), Ge-C1 217.54(11), Ge-C2 218.12(11), Ge-C3 217.65(12), Ge-C4 216.92(11), Al-C1 195.15(11), Al-C4 195.16(11), C1-C2 147.46(16), C2-C3 142.79(18), C3-C4 148.18(15), Al-C<sup>ipso</sup> 198.14(9),  $\alpha(\text{Ge})$  84.2,  $\alpha(\text{Al})$  143.9,  $\sum\beta(\text{AlC}_3) = 359.5^\circ$ , Ge-Al-C<sup>ipso</sup>-C<sup>ortho</sup> 164.848(60).



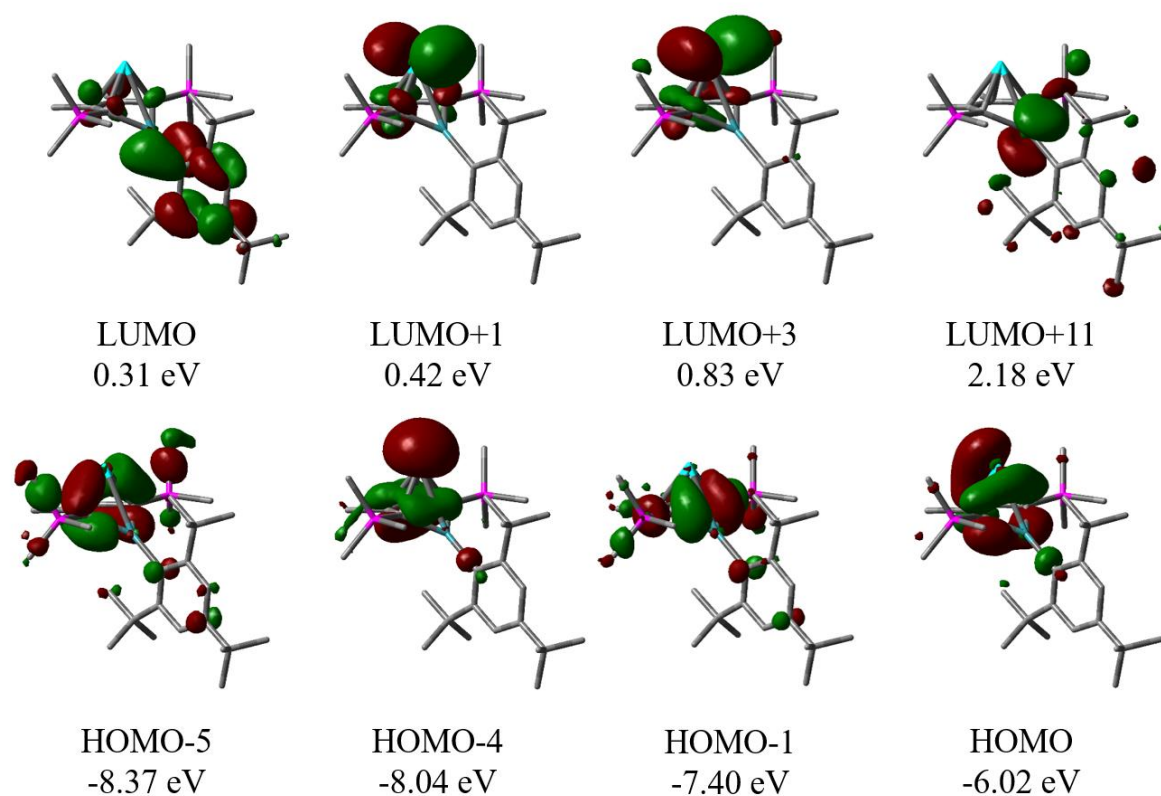
---

Das Germaniumatom weist in **221h** zu allen vier Ringkohlenstoffatomen C1-C4 sehr ähnliche Bindungslängen auf. Diese liegen im Bereich von  $d(\text{Ge-C}^{\text{Ring}}) = 216.9\text{-}218.1$  pm und sind damit deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien von 196 pm für Germanium- Kohlenstoff-Einfachbindungen.<sup>[257]</sup> Diese Bindungslängen sind jedoch vergleichbar mit den Ge-C-Bindungen in den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107e** und **188f**, die für jedes Ringkohlenstoffatom sehr ähnlich waren. Im Gegensatz dazu weisen die Si1-C-Bindungen im Sila-BCH-Silylen **104** unterschiedliche Längen zwischen Si-C1 (205.0 pm) und Si-C2 (212.7 pm) auf.<sup>[168]</sup> Der Germanium-Aluminium-Abstand, welcher mit  $d(\text{Ge-Al}) = 285.2$  pm gemessen wurde, ist ebenfalls deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien für eine Germanium-Aluminium-Einfachbindung. Diese beträgt lediglich 247 pm.<sup>[257]</sup> Der Abknickwinkel für das Aluminiumatom aus der Ebene der Ringkohlenstoffatome beträgt  $\alpha(\text{Al}) = 143.9^\circ$ . Dieser ist mit dem Abknickwinkel  $\alpha(\text{Si2}) = 140^\circ$  in Silylen **104** vergleichbar.<sup>[168]</sup> Dadurch kann zum einen die vergleichsweise starke Hochfeldverschiebung der C<sup>1/4</sup>-Atome im <sup>13</sup>C NMR Spektrum erklärt werden. Zum anderen ist dies vermutlich auf den sterischen Anspruch des Mes\*-Substituenten zurückzuführen. Anders als bei Verbindung **107e**, bei dem der Abknickwinkel von  $\alpha(\text{B}) = 153^\circ$  mit der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoffatom erklärt werden konnte, kann in diesem Fall wegen des orthogonal zur Alumoleinheit stehenden Arylrings, angezeigt durch den Torsionswinkel von  $164.8^\circ$  zwischen Ge-Al-C<sup>ipso</sup>-C<sup>ortho</sup>, kein elektronischer Effekt eine Rolle spielen. Das Aluminiumatom ist dabei trigonal-planar umgeben. Die Winkelsumme der AlC<sub>3</sub>-Einheit beträgt  $\sum\beta(\text{AlC}_3) = 359.5^\circ$ .

<b>107e</b>	<b>188f</b>	<b>Li<sub>2</sub>[79h]</b>	<b>104</b>
Ge1-C1 218.1 pm	Ge1-C1 219.5 pm	Al-C1 193.0 pm	Si1-C1 205.0 pm
Ge1-C2 217.6 pm	Ge1-C2 219.8 pm	-	Si1-C2 212.7 pm
C1-C2 147.3 pm	C1-C2 146.5 pm	C1-C2 145.6 pm	C1-C2 147.7 pm
C2-C3 142.9 pm	C2-C3 143.2 pm	C2-C3 143.0 pm	C2-C3 141.1 pm
$\alpha(\text{B})$ 153°	$\alpha(\text{B})$ 170°	-	$\alpha(\text{Si}2)$ 140°

**Abbildung 119.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen für die Diskussion der strukturellen Parameter des dargestellten Alumol-Germanium-Komplexes **221h**.<sup>[129, 168]</sup>

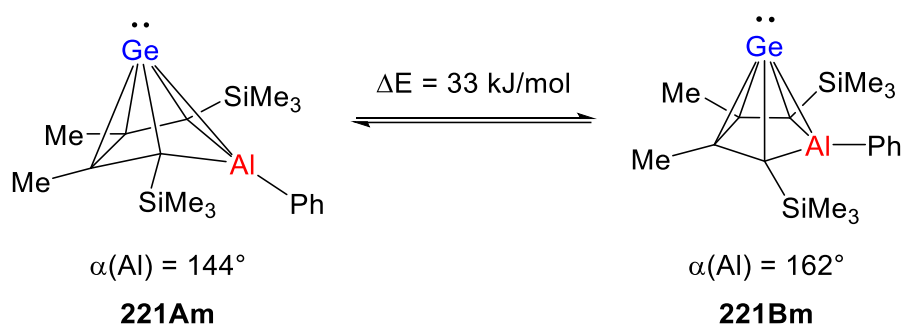
Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen des Alumolrings liegen mit  $d(\text{C1-C2}) = 147.5$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 142.8$  pm und  $d(\text{C1-C2}) = 148.2$  pm zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen und -Doppelbindungen. Dies weist wie auch schon bei den Borol-Germanium(II)-Komplexen **107e** und **188f**, insbesondere jedoch auch wie beim Dilithiumsalz des Mes\*-substituierten Alumoldianions  $\text{Li}_2[\mathbf{79h}]$ , auf ein  $\pi$ -System mit delokalisierten Elektronen hin.<sup>[129]</sup> Auf Grundlage der experimentell erhaltenen Molekülstruktur wurden die Bindungsverhältnisse mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen genauer untersucht. Dazu wurde die Struktur zunächst auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimiert. Die optimierte Struktur des Moleküls stimmte in allen relevanten Parametern mit den experimentellen Daten überein. Die größte Abweichung für diskutierte Atomabstände und -winkel lag dabei unter 1%. Für die Kohn-Sham-Molekülorbitale wurde die Struktur weiterhin mit dem Basissatz Def2-TZVP optimiert. Ausgewählte Molekülorbitale sind in Abbildung 120 dargestellt.



**Abbildung 120.** Ausgewählte berechnete Molekülorbitale des Alumol-Germanium-Komplexes **221h** (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.04).

Die Betrachtung der Oberflächendiagramme der berechneten Molekülorbitale der Verbindung **221h** ergeben trotz der starken Abwinkelung des Aluminiumatoms aus der Ringebene Mehrfachzentrenbindungen über alle sechs Ecken des Clusters. Daraus kann auch in diesem Fall eine Beschreibung des Clusters als *nido*-Typ erfolgen. Kombinationen der  $\pi$ -Orbitale des Alumolrings mit den p-Orbitalen des Germaniums stellen die Hauptbeiträge des HOMO-5, HOMO-1 sowie des HOMOs dar. Die Orbitalenergien von  $E_{\text{Orb}} = -8.37$  eV (HOMO-5),  $-8.04$  eV (HOMO-4) und  $-6.02$  eV (HOMO) weisen auf eine signifikante Stabilisierung dieser Molekülorbitale hin. Dies gilt ebenso für das HOMO-4 bei  $E_{\text{Orb}} = -8.04$  eV, dessen Oberflächendiagramm sich aus zwei Hauptbeiträgen zusammensetzt: Dies sind zum einen das freie Elektronenpaar des Germaniumatoms und zum anderen ein  $\pi$ -Orbital der Alumolringeinheit. Die Clusterbindung und die damit einhergehenden energetisch tief liegenden HOMOs führen zu einer signifikanten HOMO/LUMO-Lücke von

$\Delta E_{\text{Orb}}(\text{HOMO/LUMO}) = 6.33 \text{ eV}$ . Das formal leere 3p-Orbital des Aluminiumatoms wird durch das LUMO+11 beschrieben und liegt energetisch mit  $E_{\text{Orb}} = 2.18 \text{ eV}$  dementsprechend hoch. LUMO+1 ( $E_{\text{Orb}} = 0.42 \text{ eV}$ ) und LUMO+3 ( $E_{\text{Orb}} = 0.83 \text{ eV}$ ) werden durch die Beiträge der unbesetzten p-Orbitale des Germaniumatoms in apikaler Position dominiert. Diese Ergebnisse geben bereits erste Hinweise auf eine mögliche Reaktivität des Komplexes **221h**. Die große energetische Lücke zwischen freiem Elektronenpaar am Germaniumatom (HOMO-4) und dem vakanten 3p-Orbital des Aluminiumatoms (LUMO+11) sowie die Lage der MOs selbst sollte eine Reaktivität von **221h** als LEWIS-Amphiphil mit dem Aluminiumatom als LEWIS-acides und dem Germaniumatom als LEWIS-basisches Zentrum mindestens erschweren, wenn nicht sogar ausschließen. Dies steht im Kontrast zur LEWIS-Amphiphilie der isomeren  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe wie dem Germaaluminocen **96a** (Kapitel 3.4.1).<sup>[119]</sup>



**Abbildung 121.** Energiedifferenz für das Gleichgewicht zwischen vollständig optimierter Struktur des phenylsubstituierten Alumol-Germanium-Komplexes **221Bm** ( $\alpha(\text{Al}) = 162^\circ$ ) und verzerrter festgehaltener Struktur **221Am** ( $\alpha(\text{Al}) = 144^\circ$ ) wie in **221h**, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

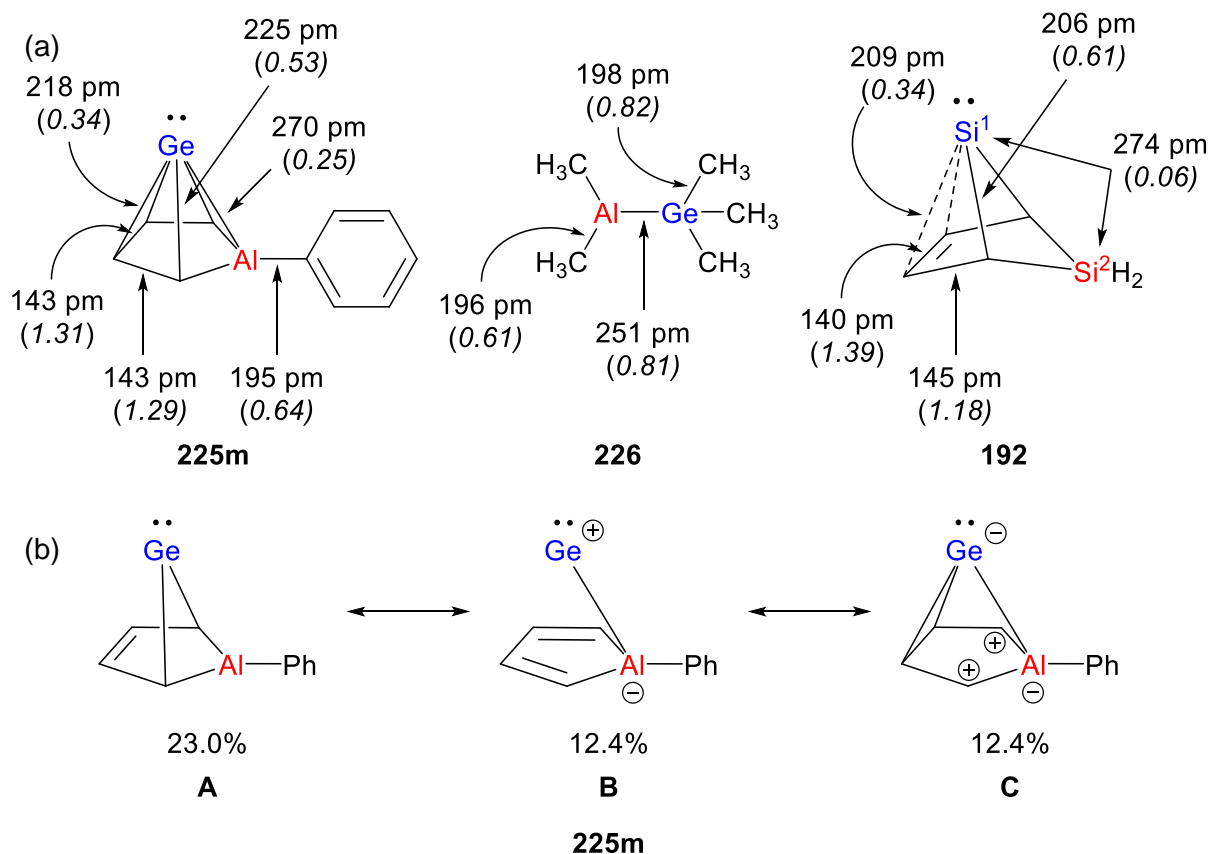
Eine anschließende *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analyse<sup>[260-261]</sup> sollte zur Vereinfachung für den phenylsubstituierten Modellkomplex **225m** durchgeführt werden. In diesem Modellkomplex wird jedoch nicht das durch den sterischen Anspruch des Mes\*-Substituenten hervorgerufene starke Abwinkeln des Aluminiumatoms wie in Komplex **221h** berücksichtigt. Aufgrund dessen wurde für die Struktur des theoretischen phenylsubstituierten Alumol-Germanium-Komplexes **221m** zum einen eine vollständige Strukturoptimierung (Struktur **B** in Abbildung 121) durchgeführt und zum anderen die Struktur eines verzerrten Clusters mit

demselben Abknickwinkel  $\alpha(\text{Al}) = 144^\circ$  wie im realen Mes\*-substituierten Molekül **221h** (Struktur **A** in Abbildung 121) optimiert. Die Strukturen wurden jeweils auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  der HF-Energien der Verbindungen **221Am** und **221Bm** beträgt 33 kJ/mol (Abbildung 121). Diese geringe Energiedifferenz zeigt, dass, wie auch schon im Fall der  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** und **188** (s. Kapitel 3.3.2), die Clusterstrukturen der Alumol-Germanium(II)-Komplexe einer hohen Flexibilität unterliegen und trotz Verzerrung eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex bzw. als pentagonal-pyramidaler Cluster des *nido*-Typs sinnvoll ist. Dies stimmt zudem mit den Erkenntnissen aus der Betrachtung der Molekülorbitale überein (Abbildung 120). Die NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> der Verbindung **225m** als Modell für reale  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexe wird daher als korrekt betrachtet (Abbildung 122), wengleich Verbindung **221h** mit einem Abknickwinkel von  $\alpha(\text{Al}) = 144^\circ$  sicherlich als Grenzfall in der Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex zu sehen ist.

Die Ergebnisse der NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> sind der Abbildung 122 zu entnehmen. Dabei sind neben den berechneten Bindungslängen und WIBERG Bindungsindizes (WBIs) als Maß für die Bindungsordnung für das Modell **225m** auch die berechneten Bindungslängen und WBIs für die Modellverbindung Pentamethylalumagerman **226** als Standardparameter angegeben, die zur besseren Einordnung der Parameter in **225m** dienen (Abbildung 122a). Das Germaniumatom in der apikalen Position des Komplexes **225m** weist zu den Ringkohlenstoffatomen C1/C4 und C2/C3 deutlich längere Atomabstände auf als die Ge-C-Bindung im Pentamethylalumagerman **226**. Diese liegen bei  $d(\text{Ge-C1/C4}) = 225$  pm und  $d(\text{Ge-C2/C3}) = 218$  pm gegenüber der berechneten Standardbindung von  $d(\text{Ge-C}) = 198$  pm. Dies ist auch für den Vergleich der Germanium-Aluminium-Abstände festzustellen. Während für das Alumagerman **226** eine Germanium-Aluminium-Einfachbindung von  $d(\text{Ge-Al}) = 251$  pm berechnet wurde, welche zudem länger als die Summe der Kovalenzradien für eine Ge-Al-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{Ge-Al}) = 247$  pm) ist<sup>[257]</sup>, liegt der Germanium-Aluminium-Atomabstand in **225m** bei  $d(\text{Ge-Al}) = 270$  pm. Die größeren Atomabstände in **225m** spiegeln sich zudem in kleineren WBIs gegenüber denen, die für **226** ( $\text{WBI}(\text{Ge-C}) = 0.82$  und  $\text{WBI}(\text{Ge-Al}) = 0.81$ ) berechnet wurden, wider. Mit berechneten Werten für **225m** von  $\text{WBI}(\text{Ge-C1/C4}) = 0.53$ ,  $\text{WBI}(\text{Ge-C2/C3}) = 0.34$  und  $\text{WBI}(\text{Ge-Al}) = 0.25$  können die Bindungen dennoch als kovalente Wechselwirkungen in einem stark delokalisierten Elektronensystem über alle sechs Clusteratome interpretiert werden.

---

Die ausgeprägte Delokalisierung der Elektronen in Komplex **225m** wird zudem durch die ausgeglichenen Kohlenstoffbindungsängen von  $d(\text{C1-C2}, \text{C2-C3}) = 143 \text{ pm}$  zwischen den Ringkohlenstoffatomen angezeigt, die zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen ( $d(\text{C-C}) = 154.1 \text{ pm}$ ) und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ( $d(\text{C=C}) = 133.7 \text{ pm}$ ) liegen.<sup>[294]</sup> Auch die WIBERG Bindungsindizes sind sich mit  $\text{WBI}(\text{C1-C2}) = 1.29$  und  $\text{WBI}(\text{C1-C2}) = 1.31$  sehr ähnlich. Weiterhin unterstützt der Vergleich der Verbindung **225m** mit der Verbindung **192** die Beschreibung der Alumol-Germanium-Komplexe als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplexe bzw. Aluminagerma[5]pyramidane mit einem sechseckigen Cluster des *nido*-Typs als zentrales Motiv. Verbindung **192** wird vorrangig als Silabicyclo[2.1.1]hexensilylen (Sila-BCH-Silylen) beschrieben, in diesem Kontext kann jedoch auch eine Beschreibung als siliciumverbrücktes Sila[4]pyramidane erfolgen. Daraus ergibt sich, da die  $\text{SiH}_2$ -Gruppe nicht an der Clusterbildung beteiligt ist, ein Cluster des *arachno*-Typs (16 Gerüstelektronen bei 5 Gerüstatomen). Zum einen zeigen sich starke Differenzen zwischen **225m** und **192** bei den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, die in **192** mit C-C-Bindungsängen von  $d(\text{C1-C2}) = 145 \text{ pm}$  und  $d(\text{C2-C3}) = 140 \text{ pm}$  sowie WBIs von  $\text{WBI}(\text{C1-C2}) = 1.18$  und  $\text{WBI}(\text{C2-C3}) = 1.39$  Unterschiede aufweisen. In **225m** sind diese Werte nahezu identisch. Zum anderen ergibt sich für den Silicium-Silicium-Abstand in **192** ein Bindungsindex von  $\text{WBI}(\text{Si}^1\text{-Si}^2) = 0.06$ . Dies liegt in Kontrast zu Modell **225m**, in dem zwischen Germanium und Aluminium eine signifikante kovalente Wechselwirkung ( $\text{WBI}(\text{Ge-Al}) = 0.25$ ) festgestellt wird. Nicht zuletzt zeigen die Ergebnisse aus der *Natural Resonance Theory*(NRT)-Analyse<sup>[311-313]</sup> (Abbildung 122b), dass die drei dominierenden LEWIS-Strukturen **A** (23.0%), **B** und **C** (jeweils 12.4%) die Bindungen des apikal positionierten Germaniumatoms zu allen fünf Atomen des Alumolrings wiedergeben.



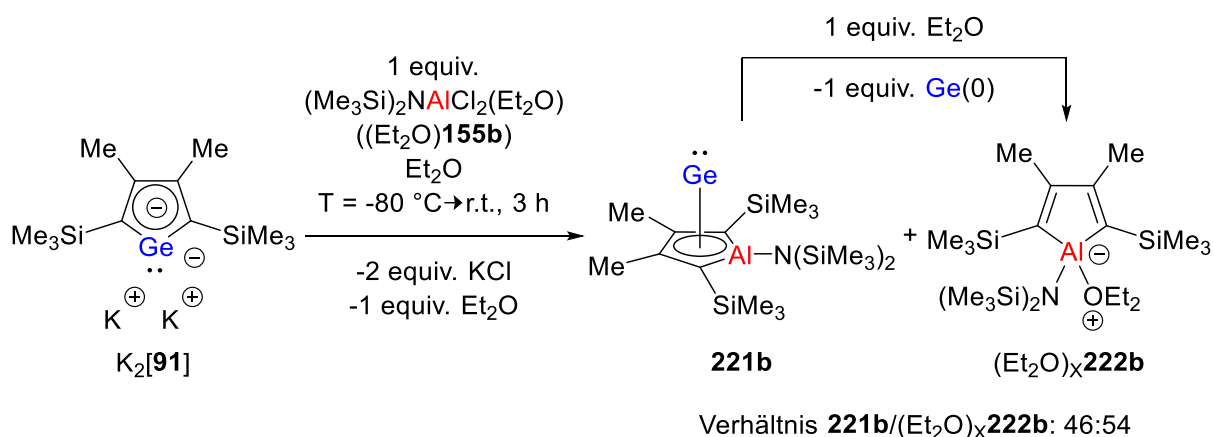
**Abbildung 122.** Ergebnisse aus der NBO-Analyse des phenylsubstituierten Alumol-Germanium-Modellkomplexes **225m**: (a) Berechnete Bindungslängen und WIBERG Bindungsindizes (WBIs) für das Modell **225m** und für das Pentamethylalumagerman **226** sowie Sila-BCH-Silylen **192** zum Vergleich; (b) Dominierende LEWIS-Strukturen für **225m** gemäß der NRT-Resultate (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

### 3.4.2.2.2 N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierter $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex

#### 3.4.2.2.2.1 Synthese und Charakterisierung des Komplexes **221b**

Im nächsten Schritt wurden die Vorarbeiten um den N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex **221b** erneut aufgegriffen.<sup>[210]</sup> Ziel dabei war eine umfangreichere Charakterisierung der Verbindung, experimenteller und theoretischer Natur, sowie anschließende Reaktivitätsstudien. Allerdings musste in mehreren Versuchen festgestellt werden, dass sich die Synthese des N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b** nicht in der Form reproduzieren ließ, wie es aus der Masterarbeit bekannt

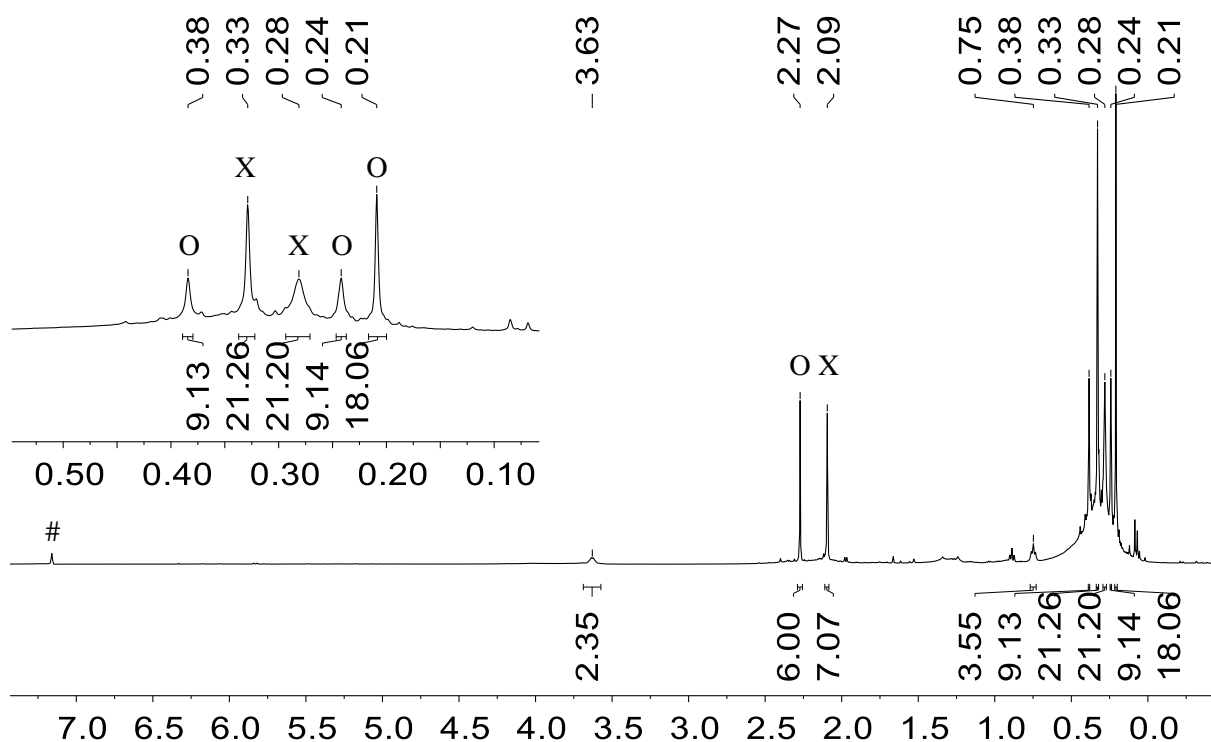
war.<sup>[210]</sup> In diesen Fällen wurde nach Aufarbeitung und NMR spektroskopischer Analyse des Rohprodukts stattdessen eine ungefähre 1:1-Mischung aus dem Komplex **221b** sowie dem Alumol-Diethylether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_x\mathbf{222b}$  erhalten (Schema 42). Aus dem Rückstand wurden Rohausbeuten von 37% für Komplex **221b** und 45% für Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_x\mathbf{222b}$  bestimmt.



**Schema 42.** Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  mit dem Alan-Diethylether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{155b}$  zur 46:54-Mischung von Alumol-Germanium(II)-Komplex **221b** und Alumol-Diethylether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_x\mathbf{222b}$ .

Die Folgereaktion der Germanium(0)-Eliminierung war zwar bereits aus der Masterarbeit bekannt und Verbindung  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222b}$  als 1:1-Addukt wurde dort sowohl röntgenkristallographisch als auch NMR spektroskopisch charakterisiert, dennoch wurde dieses Folgeprodukt eher als geringe Verunreinigung und nicht als Hauptkomponente betrachtet. Im Laufe der experimentellen Untersuchungen wurde keine Erklärung für die unterschiedlichen Resultate der bei identischen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen gefunden. An dieser Stelle wird das Ergebnis der in Schema 42 gezeigten Reaktion als solches hingenommen und es werden die aufgenommenen NMR Spektren der erhaltenen Mischung gezeigt.





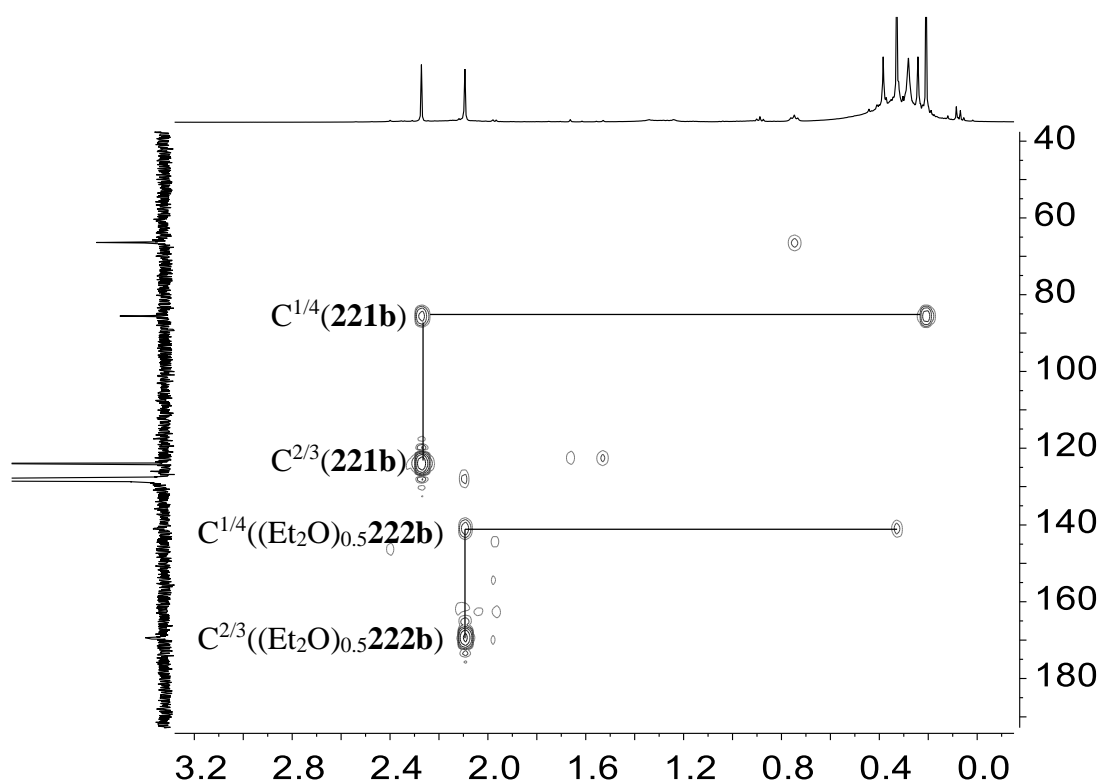
**Abbildung 123.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Mischung des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b** (O) und des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Alumol-Diethylether-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** (X), # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ .

Die NMR chemischen Verschiebungen des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b** und des Alumol-Diethylether-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** waren bereits aus den Vorarbeiten bekannt, sodass die Zuordnung der NMR Signale über den Vergleich mit den vorhandenen Daten erfolgte.<sup>[210]</sup> Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (Abbildung 123) wird das Signal bei  $\delta^1\text{H} = 2.27$  den Methylprotonen von **221b** in 3,4-Stellung des Rings zugeordnet. Dieses Signal hat ein Integral von 6H. Dem Komplex **221b** können zudem drei Signale für die Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden. Diese liegen bei  $\delta^1\text{H} = 0.21$  (18H),  $0.24$  (9H) und  $0.38$  (9H). Das Signal bei  $\delta^1\text{H} = 0.21$  zeigt Kreuzsignale im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (Abbildung 124) zu den Ringkohlenstoffatomen  $\text{C}^{1/4}$ , sodass dieses Signal zu den Silylgruppen der Ringeinheit gehören. Die zwei anderen Signale gehören zu den Silylgruppen des Aminorests und sind demnach magnetisch nicht äquivalent. Diese gehinderte Rotation tritt bei dem Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** nicht auf, weshalb für die Trimethylsilylgruppen des Aminosubstituenten ( $\delta^1\text{H} = 0.33$ ) genauso wie die des Alumolrings ( $\delta^1\text{H} = 0.38$ ) jeweils nur eine Resonanz beobachtet wird. Die Protonen

---

der Methylgruppen, benachbart zu den C<sup>2/3</sup>-Atomen, weisen eine NMR chemische Verschiebung von  $\delta^1\text{H} = 2.09$  auf. Die <sup>1</sup>H NMR Signale der koordinierten Diethylethereinheit ( $\delta^1\text{H} = 3.63, 0.75$ ) sind gegenüber dem freien Ethermolekül ( $\delta^1\text{H} = 3.26, 1.11$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) zu höheren Frequenzen verschoben. Das Integralverhältnis von (Et<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>**222b** weist in dieser Lösung ein Verhältnis der Thereinheit zur Alumoleinheit von 0.5:1 auf. Dieses Verhältnis schwankte innerhalb der Versuchsreihe und ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein Teil des koordinierten Ethers ebenfalls entfernt wird. Dies ist für Triolol-Ether-Addukte bereits bekannt.<sup>[314]</sup> Im vorliegenden Fall wird jedoch das 0.5:1-Addukt (Et<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>**222b** diskutiert. Im Gegensatz dazu zeigte die Molekülstruktur von (Et<sub>2</sub>O)**222b** sowie auch die von diesen Kristallen aufgenommenen NMR Spektren ein 1:1-Verhältnis. Abhängig von diesem ergeben sich geringfügige Unterschiede, vor allem für die <sup>13</sup>C NMR chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Alumolrings.

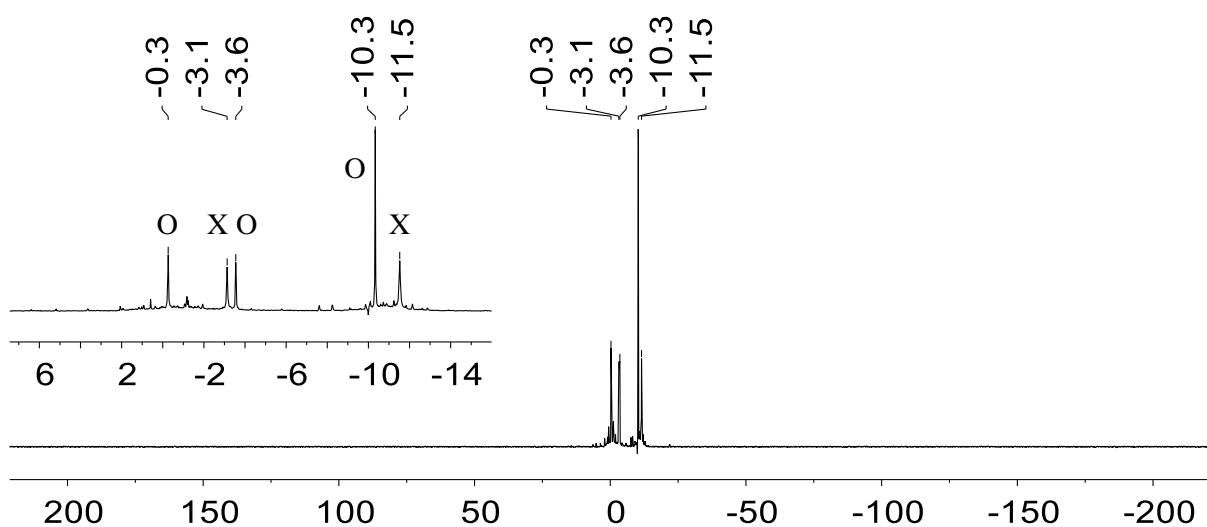
Ein eindimensionales <sup>13</sup>C NMR Spektrum wird an dieser Stelle nicht gezeigt. Die <sup>13</sup>C NMR Signale beider Verbindungen können dem bereits angesprochenen <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C HMBC NMR Spektrum entnommen werden (Abbildung 124). Dem Komplex **221b** werden die <sup>13</sup>C NMR Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C} = 85.6$  für C<sup>1/4</sup> und  $\delta^{13}\text{C} = 123.9$  für C<sup>2/3</sup> zugeordnet. Aus den weiteren Kreuzsignalen können Resonanzen der Ringkohlenstoffatome von (Et<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>**222b** bei  $\delta^{13}\text{C} = 141.0$  für C<sup>1/4</sup> und  $\delta^{13}\text{C} = 169.4$  für C<sup>2/3</sup> beobachtet werden. Zum Vergleich: Für das 1:1-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222b** wurden Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C} = 144.8$  für C<sup>1/4</sup> und  $\delta^{13}\text{C} = 167.4$  für C<sup>2/3</sup> ermittelt. Diese Werte liegen demnach in einem ähnlichen Bereich und unterscheiden sich deutlich von denen des Alumol-Germanium-Komplexes **221b**.



**Abbildung 124.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Mischung des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b** und des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Alumol-Diethylether-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b**.

Im  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektrum sind insgesamt fünf Signale erkennbar. Die Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -10.3$  (**221b**) und  $\delta^{29}\text{Si} = -11.3$  ( $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b**) werden den Trimethylsilylgruppen der Alumolringeinheiten zugewiesen, während die Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -0.3$ ,  $-3.6$  (**221b**) sowie bei  $\delta^{29}\text{Si} = -3.1$  ( $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b**) den Silylgruppen der Aminosubstituenten zugeordnet werden können. Anhand dieser Signale zeigt sich, wie auch schon im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum beobachtet, dass die Rotation der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe in Komplex **221b** gehindert ist, während in Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** die Aminosilylgruppen im zeitlichen Mittel magnetisch äquivalent sind.

Nicht zuletzt verdeutlicht dieses Spektrum, da Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** als Folge- und nicht als Nebenprodukt angesehen wird, dass die Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2$ [**91**] mit Alan-Diethylether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})$ **155b** sehr selektiv ist. Neben den Signalen des Komplexes **221b** und des Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ **222b** liegen im Rohprodukt nur geringfügige Verunreinigungen vor.



**Abbildung 125.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Mischung des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221b** (O) und des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Alumol-Diethylether-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}\text{222b}$  (X).

Weiterführende Untersuchungen zum  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex **221b** wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt. Eine Erklärung, warum die Ergebnisse aus der Masterarbeit aufgrund der Germanium(0)-Eliminierung nicht reproduziert werden konnten, wurde nicht abschließend gefunden. WÜRDEMANN zeigte, dass die Ge(0)-Eliminierung in phosphor-basierten verwandten BCH-Germynen durch einen nucleophilen Angriff entsprechend starker LEWIS-Basen an das Germaniumzentrum induziert wird (Schema 17, Kapitel 3.2.1).<sup>[164]</sup> Es kann vermutet werden, dass die Eliminierungsreaktion für Komplex **221b** zum Alumol **222b** bzw. dessen Addukt auf ähnliche Weise stattfindet. Welche Verbindung und/oder Verunreinigung eine solche LEWIS-Base ist, die zudem in den Vorarbeiten offensichtlich in deutlich geringerem Maße vorlag, konnte jedoch nicht geklärt werden.

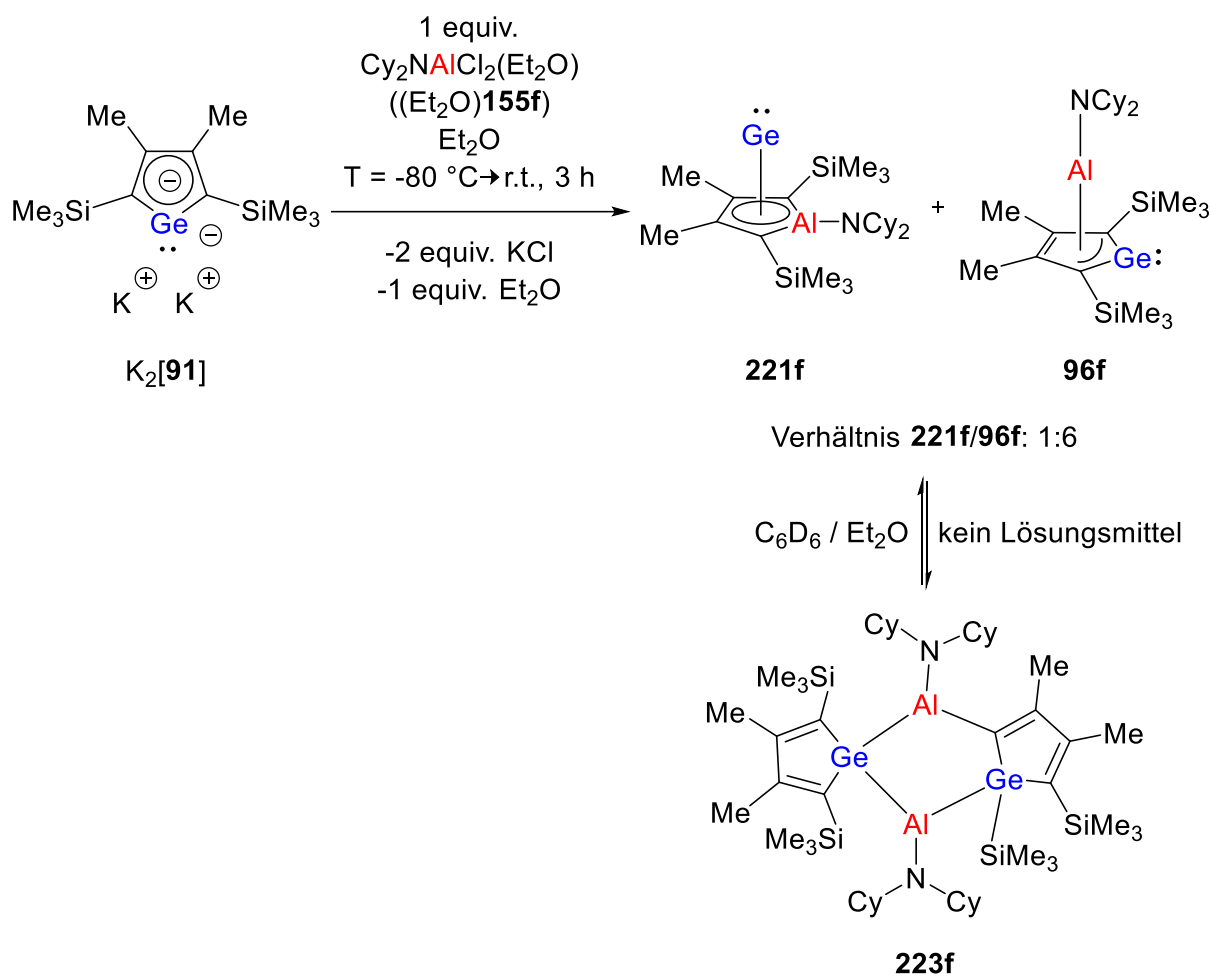
---

### 3.4.2.3 Gleichgewichte von Aluminagerma[5]pyramidanen

#### 3.4.2.3.1 Austausch an der apikalen Position isomerer Aluminagerma[5]pyramidane

##### 3.4.2.3.1.1 Synthese und NMR spektroskopische Charakterisierung der NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane sowie ihres Dimers

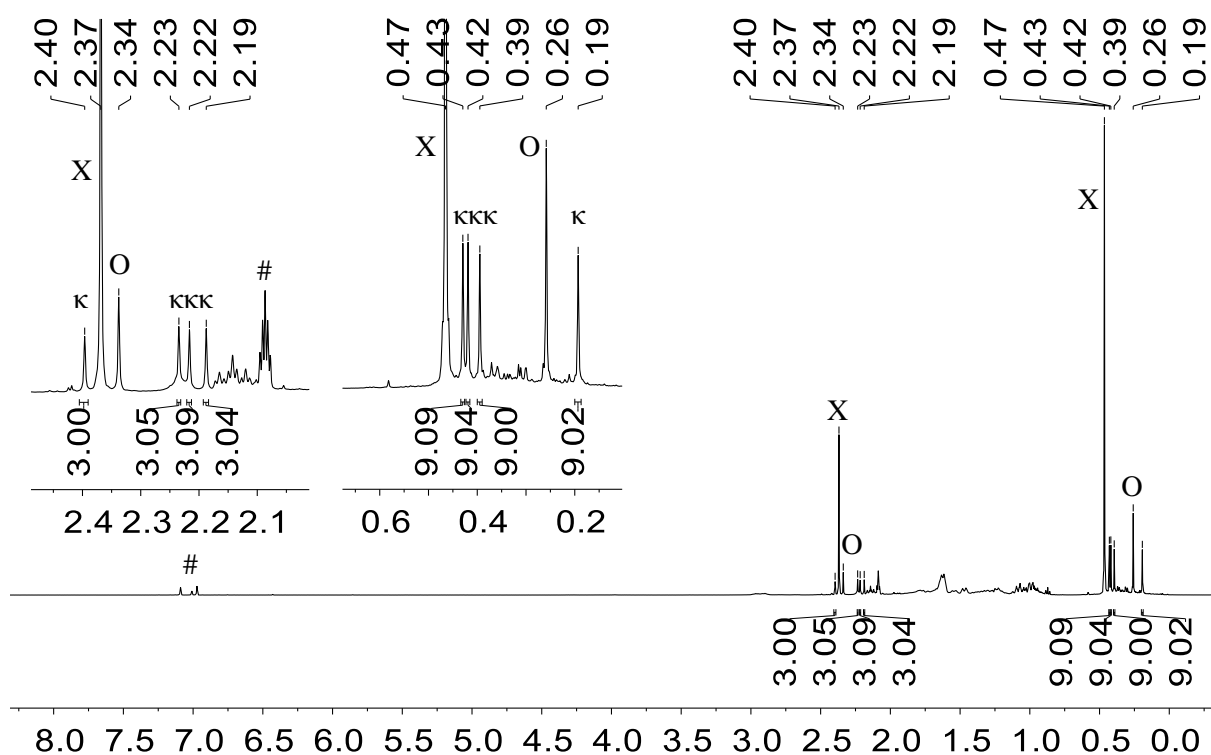
In diesem Kapitel werden die weiterführenden Studien zur Synthese der Aluminagerma[5]pyramidane **221f** und **96f** behandelt, die ebenfalls auf den Ergebnissen aus der eigenen Masterarbeit aufbauten.<sup>[164]</sup> Das erhaltene Gemisch des Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** und des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** wurde in einem 1:6-Verhältnis nach Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids K<sub>2</sub>[**91**] mit einem Äquivalent des Diethylether-Alan-Addukts (Et<sub>2</sub>O)**155f** erhalten (Schema 43). Die Zugabe des Addukts (Et<sub>2</sub>O)**155f** erfolgte als Lösung in Diethylether zu einer Suspension des K<sub>2</sub>[**91**] in Diethylether bei T = -80 °C. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur und Ablauf der Reaktionszeit von 3 h wurde nach Aufarbeitung ein rötlicher Feststoff in einer Rohausbeute von 87% erhalten. Kristalle, die für eine Strukturbestimmung durch eine Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden bei T = -16 °C aus *n*-Pentan erhalten. Dabei wurde das erhaltene Produkt als das Dimer **223f** identifiziert. Die Analyse der strukturellen Parameter erfolgte bereits in der Vorarbeit und wird für die quantenmechanischen Betrachtungen zur Dimerisierung in Kapitel 3.4.2.3.2 erneut aufgegriffen.<sup>[210]</sup> Erneutes Auflösen der Kristalle führte zur bekannten 1:6-Mischung beider Aluminagerma[5]pyramidane **221f** und **96f**.



**Schema 43.** Synthese der NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane η<sup>5</sup>-Alumol-Germanium(II)-Komplex **221f** und Germol-Aluminylen-Komplex **96f** im Verhältnis 1:6 sowie des Dimers **223f** mit einem zentralen Ge<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>C-Fünfring im Festkörper.

Eine NMR spektroskopische Charakterisierung des Dimers **223f** in Lösung gelang zumindest teilweise nach einer direkt nach Auflösen der Kristalle bzw. des Feststoffs erfolgten Messung. Zwischen Auflösen und Messung lagen ca. 10 Minuten. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum sind neben den Signalen der monomeren Komplexe **221f** und **96f** sowohl im Bereich der Methylgruppen als auch im Bereich der Trimethylsilylgruppen jeweils vier weitere Signale zu sehen (Abbildung 126). Während die Resonanzen der Methylgruppen bei δ<sup>1</sup>H = 2.40, 2.23, 2.22 und 2.19 jeweils ein Integral von 3H aufweisen, zeigen die Signale der Trimethylsilylgruppen bei δ<sup>1</sup>H = 0.43, 0.42, 0.39 und 0.19 je ein Integral von 9H. Die Anzahl der Signale sowie das Integralverhältnis deuten auf magnetisch nicht äquivalente Substituenten hin. Dies ist in guter Übereinstimmung

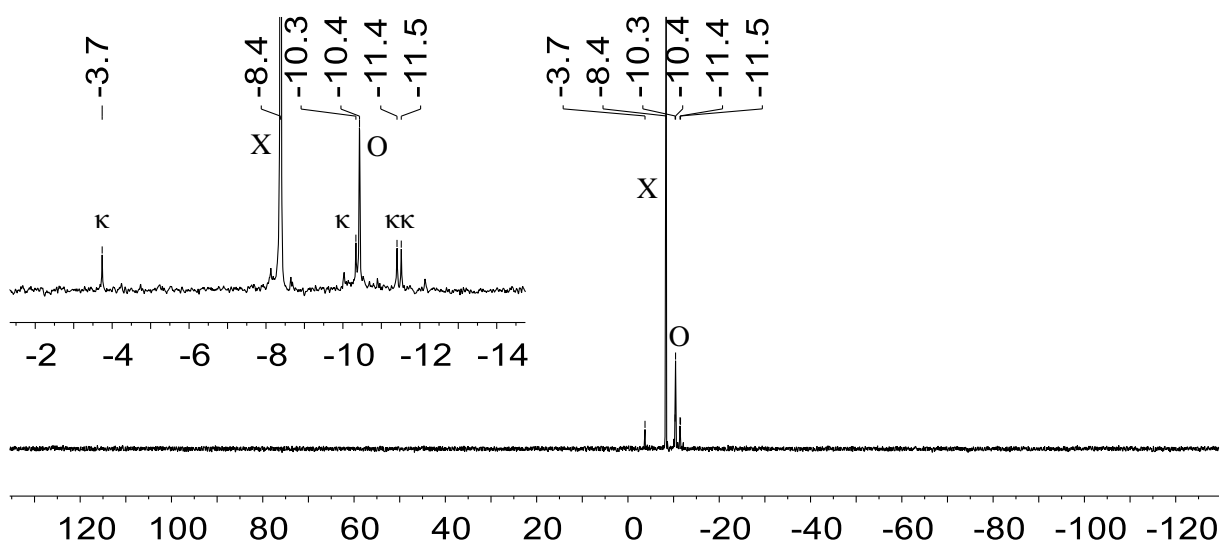
mit der unsymmetrischen Verbindung **223f**. Die diskutierten Signale können daher dieser Verbindung zugeordnet werden. Anders verhält es sich für die Monomere **221f** und **96f**, die durch erneutes Auflösen erhalten werden. Beide weisen jeweils nur ein Signal für die magnetisch äquivalenten Methylgruppen, benachbart zu den C<sup>2/3</sup>-Atomen, und für die magnetisch äquivalenten Trimethylsilylgruppen, benachbart zu den C<sup>1/4</sup>-Atomen, auf. Nach lediglich 10 Minuten in Lösung stellen die monomeren Strukturen **96f** (73%) und **221f** (12%) bereits die Hauptspezies dar, während das Dimer **223f** nur noch zu einem geringen Anteil (15%) erkennbar ist.



**Abbildung 126.** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) des NCy<sub>2</sub>-substituierten η<sup>5</sup>-Alumol-Germanium-Komplexes **221f** (O), des Germol-Komplexes des NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminiylens **96f** (X) und des Dimers **223f** (κ) nach 10 Minuten in Lösung, # = C<sub>7</sub>D<sub>7</sub>H.

Allerdings gelang es zusätzlich, im <sup>29</sup>Si INEPT NMR Spektrum das Dimer **223f** NMR spektroskopisch zu erfassen (Abbildung 127). In diesem Spektrum sind die Resonanzen der Silylgruppen zu sehen. Neben den Signalen für die monomeren Isomere **221f** (δ<sup>29</sup>Si = -10.4) und **96f** (δ<sup>29</sup>Si = -8.4) sind für die vier magnetisch nicht äquivalenten Silylgruppen der

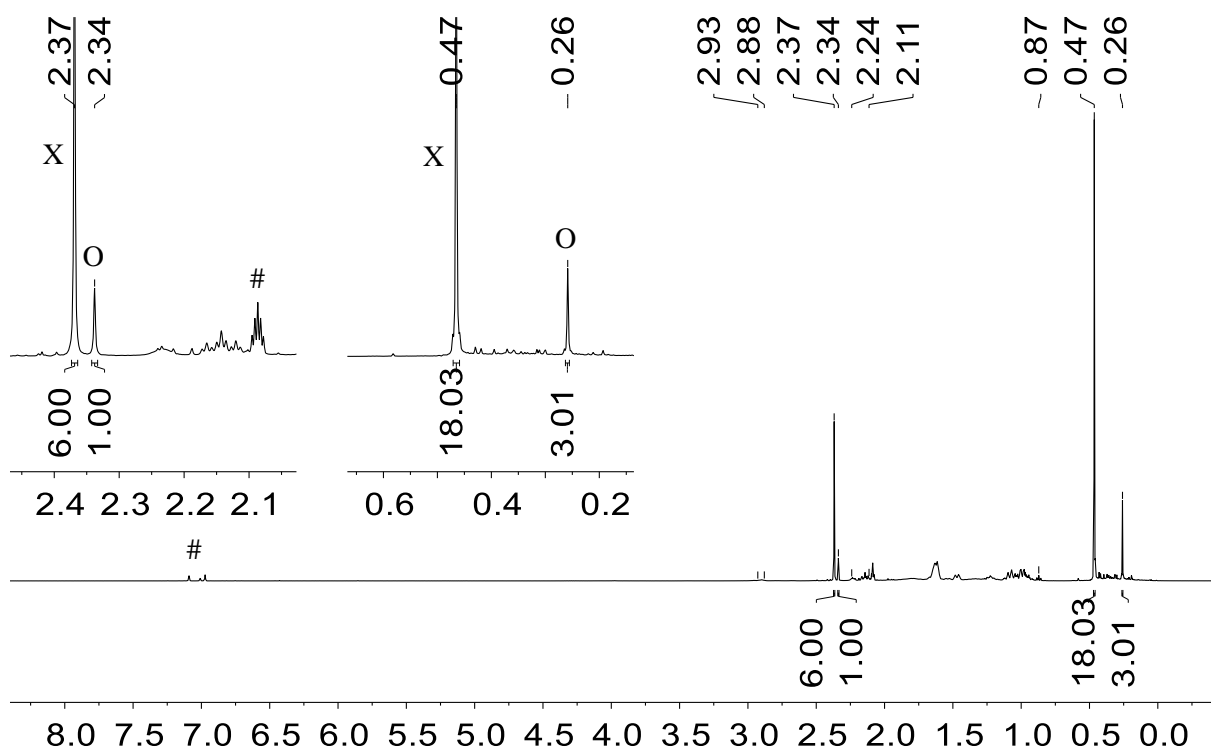
Verbindung **223f** ebenfalls vier Signale zu sehen. Diese liegen bei  $\delta^{29}\text{Si} = -3.7, -10.3, -11.4$  und  $-11.5$ . Das leicht entschirmte Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = -3.7$  wird dem Siliciumatom zugewiesen, welches durch die 1,2-Silylgruppenverschiebung an das Germaniumatom bindet.



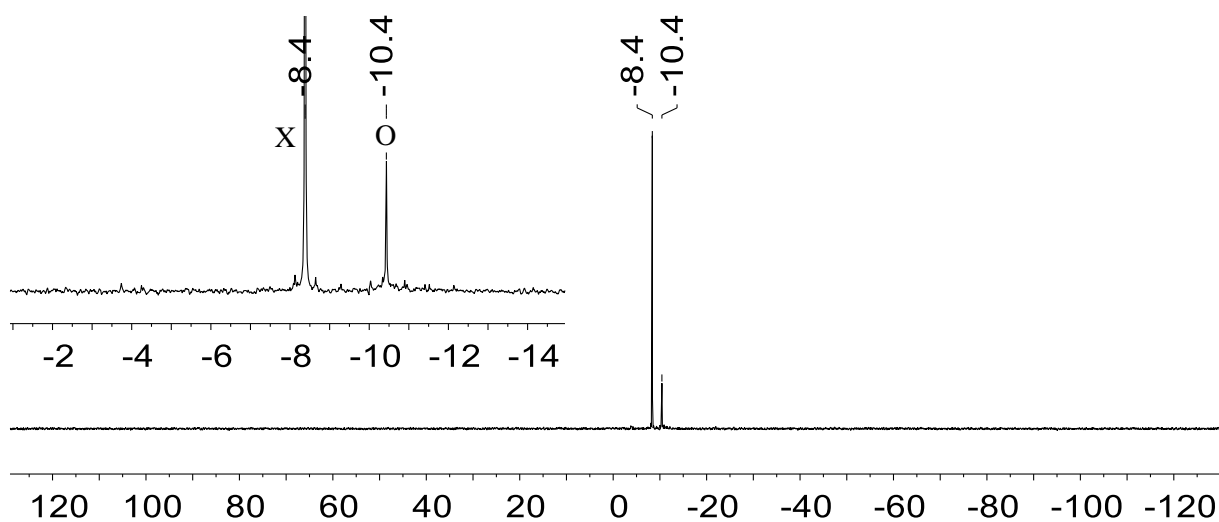
**Abbildung 127.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexes **221f** (O), des Germol-Komplexes des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Aluminylen **96f** (X) und des Dimers **223f** ( $\kappa$ ) nach 10 Minuten in Lösung.

Eine erneute NMR spektroskopische Messung der bereits vorhandenen Lösung nach 16 h ergab eine vollständige Rückbildung der Mischung aus den isomeren Aluminagerma[5]pyramidenen **221f** und **96f** in einem 1:6-Verhältnis. Dies ist sowohl im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum als auch im  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektrum zu sehen (Abbildungen 128 und 129). Für beide Isomere werden die bereits diskutierten Resonanzen der Methyl- und Silylgruppen bei denselben NMR chemischen Verschiebungen wie auch schon in der Mischung mit dem Dimer **223f** beobachtet. Diese liegen für den Alumol-Germanium(II)-Komplex **221f** bei  $\delta^1\text{H} = 2.34$  ( $\text{CH}_3$ ) und  $\delta^1\text{H} = 0.26$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) bzw.  $\delta^{29}\text{Si} = -10.4$  ( $\text{SiMe}_3$ ) sowie für den Germol-Aluminylen-Komplex **96f** bei  $\delta^1\text{H} = 2.37$  ( $\text{CH}_3$ ) und  $\delta^1\text{H} = 0.47$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) bzw.  $\delta^{29}\text{Si} = -8.4$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

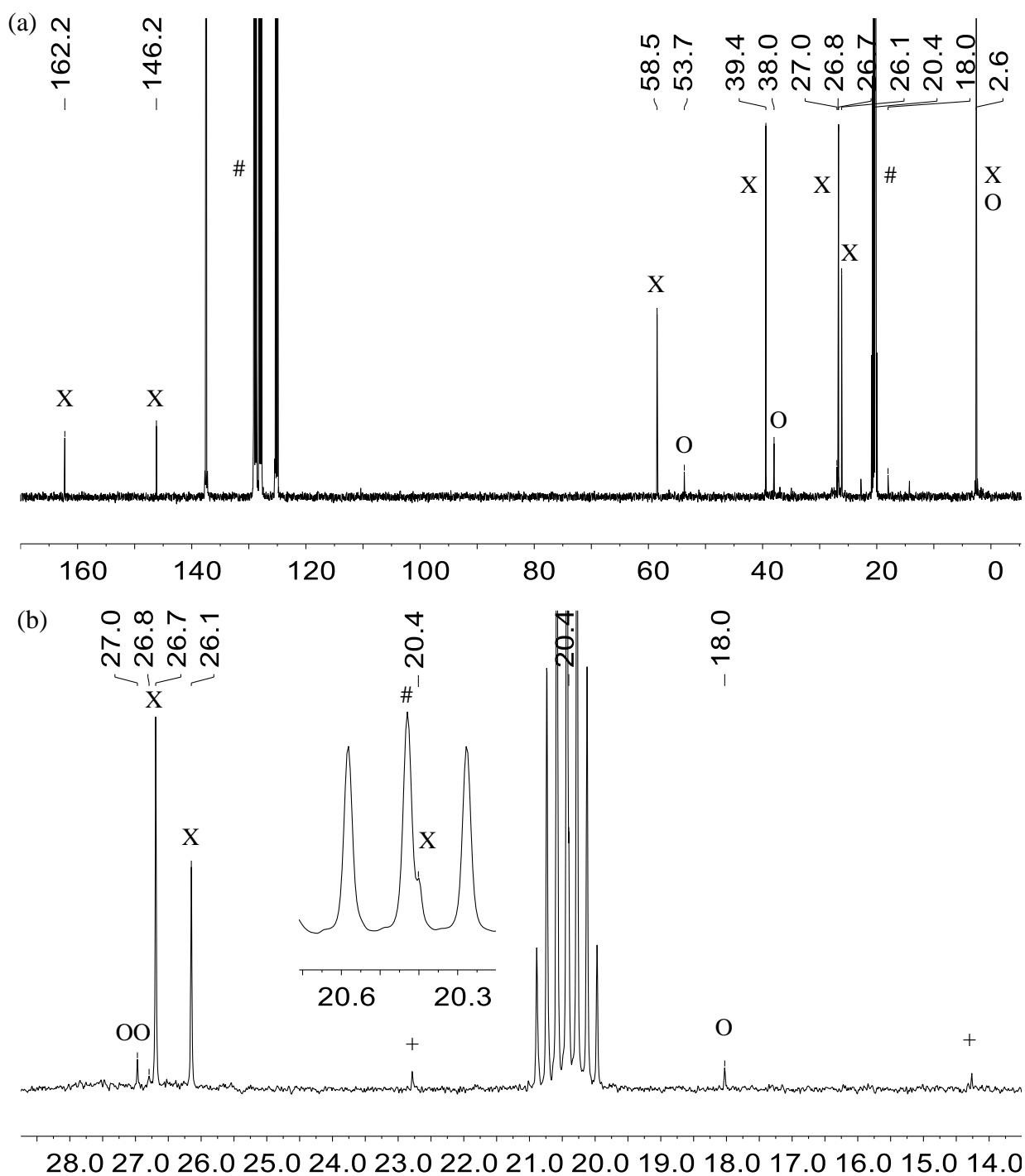




**Abbildung 128.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) der 1:6-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** (O) und Germol-Komplex des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumylens **96f** (X) nach 16 h in Lösung, # =  $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$ .

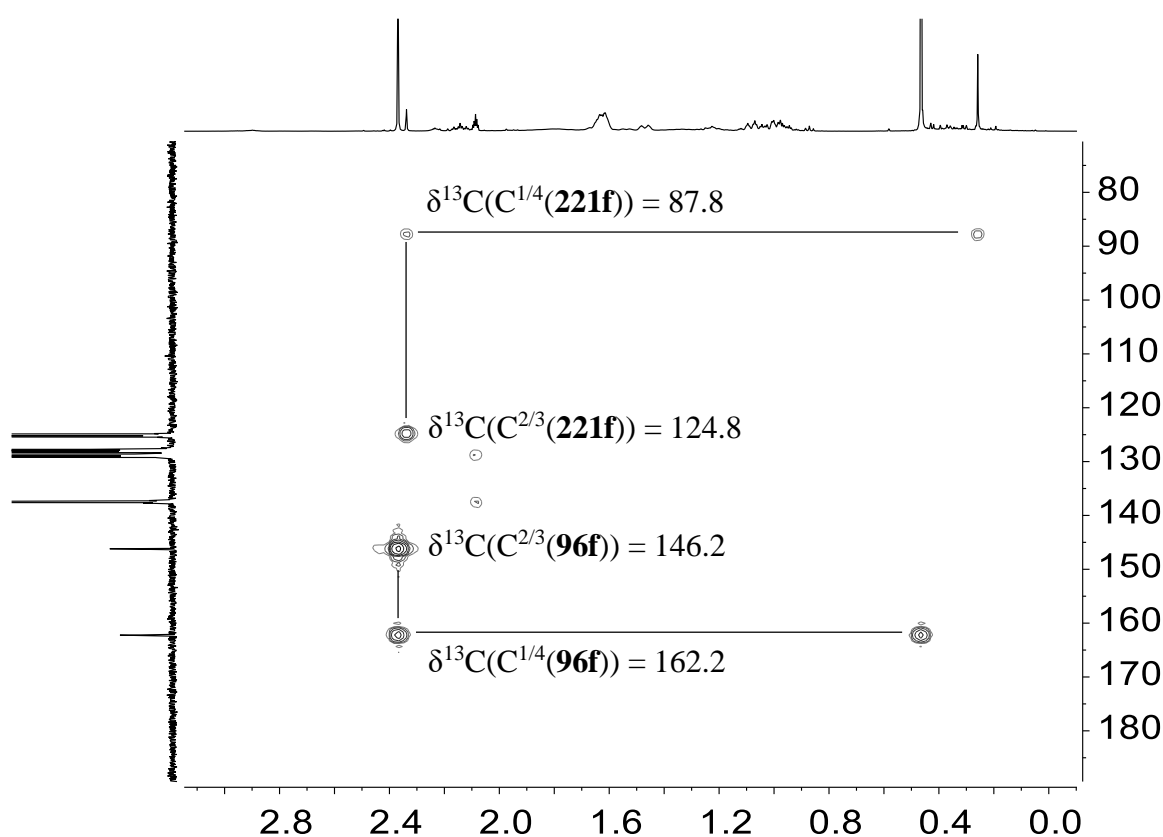


**Abbildung 129.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) der 1:6-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** (O) und Germol-Komplex des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumylens **96f** (X) nach 16 h in Lösung.



**Abbildung 130.** (a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) der 1:6-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** (O) und Germol-Komplex des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Aluminyllens **96f** (X) nach 16 h in Lösung, (b) detaillierter Ausschnitt desselben  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrums, # =  $\text{C}_7\text{D}_8$ , + = *n*-Pentan.

Während eine genauere Zuordnung der Protonen der Cyclohexylgruppen im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum nicht möglich ist, können in der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie sowohl für Verbindung **96f** als auch für **221f** den Cyclohexylgruppen die jeweiligen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale zugeordnet werden (Abbildung 130a und 130b). In den Signalintensitäten spiegelt sich zudem mindestens qualitativ das 6:1-Verhältnis beider Komponenten wider. Für beide Verbindungen können jeweils vier  $^{13}\text{C}$  NMR Signale den Cyclohexylgruppen der Aminofunktion zugeordnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Cyclohexylgruppen sowohl in **96f** als auch in **221f** im zeitlichen Mittel magnetisch äquivalent sind.



**Abbildung 131.**  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ) der 1:6-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** und Germol-Komplex des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Aluminylens **96f** nach 16 h in Lösung.

Die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  wurden auch in diesem Fall mittels  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektroskopie ermittelt (Abbildung 131). Im entsprechenden Spektrum wird deutlich, dass der Alumol-Germanium(II)-

Komplex **221f** und der Germol-Aluminylen-Komplex **96f** gut voneinander zu unterscheiden sind. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Resonanzen der Alumolringkohlenstoffatome von **221f** liegen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 87.8$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 124.8$ , während die Germolringkohlenstoffatome von **96f** bei chemischen Verschiebungen von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 162.2$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 146.2$  Resonanzen zeigen. Diese  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen liegen je nach Isomer in guter Übereinstimmung mit den Aluminagerma[5]pyramidanen, die bereits beschrieben wurden. Dabei handelt es sich um die Alumol-Germanium(II)-Komplexe **221b** und **221h** sowie das literaturbekannte Germaaluminocen **96a**<sup>[115]</sup>, das auch als Germol-Aluminylen-Komplex beschrieben werden kann. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Clusterkohlenstoffatome der Aluminagerma[5]pyramidane ist in Tabelle 16 aufgeführt. Des Weiteren sind quantenmechanisch mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311G+(d,p)-Niveau berechnete NMR Werte aufgeführt, die mit den experimentellen Daten sehr gut übereinstimmen.<sup>[255]</sup>

**Tabelle 16.** Vergleich experimenteller und berechneter charakteristischer  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopischer Daten der Aluminagerma[5]pyramidane (quantenchemische Berechnungen mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311G+(d,p)-Niveau, kursiv in Klammern).<sup>[255]</sup>

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$
<b>221b</b>	85.6 <sup>[a]</sup> (82)	123.9 (118)
<b>221h</b>	69.9 <sup>[a]</sup> (63)	126.9 (122)
<b>221f</b>	87.8 <sup>[a,b]</sup> (81)	124.8 <sup>[a,b]</sup> (118)
<b>96f</b>	162.3 <sup>[a]</sup> (160)	146.3 <sup>[a]</sup> (139)
	162.2 <sup>[b]</sup>	146.2 <sup>[b]</sup>
<b>96a</b> <sup>[115]</sup>	167.0 <sup>[b]</sup>	149.9 <sup>[b]</sup>

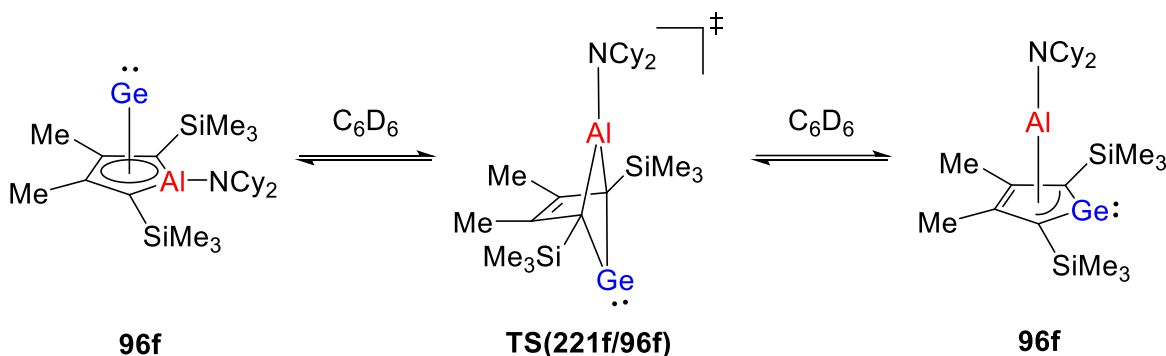
[a] Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$

[b] Lösungsmittel:  $\text{C}_7\text{D}_8$

Der Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der Aluminagerma[5]pyramidane **221** und **96** lässt den Schluss zu, dass die klare Separation der isomeren Verbindungen **221f** und **96f** bezüglich der Signalmuster der  $^{13}\text{C}$  NMR Werte der Kohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  auf die gesamte Verbindungsklasse übertragbar ist. Anhand dieser NMR spektroskopischen Daten ist

es bereits möglich zu erkennen, welches Isomer gebildet wurde. Während die  $C^{1/4}$ -Atome, benachbart zum Aluminiumatom, bei den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexen **221** für formal  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome eine relativ starke Abschirmung erfahren ( $\delta^{13}C(C^{1/4}) = 69.9-87.8$ ), sind die  $C^{2/3}$ -Atome der Komplexe **221** vergleichsweise weiter im Tieffeld ( $\delta^{13}C(C^{2/3}) = 123.9-126.9$ ) und im typischen Bereich aromatischer  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome ( $\delta^{13}C(C_6H_6) = 128.6$  in  $C_6D_6$ ) wiederzufinden. Die Clusterkohlenstoffatome der Germol-Aluminylen-Komplexe **96** hingegen zeigen Resonanzen bei deutlich höheren Frequenzen. Dabei weisen die Kohlenstoffatome  $C^{1/4}$  mit NMR chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta^{13}C(C^{1/4}) = 162.2-167.0$  eine stärkere Entschirmung auf als die Kohlenstoffatome  $C^{2/3}$  mit NMR chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta^{13}C(C^{1/4}) = 146.2-149.9$ .<sup>[115]</sup>

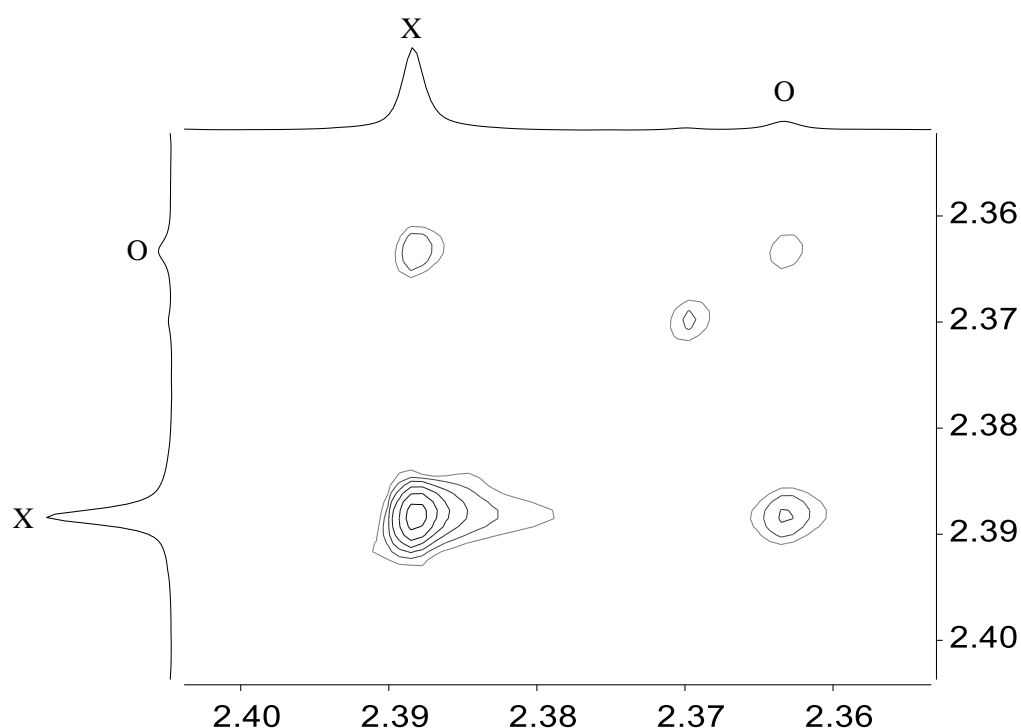
In einem abschließenden NMR spektroskopischen Experiment wurde untersucht, ob das zwischen den isomeren Komplexen **221f** und **96f** bestehende Gleichgewicht auch experimentell nachgewiesen werden kann. Das Gleichgewicht der zwei Verbindungen schließt einen Austausch zweier Heteroatome in der apikalen Position ein und ist inklusive des Übergangszustands **TS(221f/96f)**, der während dieses Prozesses durchlaufen wird, in Schema 44 dargestellt.



**Schema 44.** Gleichgewicht zwischen den Aluminagerma[5]pyramidanen  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex **221f** und Germol-Aluminylen-Komplex **96f** in Lösung durch Austausch der Heteroatome in der apikalen Position.

Dazu wurde ein  $^1H$  EXSY (*Exchange spectroscopy* – Austauschspektroskopie) NMR Spektrum im Verschiebungsbereich der Methylgruppen, die an die  $C^{2/3}$ -Atome gebunden sind,

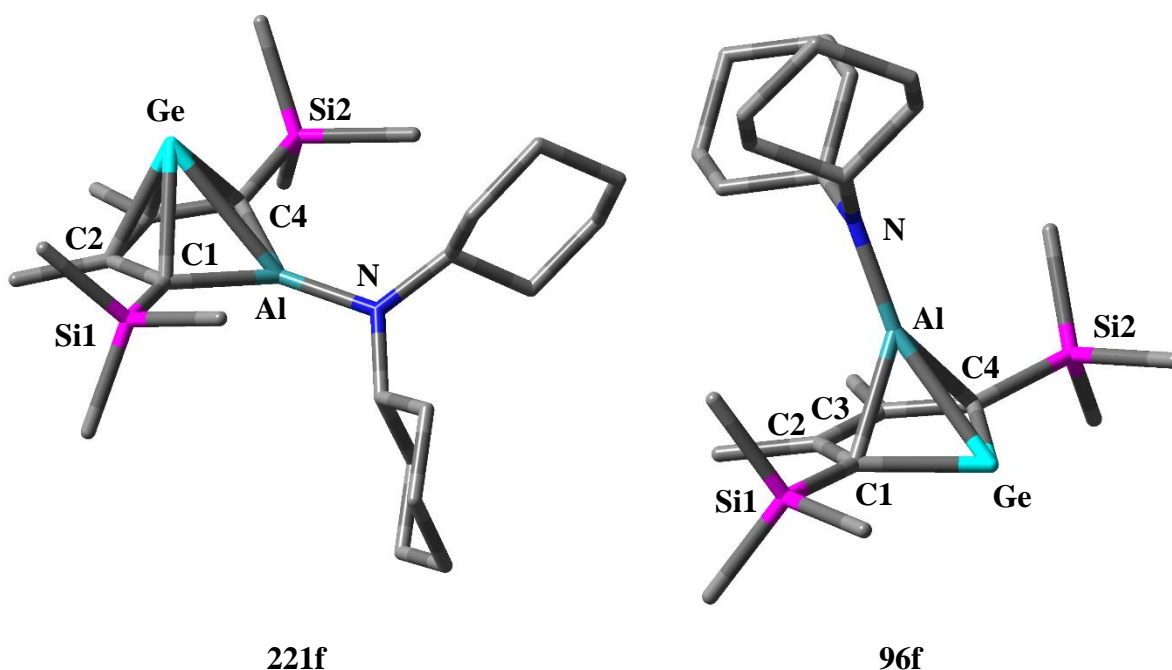
aufgenommen (Abbildung 132). Bei einer Messtemperatur von  $T = 70\text{ °C}$  kann der Austausch der Aluminagerma[5]pyramidane durch Kreuzsignale zwischen den Methylgruppen des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221f** ( $\delta^1\text{H} = 2.36$ ) sowie des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** ( $\delta^1\text{H} = 2.39$ ) festgestellt werden. Die geringfügigen Unterschiede in den  $^1\text{H}$  NMR chemischen Verschiebungen der Methylgruppen ergeben sich durch die Auswahl des Lösungsmittels und der Temperaturabhängigkeit der NMR chemischen Verschiebung. Die NMR spektroskopischen Daten der 1:6-Mischung von **221f** und **96f** im Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu entnehmen.



**Abbildung 132.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  EXSY NMR Spektrum (500.1 MHz, 343.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der 1:6-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** (O) und Germol-Komplex des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Aluminylen **96f** (X) bei  $T = 70\text{ °C}$ .

### 3.4.2.3.1.2 Quantenmechanische Analyse der NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumina-germa[5]pyramidane

Vor dem Hintergrund, dass keine der beschriebenen isomeren Aluminagerma[5]pyramidane **221f** und **96f** als einzelne Substanzen isoliert werden können und im Festkörper die dimere Form des Fünfrings **223f** erhalten wird, erfolgt eine Diskussion struktureller Parameter der Monomere auf Grundlage quantenmechanisch berechneter Strukturen. Dies lässt die gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Werte mit den experimentellen NMR spektroskopischen Daten sowie die massenspektrometrische Analyse des Gemischs zu. Die Strukturen wurden auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet (Abbildung 133).



**Abbildung 133.** Optimierte Strukturen der Aluminagerma[5]pyramidane (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Alumol-Germanium(II)-Komplex **221f**: Ge-Al 273.0, Ge-C1 222.8, Ge-C2 219.9, Ge-C3 217.5, Ge-C4 222.8, Al-C1 193.7, Al-C4 194.0, C1-C2 145.0, C2-C3 143.9, C3-C4 146.2, Al-N 179.2,  $\alpha(\text{Ge})$  83.0,  $\alpha(\text{Al})$  157.3,  $\sum\beta(\text{AlC}_2\text{N}) = 358.8$ , Ge-Al-N-C <sup>$\alpha$</sup>  128.4; Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Germol-Aluminylen-Komplex **96f**: Ge-Al 247.8, Al-C1 209.4, Al-C2 220.0, Al-C3 218.8, Al-C4 208.6, Ge-C1 201.7, Ge-C4 201.6, C1-C2 144.1, C2-C3 142.8, C3-C4 144.4, Al-N 178.0, N-Al-Ge 159.1,  $\alpha(\text{Ge})$  166.4,  $\alpha(\text{Al})$  89.6.

**Tabelle 17.** Übersicht und Vergleich der relevanten experimentellen und optimierten strukturellen Parameter der Aluminagerma[5]pyramidane **221h**, **221f**, **96f** und **96a** (kursiv und in Klammern, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).<sup>[115]</sup>

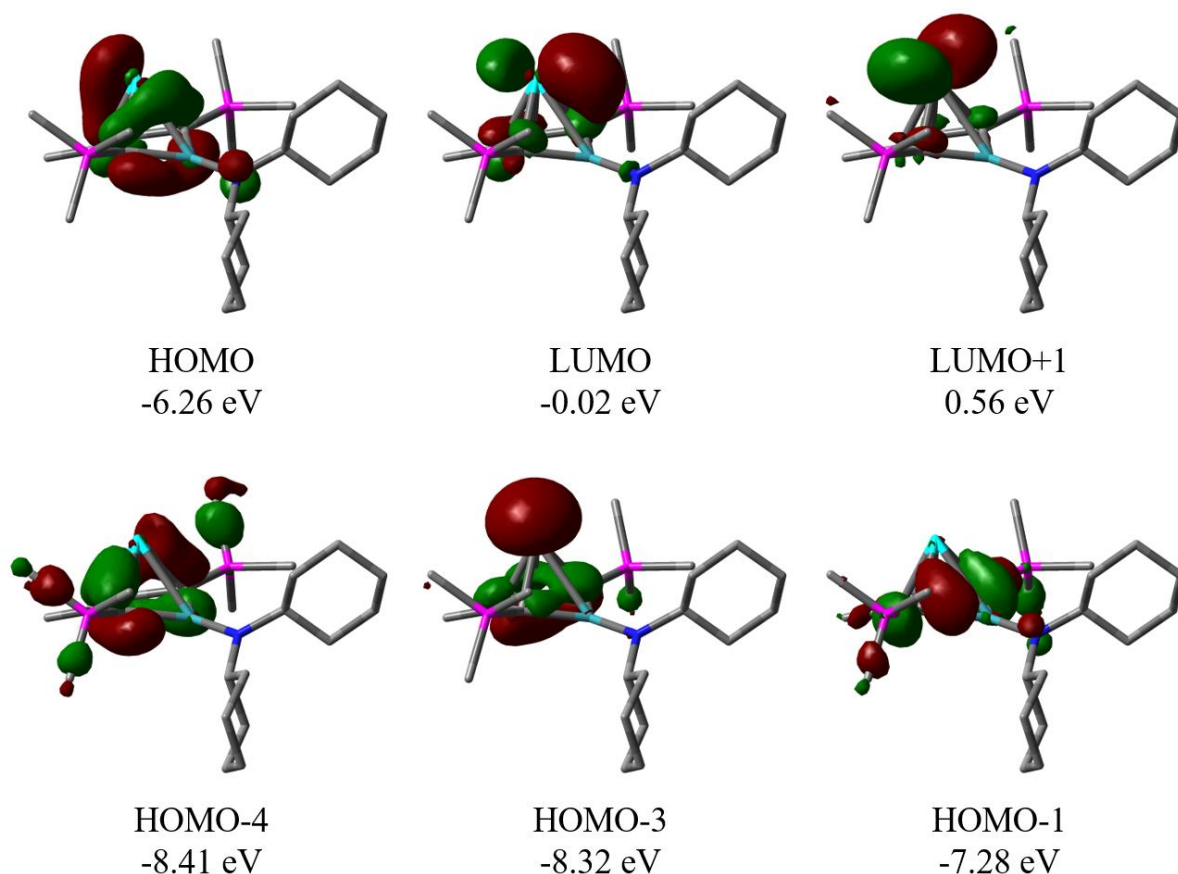
Strukturelle Parameter	<b>221h</b>	<b>221f</b>	<b>96f</b>	<b>96a</b> <sup>[115]</sup>
Ge-Al [pm]	285.2 (286.2)	(273.0)	(247.8)	248.8 (250.3)
Ge-C1 [pm]	217.5 (217.8)	(222.8)	(201.7)	199.9 (200.6)
Ge-C2 [pm]	218.1 (218.3)	(219.9)	-	-
Al-C1 [pm]	195.2 (195.2)	(193.7)	(209.4)	212.9 (213.7)
Al-C2 [pm]	-	-	(220.0)	227.2 (226.9)
C1-C2 [pm]	147.5 (147.0)	(145.0)	(144.1)	144.7 (144.4)
C2-C3 [pm]	142.8 (143.2)	(143.9)	(142.8)	142.1 (141.8)
C3-C4 [pm]	148.2 (147.0)	(146.2)	(144.4)	144.6 (144.5)
Al-N [pm]	-	(179.2)	(178.0)	-
$\alpha(\text{Ge})$ [°]	84.2 (84.1)	(83.0)	(166.4)	165.6 (166.0)
$\alpha(\text{Al})$ [°]	143.9 (144.7)	(157.3)	(89.6)	91.6 (91.1)

Die relevanten strukturellen Parameter aus den Optimierungen des Alumol-Germanium-Komplexes **221f** und des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** sind des Weiteren in Tabelle 17 aufgeführt. Zudem sind Vergleichswerte der experimentellen und ebenfalls auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechneten Molekülstrukturen des Alumol-Germanium-Komplexes **221h** und des Germaaluminocens **96a** als Beispiel für einen Germol-Aluminylen-Komplex aufgeführt.<sup>[115]</sup>



Der NCy<sub>2</sub>-substituierte Alumol-Germanium-Komplex **221f** weist wie Verbindung **221h** eine pentagonale Pyramide mit dem Germaniumatom in der apikalen Position als zentrales Motiv auf. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen bei diesem Komplex im Bereich von  $d(\text{Ge-C}^{\text{Ring}}) = 217.5\text{-}222.8$  pm. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Ge-C-Bindungslängen in **221h** ( $d(\text{Ge-C1}) = 217.5$  pm,  $d(\text{Ge-C2}) = 218.1$  pm). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Alumolrings weisen in **221f** tendenziell sogar ähnlichere Werte ( $d(\text{C1-C2}) = 145.0$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 143.9$  pm,  $d(\text{C3-C4}) = 146.2$  pm) auf als in **221h** ( $d(\text{C1-C2}) = 147.5$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 142.8$  pm,  $d(\text{C3-C4}) = 148.2$  pm). Dies stimmt jedoch damit überein, dass der Komplex **221h** in Kapitel 3.4.2.2.1.2 aufgrund des sterischen Anspruchs des Mes\*-Substituenten als verzerrter *nido*-Cluster beschrieben wurde und einen Grenzfall darstellt, angezeigt durch einen geringen Abknickwinkel von  $\alpha(\text{Al}) = 143.9^\circ$  und einem Ge-Al-Atomabstand von  $d(\text{Ge-Al}) = 285.2$  pm, der die Summe berechneter Kovalenzradien für eine Ge-Al-Einfachbindung von  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-Al}) = 247$  pm bei weitem übersteigt. Diese Verzerrung tritt beim Komplex **221f**, ähnlich zum theoretisch berechneten phenylsubstituierten Alumol-Germanium-Komplex **221m** bzw. dessen Modell **225m**, nicht in dem Maße auf. Der vergleichsweise flache Abknickwinkel von  $\alpha(\text{Al}) = 157.3^\circ$  bei **221f** geht einher mit einem geringeren Abstand zwischen Germanium- und Aluminiumatom:  $d(\text{Ge-Al}) = 273.0$ . Bei den Aminoboragerma[5]pyramidenen wurde weiterhin eine Abhängigkeit des Abknickwinkels  $\alpha$  des Boratoms und des Atomabstands zwischen Germanium und Bor von der möglichen  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung festgestellt. Der Torsionswinkel Ge-Al-N-C <sup>$\alpha$</sup>  beträgt im Fall von **221f**  $128.4^\circ$ , ähnlich zu denen in N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>- und NCy<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^5$ -Borol-Germanium(II)-Komplexen **188e** und **107f**, sodass zumindest strukturell kaum Einfluss auf  $\alpha(\text{B})$  und  $d(\text{Ge-B})$  diskutiert werden konnte (siehe Kapitel 3.3.2.3.2.1, Abbildungen 70 und 72; Kapitel 3.3.2.4, Tabelle 11). Dies gilt auch für **221f**. Allerdings konnte auf der NMR Zeitskala keine gehinderte Rotation um die Al-N-Bindung festgestellt werden. Die Cyclohexylgruppen der Aminogruppe sind magnetisch äquivalent. Dies ist ebenfalls vergleichbar mit den Aminoboragerma[5]pyramidenen **188e** und **107f**, sodass auch für die aluminiumbasierte Verbindung **221f** von einer hohen Flexibilität des Clusters als stark delokalisiertes Elektronensystem ausgegangen werden kann, die zumindest in Lösung eine  $\pi$ -Al-N-Wechselwirkung nicht ausschließt. Die Al-N-Bindung liegt passend dazu, gemessen an der Summe berechneter Kovalenzradien, mit  $d(\text{Al-N}) = 179.2$  pm näher an einer Al-N-Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al=N}) = 173$  pm) als an einer Al-N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al-N}) = 197$  pm).<sup>[257]</sup> Auf Grundlage der quantenchemisch

berechneten strukturellen Parameter erfolgt auch für Verbindung **221f** eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex zwischen einer Alumolringeinheit und einem zweiwertigen Germaniumatom bzw. als Cluster des *nido*-Typs (16 Gerüsteelektronen bei 6 Gerüsteelementen).



**Abbildung 134.** Ausgewählte berechnete Molekülorbitale des Alumol-Germanium-Komplexes **221f** (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.05).

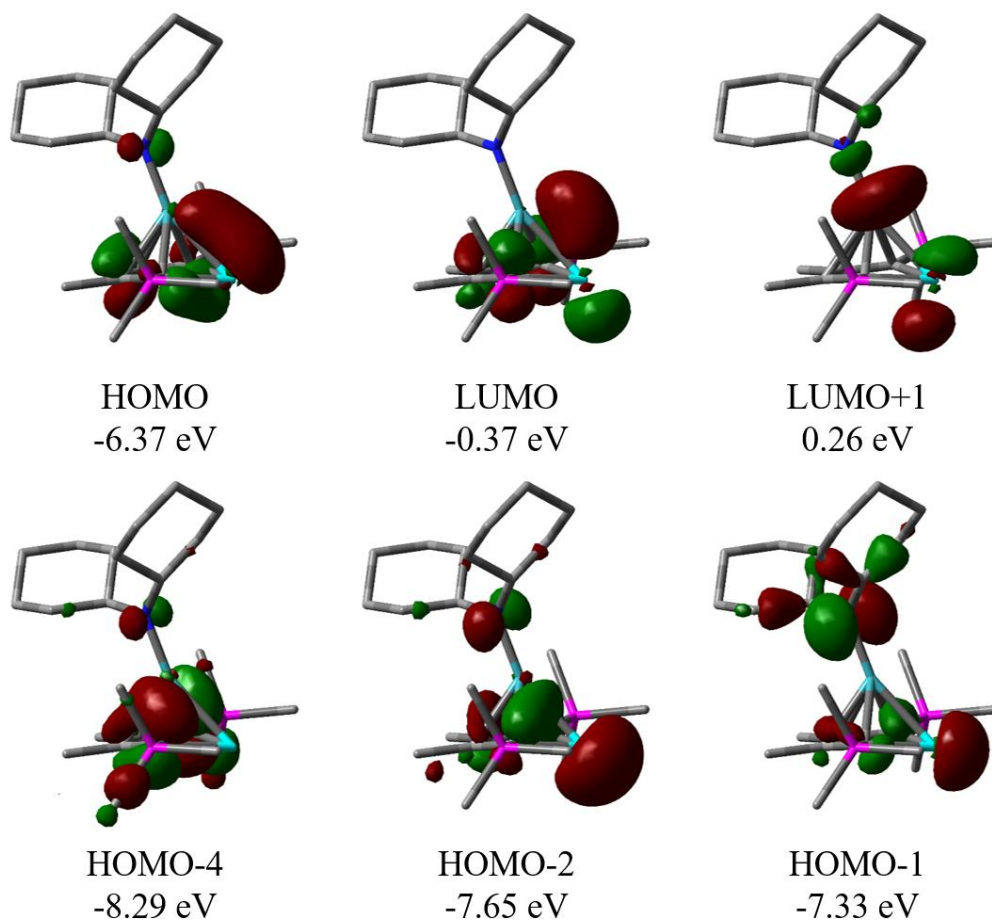
Die Ähnlichkeit zwischen den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexen **221h** und **221f** spiegelt sich auch im Vergleich der Molekülorbitale wider. Auch wenn aufgrund der unterschiedlichen Substituenten die relative Lage der jeweiligen Molekülorbitale unterschiedlich ist, so sind die Oberflächendiagramme der MOs sowie deren Orbitalenergien, die hauptsächlich durch den sechseckigen  $\text{GeAlC}_4$ -Cluster bestimmt werden, sehr ähnlich (Abbildung 134). Bei Verbindung **221f** werden das LUMO ( $E_{\text{Orb}} = -0.02$  eV) und das LUMO+1 ( $E_{\text{Orb}} = 0.56$  eV) durch die

Beiträge der formal vakanten p-Orbitale des Germaniumatoms bestimmt. Die besetzten Molekülorbitale liegen aufgrund der Clusterbindung energetisch tief und sind dementsprechend stabilisiert. Die HOMO/LUMO-Lücke beträgt  $\Delta E_{\text{Orb}}(\text{HOMO/LUMO}) = 6.24 \text{ eV}$  und ist damit vergleichbar zu der des Komplexes **221h** ( $\Delta E_{\text{Orb}}(\text{HOMO/LUMO}) = 6.33 \text{ eV}$ ). HOMO ( $E_{\text{Orb}} = -6.26 \text{ eV}$ ), das HOMO-1 ( $E_{\text{Orb}} = -7.28 \text{ eV}$ ) sowie HOMO-4 ( $E_{\text{Orb}} = -8.41 \text{ eV}$ ) werden durch die Beiträge dominiert, die sich aus den Kombinationen der  $\pi$ -Orbitale des Alumolrings und den p-Orbitalen des Germaniumatoms ergeben. Das freie Elektronenpaar am Germaniumatom wird durch die Kombination des 4s- und des 4p-Orbitals angezeigt. Dies ist das HOMO-3 mit einer Orbitalenergie von  $E_{\text{Orb}} = -8.32 \text{ eV}$ . Die Orbitalenergie des vergleichbaren HOMO-4 des Mes\*-substituierten Komplexes **221h** (Abbildung 120) lag ähnlich stabilisiert bei  $E_{\text{Orb}} = -8.04 \text{ eV}$ .

Die dominante Komponente im Gleichgewicht der 1:6-Mischung ist der NCy<sub>2</sub>-substituierte Germol-Aluminylen-Komplex **96f**, dessen optimierte Struktur ähnliche Parameter wie das Germaaluminocen **96a** aufweist (Tabelle 17).<sup>[115]</sup> Das Aluminiumatom sitzt über dem Germolring in apikaler Position. Die Germanium-Aluminium-Bindungslänge beträgt  $d(\text{Ge-Al}) = 247.8 \text{ pm}$  und ist damit nahezu identisch zur Summe berechneter Kovalenzradien für eine Germanium-Aluminium-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-Al}) = 247 \text{ pm}$ ).<sup>[257]</sup> Die Atomabstände zwischen Aluminiumatom und den Kohlenstoffatomen C1/4 und C2/3 des Germolrings weisen unterschiedliche Werte auf. Mit Bindungslängen von  $d(\text{Al-C1/4}) = 209.4, 208.6 \text{ pm}$  und  $d(\text{Al-C2/3}) = 220.0, 218.8 \text{ pm}$  liegt die Differenz dieser Parameter bei mehr als 10 pm. Dennoch liegen auch die Al-C1/4-Bindungslängen über denen einer Standard-Al-C-Einfachbindung von  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al-C}) = 201 \text{ pm}$ .<sup>[257]</sup> Ein ähnlicher Trend ist bereits für das Germaaluminocen **96a** beobachtet worden.<sup>[115]</sup> Bei diesem weisen die jeweiligen Aluminium-Kohlenstoff-Atomabstände ebenfalls eine signifikante Differenz auf. Mit Bindungslängen von  $d(\text{Al-C1}) = 212.9 \text{ pm}$  und  $d(\text{Al-C2}) = 227.2 \text{ pm}$  ist dieser Unterschied mit über 14 pm um ca. 40% größer. Des Weiteren sind die Al-C-Atomabstände größer als in der hier diskutierten Verbindung **96f**. Dies ist auf die Natur des Substituenten des Aluminiumatoms zurückzuführen. Während der NCy<sub>2</sub>-Rest einen potentiellen 4-Elektronendonator darstellt und eine  $\pi$ -Al-N-Wechselwirkung ausgebildet werden kann, ist der Cp\*-Rest ein 6-Elektronendonator. Im Fall des NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **96f** muss die formale aminosubstituierte Aluminyleneinheit demnach stärker durch die Koordination des Germolrings stabilisiert werden, was sich in

kürzeren Atomabständen zwischen Aluminiumatom und den Atomen des Germolrings äußert. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Während das Cp\*-substituierte Aluminylen **117** bei höheren Temperaturen bereits als Monomer detektiert werden kann<sup>[189, 191]</sup>, ist für die Isolation N-substituierter Aluminylene ein deutlich stärkerer sterischer Anspruch des Aminorests erforderlich.<sup>[315-316]</sup> Die Aluminium-Stickstoff-Bindungslänge beträgt in **96f**  $d(\text{Al-N}) = 178.0$  pm und ist damit eher als Al-N-Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al}=\text{N}) = 173$  pm) denn als Al-N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al-N}) = 197$  pm) einzustufen, gemessen an der Summe berechneter Kovalenzradien.<sup>[257]</sup> Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Ringeinheit weisen auch in der Verbindung **96f** ähnliche Werte auf. Diese liegen bei  $d(\text{C1-C2}) = 144.1$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 142.8$  pm sowie  $d(\text{C3-C4}) = 144.4$  pm und deuten damit in Analogie zu den untersuchten Borol- und Alumol-Germanium-Komplexen auf ein stark delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem hin. Diese Annahme wird durch den flachen Abknickwinkel  $\alpha(\text{Ge})$  von  $166.4^\circ$  unterstützt, der auf einen fast planaren Germolring hinweist, und zeigt damit eine starke Ähnlichkeit zum Germaaluminocen **96a** (Tabelle 17).<sup>[115]</sup> Des Weiteren sind die Atomabstände der Germoleinheit gegenüber denen des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  leicht erhöht.<sup>[155]</sup> Dies deutet darauf hin, dass in **96f** der Germolring Elektronendichte an die Aluminyleneinheit abgibt und entsprechende kovalente Wechselwirkungen vorliegen.

Die Bindungssituation in Komplex **96f** wurde aufbauend auf dieser optimierten Molekülstruktur, die sowohl gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten NMR spektroskopischen Daten als auch strukturelle Ähnlichkeiten zur Vergleichsverbindung **96a** aufweist<sup>[115]</sup>, in weiteren quantenmechanischen Analysen genauer untersucht. In Abbildung 135 sind ausgewählte auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau berechnete Molekülorbitale des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** gezeigt.

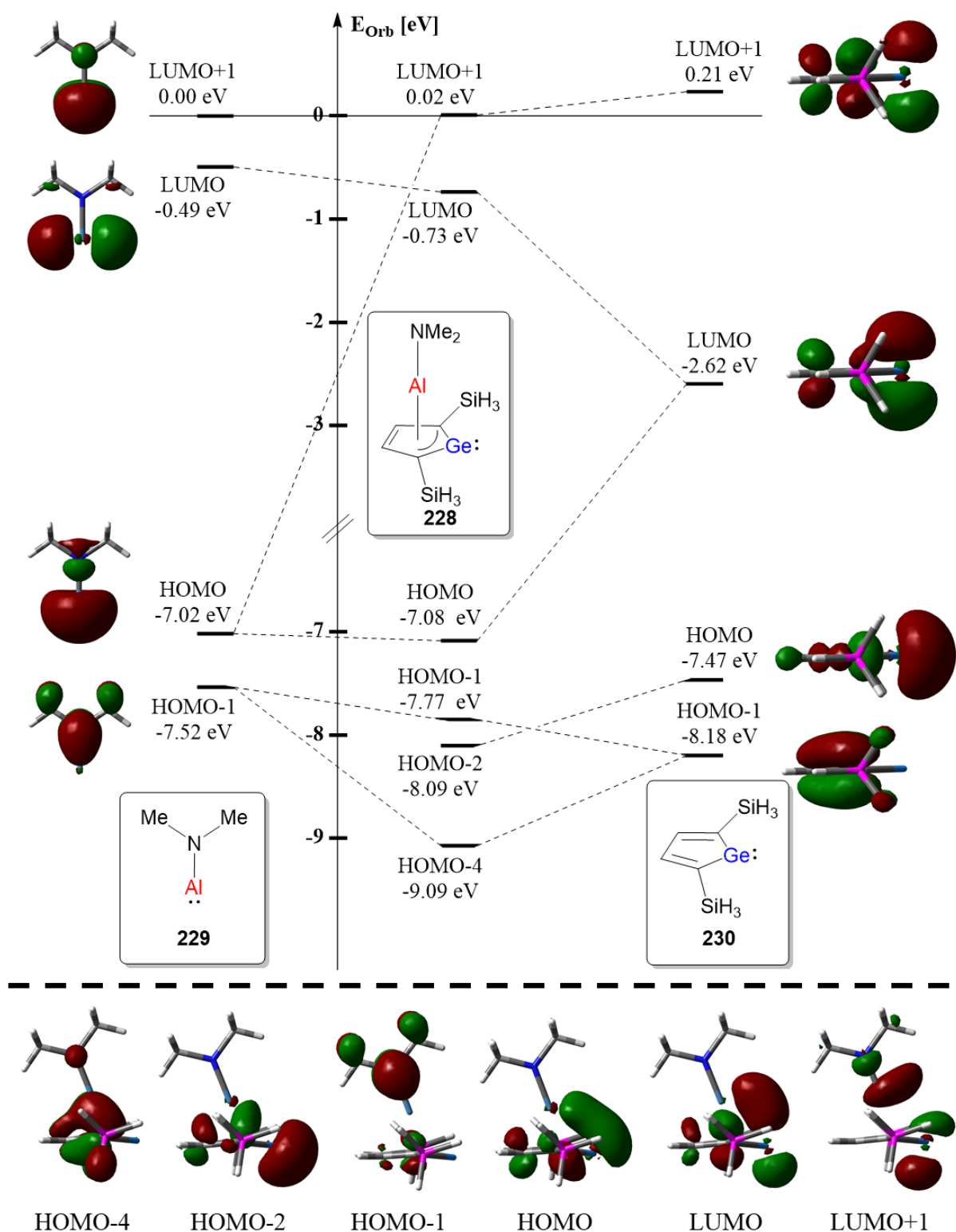


**Abbildung 135.** Ausgewählte berechnete Molekülorbitale des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.05).

Während das LUMO+1 ( $E_{\text{Orb}} = 0.26 \text{ eV}$ ) hauptsächlich durch vakante  $3p(\text{Al})$ - und  $4p(\text{Ge})$ -Atomorbitale bestimmt wird, wird das LUMO ( $E_{\text{Orb}} = -0.37 \text{ eV}$ ) durch die Kombination eines vakanten  $3p$ -Orbitals des Aluminiumatoms mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital des Germolylidens beschrieben. Die Kombination des freien Elektronenpaares am Aluminiumatom mit dem leeren  $\pi^*$ -Orbital der Germolylideneinheit beschreibt wiederum die Bindung zwischen Aluminium- und Germaniumatom und stellt das HOMO mit einer Orbitalenergie von  $E_{\text{Orb}} = -6.37 \text{ eV}$  dar. Daraus ergibt sich eine HOMO/LUMO-Lücke von  $\Delta E_{\text{Orb}}(\text{HOMO/LUMO}) = 6.00 \text{ eV}$ , die vergleichbar mit der HOMO/LUMO-Lücke des Germaaluminocens **96a** ( $\Delta E_{\text{Orb}}(\text{HOMO/LUMO}) = 6.13 \text{ eV}$ ) ist. Das HOMO-1 mit einer Orbitalenergie von  $E_{\text{Orb}} = -7.33 \text{ eV}$  wird durch die Beiträge der freien Elektronenpaare sowohl am Stickstoffatom als auch am

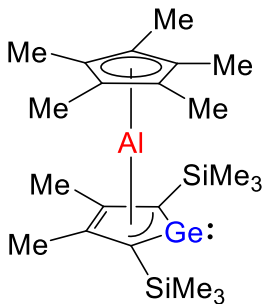
Germaniumatom bestimmt. Dasselbe gilt für das HOMO-2 ( $E_{\text{Orb}} = -7.65$  eV). Dieses besetzte MO sowie das ebenfalls energetisch stabilisierte HOMO-4 ( $E_{\text{Orb}} = -8.29$  eV) werden zudem durch die dominanten Beiträge der Kombinationen der vakanten p-Orbitale des Aluminiumatoms mit zum Germaniumatom hin polarisierten  $\pi$ -Orbitalen des Germolrings beschrieben. Insgesamt unterstützen die berechneten Oberflächendiagramme der relevanten Molekülorbitale die Beschreibung des **96f** als Wechselwirkung eines Aminoaluminylens  $\text{Cy}_2\text{N-Al}$ : (**227**) und des Germolylidens **132**. Zur Verdeutlichung dessen ist nachfolgend ein Korrelationsdiagramm gezeigt, dass für die Modellverbindung **228** aus den Fragmenten Aminoaluminylen **229** und Germolylidens **230** berechnet wurde. Dabei sind neben den Oberflächendiagrammen der Molekülorbitale des Modells **228**, die in guter Übereinstimmung mit den berechneten Molekülorbitalen des Komplexes **96f** liegen, auch die Molekülorbitale der Fragmente dargestellt. Die bereits für die Molekülorbitale des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** diskutierten Beiträge der einzelnen Fragmente zu den Molekülorbitalen von **228** spiegeln sich somit darin wider.

Aus der NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> des Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** wurden weiterhin die WIBERG Bindungsindizes (WBIs) erhalten. Diese wurden zudem zum Vergleich für das Germaaluminocen **96a**<sup>[115]</sup>, dessen Molekülstruktur ähnliche Parameter wie bei **96f** aufweist, und das für das Korrelationsdiagramm genutzte Modellfragment **229** berechnet. Die quantenmechanischen Berechnungen wurden auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau durchgeführt (Tabelle 18). Für das Fragment **229** wurde eine Aluminium-Stickstoff-Bindungslänge von  $d(\text{Al-N}) = 180.1$  pm berechnet. Diese ist etwas größer als die Al-N-Bindungslänge in **96f** ( $d(\text{Al-N}) = 178.0$  pm). Dieser leichte Unterschied äußert sich auch im Vergleich der WBIs, bei dem für **229** der  $\text{WBI}(\text{Al-N}) = 0.41$  beträgt, während für **96f** dieser mit  $\text{WBI}(\text{Al-N}) = 0.44$  etwas höher liegt. Auch wenn daraus tendenziell eine stärkere Al-N-Bindung für den Komplex interpretiert werden könnte, sollte dieser geringfügige Unterschied nicht überinterpretiert werden: Bindungslängen und WBIs liegen somit im selben Bereich. Dies liegt in Übereinstimmung mit dem Korrelationsdiagramm (Abbildung 136), aus dem ersichtlich wird, dass das Aluminylen zwar Elektronendichte an das Germaniumatom abgibt, was eine stärkere Stabilisierung des Al-Atoms durch den Aminorest zur Folge hätte, allerdings auch Elektronendichte vom  $\pi$ -Elektronensystem des Germolrings bezieht.

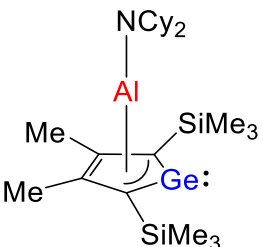


**Abbildung 136.** Korrelationsdiagramm für die Bildung des Germol-Aluminylen-Komplexes im Modell 228 durch Wechselwirkung der Fragmente Aminoaluminylen 229 und Germolylyden 230 (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau, Isoflächenwert: 0.04).

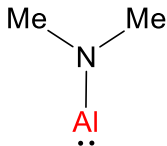
**Tabelle 18.** Ergebnisse aus der NBO-Analyse: Vergleich der WIBERG Bindungsindizes (WBI) für den NCy<sub>2</sub>-substituierten Germol-Aluminylen-Komplex **96f**, das Germaaluminocen **96a** und das modellierte Aminoaluminylen **229** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).<sup>[115]</sup>



**96a**



**96f**



**229**

WBI(Al-N)	-	0.44	0.41
WBI(Al-Ge)	0.39	0.40	-
WBI(Al-C1)	0.31	0.34	-
WBI(Al-C2)	0.12	0.13	-
WBI(Al-C3)	0.12	0.14	-
WBI(Al-C4)	0.32	0.33	-
WBI(Ge-C1)	0.86	0.82	-
WBI(Ge-C4)	0.85	0.83	-
WBI(C1-C2)	1.28	1.30	-
WBI(C2-C3)	1.36	1.34	-
WBI(C3-C4)	1.27	1.30	-

Im NCy<sub>2</sub>-substituierten Germol-Aluminylen-Komplex **96f** können für alle Bindungen des Aluminiumatoms zu den fünf Atomen des Germolylidens signifikante kovalente Wechselwirkungen festgestellt werden. Dennoch sind Differenzen zu beobachten: Während die Al-Ge-Bindung und die Al-C1/4-Bindungen Indizes von WBI(Ge-Al) = 0.40 und WBI(Al-C1/4) = 0.33-0.34 aufweisen, wurden für die Al-C2/3-Bindungen kleinere Werte von WBI(Al-C2/3) = 0.13-0.14 berechnet. Im Vergleich mit dem Germaaluminocen **96a** zeigt sich jedoch, dass auch in diesem Komplex ein solcher Unterschied in den WBIs (WBI(Ge-Al) = 0.39, WBI(Al-C1/4) = 0.31-0.32 gegenüber WBI(Al-C2/3) = 0.12) des Aluminiumatoms in apikaler Position zu den Germolringatomen festgestellt wird, sodass dies

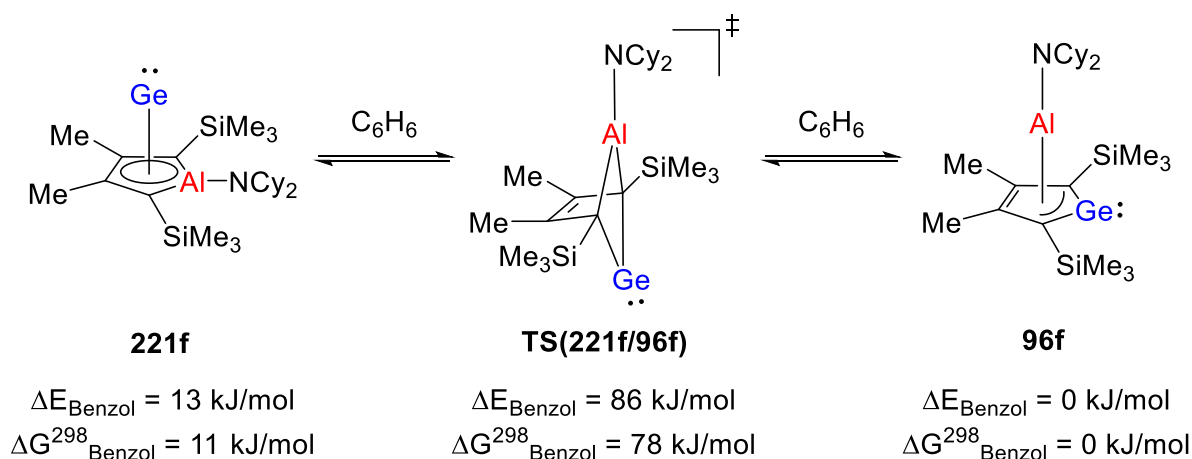


als typisch für die Verbindungsklasse der Germol-Aluminylen-Komplexe betrachtet wird.<sup>[115]</sup> Dies stimmt zudem mit den strukturellen Parametern beider Verbindungen überein, bei denen sich erhebliche Unterschiede in den Al-C1/4- und Al-C2/3-Atomabständen (**96f**:  $d(\text{Al-C1/4}) = 209.4, 208.6 \text{ pm}$  vs.  $d(\text{Al-C2/3}) = 220.0, 218.8 \text{ pm}$ ) ergaben. Aus den sehr ähnlichen Bindungslängen ( $d(\text{C}^{\text{Ring}}) = 142.8\text{-}144.4 \text{ pm}$ ) zwischen den Ringkohlenstoffatomen der Germoleinheit wurde zudem ein stark delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem abgeleitet. Dies äußert sich auch in den WBIs, für die Werte von  $\text{WBI}(\text{C1-C2,C3-C4}) = 1.30$  und  $\text{WBI}(\text{C2-C3}) = 1.34$  berechnet wurden. Auch dies liegt in guter Übereinstimmung mit den Werten der Vergleichsverbindung **96a**.<sup>[115]</sup> Tendenziell kann aus diesem Vergleich für **96f** sogar eine stärkere Delokalisierung festgestellt werden.

In der Gesamtbetrachtung lässt die Auswertung der strukturellen Parameter und der quantenmechanischen Analysen zwei Interpretationen zu: Die Beschreibung der Bindungssituation der Germol-Aluminylen-Komplexe **96a** und **96f** könnte sowohl als  $\eta^5$ - als auch als  $\eta^3$ -Bindung erfolgen. In der Komplexschreibweise wird jedoch die Beschreibung als  $\eta^3$ -Bindung als sinnvoller betrachtet. Dies liegt in den Unterschieden begründet, die vor allem zwischen dem apikal positionierten Aluminiumatom und den Ringkohlenstoffatomen C1/4 und C2/3 sowohl strukturell als auch quantenmechanisch festgestellt wurden. Dennoch würden in Analogie zu den durch Homokonjugation stabilisierten hauptgruppenelementbasierten BCH-Tetrylenen, wie z.B. **104**, Wechselwirkungen zwischen C2-C3-Bindung und Aluminiumatom nicht ausgeschlossen.<sup>[16, 168]</sup> Dass diese jedoch eine signifikante kovalente Bindung ausbilden, konnte nicht nur in dieser Arbeit, sondern zusätzlich auch in der Literatur für **96a** anhand von *Natural Localized Molecular Orbitals*(NLMOs) gezeigt werden. Daher sollte in der Clusterschreibweise eine Beschreibung als sechseckiger Cluster des *nido*-Typs (16 Gerüstelektronen bei 6 Gerüstatomen) erfolgen, sodass sich eine pentagonale pyramidale Struktur und somit die Verbindungsklasse der Aluminagerma[5]pyramidane ergibt.<sup>[115, 119]</sup> Andere Zählweisen für Cluster würden den kovalenten Wechselwirkungen zwischen C2-C3-Bindung und Aluminiumatom wiederum nicht im erforderlichen Maße gerecht. Auch dies steht in Analogie zu den hauptgruppenelementbasierten BCH-Tetrylenen, die in diesem Kontext als hauptgruppenelementverbrückte [4]Pyramidane bzw. Cluster des *arachno*-Typs beschrieben werden können.<sup>[2]</sup>

Zum Abschluss der quantenmechanischen Analysen der monomeren Komplexe wurde der Blick auf das Gleichgewicht gerichtet, in dem die isomeren Aluminagerma[5]pyramidane **221f**

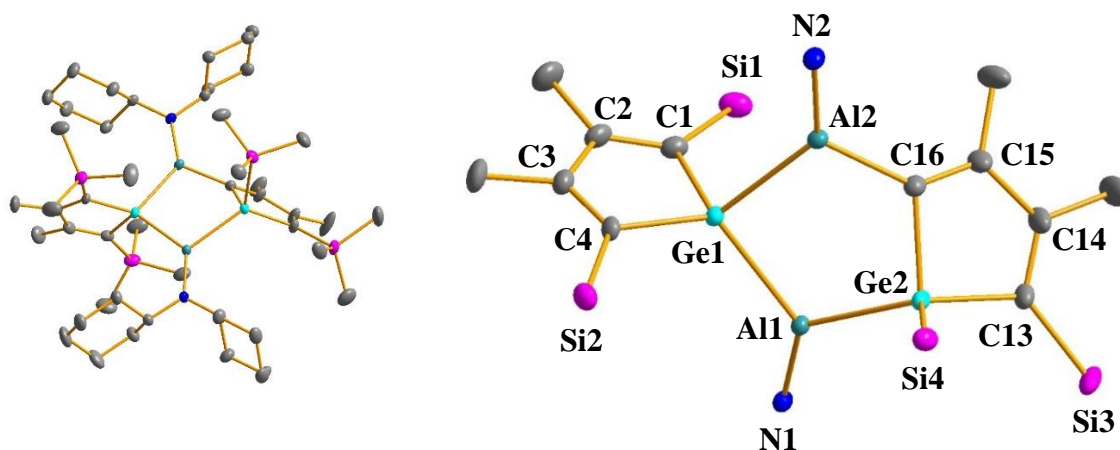
und **96f** zueinander liegen. Anhand der  $^1\text{H}$  NMR Spektren konnten beide Verbindungen zum einen als 1:6-Mischung in einer Benzol- $d_6$ - oder Toluol- $d_8$ -Lösung identifiziert werden. Zum anderen konnte über das  $^1\text{H}$  EXSY NMR Experiment nachgewiesen werden, dass durch eine Gerüstumlagerung in Form eines Austauschs der Heteroatome in der apikalen Position des sechseckigen *nido*-Clusters beide Komplexe ineinander überführbar sind. Der für diesen Austauschprozess postulierte Übergangszustand **TS(221f/96f)** (Schema 44, Kapitel 3.4.2.3.1.1) sowie die Komplexe **221f** und **96f** selbst wurden daher mittels DFT-Rechnungen auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet. Die berechneten GIBBS-Enthalpien bei 298 K im Lösungsmittel Benzol ergaben dabei, dass der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **96f** gegenüber dem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** um  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = 11$  kJ/mol thermodynamisch begünstigt ist. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ = 4$  kJ/mol, die aus der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstante  $K = 6$  berechnet wird. Die isomeren Komplexe sind durch eine Energiebarriere von  $(\Delta G_{\text{Benzol}}^{298})^\ddagger = 78$  kJ/mol getrennt, wie in Abbildung 137 gezeigt, an deren Stelle der Übergangszustand **TS(221f/96f)** (NImag = 1,  $\tilde{\nu} = -162$   $\text{cm}^{-1}$ ) durchlaufen wird. Bei Raumtemperatur ergibt sich dadurch eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 1.32 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die Umlagerung findet somit auch bei Raumtemperatur statt.



**Abbildung 137.** Berechnete relative Energien  $\Delta E_{\text{Benzol}}$  und GIBBS-Enthalpien  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298}$  bei 298 K (in kJ/mol) im Lösungsmittel Benzol für das Gleichgewicht der isomeren Monomere **96f**, **221f** und den Übergangszustand **TS(221f/96f)** (berechnet auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

### 3.4.2.3.2 Quantenmechanische Analyse der Dimerisierung der NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane

Nach der Untersuchung und Diskussion des Gleichgewichts der monomeren NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane **221** und **96** erfolgt in diesem Abschnitt eine quantenmechanische Analyse der Dimerisierung der Komplexe. Die Untersuchungen bauen auf der in Vorarbeiten erhaltenen Molekülstruktur der ungewöhnlichen tricyclischen Verbindung **223f** auf, die nochmals in Abbildung 138 dargestellt ist.<sup>[210]</sup> Gezeigt ist die zu 95% vorherrschende Struktur sowie zur besseren Übersicht ein Ausschnitt der tricyclischen Verbindung.

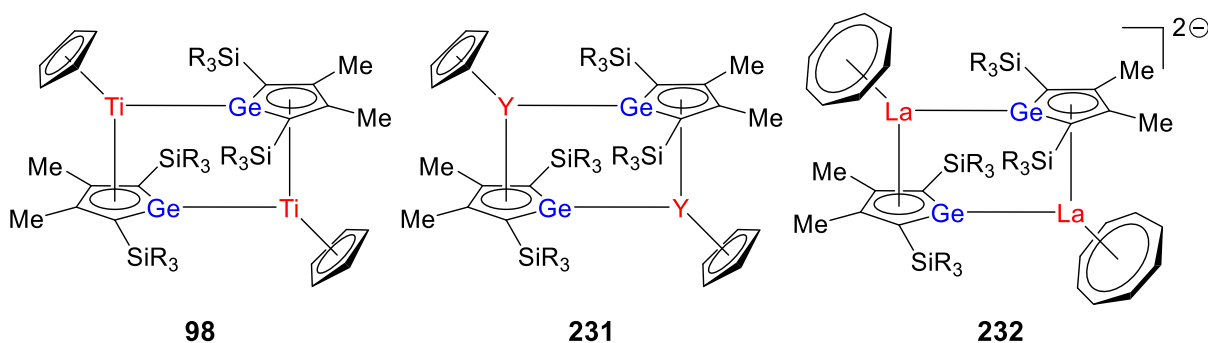


**Abbildung 138.** Molekülstruktur der tricyclischen Verbindung **223f** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome, Silylmethylgruppen und Cyclohexylgruppen sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge1-Al2 248.35(6), Al2-C16 193.15(17), C16-Ge2 197.17(17), Ge2-Al1 247.25(6), Al1-Ge1 247.60(6), C16-C15 135.6(2), C15-C14 149.4(3), C14-C13 135.5(3), C4-C3 135.9(2), C3-C2 148.5(2), C2-C1 135.9(2), Al1-N1 177.68(16), Al2-N2 177.95(14),  $\sum\beta(\text{Al1}) = 360.0$ ,  $\sum\beta(\text{Al2}) = 360.0$ ,  $\sum\beta(\text{C16}) = 358.8$ .<sup>[210]</sup>

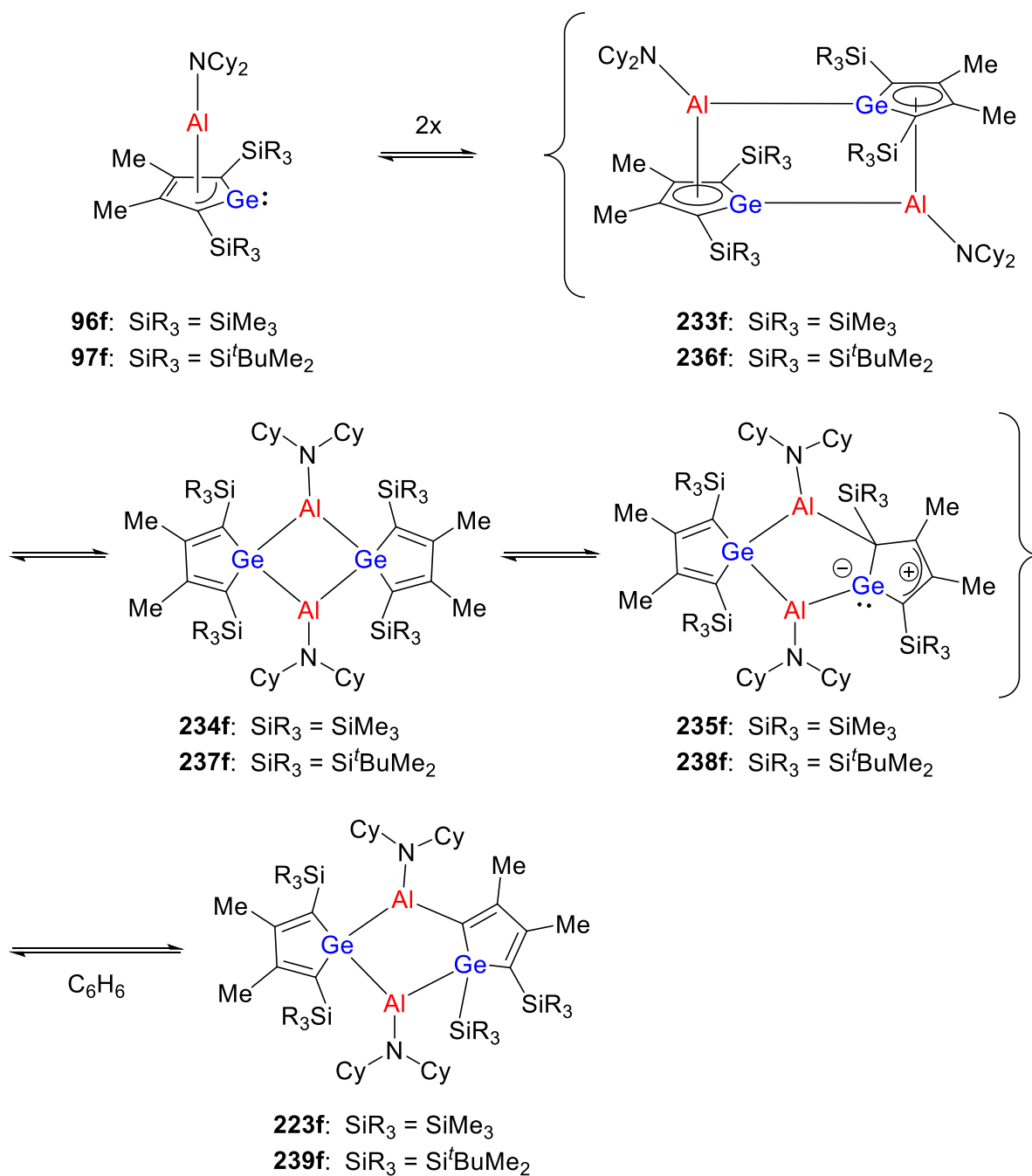
Zentrales Motiv in **223f** ist der neu gebildete GeAlCGeAl-Fünfring, der keine Planarität aufweist. Ein Germolring ist dabei über das Germaniumatom *spiro*-gebunden, während der zweite Germolring über die Ge-C16-Bindung an den zentralen Fünfring annelliert ist. Die Germaniumatome sind somit jeweils tetraedrisch umgeben, die beiden Aluminiumatome

( $\sum\beta(\text{Al1}) = 360.0^\circ$ ,  $\sum\beta(\text{Al2}) = 360.0^\circ$ ) und das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom C16 ( $\sum\beta(\text{C16}) = 358.8^\circ$ ) befinden sich hingegen jeweils in einer trigonal-planaren Umgebung. Der zentrale GeAlCGeAl-Fünfring weist jeweils fünf Einfachbindungen auf. Dies zeigt der Vergleich der röntgenkristallographisch erfassten Bindungslängen von  $d(\text{Ge1-Al2}) = 248.4 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Al2-C16}) = 193.2 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C16-Ge2}) = 197.2 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Ge2-Al1}) = 247.3 \text{ pm}$  und  $d(\text{Al1-Ge1}) = 247.6 \text{ pm}$  gegenüber den Summen der theoretisch berechneten Kovalenzradien von  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-Al}) = 247 \text{ pm}$ ,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ge-C}) = 196 \text{ pm}$  und  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Al-C}) = 201 \text{ pm}$ .<sup>[257]</sup> Obwohl beide Germolringe unterschiedlich an den zentralen Fünfring gebunden sind, unterscheiden sich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen ihrer Butadieneinheiten kaum. Aufgrund der alternierenden Abfolge („kurz-lang-kurz“) in der Butadieneinheit weisen beide Germolringe  $\pi$ -Systeme mit lokalisierten Doppelbindungen auf.<sup>[210]</sup>

Für die Bildung des Dimers **223f** wurde ausgehend vom monomeren  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **96f** ein Mechanismus postuliert (Schema 45). Das bifunktionale Monomer **96f** besitzt ein LEWIS-saures Aluminiumzentrum sowie ein LEWIS-basisches Germaniumzentrum. Dies kann aus der Analogie dieser Verbindung zum Germaaluminocen **96a** abgeleitet werden, dessen Bifunktionalität als LEWIS-Säure und -Base durch Reaktivitätsstudien eindeutig belegt wurde.<sup>[115, 119]</sup> Diese Bifunktionalität ist zudem Grundlage für verwandte Verbindungen der Arbeitsgruppen MÜLLER, TAN und ROESKY, in denen  $\eta^5$ -gebundene Germol-Komplexe trivalenter Übergangsmetalle wie Titan(III) (**98**), Yttrium(III) (**231**) und Lanthan(III) (**232**) dimere Strukturen ausbilden (Abbildung 139).<sup>[17, 165, 317-318]</sup>



**Abbildung 139.** Literaturbekannte Dimere von  $\eta^5$ -Germol-Komplexen trivalenter Metalle ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ).<sup>[17, 165, 317-318]</sup>



**Schema 45.** Postulierter Mechanismus für die Dimerisierung der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe **96f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) und **97f** ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^t\text{BuMe}_2$ ).

**Tabelle 19.** Berechnete relative Energien  $\Delta E$  und freie Enthalpien  $\Delta G^{298}$  bei 298 K sowie relative Energien  $\Delta E_{\text{Benzol}}$  und freie Enthalpien  $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}}$  bei 298 K (in kJ/mol, berechnet auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau) im Lösungsmittel Benzol der monomeren Komplexe **96f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) und **97f** ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^i\text{BuMe}_2$ ) und der Dimere **233-235,223f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) und **236-239f** ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^i\text{BuMe}_2$ ).

Verbindung	$\Delta E$ [kJ/mol]	$\Delta G^{298}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{\text{Benzol}}$ [kJ/mol]	$\Delta G^{298}_{\text{Benzol}}$ [kJ/mol]
<b>SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>3</sub></b>				
<b>96f (2x)</b>	0	0	0	0
<b>233f</b>	-53	42	-47	48
<b>234f</b>	-28	38	-23	42
<b>235f</b>	-47	29	-42	34
<b>223f</b>	-109	-50	-104	-44
<b>SiR<sub>3</sub> = Si<sup>i</sup>BuMe<sub>2</sub></b>				
<b>97f (2x)</b>	0	0	0	0
<b>236f</b>	-43	59	-37	65
<b>237f</b>	-39	41	-34	46
<b>238f</b>	-37	62	-32	67
<b>239f</b>	-129	-49	-123	-43

Aus diesen Erkenntnissen heraus wird die Annahme getroffen, dass im Fall des NCy<sub>2</sub>-substituierten Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) zunächst aus zwei monomeren Komplexen das Dimer **233f** gebildet wird. In diesem dimeren Komplex sind die in der Oxidationsstufe +III befindlichen Aluminiumatome jeweils  $\eta^5$ -gebunden zum gesamten Germolring und  $\eta^1$ -gebunden zum Germaniumatom des zweiten Germolrings. Im nächsten Schritt erfolgt die Umwandlung zum Dimer **234f**, in dem die aminosubstituierten Aluminiumatome jeweils an beide Germaniumatome  $\eta^1$ -gebunden sind. Daraus ergeben sich eine tetraedrische Umgebung für die Germaniumatome und eine trigonal-planare Umgebung für die Aluminiumatome sowie ein zentraler GeAlGeAl-Vierring, an dem die Germolringe *spiro*-gebunden sind. Verbindung **234f** kann zudem auch als Dimer des intermediären Aluminagermapentafulvens betrachtet werden. Durch eine 1,2-Aluminyllgruppenverschiebung vom Germaniumatom zum Kohlenstoffatom des entsprechenden Germolrings wird die

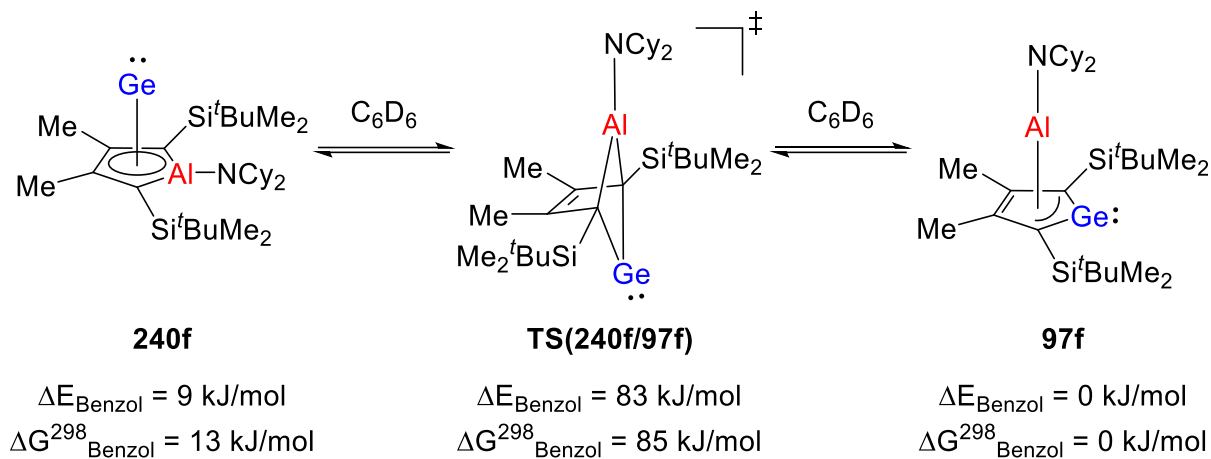
Ringspannung kleiner und der GeAlCGeAl-Fünfring wird ausgebildet. Das ylidische Dimer **235f** entsteht. Im letzten Schritt findet eine 1,2-Silylgruppenverschiebung statt, sodass die röntgenkristallographisch erfasste Molekülstruktur des Dimers **223f** erhalten wird. Diese postulierte Reaktionskoordinate für den Dimerisierungsprozess von 2 x **96f** hin zum **223f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) wurde mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau zudem quantenmechanisch erfasst (Tabelle 19). Die relativen Energien im Lösungsmittel Benzol  $\Delta E_{\text{Benzol}}$  der Verbindungen **233f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -47$  kJ/mol), **234f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -23$  kJ/mol), **235f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -42$  kJ/mol) und **223f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -104$  kJ/mol) zeigen, dass die Dimerisierung in jedem Fall exotherm gegenüber dem monomeren Komplex **96f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = 0$  kJ/mol) ist. Allerdings zeigen die relativen Werte der GIBBS-Enthalpien  $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}}$  bei 298 K im Lösungsmittel Benzol, dass die Bildung der Dimere **233f** ( $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}} = 48$  kJ/mol), **234f** ( $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}} = 42$  kJ/mol) und **235f** ( $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}} = 34$  kJ/mol) endergonisch ist, während allein die Bildung des experimentell erfassten Dimers **223f** mit  $\Delta G^{298}_{\text{Benzol}} = -44$  kJ/mol exergonisch ist. Verbindung **223f** ist somit unter allen Dimeren thermodynamisch begünstigt, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Studien liegt. Bei den Dimeren **233-235f** handelt es sich den Berechnungen zufolge um Intermediate (NIMAG = 0). Geeignete Übergangszustände konnten entlang der Reaktionskoordinate der Dimerisierung von **96f** jedoch nicht lokalisiert werden. Stattdessen resultierten diese Berechnungsversuche in Übergangszuständen, die z.B. die Drehung von Trimethylsilylgruppen beschrieben. Berechnungen dieses Prozesses anhand von Modellverbindungen, um diesen Problemen entgegenzusteuern, erwiesen sich als nicht sinnvoll, da hierbei schon erhebliche Unterschiede in der Thermodynamik zwischen den Real- und den Modellsystemen festgestellt wurden. Die mittels NMR Spektroskopie erfasste schnelle Rückbildung des 1:6-Gleichgewichts der Komplexe **221f** und **96f** in Lösung aus den Kristallen von **223f** deutet jedoch daraufhin, dass die kinetischen Barrieren im Dimerisierungsprozess nicht hoch sind. Vielmehr zeigt diese, dass die kinetische Barriere von  $(\Delta G^{298}_{\text{Benzol}})^{\ddagger} = 78$  kJ/mol, die die monomeren Komplexe **221f** und **96f** trennt, die höchste kinetische Barriere in diesen Prozessen und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Im Zuge dieser quantenmechanischen Berechnungen wurden Überlegungen angestellt, ob die Einführung sterisch anspruchsvollerer Silylgruppen in 2,5-Position des Germolrings die Dimerisierung unterdrücken könnte. Aus experimenteller Sicht könnte so der Zugang zu einer

Molekülstruktur der monomeren Komplexe mittels Röntgenstrahlbeugungsanalyse gelingen. Daher wurde in Analogie zu den Berechnungen mit Trimethylsilylgruppen ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) die Reaktionskoordinate für den monomeren Germol-Aluminylen-Komplex, die dimeren Intermediate und das dimere Endprodukt mit *tert*-Butyldimethylsilylgruppen ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^t\text{BuMe}_2$ ) ebenfalls auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet. Dabei wurden relative Energien  $\Delta E_{\text{Benzol}}$  und freie Enthalpien  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298}$  bei 298 K im Lösungsmittel Benzol ermittelt, die sowohl für die dimeren Intermediate **236f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -37$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = 65$  kJ/mol), **237f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -34$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = 46$  kJ/mol) sowie **238f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -32$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = 67$  kJ/mol) als auch für das Endprodukt **239f** ( $\Delta E_{\text{Benzol}} = -123$  kJ/mol,  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = -43$  kJ/mol) sehr ähnlich zu den Werten für die zuvor diskutierten Verbindungen mit  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen sind. Auch wenn sich insbesondere für die Intermediate kleinere Unterschiede ergeben, die als etwas weniger exotherm bzw. geringfügig endergonischer eingestuft werden können, liegen die Energiewerte in Bezug auf die Thermodynamik für beide Reaktionskoordinaten in derselben Größenordnung und weisen denselben Trend auf. Die kinetischen Barrieren konnten jedoch nicht ermittelt werden, sodass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Einführung größerer Silylgruppen den betrachteten Dimerisierungsprozess verhindert.

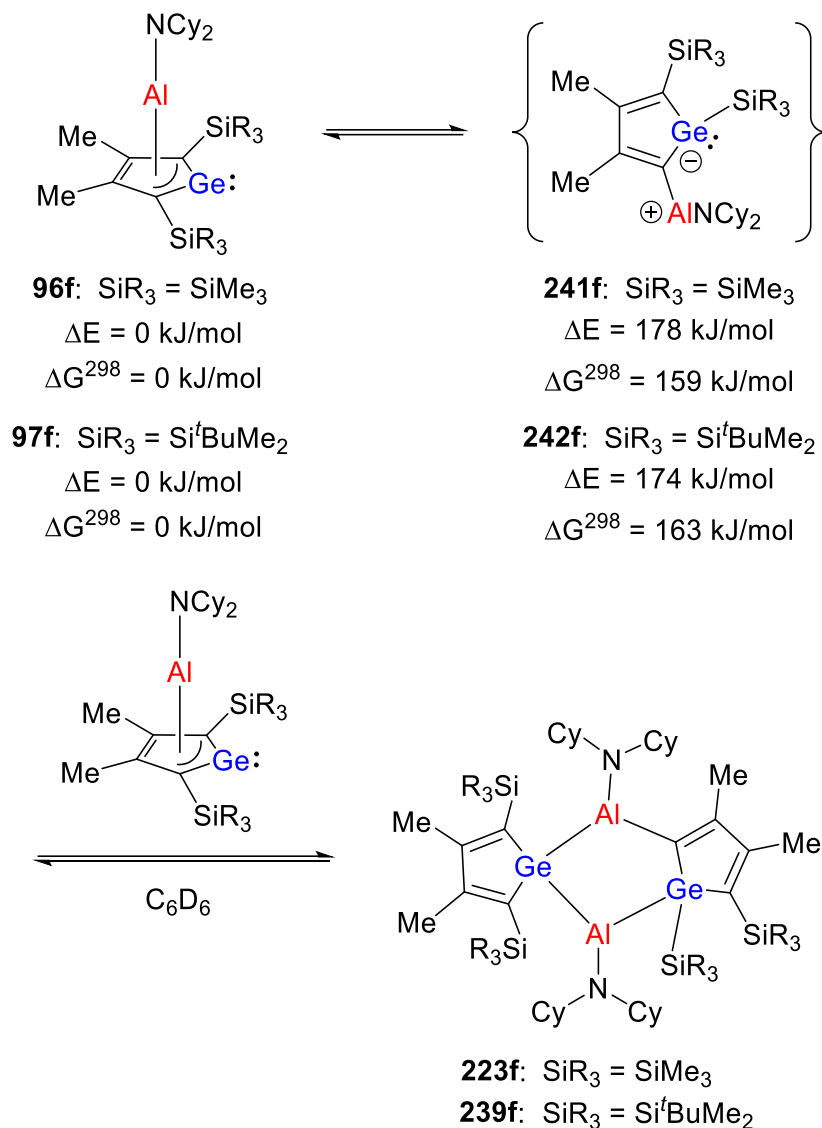
Das Gleichgewicht zwischen den monomeren Komplexen wurde auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet (Abbildung 140). Der GIBBS-Enthalpie bei 298 K im Lösungsmittel Benzol zufolge ist der  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **240f** dabei thermodynamisch um  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298} = 13$  kJ/mol weniger begünstigt als der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f**. Die kinetische Barriere, angezeigt durch den Übergangszustand **TS(240f/97f)**, beträgt  $(\Delta G_{\text{Benzol}}^{298})^\ddagger = 85$  kJ/mol. Beide berechneten GIBBS-Enthalpien liegen für dieses Gleichgewicht also in derselben Größenordnung wie beim Gleichgewicht der monomeren Komplexe **221f** und **96f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ , Abbildung 137). Die berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k = 7.82 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  weist jedoch auf einen langsameren Austausch für das Gleichgewicht **97f/240f** hin.





**Abbildung 140.** Berechnete relative Energien  $\Delta E_{\text{Benzol}}$  und GIBBS-Enthalpien  $\Delta G_{\text{Benzol}}^{298}$  bei 298 K (in kJ/mol) relativ zu **97f** im Lösungsmittel Benzol für das Gleichgewicht der isomeren Monomere **240f**, **97f** und den Übergangszustand **TS(240f/97f)** (berechnet auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

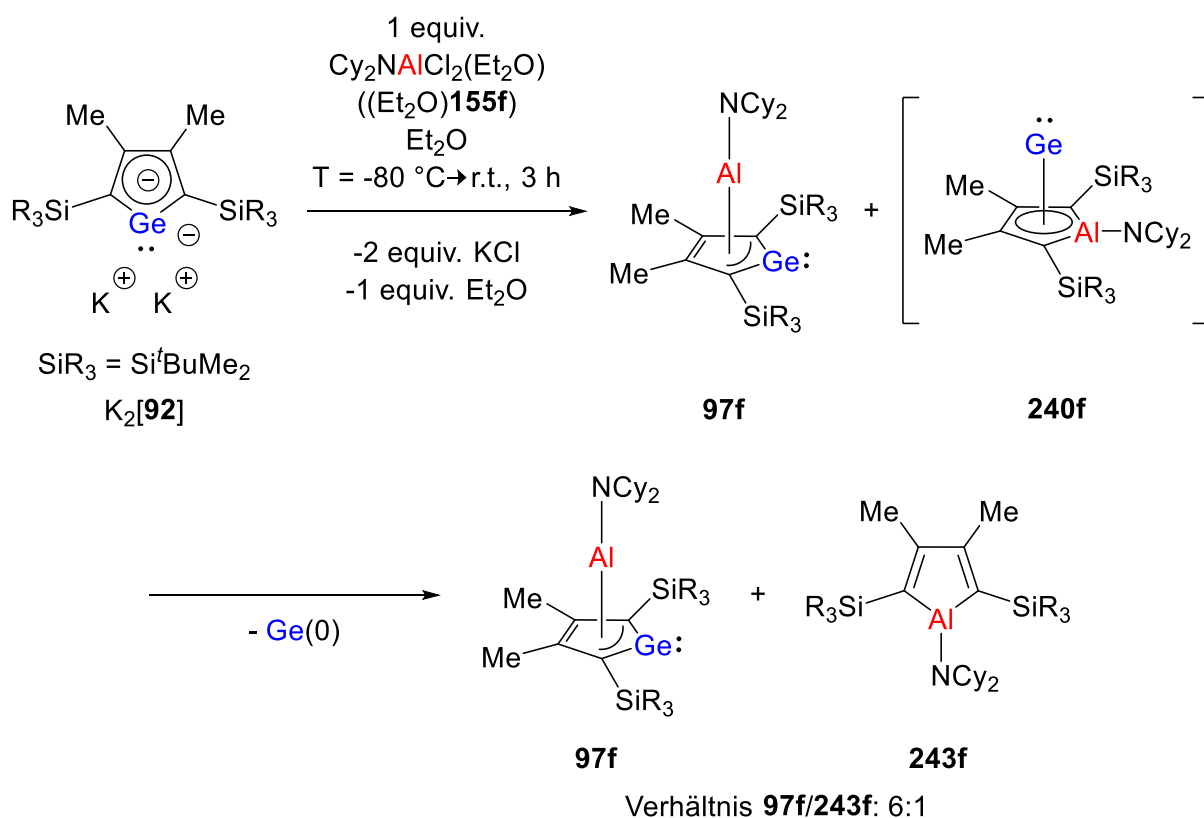
Zugleich wurde ein alternativer Mechanismus für die Umlagerung und Dimerisierung der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe **96f** und **97f** in Betracht gezogen (Abbildung 141). Diese Möglichkeit sieht vor, dass die 1,2-Aluminylen- und 1,2-Silylgruppenverschiebung bereits im monomeren Komplex stattfindet. Dadurch würde das Intermediat **241f** bzw. **242f** gebildet werden, welches dann in darauffolgenden Schritten mit einem zweiten Germol-Aluminylen-Komplex das Dimer **223f** bzw. **239f** ausbildete. Dieser Mechanismuvorschlag wurde jedoch verworfen, da die quantenchemischen Berechnungen auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau zeigten, dass die jeweiligen Intermediate energetisch sehr hoch liegen. Sowohl die Bildung des **241f** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ ) als auch die des **242f** ( $\text{SiR}_3 = \text{Si}^t\text{BuMe}_2$ ) wären stark endotherme und endergonische Prozesse. Relative Energien und GIBBS-Enthalpien liegen für **241f** bei  $\Delta E = 178 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\Delta G^{298} = 159 \text{ kJ/mol}$  sowie für **242f** bei vergleichbaren Werten von  $\Delta E = 174 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta G^{298} = 163 \text{ kJ/mol}$  und somit deutlich höher als die Energien, die für den in Schema 45 postulierten Mechanismus berechnet wurden.



**Abbildung 141.** Alternativer mechanistischer Vorschlag für die Umlagerung und Dimerisierung der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe **96f** und **97f**. Berechnete relative Energien  $\Delta E$  und freie Enthalpien  $\Delta G^{298}$  bei 298 K (in kJ/mol) relativ zu **96f** und **97f** sind für die Isomere **96f-97f** und **241f-242f** angegeben (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

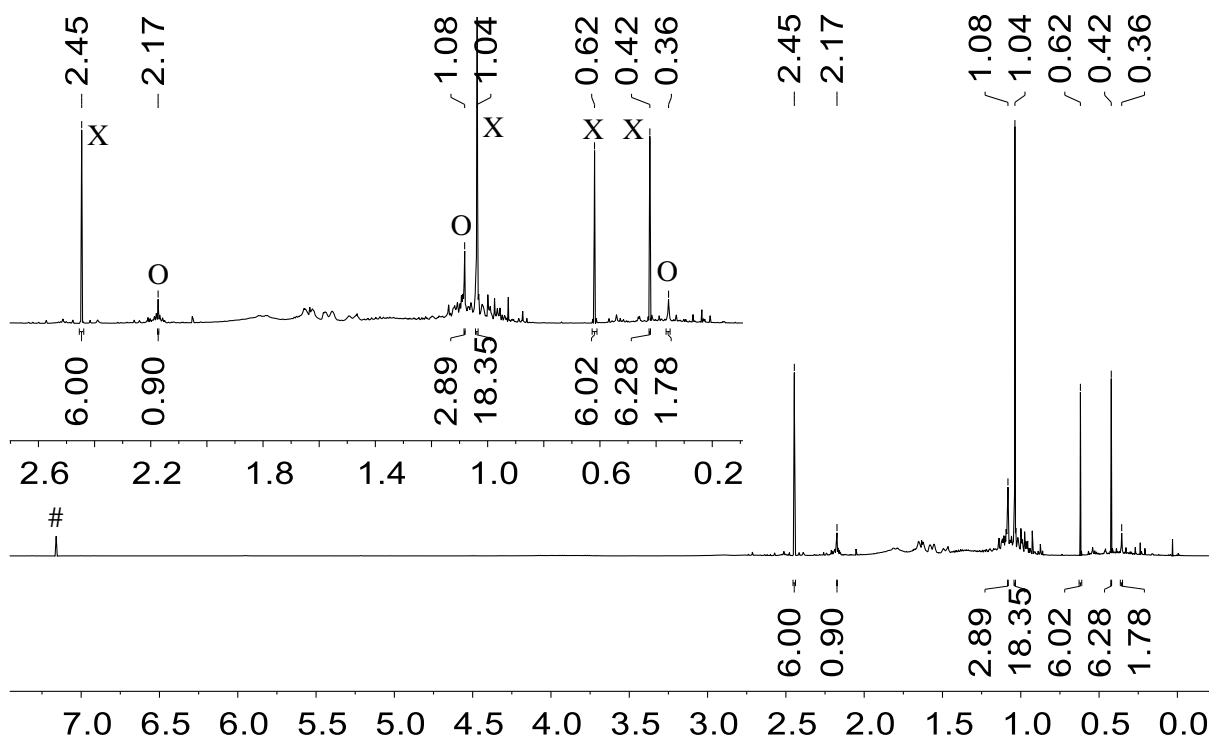
### 3.4.2.3.3 Experimentelle Studien der monomeren NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane mit Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-Gruppen

Die quantenmechanische Analyse zum Gleichgewicht der Aluminagerma[5]pyramidane und deren Dimerisierungsprozess nach Einführung der sterisch anspruchsvolleren Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-Gruppen in 2,5-Position der Heterolringe zog dessen experimentelle Untersuchung nach sich. Dazu wurde das Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>-substituierte Dikaliumgermacyclopentadiendiid K<sub>2</sub>[**92**] mit einem Äquivalent des Dicyclohexylaminoaluminiumdichlorid-Diethylether-Addukts **155f**(Et<sub>2</sub>O) umgesetzt (Schema 46). Die Reaktionsbedingungen und die anschließende Aufarbeitung entsprachen denen der analogen Umsetzung mit K<sub>2</sub>[**91**] (Schema 43, Kapitel 3.4.2.3.1.1).



**Schema 46.** Umsetzung des Dikaliumgermacyclopentadiendiids K<sub>2</sub>[**92**] (SiR<sub>3</sub> = Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>) mit dem Alan-Ether-Addukt **155f**(Et<sub>2</sub>O).

In Lösung wurde eine Mischung aus dem  $\eta^3$ -Germol-Komplex des NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminylen **97f** und dem NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumol **243f** erhalten. Eine Kristallisation aus einer Lösung gelang jedoch nicht, sodass in diesem Fall die NMR Spektren des Rohprodukts gezeigt werden. Aus diesen geht hervor, dass die Reaktion weitestgehend selektiv abläuft und nur wenige nicht identifizierbare Verunreinigungen in der Mischung enthalten sind. Das Alumol **243f** wird als Folgeprodukt nach Germanium(0)-Eliminierung des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexes **240f** betrachtet. Die Vermutung liegt nahe, dass die Ge(0)-Eliminierung in diesem Fall in Analogie zur Eliminierung beim N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221b** (Kapitel 3.4.2.2.2) abläuft.



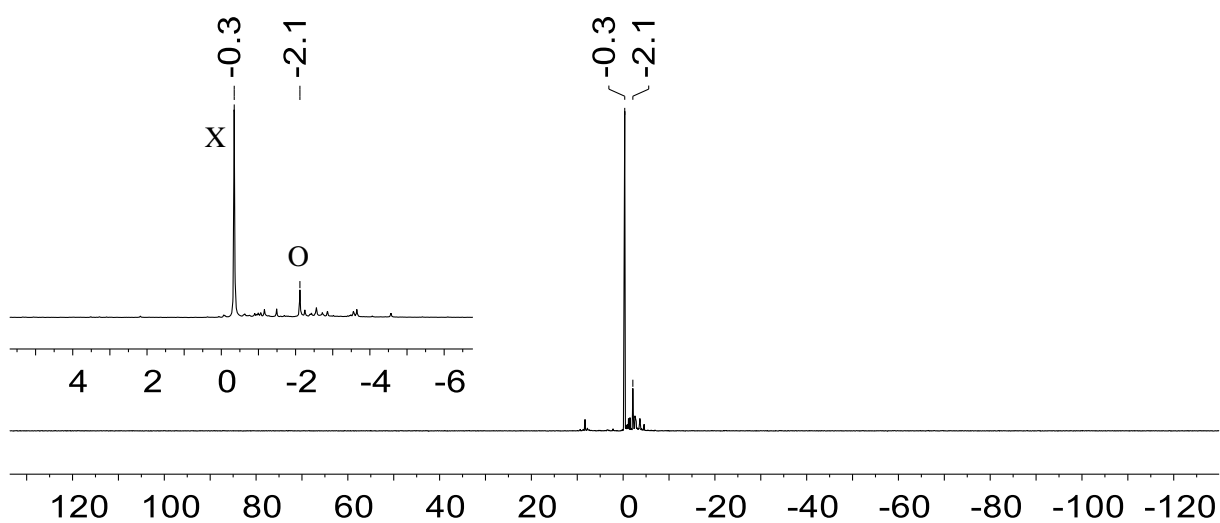
**Abbildung 142.** <sup>1</sup>H NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der 6:1-Mischung aus NCy<sub>2</sub>-substituiertem  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f** (X) und NCy<sub>2</sub>-substituiertem Alumol **243f** (O), # = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H.

Eine exakte Analyse der Integralverhältnisse im <sup>1</sup>H NMR Spektrum (Abbildung 142) wie beim Gleichgewicht **221f/96f** (Kapitel 3.4.2.3.1.1) gestaltet sich in diesem Fall aufgrund der Cyclohexylgruppen und kleinerer Verunreinigungen zwar schwierig, dennoch kann das

Mischungsverhältnis des NCy<sub>2</sub>-substituierten Germol-Aluminylen-Komplexes **97f** gegenüber dem NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumol **24f** mit ungefähr 6:1 bemessen werden. Das ermittelte 6:1-Verhältnis entspricht unter der Annahme, dass das Alumol **243f** als Folgeprodukt des Alumol-Germanium-Komplexes **240f** betrachtet wird, dem Gleichgewicht der NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexe **221f** und **96f** (SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>3</sub>). Dieses experimentelle Ergebnis liegt in Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Berechnungen und bestätigt die postulierte Annahme, dass das Gleichgewicht der Monomere vom sterischen Anspruch der Silylgruppen unbeeinflusst ist.

Die *tert*-Butyldimethylsilylgruppen, benachbart zu den C<sup>1/4</sup>-Atomen, zeigen im Vergleich zu den Methylgruppen, benachbart zu den C<sup>2/3</sup>-Atomen, bei NMR chemischen Verschiebungen von  $\delta^1\text{H} = 1.04, 0.62$  und  $0.42$  ein passendes Integralverhältnis von 18:6:6 für den Komplex **97f** und bei  $\delta^1\text{H} = 1.08$  und  $0.36$  von 18:12 für das Alumol **243f**. Die Aufspaltung der Silylmethylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 0.62$  und  $0.42$ ) in Komplex **97f** liegt der Diastereotopie dieser zwei Gruppen zugrunde. Die magnetische Äquivalenz der Siliciumatome in beiden Verbindungen ist zudem dem <sup>29</sup>Si NMR Spektrum zu entnehmen (Abbildung 143). Der Germol-Aluminylen-Komplex **97f** weist eine <sup>29</sup>Si NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -0.3$  auf, während das Alumol **243f** eine Resonanz bei  $\delta^{29}\text{Si} = -2.1$  zeigt. Zugleich ist anhand dieses Spektrums ebenso die hohe Selektivität zu erkennen, der diese Reaktion unterliegt.

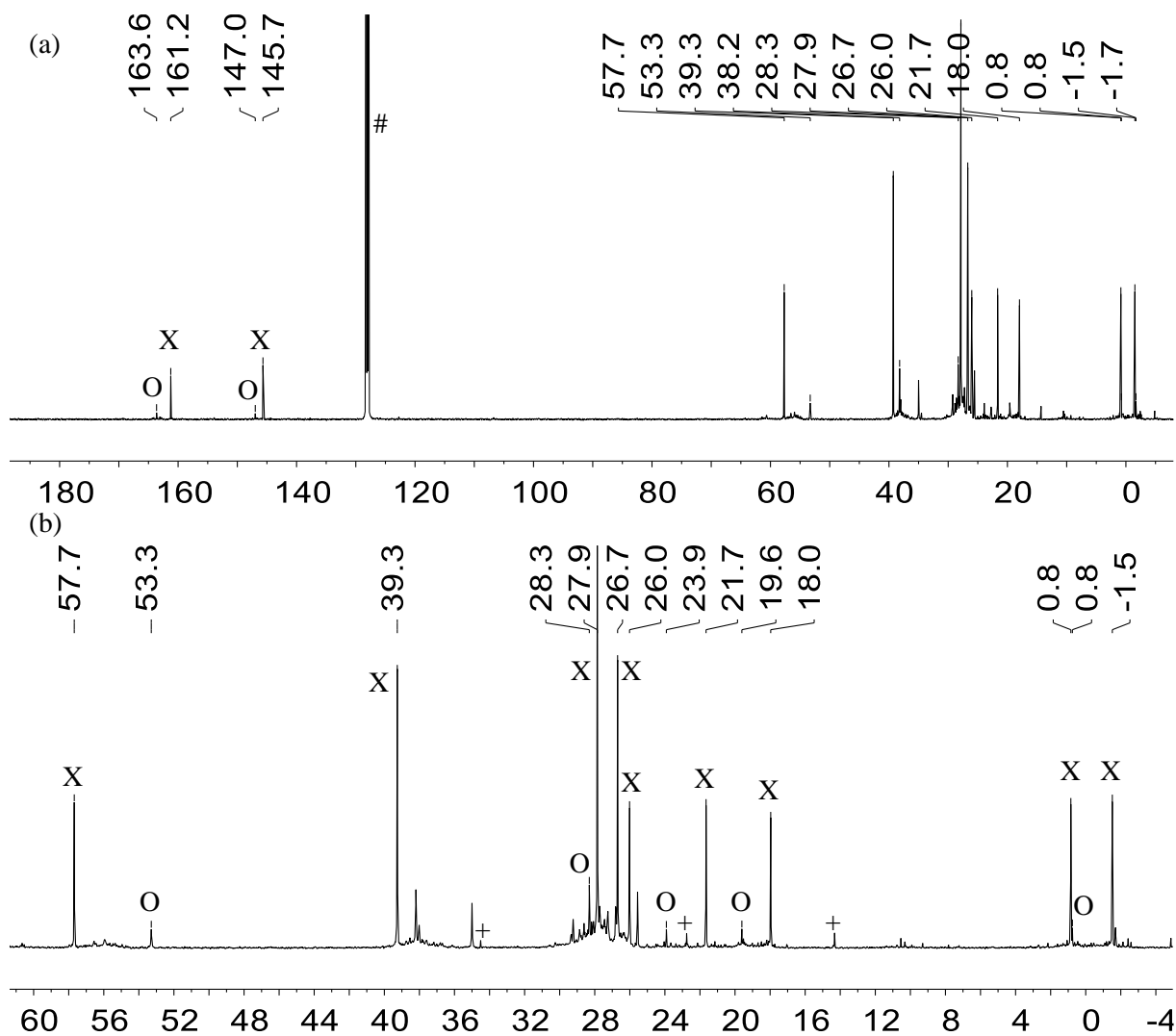
Mittels der NMR Spektroskopie kann jedoch nicht festgestellt werden, ob das Alumol **243f** wie im Fall des N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Alumol-Diethylether-Addukts (Et<sub>2</sub>O)**222b** ebenso als mögliches Diethylether-Addukt vorliegt. Einerseits stellt **243f** die Unterschusskomponente dar und andererseits kommt es in den typischen Signalbereichen für Et<sub>2</sub>O sowohl im <sup>1</sup>H als auch im <sup>13</sup>C NMR Spektrum zu Signalüberlagerungen, die eine genauere Analyse ausschließen. Daher wird das Alumol **243f** an dieser Stelle solvatfrei dargestellt und diskutiert.



**Abbildung 143.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der 6:1-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f** (X) und  $\text{NCy}_2$ -substituiertem Alumol **243f** (O))

Das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum ist sowohl im Ganzen als auch detailliert in Abbildung 144 gezeigt. Die  $\text{NCy}_2$ -Gruppe der Hauptkomponente Komplex **97f** weist vier Signale auf, woraus eine magnetische Äquivalenz der Cyclohexylgruppen und somit auch eine im zeitlichen Mittel nicht gehinderte Rotation um die Al-N-Bindung im Komplex interpretiert werden kann. Eine genauere Zuordnung der  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Cyclohexylgruppen erfolgte für das Alumol **243f** aufgrund von Signalüberlagerungen im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 39\text{-}24$  nicht. Lediglich das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 53.3$  wurde den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der  $\text{NCy}_2$ -Gruppe von **243f** zugeordnet. Die charakteristischen Signale der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$ , anhand derer letztlich die Einordnung beider Komponenten **97f** und **243f** in ihre jeweilige Verbindungsklasse erfolgte, weisen die typischen Tieffeldverschiebungen auf. Germol-Aluminylen-Komplex **97f** weist dabei Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 161.2$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 145.7$  auf, die sehr ähnlich zu denen des  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Komplexes **96f** sind. Diese liegen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 162.3$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 146.3$  (Abbildung 131 und Tabelle 16, Kapitel 3.4.2.3.1.1). Die Ringkohlenstoffatome des Alumols **243f** zeigen Signale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 147.0$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 163.6$ . Die genaue Zuordnung erfolgte über das zweidimensionale  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum, das an dieser Stelle jedoch nicht gezeigt ist. An dieser Stelle wird auf einen weiterführenden Vergleich verzichtet, da einerseits die Germol-Aluminylen-Komplexe

bereits eingehend diskutiert wurden und andererseits die Synthese und Eigenschaften von Alumolverbindungen Gegenstand des folgenden Kapitels 3.4.3 sind. Somit konnte wie schon bei den vorangegangenen quantenmechanischen Analysen auch experimentell nicht gezeigt werden, ob die Einführung sterisch anspruchsvollerer Silylgruppen den Dimerisierungsprozess der Germol-Aluminylen-Komplexe **96f** bzw. **97f** verhindern.



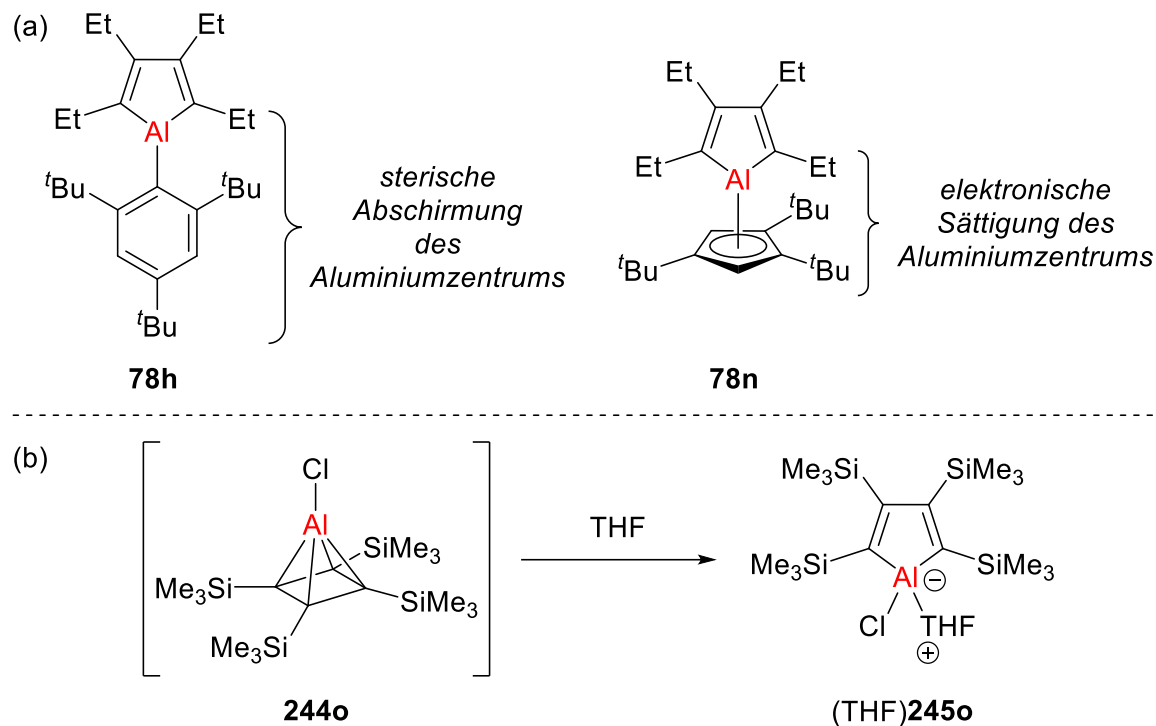
**Abbildung 144.** (a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der 6:1-Mischung aus  $\text{NCy}_2$ -substituiertem  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f** (X) und  $\text{NCy}_2$ -substituiertem Alumol **243f** (O), (b) detaillierter Ausschnitt desselben  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrums, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ , + = *n*-Pentan.

### 3.4.3 Alumole

In den beschriebenen Versuchen zur Synthese der  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexe **221b** und **221h** wurden als Folgeprodukte die Alumole (Et<sub>2</sub>O)**222b** als Diethylether-Addukt und **222h** als LEWIS-basenfremie Verbindung identifiziert (Kapitel 3.4.2.2). Die Verbindungsklasse der Alumole selbst ist zwar bereits länger bekannt, genauere Untersuchungen sind jedoch erst in den letzten Jahren erfolgt.<sup>[129-131, 290, 319-324]</sup> Alumole sind potentielle  $4\pi$ -Antiaromaten. Aufgrund der Orbitalwechselwirkungen zwischen den  $\pi^*$ -Orbitalen des Butadiensystems und dem vakanten 3p-Orbital des Aluminiumatoms wird ein tiefliegendes LUMO erwartet, woraus wiederum interessante Eigenschaften und Reaktivitäten erfolgen.<sup>[129]</sup> Aufgrund des LEWIS-aciden Aluminiumzentrums konnten die meisten Beispiele lediglich in Form ihres THF- oder Ether-Addukts oder ihres Dimers isoliert werden, die an das reaktive Aluminiumzentrum koordinieren. LEWIS-basenfremie Beispiele sind nur wenige bekannt. Dies sind das Alumol **78h** mit dem sterisch anspruchsvollen Mes<sup>\*</sup>-Substituenten, Vorläuferverbindung des Dilithiumalumoldianions Li<sub>2</sub>[**79h**] und das Cp<sup>3t</sup>-substituierte Alumol **78n**, in dem das Aluminiumzentrum durch den starken, aber flexiblen  $\pi$ -Donor gesättigt ist und für die einige Ringserweiterungsreaktionen beschrieben sind.<sup>[129, 131, 323]</sup> Um das synthetische Potential monomerer LEWIS-basenfremier Alumole gänzlich auszuschöpfen, bedarf es allerdings deutlich mehr Untersuchungen. Ein entscheidender Faktor ist dabei der Substituent des Aluminiumatoms. Die Beispiele **78h** und **78n** zeigen, dass donorfremie Alumole durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller oder  $\pi$ -donorfähiger Substituenten zugänglich sind (Abbildung 145a).<sup>[129, 131, 323]</sup> Des Weiteren konnte durch LEE ET AL. gezeigt werden, dass Alumole Strukturisomere der Alumina[4]pyramidane sind. Diese Verbindungsklasse ist bislang nur von LEE ET AL. in Form des Intermediats **244o** beschrieben worden.<sup>[290]</sup> In der Lösung vorhandenes THF koordinierte jedoch an das Aluminiumatom in der apikalen Position und induzierte eine Umlagerung zum THF-Alumol-Addukt **245o** (Abbildung 145b).<sup>[290]</sup>

Nachfolgend sind die Synthese und Charakterisierung des Mes<sup>\*</sup>-substituierten Alumols **222h** als Analog zu TOKITOHs Alumol **78h** und des NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumols **222f** beschrieben. Für den NCy<sub>2</sub>-Substituenten konnte eine gute  $\pi$ -Donorfähigkeit im Zuge der Untersuchungen der Aluminagerma[5]pyramidane (Kapitel 3.4.2) festgestellt werden, die ähnlich wie der Cp<sup>3t</sup>-Rest in BRAUNSCHWEIGS Alumol **78n** zu einem monomeren LEWIS-basenfremien Alumol führen könnte.

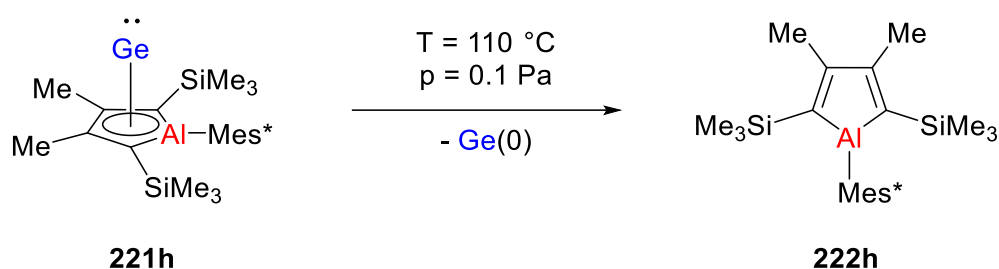




**Abbildung 145.** (a) Donorfremie Alumole **78h** und **78n** und der Einfluss des Substituenten auf das LEWIS-saure Aluminiumzentrum.<sup>[129, 131]</sup> (b) Synthese eines THF-stabilisierten Alumols **(THF)245o** nach THF-induzierter Umlagerung eines Alumina[4]pyramidans **244o**.<sup>[290]</sup>

### 3.4.3.1 Synthese und NMR spektroskopische Charakterisierung des Mes\*-substituierten Alumols

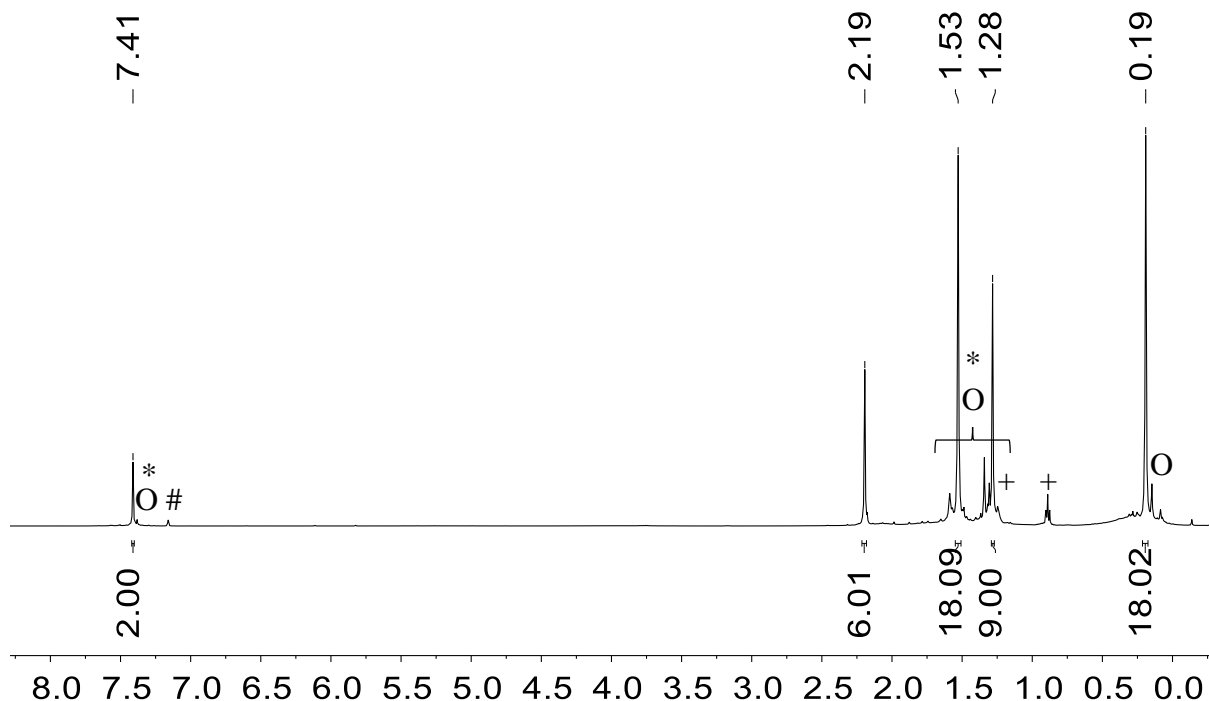
Zunächst wird die Synthese des Alumols **222h** beschrieben. Diese erfolgte aus dem  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexe **221h**. Nach Darstellung des Komplexes wurde der Rückstand unter einem verminderten Druck von  $p = 0.1$  Pa bei einer Temperatur von  $T = 110$  °C erwärmt (Schema 47). Danach wurde der dunkle Rückstand in *n*-Hexan filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR spektroskopisch untersucht. Nach Analyse des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums konnte kein Vorliegen der Verbindung **221h** mehr festgestellt werden. Die nahezu quantitative reduktive Germanium(0)-Eliminierung führte zum Alumol **222h** bei einer Reinheit von 86%. Der Rückstand war zu je 7% mit dem Dialanylgermol **224h** und Mes\*H kontaminiert. Diese Verunreinigungen in ähnlicher Größenordnung wurden bereits bei der Synthese der Vorläuferverbindung **221h** festgestellt. Eine weitere Aufreinigung durch Umkristallisation oder der vollständigen Sublimation des Mes\*H gelang dabei nicht.



**Schema 47.** Synthese des Alumols **222h** aus dem Komplex **221h**.

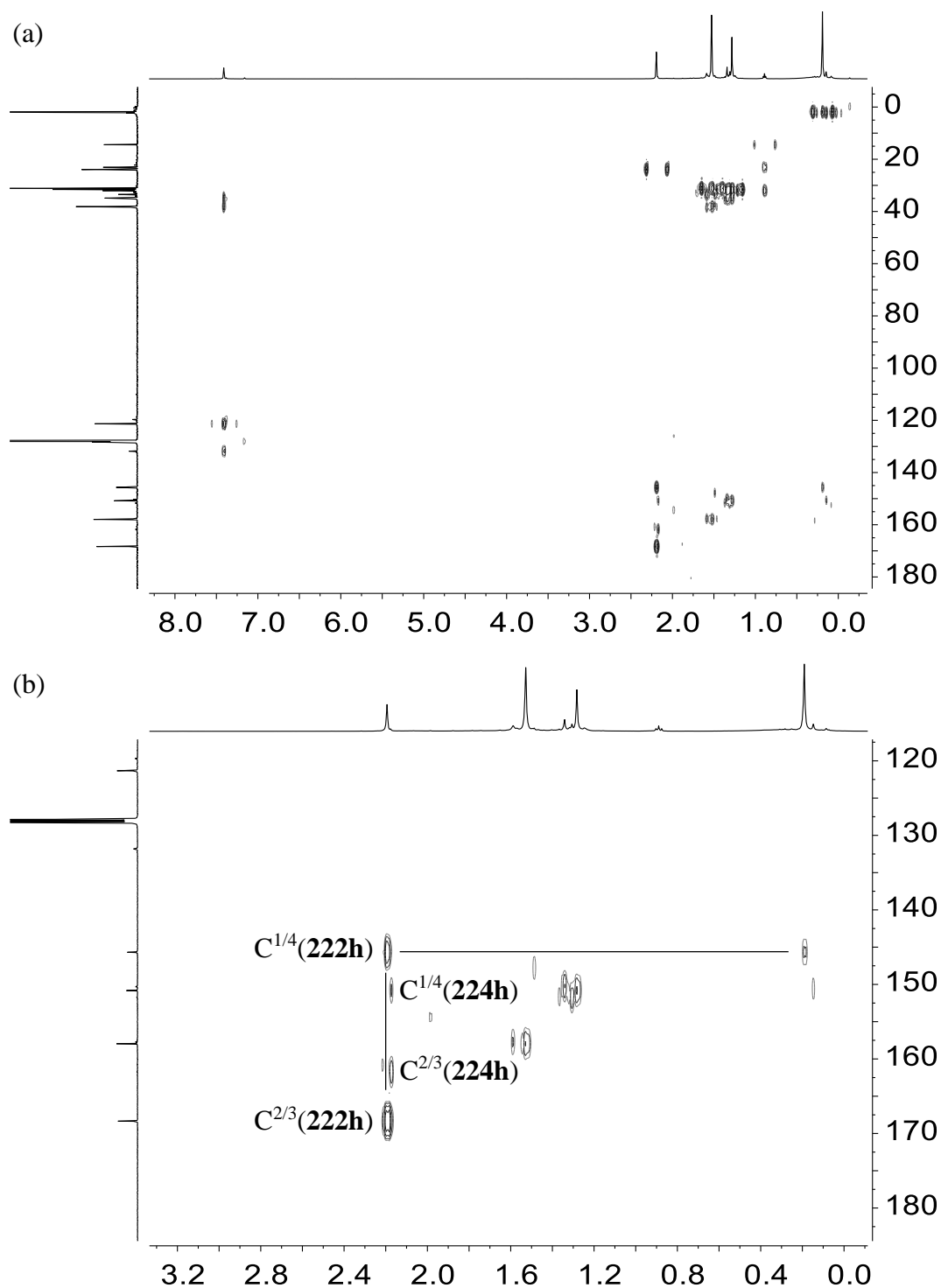
Die Charakterisierung des Alumols **222h** erfolgte somit NMR spektroskopisch. Entsprechend werden dabei die Unterschiede zur Vorläuferverbindung **221h** deutlich. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum zeigen die Trimethylsilylgruppen und die Methylgruppen des Alumolrings Resonanzen bei  $\delta^1\text{H} = 0.19$  bzw.  $\delta^1\text{H} = 2.19$  im typischen Integralverhältnis von 18:6. Die *tert*-Butylgruppen in *para*-Position des Mes\*-Rest des Aluminiumatoms weisen eine NMR chemische Verschiebung von  $\delta^1\text{H} = 1.28$  (9H) auf. Die *tert*-Butylgruppen in *ortho*-Position sind zu der in *para*-Position vergleichsweise leicht tieffeldverschoben. Das NMR Signal liegt als Singulett bei  $\delta^1\text{H} = 1.53$  vor und zeigt ein Integral von 18H. Die in *ortho*-Position befindlichen *tert*-Butylgruppen sind demnach magnetisch äquivalent. Dies gilt auch für die Protonen in *meta*-Position des Arylrings, die ein Singulett bei  $\delta^1\text{H} = 7.41$  mit einem Integral von 2H zeigen. Neben den erwarteten eher geringfügigen Unterschieden in den  $^1\text{H}$  NMR chemischen Verschiebungen steht insbesondere die magnetische Äquivalenz der Substituenten des Arylrings in *ortho*- und *meta*-Position im Kontrast zum Komplex **221h**. Bei diesem wiesen die *ortho*-*t*Bu-Gruppen zwei Signale bei  $\delta^1\text{H} = 1.83$  und  $1.52$  mit je 9H als Integral auf. Dies kann auf zwei Änderungen zurückgeführt werden. Zum einen könnte die Rotation um Al-C<sup>*ipso*</sup>-Bindung auf der NMR Zeitskala weniger eingeschränkt sein, zum anderen liegt in Alumol **222h** eine höhere Symmetrie als im Alumol-Germanium-Komplex **221h** vor. Die Symmetrie des Alumols **222h** ist darauf zurückzuführen, dass es donorfrei vorliegt. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum sind keine Signale zu sehen, die einem koordinierten Diethylethermolekül zugeordnet werden könnten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum Diethylether-Alumol-Addukt (Et<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>**222b**, bei dem kein vollständig donorfreies Alumol **222b** beobachtet bzw. isoliert werden konnte.<sup>[210]</sup> Die Abwesenheit einer LEWIS-Base kann in Analogie zu TOKITOHS Alumol **78h** auf den sterisch anspruchsvollen Mes\*-Substituenten des Aluminiumatoms zurückgeführt werden. Das LEWIS-saure

Aluminiumzentrum wird demnach sterisch abgeschirmt.<sup>[129]</sup> Ein weiterführender Vergleich dieser zwei Mes\*-substituierten Alumole erfolgt in Kapitel 3.4.3.3.

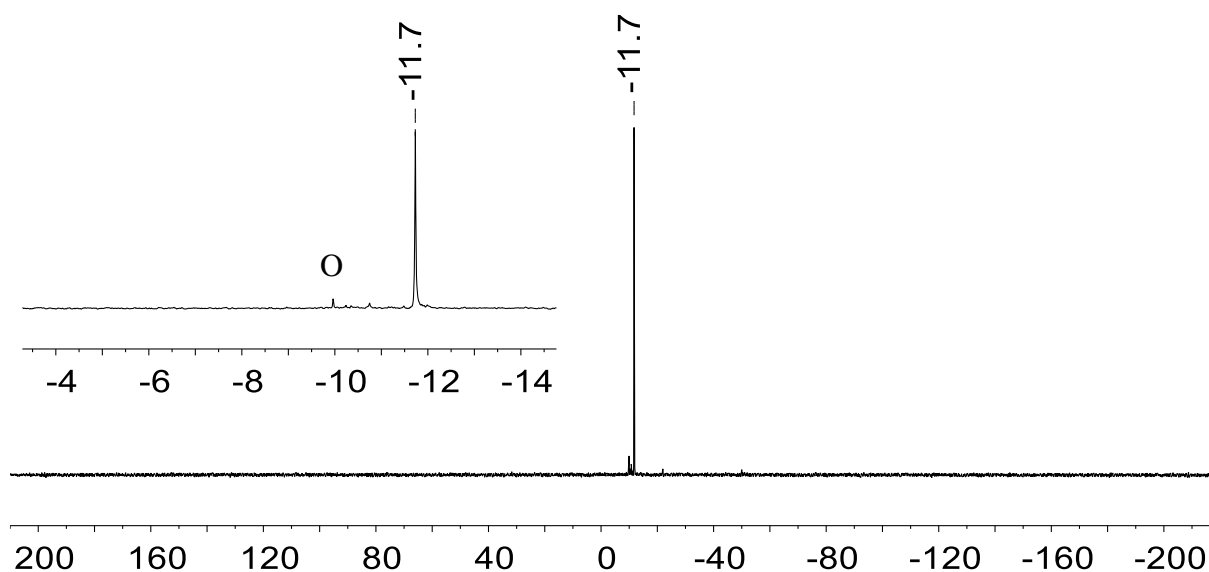


**Abbildung 146.**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.0 K) des Mes\*-substituierten Alumols **222h**, # =  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , \* = Mes\*H, O = Dialanylgermol **224h**, + = *n*-Hexan.

Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen, insbesondere der charakteristischen Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  des Alumolrings, wurden mittels des zweidimensionalen  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums zugeordnet. Das Spektrum sowie ein detaillierter Ausschnitt dessen für die Zuordnung der Atome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  sind in Abbildung 146 zu sehen. Dabei sind auch die Kreuzsignale der Verunreinigung, des Dialanylgermols **224h**, zu sehen. Die charakteristischen Ringkohlenstoffatome des Alumols **222h** zeigen Resonanzen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 145.7$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 168.4$ . Diese  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen sind bereits im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum des Alumol-Germanium-Komplexes **221h** (Abbildung 111 und 112, Kapitel 3.4.2.2.1.1) zu erkennen. Nach erfolgter reduktiver Eliminierung des Germaniums sieht man im hier vorliegenden Spektrum (Abbildung 147a) jedoch keine Kreuzsignale des Komplexes **221h** mehr. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale lagen für diesen bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 126.9$  (Abbildung 111 und 112, Kapitel 3.4.2.2.1.1).



**Abbildung 147.** (a)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und (b) ein detaillierter Ausschnitt des  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrums des Mes\*-substituierten Alumols **222h**.



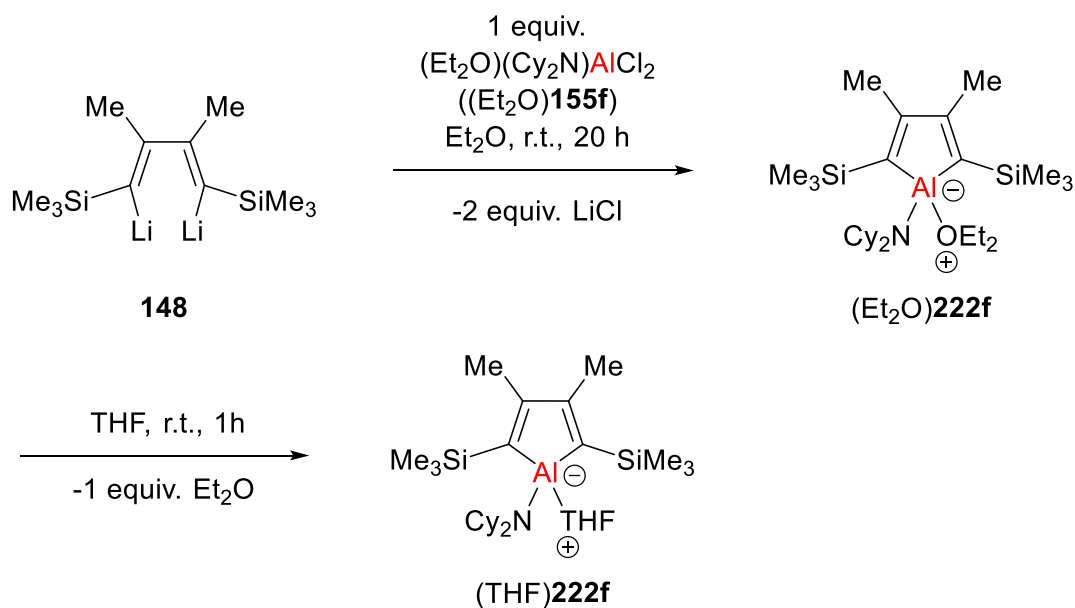
**Abbildung 148.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Mes\*-substituierten Alumols **222h**, O = Dialanylgermol **224h**.

Die Trimethylsilylgruppen der Alumoleinheit weisen ein  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = -11.7$  auf (Abbildung 148). Auch in diesem Fall wurde die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung für **222h** bereits zuvor im Spektrum des Komplexes **221h** beobachtet (Abbildung 116, Kapitel 3.4.2.2.1.1). Der Vergleich der beiden  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektren zeigt erneut, dass die reduktive Ge(0)-Eliminierung quantitativ abläuft.

### 3.4.3.2 Synthese und Charakterisierung des $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumols

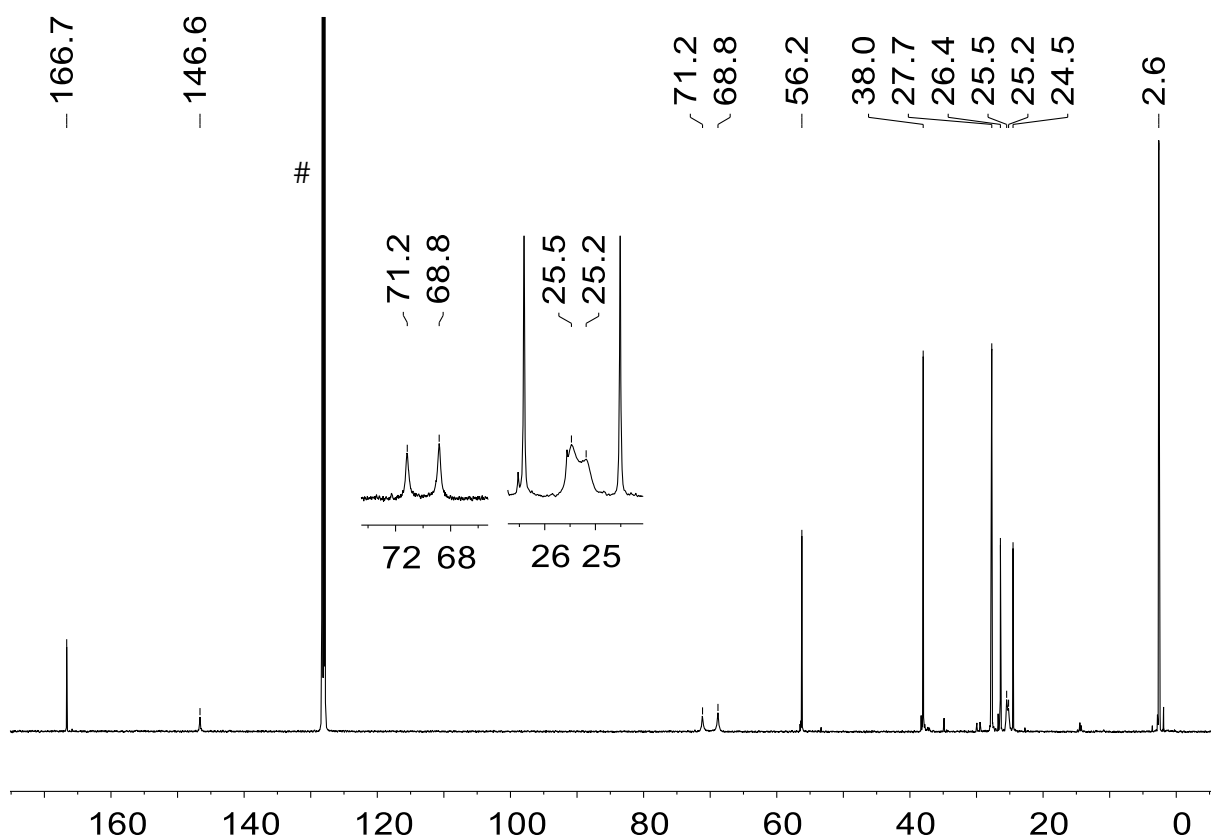
Die Synthese von Alumolen **222** nach reduktiver Germanium(0)-Eliminierung gelang bis hierhin für die Substituenten, die zuvor zu den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexen **221** führten. Dies sind der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest(**b**) sowie der Mes\*-Rest(**h**). Die Alumole **222b** und **222h** wurden dabei als Folgeprodukte beschrieben. Im Fall des  $\text{NCy}_2$ -Rests konnte das Alumol **222f** nicht als Folgeprodukt identifiziert werden. Daher wurde eine vom Dichlorgermol **144** bzw. dem entsprechenden Dikaliumgermacyclopentadiendiid  $\text{K}_2$ [**91**] unabhängige Darstellung des  $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumols **222f** angestrebt. Diese erfolgte ausgehend vom Dilithiobutadien

**148.** Das Dilithiobutadien **148** wurde als Lösung in Diethylether vorgelegt und es wurde eine Lösung des Diethylether-Dicyclohexylaminoaluminiumdichlorid-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{155f}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach erfolgter Reaktion und Aufarbeitung wurde zunächst das Diethylether-Alumol-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222f}$  als ein gelbes Öl in einer Rohausbeute von 75% erhalten.



**Abbildung 149.** Darstellung der Ether-Alumol-Addukte  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222f}$  und  $(\text{THF})\mathbf{222f}$ .

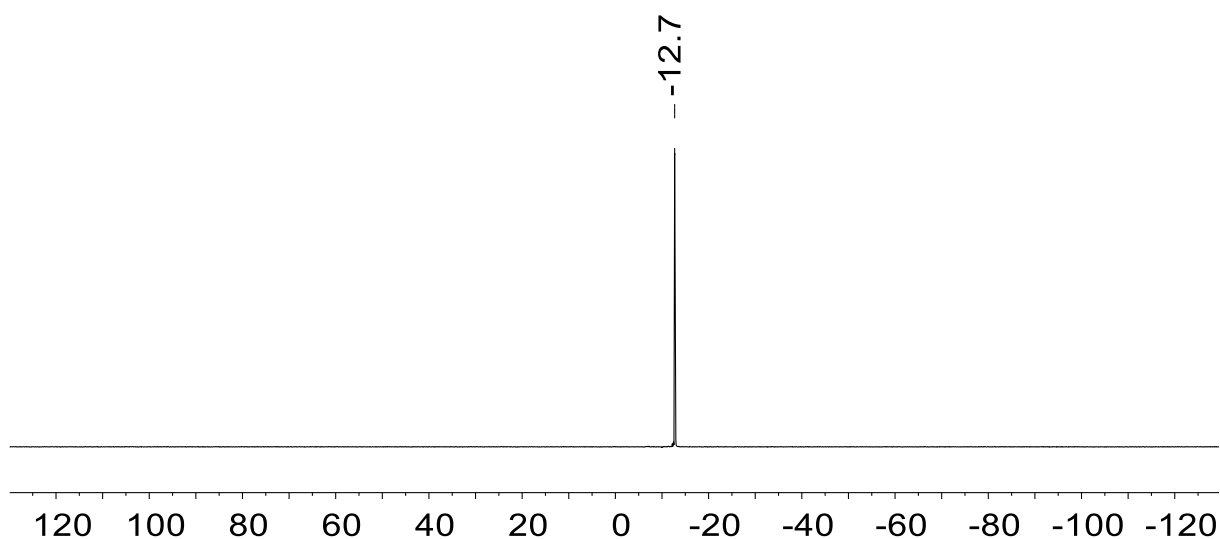
Das Diethylether-Alumol-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222f}$  wurde im Anschluss in THF aufgenommen und die erhaltene Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraus wurde das THF-Alumol-Addukt  $(\text{THF})\mathbf{222f}$  in nahezu quantitativer Ausbeute als gelblicher Feststoff erhalten. Nach Umkristallisation aus einem *n*-Pentan/THF-Gemisch (2:1) und Verdampfen des Lösungsmittels wurden Kristalle des Addukts  $(\text{THF})\mathbf{222f}$  erhalten, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren. Auf die NMR spektroskopische Charakterisierung des Diethylether-Alumol-Addukts  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222f}$  wird an dieser Stelle nicht genauer eingegangen. Die charakteristischen NMR Signale sind jedoch im nächsten Kapitel in Tabelle 20 aufgeführt. Für das THF-Alumol-Addukt  $(\text{THF})\mathbf{222f}$  ist in Abbildung 150 das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum abgebildet.



**Abbildung 150.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten THF-Alumol-Addukts (THF)**222f**, # =  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

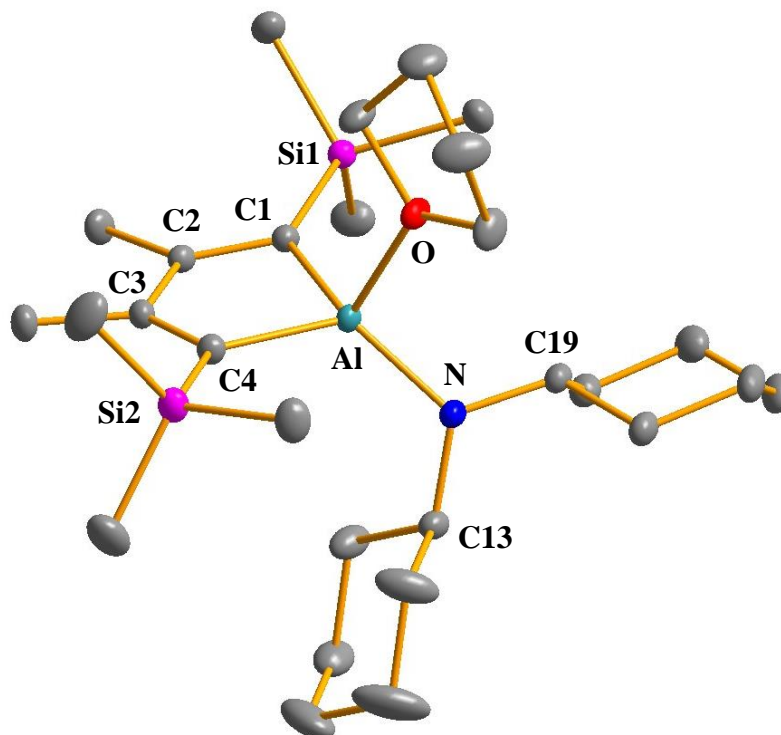
Dem  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum sind vier Signale für die zwei Cyclohexylgruppen des Aminosubstituenten zu entnehmen. Den  $\text{C}^\alpha$ -Atomen wird das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 56.2$  zugeordnet, den übrigen Kohlenstoffatomen  $\text{C}^{\beta,\gamma,\delta}$  werden die Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 38.0, 27.7$  und  $26.4$  zugeordnet. Das Vorliegen von lediglich vier Signalen deutet auf eine schnelle Rotation auf der NMR Zeitskala um die Al-N-Achse hin. Die Alumoleinheit wird durch insgesamt vier  $^{13}\text{C}$  Resonanzen abgebildet. Die Trimethylsilylgruppen weisen ein NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 2.6$ , die Methylgruppen ein NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 24.5$  auf. Die Ringkohlenstoffatome sind in diesem Fall auch im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum gut erkennbar. Die  $\text{C}^{1/4}$ -Atome zeigen eine  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 146.6$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 13.0$  Hz). Den Kohlenstoffatomen  $\text{C}^{2/3}$  wird das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 166.7$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.6$  Hz) zugeordnet. Die genaue Zuordnung erfolgte auch hier über das zweidimensionale  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  NMR HMBC Spektrum, welches an dieser Stelle nicht abgebildet ist. Das THF-Molekül, welches an das

Aluminiumatom koordiniert, zeigt insgesamt vier NMR Signale. Diese liegen bei  $\delta^{13}\text{C} = 71.2$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 29.0$  Hz), 68.8 ( $\Delta\nu_{1/2} = 32.6$  Hz) für die 2,5-Kohlenstoffatome sowie bei  $\delta^{13}\text{C} = 25.5, 25.2$  für die 3,4-Kohlenstoffatome. Diese  $^{13}\text{C}$  NMR Signale können koordinierenden THF-Molekülen zugeordnet werden (freies THF:  $\delta^{13}\text{C} = 67.8, 25.7$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), die in Lösung austauschen. Die Breite der vier Signale kann sowohl auf den Austausch in Lösung der zwei THF-Moleküle am Aluminiumatom als auch auf eine mögliche gehinderte Rotation um die Al-O-Bindung zurückgeführt werden. Anhand des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums wurde in Übereinstimmung damit ein 2:1-Verhältnis von THF zu Alumol in der hier vermessenen Probe festgestellt. In der  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie ist das charakteristische Signal der Trimethylsilylgruppen des Addukts (THF)**222f** zu sehen. Diese Resonanz liegt bei einer NMR chemischen Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -12.7$  (Abbildung 151).



**Abbildung 151.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NCy}_2$ -substituierten THF-Alumol-Addukts (THF)**222f**.





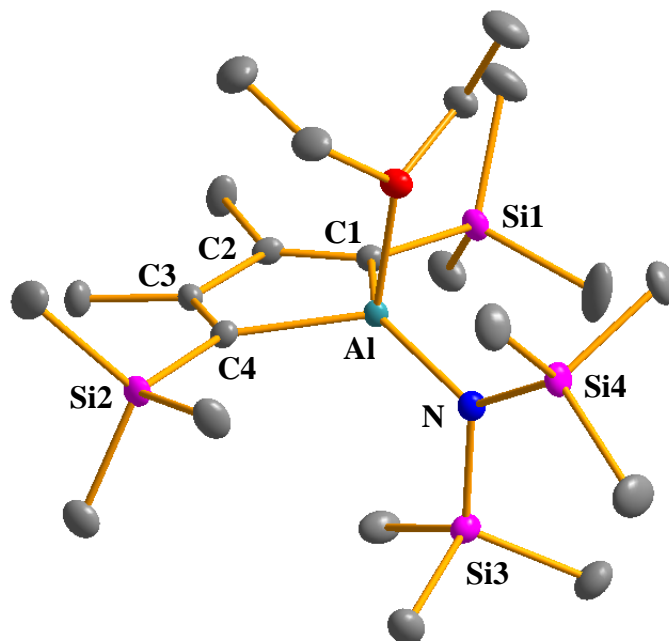
**Abbildung 152.** Molekülstruktur des THF-Alumol-Addukts (THF)**222f** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für (THF)**222f**: Al-C1 198.15(10), Al-C4 198.02(10), C1-C2 136.35(13), C2-C3 152.76(14), C3-C4 136.43(14), Al-N 182.23(9), Al-O 192.74(8),  $\alpha(\text{Al}) = 170.0$ ,  $\sum\beta(\text{C}_2\text{AlN}) = 341.6$ .

Die Darstellung des THF-Alumol-Addukts (THF)**222f** wurde durch die aus der Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhaltene Molekülstruktur bestätigt. Die Molekülstruktur sowie deren strukturellen Parameter sind in Abbildung 152 aufgeführt. Das THF-Alumol-Addukt (THF)**222f** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle befinden sich 2 Formeleinheiten. Die Strukturen sind zu 44% fehlgeordnet. Diese Fehlordnung tritt jedoch nur für die 3,4-Kohlenstoffatome der THF-Einheit auf. Die Darstellung der fehlgeordneten Strukturen ist dem kristallographischen Anhang (Kapitel 9) zu entnehmen. In Abbildung 152 ist die zu 56% vorherrschende Struktur dargestellt. Die Molekülstruktur weist im Alumolring alternierende Bindungslängen für die Kohlenstoffatome der Butadieneinheit auf. Diese liegen bei  $d(\text{C1-C2}) = 136.4$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 152.8$  pm und  $d(\text{C3-C4}) = 136.4$  pm und weisen somit auf lokalisierte Doppelbindungen im nicht-aromatischen  $\pi$ -System hin (Literaturdaten zum

Vergleich:  $d(\text{C-C}) = 154.1 \text{ pm}$  und  $d(\text{C=C}) = 133.7 \text{ pm}$ ).<sup>[294]</sup> Die Aluminium-Stickstoff-Bindung von  $d(\text{Al-N}) = 182.2 \text{ pm}$  liegt zwischen den Summen theoretisch berechneter Kovalenzradien für eine Al-N-Einfachbindung (197 pm) sowie für eine Al-N-Doppelbindung (173 pm).<sup>[257]</sup> Anders verhält es sich für die Al-O-Bindung. Diese ist in der vorliegenden Molekülstruktur mit  $d(\text{Al-O}) = 192.7 \text{ pm}$  etwas größer als die Summe der berechneten Kovalenzradien für Al-O-Einfachbindungen (189 pm).<sup>[257]</sup> Dies ist jedoch nicht ungewöhnlich, da aufgrund der Koordination des THFs an das Aluminiumatom eine Beschreibung als dative Al-O-Bindung erfolgen kann. Anhand dieser dativen Bindung kann zudem die Verzerrung der tetraedrischen Umgebung des Aluminiums erklärt werden, die sich in einer Winkelsumme von  $\sum\beta(\text{C}_2\text{AlN}) = 341.6$  (Winkelsumme im regelmäßigen Tetraeder:  $\sum\beta = 328.5^\circ$ ) äußert, die aus den Winkeln C1-Al-C4, C1-Al-N und C4-Al-N berechnet wird.

### 3.4.3.3 Vergleich und quantenmechanische Analyse der Alumolderivate

Neben dem dargestellten Mes\*-substituierten Alumol **222h** sowie den NCy<sub>2</sub>-substituierten Ether-Alumol-Addukten (Et<sub>2</sub>O)**222f** und (THF)**222f** wird im Folgenden auch das aus der eigenen Masterarbeit bekannte N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierte Diethylether-Alumol-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222b** weiterführend betrachtet und ebenfalls im Kontext literaturbekannter Verbindungen diskutiert.<sup>[210]</sup> Eine Molekülstruktur wurde bereits in der Vorarbeit erhalten und ist in Abbildung 153 nochmals dargestellt.<sup>[210]</sup> Die Molekülstruktur weist auf lokalisierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im  $\pi$ -System des Alumolrings hin. Die C-C-Bindungslängen der Butadieneinheit betragen in einer alternierenden Abfolge:  $d(\text{C1-C2}) = 135.2 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C2-C3}) = 151.9 \text{ pm}$  und  $d(\text{C3-C4}) = 136.1 \text{ pm}$ . Das Aluminiumatom ist aufgrund der Koordination des Diethylethermoleküls tetraedrisch umgeben. Die tetraedrische Geometrie ist jedoch verzerrt. Dies ist an der Winkelsumme  $\sum\beta(\text{C}_2\text{AlN}) = 343.9^\circ$  der C<sub>2</sub>AlN-Einheit erkennbar.<sup>[210]</sup>



**Abbildung 153.** Molekülstruktur des Et<sub>2</sub>O-Alumol-Addukts (Et<sub>2</sub>O)**222b** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet).

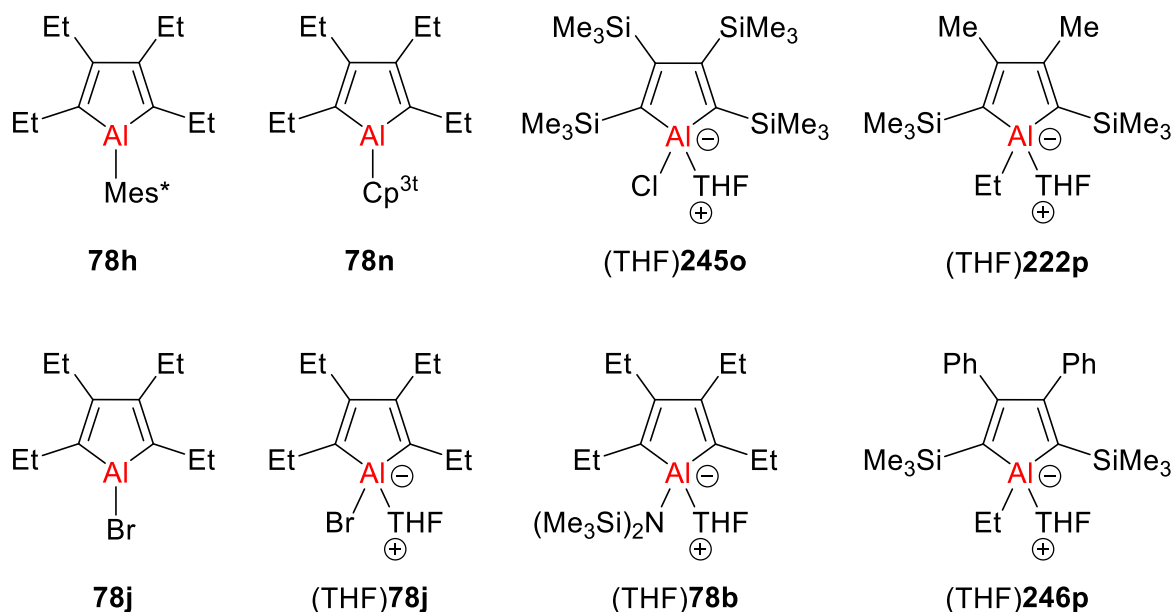
Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für (Et<sub>2</sub>O)**222b**: Al-C1 197.8(3), Al-C4 197.5(3),

C1-C2 135.2(4), C2-C3 151.9(4), C3-C4 136.1(4), Al-N 184.1(2), Al-O 196.9(2),

$$\alpha(\text{Al}) = 175.1, \sum\beta(\text{C}_2\text{AlN}) = 343.9.^{[210]}$$

Zum Vergleich der NMR spektroskopischen Daten sowie der strukturellen Parameter des dargestellten Alumols **222h** und der dargestellten Ether-Alumol-Addukte (Et<sub>2</sub>O)**222b**, (Et<sub>2</sub>O)**222f** und (THF)**222f** wurden die in Abbildung 154 aufgeführten Verbindungen aus der Literatur ausgewählt. Auch wenn Alumole bereits seit längerer Zeit bekannt sind und vor allem in den letzten Jahren eine Reihe weiterer dieser Verbindungen synthetisiert wurden, bilden sie nach wie vor eine nicht gut untersuchte Verbindungsklasse, sodass durch die hier abgebildeten Verbindungen bereits ein Großteil aller beschriebenen Alumole abgedeckt ist. Die Synthese dieser Alumole beruht zumeist in Analogie zum in dieser Arbeit dargestellten Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222f** auf der Salzmetathesereaktion der entsprechenden Dilithiobutadiene mit den jeweiligen Aluminiumdihalogeniden. Eine Ausnahme ist das THF-Alumol-Addukt (THF)**245o** von LEE ET AL., welches nach Umlagerung des eigentlich angestrebten Alumina[4]pyramidans **244o** erhalten wurde.<sup>[290]</sup> Eine Synthese der Alumole aus Germolderivaten unter Abspaltung

des Germaniums ist nicht bekannt, sodass die Syntheseroute, die zu Verbindung **222h** und (Et<sub>2</sub>O)**222b** führte, als eine neue alternative Syntheseroute von Alumolen zu betrachten ist.



**Abbildung 154.** Ausgewählte Alumole und THF-Alumol-Addukte aus der Literatur.<sup>[129-131, 290, 320, 322]</sup>

Die charakteristischen NMR spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen **222h**, (Et<sub>2</sub>O)**222f**, (THF)**222f**, (Et<sub>2</sub>O)**222b** sowie der Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 20 aufgeführt. Als charakteristisch werden in diesem Zusammenhang insbesondere die <sup>13</sup>C NMR Signale der Ringkohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> und, wenn möglich, die <sup>29</sup>Si NMR Signale der Trimethylsilylgruppen in 2,5-Position betrachtet. Zusätzlich sind für die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen quantenchemisch berechnete NMR Daten angegeben. Diese wurden mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet und liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten NMR spektroskopischen Daten.<sup>[255]</sup> Die vier in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alumole bzw. deren Addukte **222h**, (Et<sub>2</sub>O)**222f**, (THF)**222f**, (Et<sub>2</sub>O)**222b** liegen insgesamt in guter Übereinstimmung mit den Vergleichsverbindungen. Insbesondere die ethylsubstituierten Alumole (THF)**222p** und (THF)**246p** der Arbeitsgruppe XI weisen sehr ähnliche <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebungen für die Ringkohlenstoffatome auf.<sup>[322]</sup> Für die sechs Verbindungen

liegen diese in den Bereichen  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 144.8\text{-}147.8$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 166.6\text{-}172.1$ . Eine  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung wurde für die Trimethylsilylgruppen nicht angegeben. Die 2,3,4,5-tetraethylsubstituierten Alumole bzw. THF-Alumol-Addukte **78h**, **78n**, **78j**, (THF)**78j** und (THF)**78b** weisen für die  $\text{C}^{1/4}$ -Atome ähnliche  $^{13}\text{C}$  Resonanzen auf ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 135.7\text{-}146.5$ ), für die  $\text{C}^{2/3}$ -Atome sind die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale zumindest in einem ähnlichen Bereich ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 155.6\text{-}158.9$  und  $178.5$ ) zu finden.<sup>[129-131, 320]</sup> Eine Ausnahme in dieser Reihe stellt jedoch das Addukt (THF)**245o** von LEE ET AL. dar.<sup>[290]</sup> Diese sind mit  $^{13}\text{C}$  NMR Signalen von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 173.3$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 190.0$  stärker tieffeldverschoben. Dies ist vermutlich auf die Tetrakis(trimethylsilyl)substitution des Alumolrings in 2,3,4,5-Position zurückzuführen.

**Tabelle 20.** Übersicht charakteristischer NMR spektroskopischer Daten der dargestellten Alumole und Ether-Alumol-Addukte im Vergleich zu quantenchemisch berechneten Werten (kursiv in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau)<sup>[255]</sup> sowie zu ausgewählten Verbindungen aus der Literatur.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{C}^{\text{Ring}}\text{-SiMe}_3)$
<b>222h</b>	145.7 ( <i>135</i> )	168.4 ( <i>166</i> )	-11.7 ( <i>-13</i> )
(Et <sub>2</sub> O) <b>222f</b>	146.9 ( <i>134</i> )	166.6 ( <i>166</i> )	-12.6 ( <i>-14</i> )
(THF) <b>222f</b>	146.6 ( <i>133</i> )	166.7 ( <i>166</i> )	-12.7 ( <i>-14</i> )
(Et <sub>2</sub> O) <b>222b</b>	144.8 ( <i>138</i> )	167.4 ( <i>164</i> )	-12.1 ( <i>-13</i> )
<b>78h</b> <sup>[129]</sup>	144.0	156.2	-
<b>78n</b> <sup>[131]</sup>	135.7	158.9	-
<b>78j</b> <sup>[130]</sup>	146.5	178.5	-
(THF) <b>78j</b> <sup>[130]</sup>	140.8	156.2	-
(THF) <b>78b</b> <sup>[320]</sup>	143.0	155.6	-
(THF) <b>245o</b> <sup>[290]</sup>	173.3	190.0	-13.2, -12.9
(THF) <b>222p</b> <sup>[322]</sup>	146.5	168.0	-
(THF) <b>246p</b> <sup>[322]</sup>	147.8	172.1	-

Der Vergleich der strukturellen Parameter der Alumole bzw. ihrer Addukte ist nur auf einige Beispiele beschränkt (Tabelle 21). Aus der Literatur wurden das Beispiel der TOKITOH-Gruppe **78h** und die Beispiele der XI-Gruppe (THF)**78b** sowie (THF)**246p** ausgewählt.<sup>[129, 322]</sup> Für das Addukt (THF)**222p** sind keine Strukturdaten angegeben. Diese konnten bislang auch nicht für

---

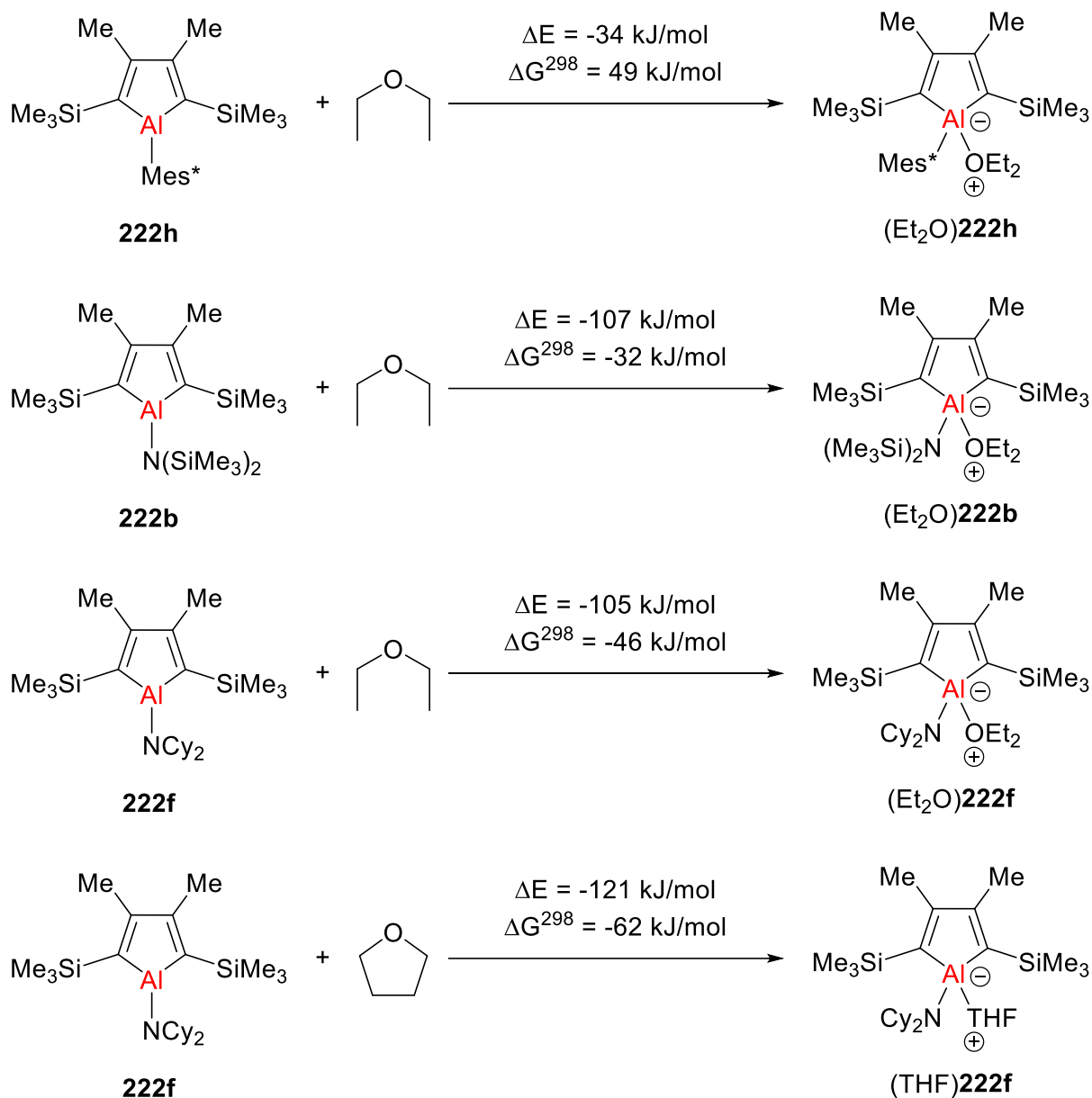
das Alumol **222h** erhalten werden. Allerdings lässt die gute Übereinstimmung der berechneten NMR spektroskopischen Daten mit den experimentellen Daten eine kurze Diskussion der quantenchemisch auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimierten Molekülstruktur von Alumol **222h** zu.

Die Parameter der ebenfalls auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimierten Molekülstrukturen des NCy<sub>2</sub>-substituierten Addukts (THF)**222f** und des N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Addukts (Et<sub>2</sub>O)**222b**<sup>[210]</sup> liegen mit den experimentell bestimmten strukturellen Daten in sehr guter Übereinstimmung. Die größten Abweichungen der in Tabelle 12 aufgeführten Parameter liegen für die berechneten Strukturen bei ca. 1%. Insgesamt ergibt sich unabhängig der Substitutionsmuster ein sehr einheitliches Bild für die hier aufgeführten Alumolderivate mit nur geringfügigen Unterschieden. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des nicht-aromatischen  $\pi$ -Systems im Alumolring weisen alternierende Bindungslängen auf. Diese liegen jeweils in den Bereichen  $d(\text{C1-C2}) = 134.7\text{-}136.4$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 151.9\text{-}153.4$  pm und  $d(\text{C3-C4}) = 135.4\text{-}136.4$  pm. Die donorfreen Mes\*-substituierten Alumole **222h** und **78h**<sup>[129]</sup> weisen leicht kürzere Al-C1- und Al-C4-Bindungslängen ( $d(\text{Al-C1/Al-C4}) = 195.2\text{-}195.8$ ) als die donorstabilisierten amino- und ethylsubstituierten Derivate (THF)**222f**, (THF)**222b**, (THF)**78b**<sup>[320]</sup> und (THF)**246p**<sup>[322]</sup> ( $d(\text{Al-C1/Al-C4}) = 197.4\text{-}198.6$ ) auf. Die Al-N-Bindungslängen zwischen  $d(\text{Al-N}) = 182.2\text{-}184.7$  und die Al-O-Bindungslängen zwischen  $d(\text{Al-O}) = 190.9\text{-}196.9$  für die Verbindungen (THF)**222f**, (THF)**222b**, (THF)**78b**<sup>[322]</sup> und (THF)**246p**<sup>[322]</sup> liegen ebenfalls in einem sehr ähnlichen Bereich. Die geringen Unterschiede hierbei ergeben sich aus den unterschiedlichen Substituenten des Aluminiumatoms bzw. der Auswahl des koordinierenden Ethers.

**Tabelle 21.** Übersicht relevanter Strukturparameter der dargestellten Alumole und Ether-Alumol-Addukte im Vergleich zu quantenchemisch berechneten Werten (kursiv in Klammern, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau) sowie zu ausgewählten Verbindungen aus der Literatur.<sup>[129, 210, 320, 322]</sup>

Strukturelle Parameter	<b>222h</b>	(THF) <b>222f</b>	(Et <sub>2</sub> O) <b>222b</b>	<b>78h</b>	(THF) <b>78b</b>	(THF) <b>246p</b>
Al-C1 [pm]	195.8 (195.8)	198.2 (197.5)	197.8 (197.4)	195.3	198.5	198.5
Al-C4 [pm]	195.5 (195.5)	198.0 (197.6)	197.5 (197.3)	195.2	197.4	198.6
C1-C2 [pm]	135.5 (135.5)	136.4 (135.5)	135.2 (135.4)	135.8	135.5	134.7
C2-C3 [pm]	153.4 (153.4)	152.8 (153.3)	151.9 (153.2)	152.4	152.2	152.3
C3-C4 [pm]	135.4 (135.4)	136.4 (135.5)	136.1 (135.5)	136.1	135.5	135.9
Al-N [pm]	-	182.2 (182.7)	184.1 (184.2)	-	184.7	-
Al-O [pm]	-	192.7 (195.1)	196.9 (198.5)	-	192.5	190.9
Al-C <sup>ipso</sup> [pm]	196.7 (196.7)	-	-	197.4	-	-

Entgegen des Ziels, das NCy<sub>2</sub>-substituierte Alumol **222f** als donorfrees Alumol zu erhalten, konnte dieses lediglich als Diethylether- bzw. als THF-Addukt isoliert werden. Das Mes\*-substituierte Alumol **222h** wurde wie erwartet in Analogie zum Literaturbeispiel **78h** donorfrei erhalten.<sup>[129]</sup> Abschließend wird daher untersucht, ob sich diese Ergebnisse auch in den Bindungsstärken der entsprechenden Aluminium-Sauerstoff-Bindungen widerspiegeln. Für die Koordination der Ether an die Alumole wurden die relativen freien Energien  $\Delta E$  und GIBBS-Enthalpien  $\Delta G^{298}$  auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau berechnet. Die Reaktionsgleichungen inklusive der erhaltenen Energien sind in Abbildung 155 gezeigt.



**Abbildung 155.** Berechnete relative Energien  $\Delta E$  und Enthalpien  $\Delta G^{298}$  der Koordination der Ether an die Alumole **222h**, **222b** und **222f** als Maß der Bindungsstärke der dativen Aluminium-Sauerstoff-Bindung (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

Der Vergleich der relativen freien Energien  $\Delta E$  zeigt, dass die Koordination des Diethylethers für die Alumole **222h**, **222b** und **222f** exotherm ist. Im Fall des Mes\*-substituierten Alumols **222h**, welches im Experiment donorfrei dargestellt wurde, ist die Reaktion mit  $\Delta E = -34 \text{ kJ/mol}$  jedoch weniger stark exotherm als für die Aminoalumole **222b** und **222f** mit  $\Delta E = -107 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\Delta E = -105 \text{ kJ/mol}$ . Die GIBBS-Enthalpie der Koordination des Diethylethers an das



---

Alumol **222h** ist mit  $\Delta G^{298} = 49$  kJ/mol jedoch endergonisch und steht im Kontrast zu den Diethylether-Alumol-Addukten (Et<sub>2</sub>O)**222b** und (Et<sub>2</sub>O)**222f**. Deren Bildung ist nicht nur exotherm, sondern mit GIBBS-Enthalpien von  $\Delta G^{298} = -32$  kJ/mol und  $\Delta G^{298} = -46$  kJ/mol auch exergonisch. Dieser Unterschied in den GIBBS-Enthalpien liegt in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Des Weiteren wurde in Anlehnung an die experimentellen Durchführungen die Koordination von THF an das Alumol **222f** quantenchemisch untersucht. Für diese Reaktion wurde eine relative Energie von  $\Delta E = -105$  kJ/mol und eine GIBBS-Enthalpie von  $\Delta G^{298} = -62$  kJ/mol berechnet. Diese Energien liegen somit etwas niedriger als in der Reaktion mit Et<sub>2</sub>O. Der Austausch des Donors zur Synthese des THF-Alumol-Addukts (THF)**222f** ist somit thermodynamisch bevorzugt.

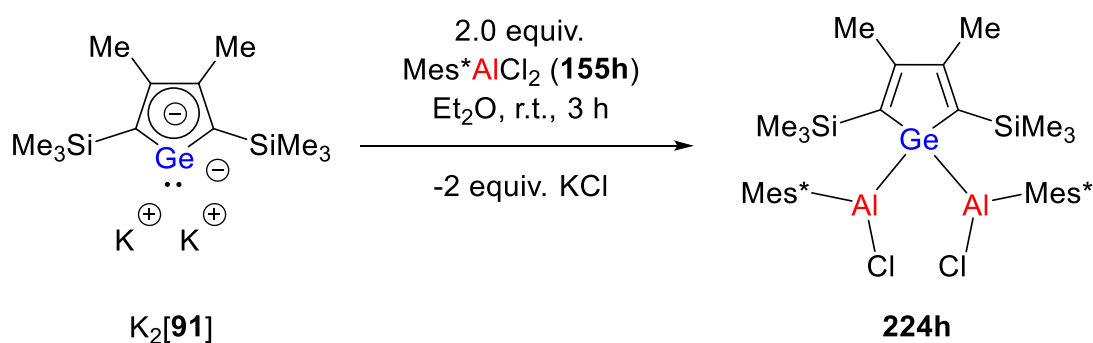
Zum Abschluss des Kapitels über die Alumole kann festgehalten werden, dass auch der Aminosubstituent NCy<sub>2</sub>, der im Allgemeinen, aber auch gegenüber dem N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rest eine gute bzw. eine bessere  $\pi$ -Donorfähigkeit zeigt, das LEWIS-saure Aluminiumzentrum nicht genügend elektronisch sättigt, um ein donorfrees Alumol **222f** zu erhalten. Stattdessen konnten die Addukte (Et<sub>2</sub>O)**222f** und (THF)**222f** isoliert werden, die durch die Koordination des Ethers nicht-aromatische Verbindungen sind. Das Ziel eines donorfreen Alumols konnte jedoch im Fall des Mes\*-substituierten Alumols **222h** erreicht werden. Dies gelang über eine bislang nicht beschriebene Syntheseroute nach Eliminierung elementaren Germaniums aus dem Alumol-Germanium-Komplex **221h** in quantitativer Ausbeute. Obwohl Alumol **222h** donorfrei ist, ist es als nicht-aromatische Verbindung einzustufen. Dies zeigen sowohl die NMR spektroskopischen Parameter als auch die theoretisch berechneten Strukturparameter, die eindeutig auf lokalisierte Elektronen im  $\pi$ -System des Alumols hinweisen. Zugleich wird das Vorliegen der Nicht-Aromatizität der Alumole durch NICS-Werte aus der Literatur unterstützt, die verglichen zu analogen potentiell anti-aromatischen Verbindungen, wie z.B. Borolen, deutlich geringer sind.<sup>[325-326]</sup> Weitere Studien über die Alumole folgten im Rahmen dieser Arbeit nicht.

### 3.4.4 Dialanylgermole

In der Synthese des Mes\*-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** wurde neben dem Alumol **222h** als Folgeprodukt auch unter optimierten Reaktionsbedingungen ein Nebenprodukt erhalten, welches als das Dialanylgermol **224h** identifiziert wurde. In Analogie zu den Diboryltetrolen **200f** und **201f** werden in diesem Kapitel die Synthese und Charakterisierung von zwei Dialanylgermolen behandelt.

#### 3.4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Dialanylgermole

Zur Darstellung des Dialanylgermols **224h** wurde eine Lösung von zwei Äquivalenten des Alans **155h** in Et<sub>2</sub>O vorgelegt und eine Suspension eines Äquivalents des Dikaliumgermacyclopentadiendiids K<sub>2</sub>[**91**] in Et<sub>2</sub>O langsam hinzugegeben (Schema 48). Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach Waschen des Rohprodukts wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Für das Dialanylgermol **224h** wurde eine Rohausbeute von 38% bestimmt. Der Feststoff selbst war nach Auswertung des <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie zu 11% mit Mes\*H verunreinigt (Abbildung 156). Weitere Versuche zur Aufreinigung durch Kristallisation gelangen nicht, da das Mes\*H ebenfalls kristallisierte. Aus diesen Umkristallisationsversuchen wurden aus *n*-Hexan wenige Kristalle des Dialanylgermols **224h** erhalten, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.

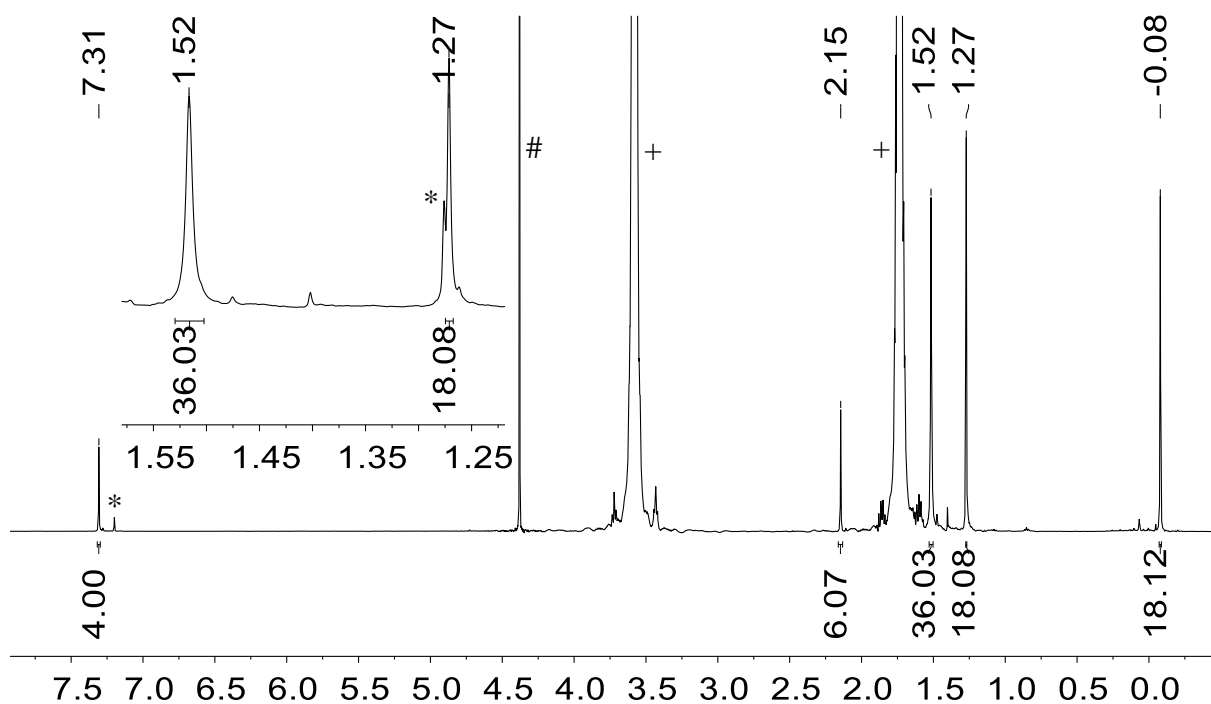


Schema 48. Synthese des Dialanylgermols **224h**.

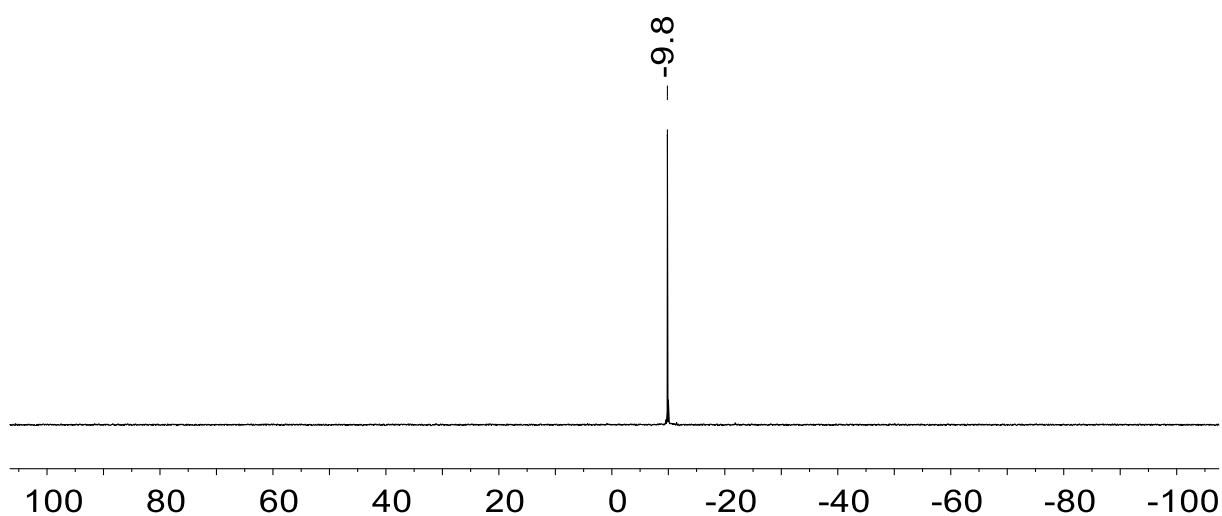
Die Charakterisierung der Verbindung **224h** erfolgte zunächst über die NMR Spektroskopie. Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum weisen die Trimethylsilylgruppen, benachbart zu den

Ringkohlenstoffatomen  $C^{1/4}$ , mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta^1H = -0.08$  und die Methylgruppen, benachbart zu den  $C^{2/3}$ -Atomen, von  $\delta^1H = 2.15$  jeweils nur eine Resonanz auf (Abbildung 156). Die Supermesitylgruppen (Mes\*) zeigen drei Resonanzen. Den Protonen in *meta*-Position des Arylrings wird das Signal bei  $\delta^1H = 7.31$  zugeordnet. Die *tert*-Butylgruppen, die in *ortho*-Position des Arylrings stehen, weisen ein Signal bei  $\delta^1H = 1.52$  auf, während die *tert*-Butylgruppen in *para*-Position ein Signal bei  $\delta^1H = 1.27$  zeigen. Die fünf Signale der Verbindung **224h** weisen ein Integralverhältnis von 4:6:36:18:18 auf. Daraus kann gefolgert werden, dass nicht nur die Substituenten des Germolrings, sondern auch die Supermesitylreste beider Alanyleinheiten magnetisch äquivalent sind.

Im  $^{29}Si$  INEPT NMR Spektrum ist lediglich ein Signal erkennbar. Diese Resonanz mit einer NMR chemischen Verschiebung von  $\delta^{29}Si = -9.8$  wird den Trimethylsilylgruppen zugeordnet. Anhand dieses Spektrums wird zudem deutlich, dass neben dem Mes\*H keine weiteren Verunreinigungen vorliegen, die auf Germol- oder Alumolspezies zurückzuführen sind.

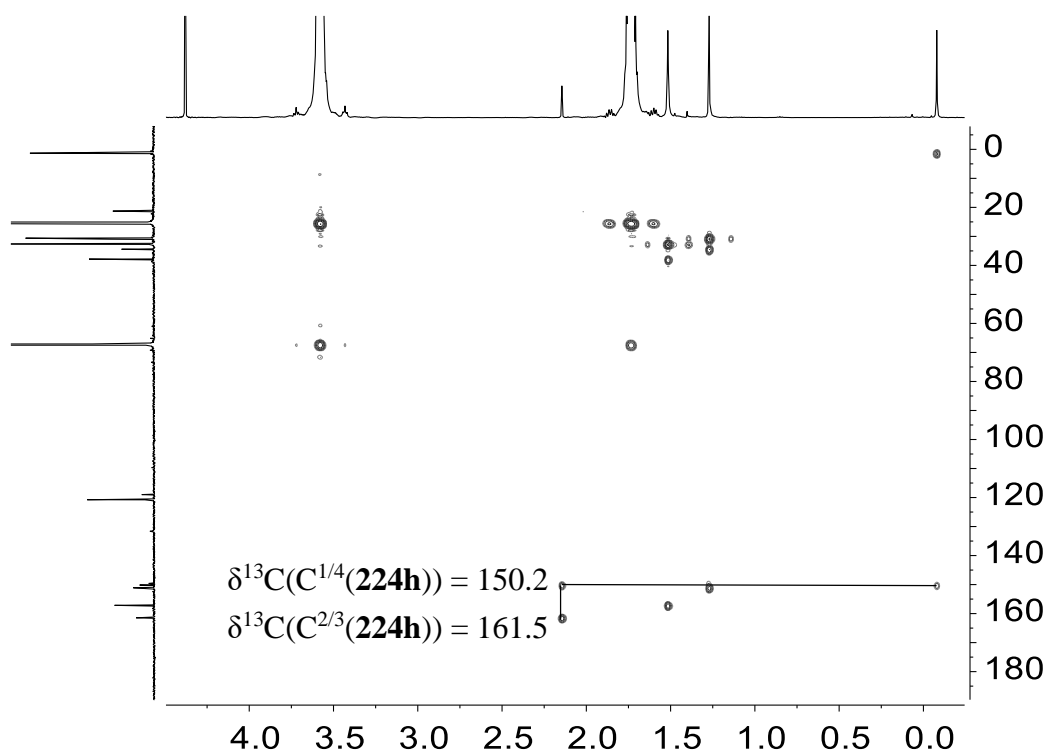


**Abbildung 156.**  $^1H$  NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.1 K, THF/ $D_2O$ -Kapillare) des Mes\*-substituierten Dialanylgermols **224h**, # = DHO, + = THF, \* = Mes\*H.



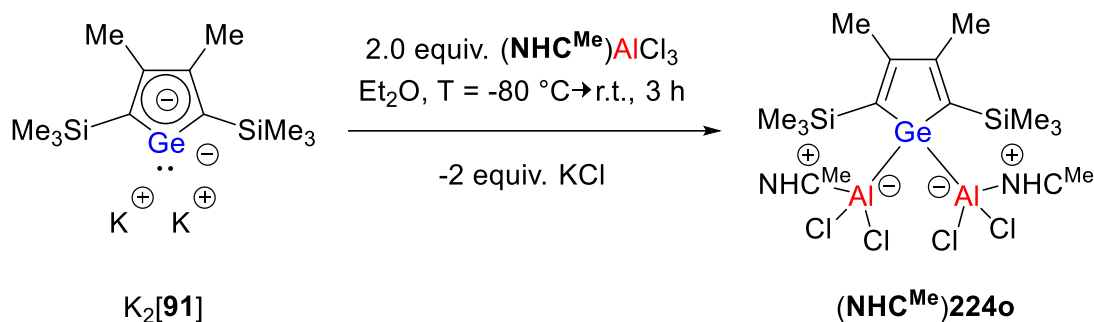
**Abbildung 157.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektrum (99.3 MHz, 305.1 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare) des Dialanylgermols **224h**.

Auch beim Dialanylgermol **224h** sind die charakteristischsten NMR Signale die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$ . Da diese im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie die quartären Kohlenstoffatome des Mes\*-Substituenten liegen, ist lediglich das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum gezeigt (Abbildung 158). Mithilfe dieses zweidimensionalen Spektrums können die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale leicht zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  zeigen eine Resonanz bei  $\delta^{13}\text{C} = 150.2$ , während die  $\text{C}^{2/3}$ -Atome ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 161.5$  zeigen.



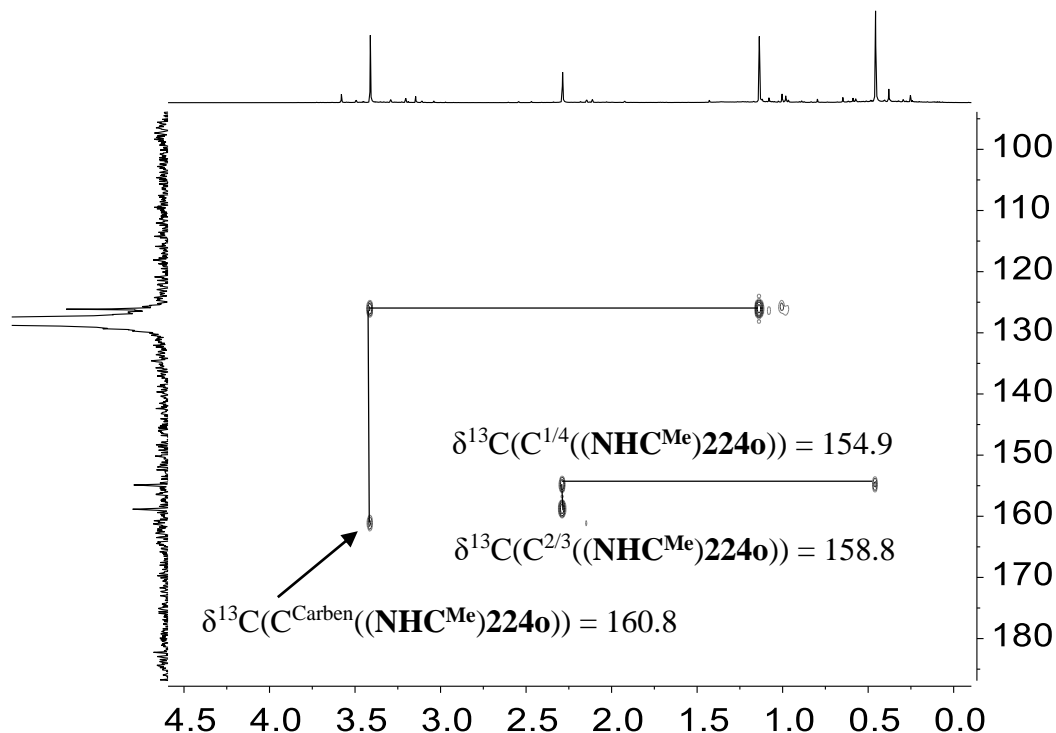
**Abbildung 158.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.1 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare) des Dialanylgermols **224h**.

Neben dem Dialanylgermol **224h** wurde ein zweites Dialanylgermol synthetisiert. Dabei handelte es sich um das NHC-stabilisierte Bis(dichloralanyl)germol ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**224o**. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden je zwei Äquivalente (bezogen auf  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$ ) des Carbens  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  und von  $\text{AlCl}_3$  für mindestens 1 h bei Raumtemperatur in Toluol gerührt, bis das dabei entstehende Addukt  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{AlCl}_3$  vollständig gelöst war.<sup>[327]</sup> Diese Lösung wurde bei  $T = -80\text{ °C}$  zu einer Suspension eines Äquivalents des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Nach erfolgter Reaktion und Aufarbeitung wurde das NHC-stabilisierte Bis(dichloralanyl)germol ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**224o** nach Kristallisation aus Toluol als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 42% erhalten. Die Umkristallisation des Feststoffs aus einer gesättigten Lösung in Toluol führte zu Kristallen, die für die Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.



**Schema 49.** Synthese des NHC-stabilisierten Bis(dichloralanyl)germols (**(NHC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>224o**).

Die NMR spektroskopische Charakterisierung wird an dieser Stelle für die Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>224o** auf das <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C HMBC NMR Spektrum beschränkt (Abbildung 159). Aufgrund der Korrelationen der Protonen der Trimethylsilylgruppen ( $\delta^1\text{H} = 0.46$ ) und der Methylprotonen ( $\delta^1\text{H} = 2.29$ ) der Germoleinheit zu den Ringkohlenstoffatomen C<sup>1/4</sup> kann diesen das <sup>13</sup>C NMR Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 154.9$  zugeordnet werden. Die Bestimmung der <sup>13</sup>C NMR chemischen Verschiebung der C<sup>2/3</sup>-Atome erfolgt über die zusätzliche Korrelation der Methylprotonen zu den C<sup>2/3</sup>-Atomen, angezeigt durch das Kreuzsignal bei  $\delta^1\text{H} = 2.29$  /  $\delta^{13}\text{C} = 158.8$ . Da es sich bei dem stabilisierenden Carben um das Tetramethylimidazolyl-2-iden **NHC<sup>Me</sup>** handelt, kann ebenso eine Zuordnung der charakteristischen NMR Signale über das <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C HMBC NMR Spektrum erfolgen. Die Protonen der an den Stickstoffatomen gebundenen Methylgruppen koppeln dabei sowohl zu den C-Atomen in 3,4-Position des Rings als auch zum Carben-C-Atom, während die Protonen der in 3,4-Position gebundenen Methylgruppen lediglich zu den Kohlenstoffatomen in 3,4-Position des Rings koppeln. Aus den erhaltenen Kreuzsignalen kann daher dem Carbenkohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 160.8$  zugeordnet werden. Diese liegt im typischen Bereich für koordinierende NHCs. Nicht zuletzt sind beide **NHC<sup>Me</sup>**-Einheiten magnetisch äquivalent.



**Abbildung 159.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektrum (500.1 MHz, 305.1 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Bis(dichloroalanyl)germols ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{224o}$ ).

Eine Übersicht sowie der Vergleich der charakteristischen NMR Verschiebungen der zwei beschriebenen Dialanylgermole **224h** und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{224o}$ ) mit den entsprechenden NMR Parametern relevanter anderer Verbindungen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Aus dem Vergleich geht hervor, dass die hier synthetisierten Ditreilyltetrole, dies sind **200f**, **201f**, **224h** und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{224o}$ ), sehr ähnliche charakteristische  $^{13}\text{C}$  NMR Signale für die Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  aufweisen. Diese liegen jeweils in den Bereichen  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 150.2\text{-}154.9$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 158.8\text{-}169.9$ . Verglichen zum Dichlorgermol **144** haben die Boryl- bzw. Alanylgruppen insbesondere einen Einfluss auf die Verschiebung der  $\text{C}^{1/4}$ -Kohlenstoffatome. Dabei ergibt sich ein Unterschied von  $\Delta(\delta^{13}\text{C}) = 17.4\text{-}22.1$ .<sup>[256]</sup> Der Unterschied eines vierfach koordinierten Gruppe 13 Elements gegenüber einem dreifach koordinierten Gruppe 13 Element in den Ditreilyltetrolen ist demnach nur gering. Nicht zuletzt ist das Carbenkohlenstoffatom der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit in ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{224o}$ ) gegenüber dem Carbenkohlenstoffatom des freien  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 212.9$ )<sup>[215]</sup> typischerweise hochfeldverschoben.

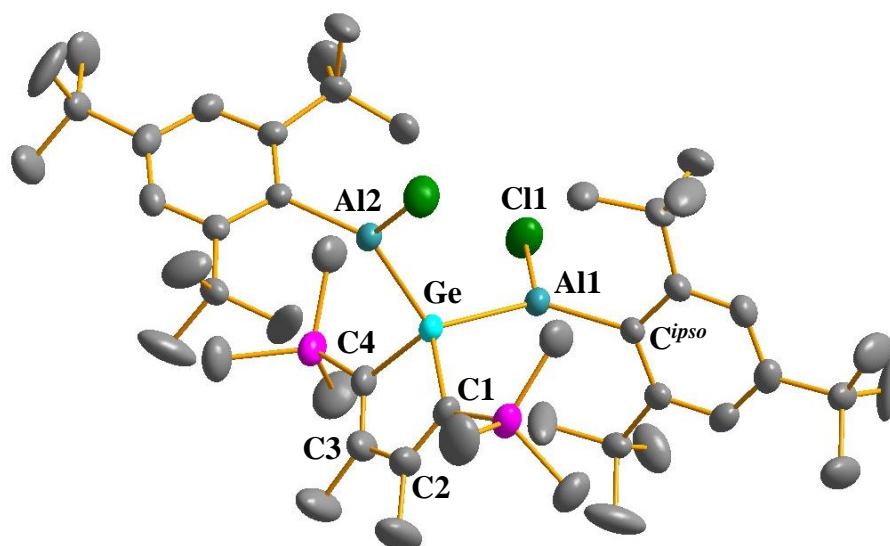
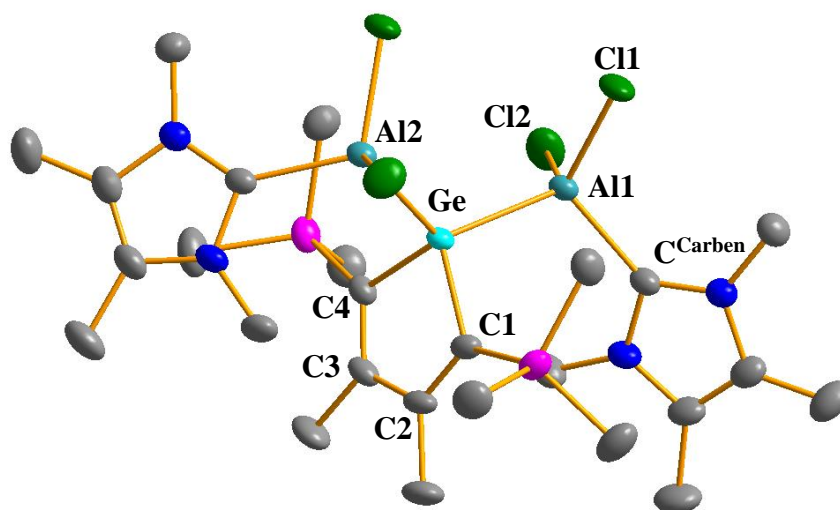
**Tabelle 22.** Vergleich charakteristischer  $^{13}\text{C}$  NMR chemischer Verschiebungen der dargestellten Dialanylgermole mit ausgewählten bekannten Verbindungen.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}})$
<b>224h</b>	150.2	161.5	-
<b>(NHC<sup>Me</sup>)224o</b>	154.9	158.8	160.8
<b>200f</b>	152.5	161.8	-
<b>201f</b>	152.4	169.9	-
<b>144</b> <sup>[256]</sup>	132.8	160.9	-
<b>NHC<sup>Me</sup></b> <sup>[215]</sup>	-	-	212.9

Für beide dargestellten Dialanylgermole **224h** und **(NHC<sup>Me</sup>)224o** konnten zudem Molekülstrukturen aus der Röntgenstrahlbeugungsanalyse erhalten werden. Verbindung **224h** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur war zu 28% fehlgeordnet. Die Fehlordnung bezog sich jedoch lediglich auf die *tert*-Butylgruppen in *para*-Position der Supermesitylreste und ist dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Die für die Diskussion relevanten Atome waren nicht fehlgeordnet. Die zu 72% vorherrschende Molekülstruktur ist in Abbildung 160 zu sehen. Verbindung **(NHC<sup>Me</sup>)224o** kristallisierte ebenfalls monoklin in der Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist ebenfalls in Abbildung 160 dargestellt.

Wie bereits in der NMR Spektroskopie festgestellt, weisen auch die Molekülstrukturen der Dialanylgermole starke Ähnlichkeiten auf. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Butadieneinheit des Germolrings deuten jeweils auf ein  $\pi$ -System mit lokalisierten Doppelbindungen hin. Diese liegen für das Dialanylgermol **224h** bei  $d(\text{C1-C2}) = 134.8$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 148.6$  pm und  $d(\text{C3-C4}) = 134.8$  pm und für **(NHC<sup>Me</sup>)224o** in einem ähnlichen Bereich von  $d(\text{C1-C2}) = 136.3$  pm,  $d(\text{C2-C3}) = 148.0$  pm und  $d(\text{C3-C4}) = 136.3$  pm. Die strukturellen Parameter der Butadiensysteme sind demnach auch mit denen der Diboryltetrole **200f** und **201f** vergleichbar (Abbildung 102, Kapitel 3.3.4.1).



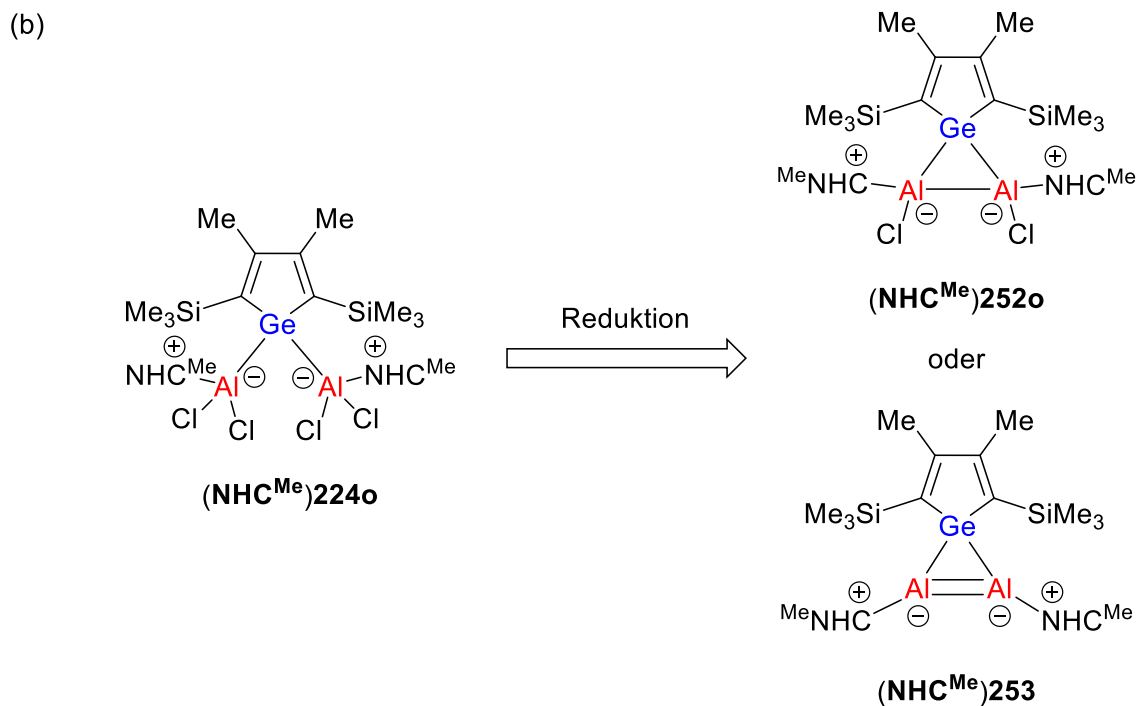
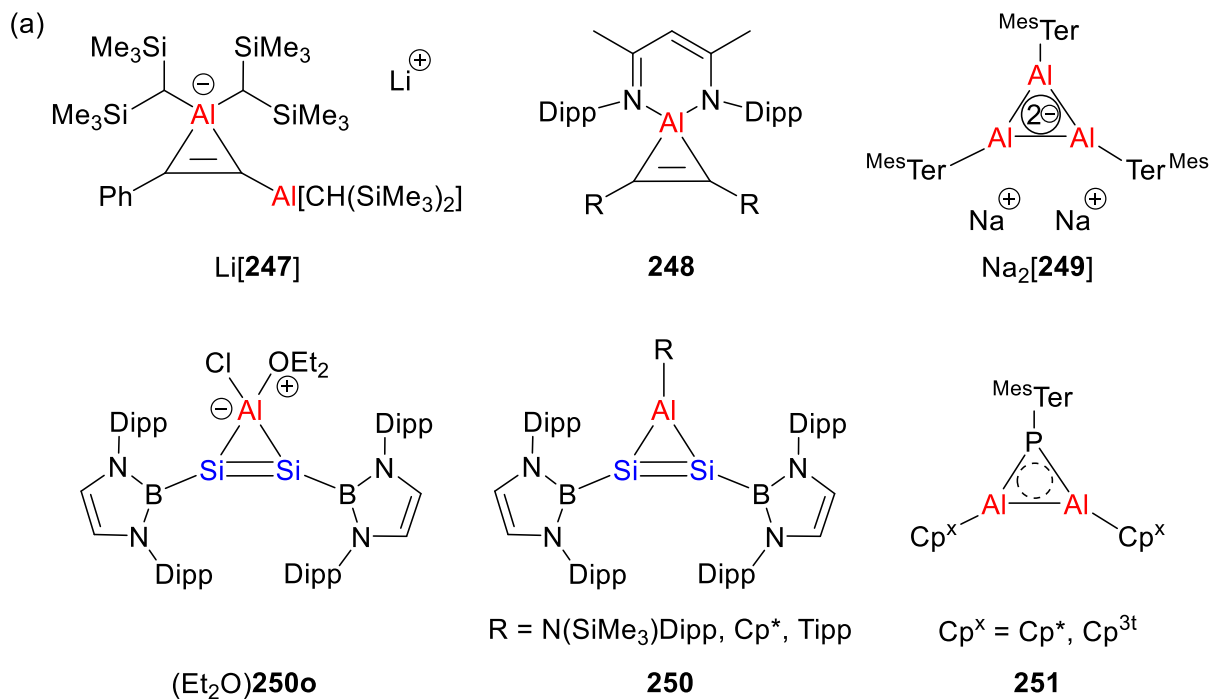
**224h****(NHC<sup>Me</sup>)224o**

**Abbildung 160.** Molekülstrukturen des Dialanylgermols **224h** sowie des NHC-stabilisierten Bis(dichloroalanyl)germols **(NHC<sup>Me</sup>)224o** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **224h**: Ge-Al1 247.20(6), Ge-Al2 247.21(6), Ge-C1 197.0(2), Ge-C4 197.0(2), C1-C2 134.8(3), C2-C3 148.6(5), C3-C4 134.8(3), Al1-C<sup>ipso</sup> 195.83(19), Al1-Cl1 215.31(8); für **(NHC<sup>Me</sup>)224o**: Ge-Al1 248.71(4), Ge-Al2 248.72(4), Ge-C1 196.43(13), Ge-C4 196.43(13), C1-C2 136.30(19), C2-C3 148.0(3), C3-C4 136.30(19), Al1-C<sup>Carben</sup> 204.78(14), Al1-Cl1 215.97(5), Al1-Cl2 216.54(5).

Die Germanium-Aluminium-Bindungen in Verbindung **224h** sind mit jeweils  $d(\text{Ge-Al}) = 247.2 \text{ pm}$  als Ge-Al-Einfachbindungen einzustufen. Dies zeigt ein Vergleich mit der Summe theoretisch berechneter Kovalenzradien, die  $247 \text{ pm}$  beträgt.<sup>[257]</sup> Des Weiteren liegen diese Einfachbindungen unter den kürzesten Germanium-Aluminium-Bindungen, die bislang experimentell bestimmt wurden. Dies zeigt ein Vergleich mit der Literatur.<sup>[280, 328-329]</sup> Die Germanium-Aluminium-Bindungen in  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{224o}$  sind ähnlich einzuordnen, sind allerdings mit  $d(\text{Ge-Al}) = 248.7 \text{ pm}$  geringfügig länger. Das Aluminiumatom ist in diesem Fall jedoch tetraedrisch und nicht trigonal-planar umgeben. Zudem ist ein deutlicher Unterschied zwischen den kovalenten Al-C-Bindungen beim Dialanylgermol **224h** ( $d(\text{Al-C}^{\text{ipso}}) = 195.8 \text{ pm}$ ) und den dativen Al-C-Bindungen bei Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{224o}$  ( $d(\text{Al-C}^{\text{Carben}}) = 204.8 \text{ pm}$ ) erkennbar.

#### 3.4.4.2 Versuch der Reduktion des NHC-stabilisierten Bis(dichloralanyl)-germols $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{224o}$

In Analogie zu den Diboryltetrolen **200f** und **201f** bietet die Verbindungsklasse der Dialanylgermole **224** gute Voraussetzungen, durch Reduktionsreaktionen schwere Homologe des Cyclopropanes oder des Cyclopropens darzustellen. Das Mes\*-substituierte Dialanylgermol **224h** besitzt pro Alanyleinheit eine Halogenfunktion, sodass potentiell Zugang zu einem Dialuminagermiran oder zum Kaliumsalz eines Dialuminagermirendiids gewährt wäre. Das NHC-stabilisierte Bis(dichloralanyl)germol  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{224o}$  hingegen besitzt pro Alanyleinheit zwei Halogenfunktionen, sodass Umsetzungen mit zwei oder vier Äquivalenten eines Reduktionsmittels, wie z.B.  $\text{KC}_8$ , zu einem neutralen NHC-stabilisierten Dialuminagermiran  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{252o}$  oder zu einem neutralen NHC-stabilisierten Dialuminagermiren  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{253}$  führen können (Abbildung 161b). Schwere Homologe des Cyclopropanes bzw. des Cyclopropens mit  $\text{GeAl}_2$ -Motiv als zentralem Dreiring sind in der Literatur noch nicht bekannt. Allerdings sind ähnliche Verbindungen in der Literatur beschrieben. Diese sind in Abbildung 161a aufgeführt.

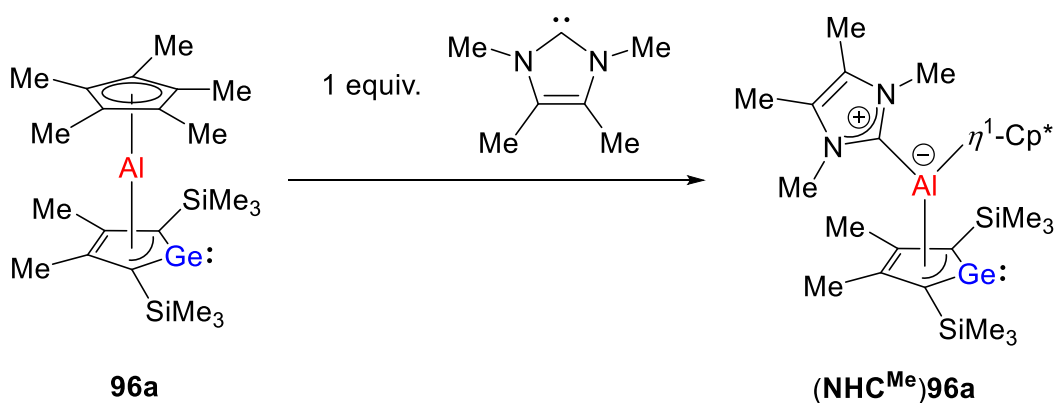


**Abbildung 161.** (a) Ausgewählte Beispiele für aluminiumbasierte schwere Homologe des Cyclopropanes und des Cyclopropens.<sup>[330-336]</sup> (b) Mögliche Bildung eines NHC-stabilisierten Dialuminagermirans (NHC<sup>Me</sup>)252o oder Dialuminagermirens (NHC<sup>Me</sup>)253 nach Reduktion des NHC-stabilisierten Bis(dichloroalanyl)germols (NHC<sup>Me</sup>)224o.

Ein erster Reduktionsversuch mit einem fünffachen Überschuss  $KC_8$  wurde entsprechend der Abbildung 161b für das NHC-stabilisierte Bis(dichloralanyl)germol ( $NHC^{Me}$ )**224o** versucht. NMR spektroskopisch konnte dabei zwar festgestellt werden, dass eine Reaktion stattfand, diese aber nicht selektiv verläuft. Es wurde demnach eine Mischung nicht identifizierbarer Verbindungen erhalten. Festhalten lässt sich jedoch, dass anders als bei den Reduktionsversuchen des Diborylgermols **201f** (Kapitel 3.3.4.2) kein Edukt in der Reaktion verblieb. Hier bedürfte es weiterer Untersuchungen, die neben der Auswahl des richtigen Reduktionsmittels und der Zahl seiner eingesetzten Äquivalente auch schwerere Homologe der hier genutzten Aluminiumchloridderivate in Betracht ziehen sollten. Dies legen in der Literatur beschriebene vergleichbare Reduktionsreaktionen von Aluminiumhalogeniden nahe. Da allerdings diese Reduktionsversuche nicht Gegenstand der eigentlichen Arbeit waren, wurden keine weiteren Untersuchungen dazu durchgeführt.

### 3.4.5 NHC-stabilisierte Alumina-BCH-Germylene

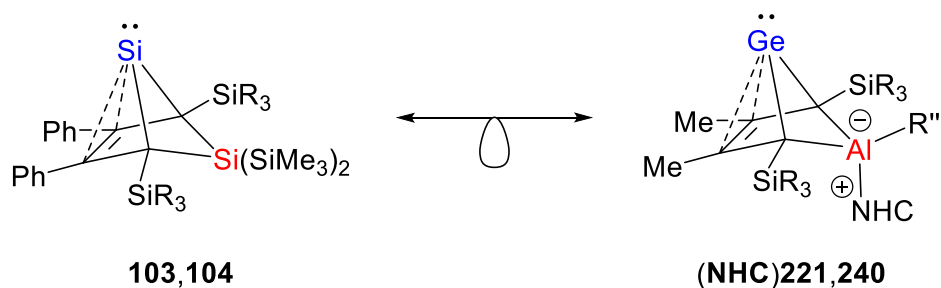
Reaktivitätsstudien des Cp\*-substituierten  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexes, dem Germaaluminocen **96a**, gegenüber dem N-heterocyclischen Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  konnten zeigen, dass das zentrale Aluminiumatom als LEWIS-saures Zentrum fungiert. Der nucleophile Angriff resultierte in Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{96a}$ , bei dem das Aluminiumzentrum neben der Bindung zum Carben zum Cp\*-Substituenten nur noch  $\eta^1$ -gebunden ist, während die Bindung zum Germolring weiterhin als  $\eta^3$ -Bindung beschrieben wird (Schema 50). Für Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{96a}$  kann demnach eine Beschreibung als NHC-stabilerter Aluminylen-Germol-Komplex erfolgen.<sup>[119]</sup>



**Schema 50.** Reaktivität des Germaaluminocens **96a** gegenüber  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ .<sup>[119]</sup>

Das NHC-Germaaluminocen-Addukt  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{96a}$  steht in einer Isolobalitätsbeziehung zu den Sila-BCH-Silylen **103-104**.<sup>[119, 168]</sup> Eine Umlagerung des Komplexes  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{96a}$  zum konstitutionsisomeren NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{221a}$ , in dem sich das Aluminiumatom in tetraedrischer Koordinationsumgebung befindet, wäre demnach ebenso möglich gewesen. Dies stünde in Analogie zur untersuchten Konstitutionsisomerie der Aluminagerma[5]pyramidane zwischen  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexen **221** und  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexen **96**. Auf Grundlage der dabei erzielten Ergebnisse wurde daher die Annahme getroffen, dass eine Umlagerung bzw. eine Isomerie NHC-stabilerter Aluminium-Germanium(II)-Komplexe  $(\text{NHC})\mathbf{221}$  und  $(\text{NHC})\mathbf{96}$  wie auch bei den Aluminagerma[5]pyridanen **221/96** in Abhängigkeit des Substituenten des Aluminiumatoms stehen könnte. Anfängliche Studien theoretischer und experimenteller Natur

darüber sind daher Gegenstand des letzten Abschnitts des Ergebnis- und Diskussionskapitels dieser Arbeit.



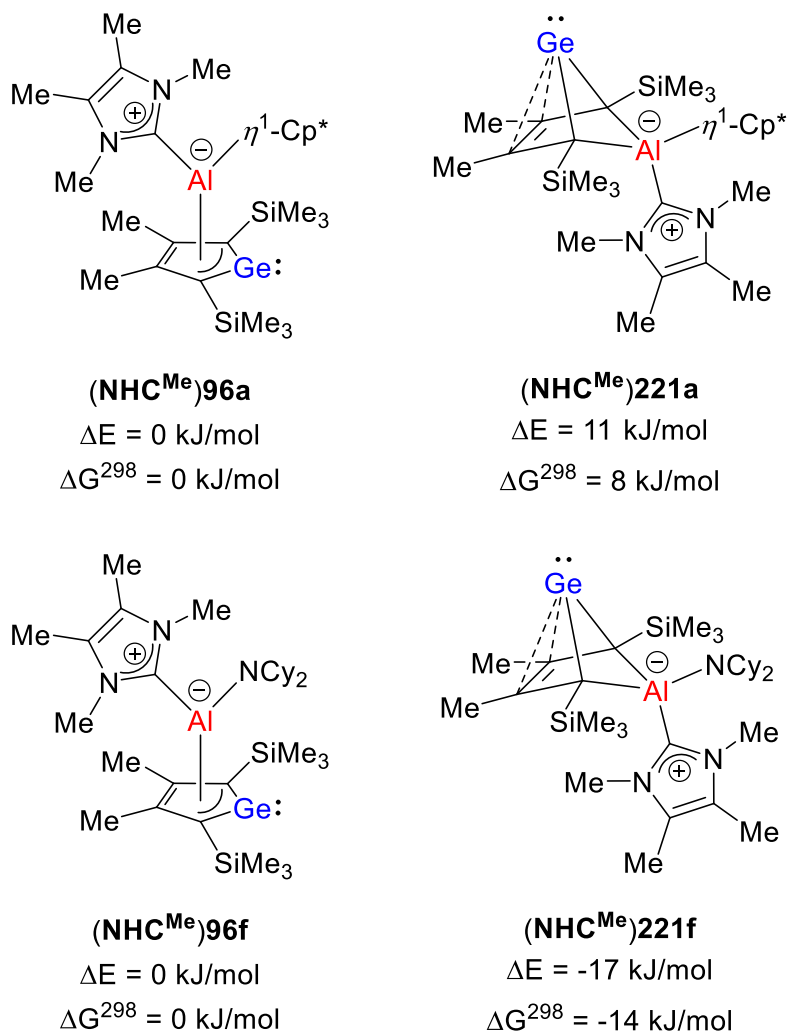
**Abbildung 162.** Isolobalitätsbeziehung zwischen Sila-BCH-Silylenen **103,104** und NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylenen **(NHC)221,240**.<sup>[168]</sup>

### 3.4.5.1 Theoretische Studien zur Konstitutionsisomerie NHC-stabilerter Aluminium-Germol-Komplexe und Alumina-BCH-Germylene

Die Untersuchung der Konstitutionsisomerie der NHC-stabilisierten Aluminylen-Germol-Komplexe **(NHC)96** und der Alumina-BCH-Germylene **(NHC)221** in Abhängigkeit des Substituenten des Aluminiumatoms erfolgte für die NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminium-Germanium-Verbindungen im Vergleich zum literaturbekannten Ergebnis, dem Cp\*-substituierten Aluminium-Germol-Komplex **(NHC)96a**.<sup>[119]</sup> Sowohl für den Cp\*- als auch den NCy<sub>2</sub>-Substituenten am Aluminiumatom wurden beide möglichen NHC<sup>Me</sup>-stabilisierten Isomere **(NHC<sup>Me</sup>)96a/(NHC<sup>Me</sup>)221a** und **(NHC<sup>Me</sup>)96f/(NHC<sup>Me</sup>)221f** berechnet und die relativen Isomerisationsenergien  $\Delta E$  und GIBBS-Enthalpien  $\Delta G^{298}$  (Abbildung 163) verglichen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau durchgeführt.

Für das literaturbekannte Beispiel wird in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen eine thermodynamische Begünstigung des Cp\*-substituierten Komplexes **(NHC<sup>Me</sup>)96a** berechnet. Das mögliche isomere NHC-stabilisierte Alumina-BCH-Germylen **(NHC<sup>Me</sup>)221a** liegt mit Werten von lediglich  $\Delta E = 11$  kJ/mol bzw.  $\Delta G^{298} = 8$  kJ/mol energetisch jedoch nur geringfügig höher. Diese geringen Energiedifferenzen deuten in

Analogie zu den Ergebnissen aus den Untersuchungen der Aluminagerma[5]pyramidane **221/96** bereits darauf hin, dass andere Substituenten des Aluminiumatoms zur thermodynamischen Begünstigung des isomeren NHC-Komplexes (**NHC**)**221** führen könnten, und wird für die NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexe (**NHC**<sup>Me</sup>)**96f** und (**NHC**<sup>Me</sup>)**221f** auch festgestellt.



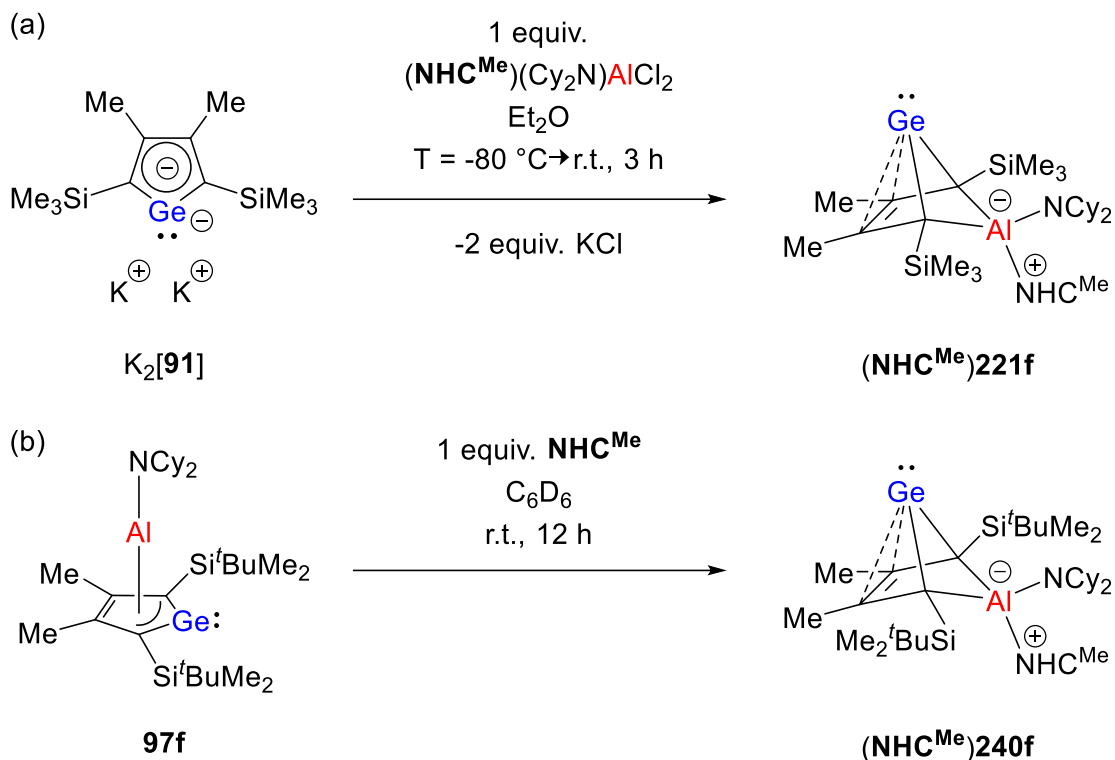
**Abbildung 163.** Isomerisationsenergien  $\Delta E$  und -enthalpien  $\Delta G^{298}$  bei 298 K (in kJ/mol) der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene (**NHC**<sup>Me</sup>)**221a** und (**NHC**<sup>Me</sup>)**221f** gegenüber den NHC-stabilisierten Aluminylen-Germolen (**NHC**<sup>Me</sup>)**96a** und (**NHC**<sup>Me</sup>)**96f** (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

Hierbei ergaben die quantenmechanischen Berechnungen, dass das NHC-Alumina-BCH-Germolen ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**221f** mit einer relativen HF-Energie von  $\Delta E = -17$  kJ/mol und einer relativen GIBBS-Enthalpie von  $\Delta G^{298} = -14$  kJ/mol gegenüber dem NHC-Aluminium-Germolen-Komplex ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**96f** thermodynamisch begünstigter ist. Diese vorangestellte theoretische Untersuchung der Konstitutionsisomerie in Abhängigkeit des Substituenten des Aluminiumatoms, in diesem Fall  $\text{Cp}^*$  vs.  $\text{NCy}_2$ , ist eine interessante Vorhersage, die eine umfanglichere Studie unter Einbeziehung weiterer Substituenten wie bei den Aluminagerma-[5]pyrimidenen **221/96** nach sich ziehen sollte. Diese erfolgte aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens der vorliegenden Arbeit jedoch nicht, sodass auch experimentell nur Studien zu den  $\text{NCy}_2$ -substituierten Komplexen erfolgten.

### 3.4.5.2 Synthese und NMR spektroskopische Charakterisierung der NHC-stabilisierten $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumina-BCH-Germylene

Die Synthese der theoretisch vorausgesagten NHC-stabilisierten  $\text{NCy}_2$ -substituierten Alumina-BCH-Germylene erfolgte über zwei unterschiedliche Reaktionswege, deren Unterschied darin lag, wann die Carben-Aluminium-Bindung ausgebildet wurde. Beim ersten Reaktionsweg wurden zunächst das  $\text{NCy}_2$ -substituierte Aluminiumdichlorid-Diethylether-Addukt **155f**( $\text{Et}_2\text{O}$ ) und das Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  in Diethylether für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodass das NHC-Alan-Addukt ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**155f** ausgebildet wurde. Die entstehende Suspension wurde anschließend bei  $T = -80$  °C zu einer Suspension des Dikaliumgermacyclopentadiendiids  $\text{K}_2$ [**91**] in Diethylether gegeben. Nach abgelaufener Reaktionszeit und Aufarbeitung wurde vom Rohprodukt eine NMR spektroskopische Analyse durchgeführt (Schema 51a). In einer zweiten Syntheseroute wurde der  $\eta^3$ -Germolen-Aluminylen-Komplex **97f** mit einem Äquivalent des Carbens  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gerührt und nach 12-stündiger Reaktionszeit direkt NMR spektroskopisch vermessen (Schema 51b). Diese Route gestaltet sich analog zu der Synthese des NHC-stabilisierten  $\text{Cp}^*$ -substituierten Aluminylen-Germolen-Komplexes ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**96a**.<sup>[119]</sup> Allerdings muss beachtet werden, dass der  $\text{NCy}_2$ -substituierte Komplex **97f** als Rohprodukt und Mischung im 6:1-Verhältnis mit dem Alumol **243f** eingesetzt wurde (Kapitel 3.4.2.3.3). Eine weitere Aufreinigung durch Kristallisation der dargestellten Komplexe ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**96f** und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**97f** aus den Rohprodukten gelang bislang nicht.

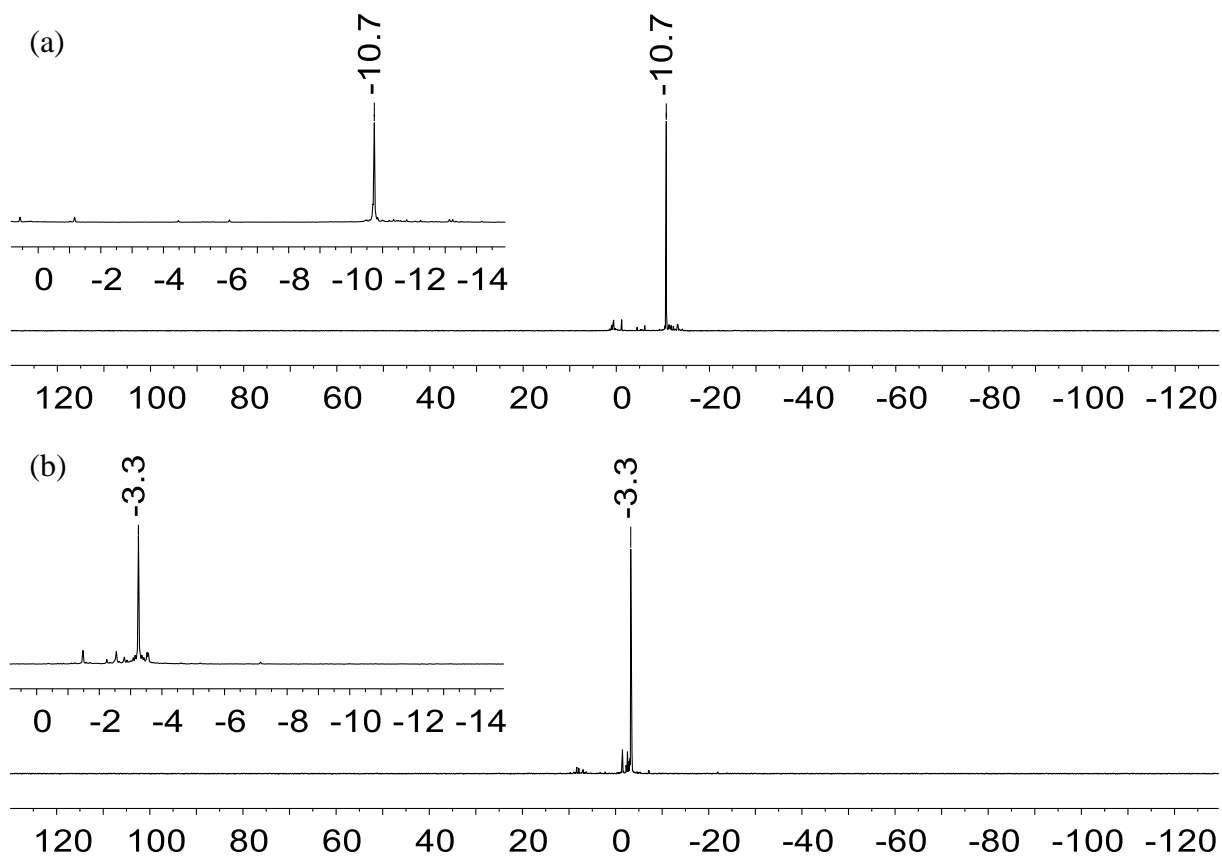




**Schema 51.** Synthese der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene  $(\text{NHC}^{\text{Me}})221\text{f}$  (a,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})240\text{f}$  (b,  $\text{R} = \text{Si}^t\text{BuMe}_2$ ).

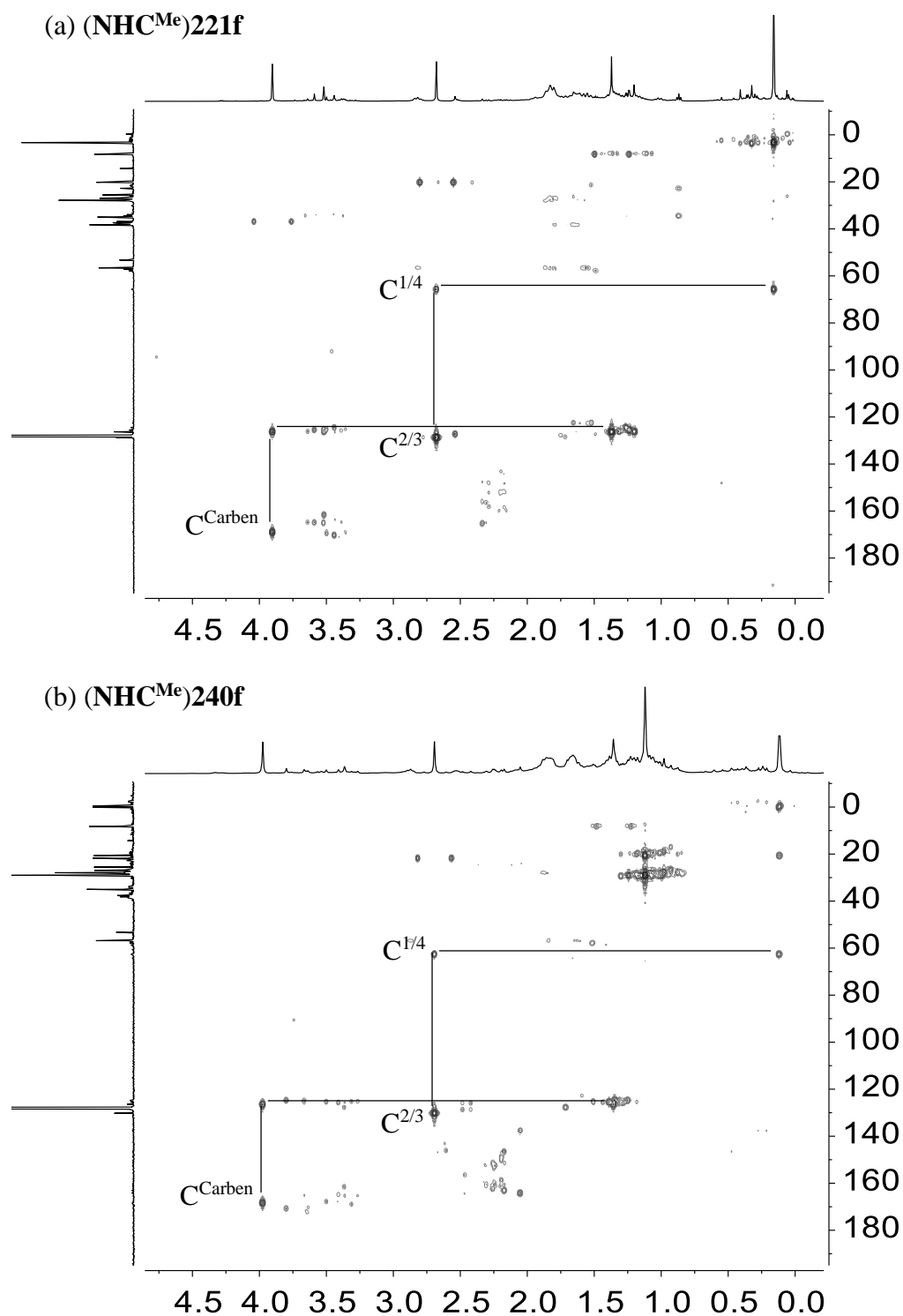
Die NMR spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{Me}})221\text{f}$  und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})240\text{f}$  jeweils als gebildete Hauptkomponente vorliegen. Dies geht zum einen aus den  $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR Spektren hervor. Für Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Me}})221\text{f}$  weisen die Silylgruppen eine NMR chemische Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3) = -10.7$  (Abbildung 164a) und für Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{Me}})240\text{f}$  von  $\delta^{29}\text{Si}(\text{Si}^t\text{BuMe}_2) = -3.3$  (Abbildung 164b) auf. Gezeigt sind zum anderen die jeweiligen  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektren aus den Rohprodukten (Abbildung 165), mithilfe derer nicht nur die charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome  $\text{C}^{1/4}$  und  $\text{C}^{2/3}$  über die Korrelationen mit den Methyl- und Silylmethylprotonen bestimmt werden können. Weiterhin kann über die Korrelation mit den Methylprotonen im Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  auch das charakteristische  $^{13}\text{C}$  NMR Signal des Carbenkohlenstoffs  $\text{C}^{\text{Carben}}$  identifiziert werden. Dieses Kohlenstoffatom zeigt sowohl für den Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})221\text{f}$  als auch für den Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})240\text{f}$  Resonanzen von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}}) = 169.0$  bzw.  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}}) = 168.4$  an, die gegenüber dem entsprechenden Signal des nicht-

koordinierenden  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}}) = 212.9$  stark ins Hochfeld verschoben sind, sodass daraus eine Koordination des  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  abgeleitet wird.



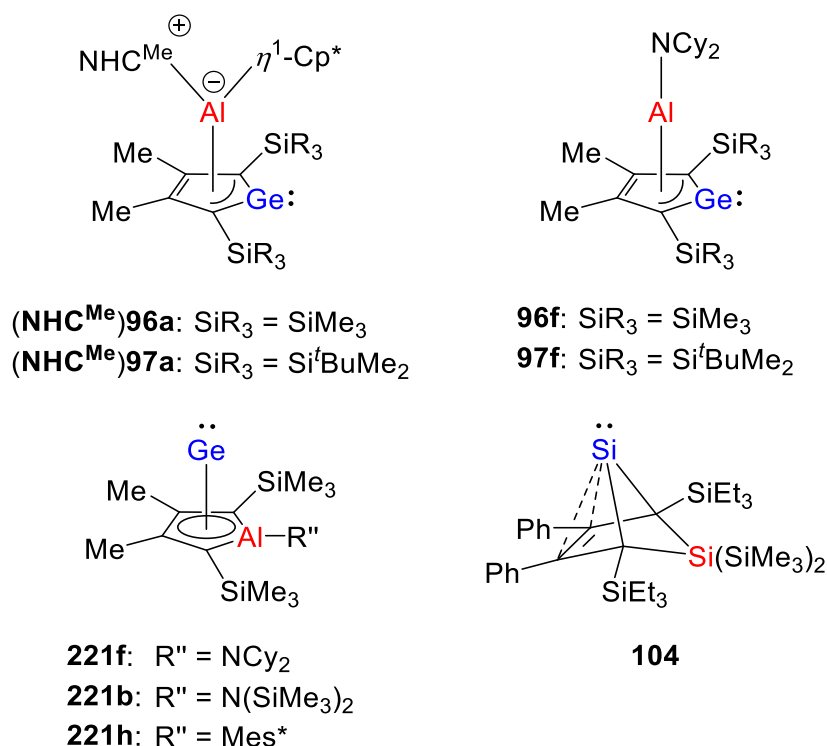
**Abbildung 164.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR Spektren (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**221f** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , (a)) und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**240f** ( $\text{R} = \text{Si}^i\text{BuMe}_2$ , (b)).

Zugleich geht aus den  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektren hervor, dass die geringfügig auftretenden Verunreinigungen vor allem  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Addukte sein sollten, die jedoch nicht genauer identifiziert werden konnten. Dies kann aufgrund der Kreuzsignale festgestellt werden, die in einem ähnlichen Bereich wie die Kreuzsignale der  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Einheit der beiden Hauptprodukte zu sehen sind.



**Abbildung 165.**  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC NMR Spektren (500.1 MHz, 125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene (a)  $(\text{NHC}^{\text{Me}})_{221\text{f}}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) und (b)  $(\text{NHC}^{\text{Me}})_{240\text{f}}$  ( $\text{R} = \text{Si}^t\text{BuMe}_2$ ).

Die Ringkohlenstoffatome  $C^{1/4}$  und  $C^{2/3}$  liegen für Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{221f}$  mit  $\delta^{13}\text{C}(C^{1/4}) = 65.7$  und  $\delta^{13}\text{C}(C^{2/3}) = 128.7$  sowie für Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{240f}$  mit  $\delta^{13}\text{C}(C^{1/4}) = 62.6$  und  $\delta^{13}\text{C}(C^{2/3}) = 130.2$  in einem sehr ähnlichen Bereich. Insbesondere die Resonanzen der Kohlenstoffatome  $C^{1/4}$  bei niedrigen Frequenzen weisen auf die Bildung der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene als Hauptprodukte hin. Dies zeigt der Vergleich mit ausgewählten Verbindungen aus der Literatur und aus der vorliegenden Arbeit (Abbildung 166). Die NMR spektroskopischen Daten sind in Tabelle 23 aufgeführt.



**Abbildung 166.** Ausgewählte Vergleichsverbindungen für die Diskussion der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{221f}$  und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{240f}$ .<sup>[119, 168]</sup>

Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome der NHC-stabilisierten Germol-Aluminylen-Komplexe  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{96a}$  und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{97a}$ <sup>[119]</sup>, als Beispiele der zu den NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene isomeren Verbindungsklasse, unterscheiden sich deutlich von denen der Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{221f}$  und  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{240f}$ . Für Komplex  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{97a}$  als Beispiel liegen die Resonanzen mit  $\delta^{13}\text{C}(C^{1/4}) = 146.9$  und  $\delta^{13}\text{C}(C^{2/3}) = 145.3$  im deutlich höheren Frequenzbereich.<sup>[119]</sup> Dies weist, wie in der Literatur gezeigt, auf eine

weiterhin bestehende  $\eta^3$ -Koordination des Germolrings hin. Dasselbe gilt für die  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexe **96f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 162.3$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 146.3$ ) und **97f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 161.2$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 145.7$ ), aus dem wie in Schema 51b gezeigt das Germylen (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** gebildet wurde. Durch die Koordination des NHCs an das Aluminiumatom und entsprechender Erhöhung der Koordinationszahl lagert bei NCy<sub>2</sub>-Substitution des Aluminiumatoms der Komplex um. Die nun vorliegende tetraedrische Umgebung sollte zur Folge haben, dass die Aluminium-Germanium-Bindung im Vergleich zu den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexen **221** schwächer und die C<sup>1/4</sup>-Ge-Bindung womöglich stärker wird. Dadurch wird keine  $\eta^5$ -Bindung des Alumolrings zum Germaniumatom in apikaler Position, sondern eine  $\sigma^2, \pi$ -Bindung wie in BCH-Tetrylenen ausgebildet.<sup>[16]</sup> Dies deutet der Vergleich mit dem NCy<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex **221f** an, in dem eine trigonal-planare Umgebung des Aluminiumatoms vorliegt. Die C<sup>1/4</sup>-Atome weisen hier eine Resonanz bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 87.8$  auf. Die <sup>13</sup>C NMR Signale der C<sup>1/4</sup>-Atome von (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 65.7$ ) und (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 62.6$ ) sind somit vergleichsweise hochfeldverschoben, da nun auch die C<sup>1/4</sup>-Atome einer höheren Koordination unterliegen. Des Weiteren kann die Einstufung der hier synthetisierten Verbindungen (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** und (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** in die neuartige Verbindungsklasse der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene nicht nur aufgrund der Unterschiede zu den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexen **221**, sondern auch aufgrund des Vergleichs mit dem Sila-BCH-Silylen **104** als eine Art *Benchmark*-Molekül erfolgen.<sup>[168]</sup> Dessen <sup>13</sup>C Resonanz für die C<sup>1/4</sup>-Atome liegt in noch höherem Feld bei  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 40.3$ , sodass die Werte von (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** und (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** eine starke Tendenz hin zu diesem Vergleichswert zeigen. Zugleich wird bei dieser Betrachtung ein weiteres Mal deutlich, dass Komplex **221h** ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 69.9$ ) einen Grenzfall in der Beschreibung als  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplex darstellt und aufgrund der Verzerrung des *nido*-Clusters NMR spektroskopische sowie strukturelle Ähnlichkeiten zu den verwandten aluminiumbasierten BCH-Germylenen aufweist (vgl. Kapitel 3.4.2.2.1).

**Tabelle 23.** Übersicht charakteristischer NMR spektroskopischer Daten der NHC-stabilisierten NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumina-BCH-Germylene (**(NHC<sup>Me</sup>)221f** und (**(NHC<sup>Me</sup>)240f** im Vergleich zu quantenchemisch berechneten Werten (kursiv und in Klammern, berechnet mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau)<sup>[255]</sup> und zu ausgewählten Verbindungen aus der Literatur und dieser Arbeit.

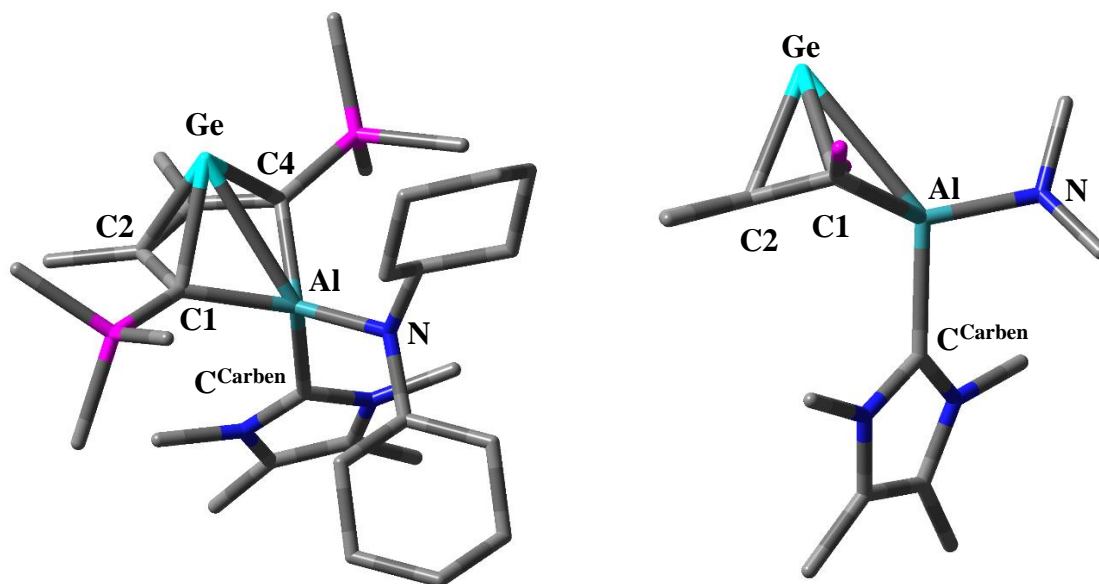
Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{\text{Carben}})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiR}_3)$
<b>(NHC<sup>Me</sup>)221f</b>	65.7 (54)	128.7 (122)	169.0 (163)	-10.7 (-11)
<b>(NHC<sup>Me</sup>)240f</b>	62.6	130.2	168.4	-3.3
<b>(NHC<sup>Me</sup>)96a</b> <sup>[119]</sup>	n.a.	145.1	165.0	-10.2
<b>(NHC<sup>Me</sup>)97a</b> <sup>[119]</sup>	146.9	145.3	164.4	-2.2
<b>96f</b>	162.3 (160)	146.3 (139)	-	-8.4 (-9)
<b>97f</b>	161.2	145.7	-	-0.3
<b>221f</b>	87.8 (81)	124.8 (118)	-	-10.4 (-10)
<b>221b</b>	85.6 (82)	123.9 (118)	-	-10.3 (-11)
<b>221h</b>	69.9 (63)	126.9 (122)	-	-9.8 (-10)
<b>104</b> <sup>[168]</sup>	40.3	139.5	-	-0.2
<b>NHC<sup>Me</sup></b> <sup>[215]</sup>	-	-	212.9	-

Nicht zuletzt wurden für eine optimierte Struktur des NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylens (**(NHC<sup>Me</sup>)221f** mit der GIAO-Methode auf M06-L/6-311G(2d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau die NMR spektroskopischen Daten berechnet.<sup>[255]</sup> Aus der Berechnung ergaben sich für die charakteristischen <sup>13</sup>C NMR Signale der Ringkohlenstoffatome Werte von  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{1/4}) = 54$  und  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}^{2/3}) = 122$ . Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen NMR Werten ließ eine kurze Diskussion dieser optimierten Struktur auf Grundlage von quantenmechanischen Analysen zu, die im nächsten Abschnitt erfolgt.

### 3.4.5.3 Quantenmechanische Charakterisierung der NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene

Die optimierte Molekülstruktur des NHC-stabilisierten Alumina-Bicyclohexen-Germylens (**(NHC<sup>Me</sup>)221f** wurde nach quantenmechanischer Berechnung auf M06-2X/6-311+G(d,p)-

Niveau erhalten und ist in Abbildung 167 dargestellt. Die relevanten strukturellen Parameter sind zudem in Tabelle 24 aufgeführt und werden mit den experimentellen Strukturdaten des Mes\*-substituierten Alumol-Germanium-Komplexes **221h** (berechnete Werte ebenfalls angegeben) sowie den theoretisch berechneten Daten des NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplexes **221f** verglichen.<sup>[168]</sup>



**Abbildung 167.** Links: Optimierte Struktur des NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylens (NHC<sup>Me</sup>)**221f** (berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Rechts: Darstellung der zentralen BCH-Einheit (Wasserstoffatome, Silylmethyl- und Cyclohexylgruppen sind nicht abgebildet). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für den NHC-stabilisierten Alumol-Germanium(II)-Komplex **221f**: Ge-Al 289.4, Ge-C1 216.3, Ge-C2 220.6, Ge-C3 219.0, Ge-C4 214.1, Al-C1 199.7, Al-C4 198.1, C1-C2 147.9, C2-C3 142.5, C3-C4 147.5, Al-N 184.7, Al-C<sup>Carben</sup> 211.2,  $\alpha(\text{Ge})$  86.4,  $\alpha(\text{Al})$  139.9,  $\sum\beta(\text{AlC}_2\text{N}) = 336.8$ .

**Tabelle 24.** Übersicht und Vergleich der relevanten optimierten und experimentellen strukturellen Parameter der Alumol-Germanium(II)-Komplexe **221h** und **221f** sowie des NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylens (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** (berechnete Werte kursiv und in Klammern, berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

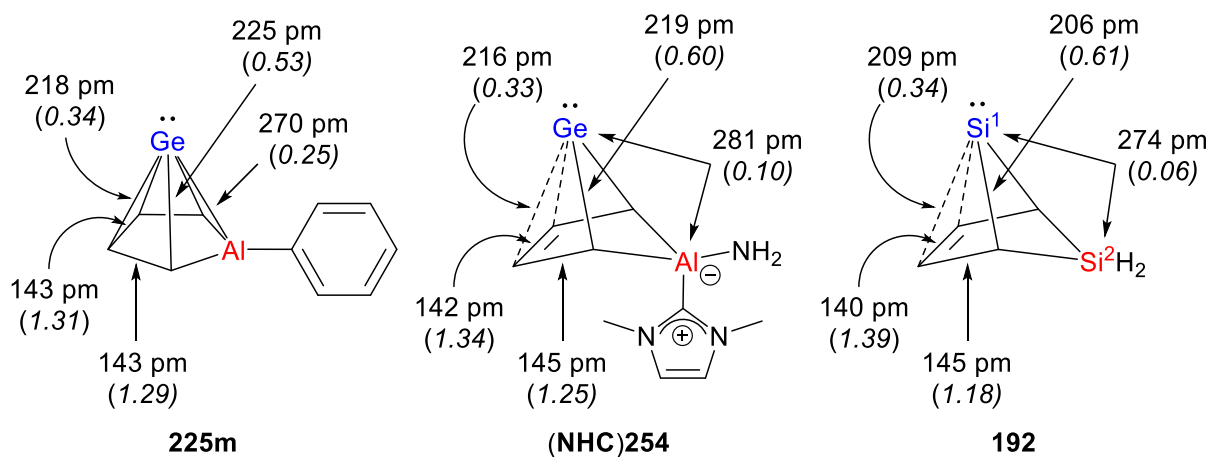
Strukturelle Parameter	<b>221h</b>	<b>221f</b>	( <b>NHC<sup>Me</sup></b> ) <b>221f</b>
Ge-Al [pm]	285.2 (286.2)	(273.0)	(289.4)
Ge-C1 [pm]	217.5 (217.8)	(222.8)	(216.3)
Ge-C2 [pm]	218.1 (218.3)	(219.9)	(220.6)
Al-C1 [pm]	195.2 (195.2)	(193.7)	(199.7)
C1-C2 [pm]	147.5 (147.0)	(145.0)	(147.9)
C2-C3 [pm]	142.8 (143.2)	(143.9)	(142.5)
C3-C4 [pm]	148.2 (147.0)	(146.2)	(147.5)
Al-N [pm]	-	(179.2)	(184.7)
Al-C <sup>Carben</sup> [pm]	-	-	(211.2)
$\alpha(\text{Ge})$ [°]	84.2 (84.1)	(83.0)	(86.4)
$\alpha(\text{Al})$ [°]	143.9 (144.7)	(157.3)	(139.9)
$\sum\beta(\text{AlR}_3)$ [°]	359.5 (359.7)	(358.8)	(336.8)

Die berechnete Molekülstruktur des NHC-stabilisierten NCy<sub>2</sub>-substituierten Alumina-BCH-Germylens (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** weist als zentrale Einheit einen Alumolring mit einem tetrakoordinierten Aluminiumatom auf, der über ein Germaniumatom in apikaler Position verbrückt ist. Die Germanium-Ringkohlenstoff-Abstände unterscheiden sich geringfügig und



weisen für die Ge-C1/4-Bindungslängen ( $d(\text{Ge-C1}) = 216.3 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Ge-C4}) = 214.1 \text{ pm}$ ) geringere Werte als für die Ge-C2/3-Bindungslängen ( $d(\text{Ge-C2}) = 220.6 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Ge-C3}) = 219.0 \text{ pm}$ ) auf. Diese Ge-C<sup>Ring</sup>-Bindungsabstände liegen im selben Bereich wie für die Vergleichsverbindungen **221h** und **221f**. Unterschiede sind eher tendenzieller Natur, sollten daher nicht überinterpretiert werden: Während bei **221h** die Ge-C<sup>Ring</sup>-Atomabstände fast identisch sind ( $d(\text{Ge-C}^{\text{Ring}}) = 216.9\text{-}218.1 \text{ pm}$ ), sind bei **221f** die Ge-C1/4-Abstände ( $d(\text{Ge-C1}) = 222.8 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Ge-C4}) = 222.8 \text{ pm}$ ) eher länger als die Ge-C2/3-Abstände ( $d(\text{Ge-C2}) = 219.9 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Ge-C3}) = 217.5 \text{ pm}$ ). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände in Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** ( $d(\text{C1-C2}) = 147.9 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C2-C3}) = 142.5 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C3-C4}) = 147.5 \text{ pm}$ ) ähneln denen des verzerrten Mes\*-substituierten *nido*-Clusters **221h** ( $d(\text{C1-C2}) = 147.5 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C2-C3}) = 142.8 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C3-C4}) = 148.2 \text{ pm}$ ) und liegen trotz des leichten Unterschieds zwischen den C1-C2/C3-C4-Abständen und C2-C3-Abständen zwischen einer C-C-Einfachbindung und –Doppelbindung, sodass auch in (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** von einem delokalisierten Elektronensystem ausgegangen werden kann. Die größten Unterschiede im Vergleich der strukturellen Parameter ergeben sich durch die tetraedrische Umgebung des Aluminiumatoms, die sich wiederum aus der Koordination des NHCs ergibt. Dies äußert sich in einer deutlich kleineren Winkelsumme um das Aluminiumatom entlang des Al-C<sup>Carben</sup>-Vektors von  $\sum\beta(\text{AlC}_2\text{N}) = 336.8^\circ$  und einem verhältnismäßig geringen Abknickwinkel  $\alpha(\text{Al}) = 139.9^\circ$ . Bei **221h** und **221f** ist das Aluminiumatom mit Winkelsummen nahe der  $360^\circ$  jeweils trigonal-planar umgeben. Die Abknickwinkel sind mit Werten von  $\alpha(\text{Al}) = 143.9^\circ$  bzw.  $\alpha(\text{Al}) = 157.3^\circ$  angegeben. Die Atomabstände des Aluminiumatoms zu den Kohlenstoffatomen C1/4 ( $d(\text{Al-C1}) = 199.7 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Al-C4}) = 198.1 \text{ pm}$ ) und zum Stickstoffatom des NCy<sub>2</sub>-Substituenten ( $d(\text{Al-N}) = 184.7 \text{ pm}$ ) sind länger als in den Vergleichsverbindungen **221h** ( $d(\text{Al-C1/C4}) = 195.2 \text{ pm}$ ) und **221f** ( $d(\text{Al-C1}) = 193.7 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Al-C4}) = 194.0 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Al-N}) = 179.2 \text{ pm}$ ). Der Germanium-Aluminium-Abstand wurde für Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** mit  $d(\text{Ge-Al}) = 289.4 \text{ pm}$  berechnet. Dieser Atomabstand ist etwas größer als in der verzerrten *nido*-Struktur des Komplexes **221h** ( $d(\text{Ge-Al}) = 285.2 \text{ pm}$ ) und deutlich größer als der berechnete Wert für den Alumol-Germanium-Komplex **221f** ( $d(\text{Ge-Al}) = 273.0 \text{ pm}$ ). Der Vergleich der strukturellen Parameter liegt in guter Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der NMR Spektroskopie. Das NHC-stabilisierte NCy<sub>2</sub>-substituierte Alumina-BCH-Germylen (**NHC<sup>Me</sup>**)**221f** sowie das Analogon (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** weisen erhebliche Unterschiede zu den  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexen auf, was vor allem im direkten Vergleich mit dem NCy<sub>2</sub>-substituierten Komplex **221f** deutlich wird. Die

berechtigte Einordnung in verschiedene Verbindungsklassen wird weiterhin durch die berechneten WBIs aus der NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> der Modelle **225m**, **(NHC)254** und **192** unterstützt (Abbildung 168). Die Bindungsindizes des Modells **(NHC)254** unterscheiden sich insbesondere in der Germanium-Aluminium-Bindung. Der berechnete Wert beträgt hier  $\text{WBI}(\text{Ge-Al}) = 0.10$  und ist damit deutlich näher an dem Wert des Sila-BCH-Silylen-Modells **192** ( $\text{WBI}(\text{Si-Si}) = 0.06$ ) als an dem Wert des Modells **225m** für einen Alumol-Germanium-Komplex ( $\text{WBI}(\text{Ge-Al}) = 0.25$ ). Auch der Bindungsindex für die Ge-C1/4-Bindung weist für **(NHC)254** ( $\text{WBI}(\text{Ge-C1/4}) = 0.60$ ) einen zum Modell **192** ( $\text{WBI}(\text{Si-C1/4}) = 0.61$ ) vergleichbaren und zum Modell **225m** ( $\text{WBI}(\text{Ge-C1/4}) = 0.53$ ) leicht unterschiedlichen Wert auf.



**Abbildung 168.** Ergebnisse aus der NBO-Analyse: Berechnete Bindungslängen und WIBERG Bindungsindizes (WBIs) für die Modelle **225m**, **(NHC)254** und **192** (berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

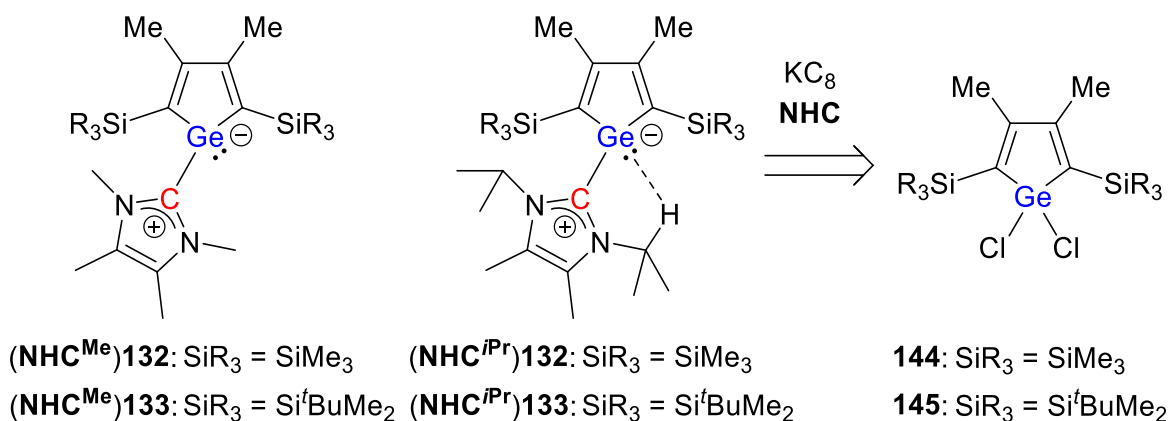
Dies deutet darauf hin, dass sich die Elektronendelokalisation innerhalb des zentralen Motifs eines NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylens im Gegensatz zu der in  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexen nur im geringen Maße über alle sechs Gerüstatome hinweg erstreckt. Eine Beschreibung als Cluster bzw. Pyramidan sollte daher sinnvollerweise wie bei den hauptgruppenelementbasierten BCH-Tetrylenen als Cluster des *arachno*-Typs bzw. als aluminiumverbrücktes Germa[4]pyramidan vorgenommen werden. Eine eingehendere quantenmechanische Analyse erfolgte an dieser Stelle jedoch nicht. Diese sollte insbesondere hinsichtlich der Bindungsbeschreibung im besten Fall nach Isolierung der Verbindungen auf

Grundlage experimenteller Strukturdaten weitergeführt werden, um diese anfänglichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen zu verifizieren. Zudem sollte der Einfluss anderer Substituenten des Aluminiumatoms sowie sterisch anspruchsvollerer NHCs in Betracht gezogen werden. Die bis hierhin erzielten Ergebnisse experimenteller und theoretischer Natur können jedoch als vielversprechend betrachtet werden und gewähren Zugang zu einer neuartigen Verbindungsklasse, den NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germynen (**NHC**)**221** bzw. (**NHC**)**240**.



## 4 Zusammenfassung und Ausblick

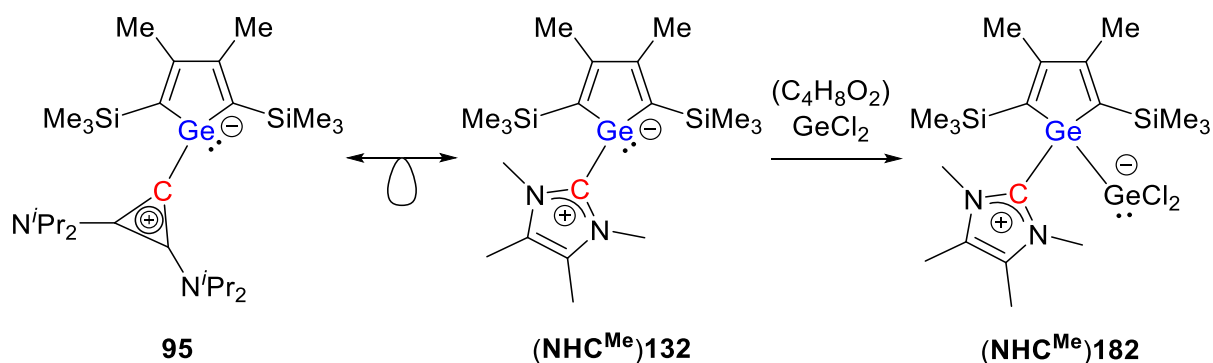
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Untersuchung niedrigkoordinierter Germaniumverbindungen hinsichtlich ihrer Konstitutionsisomerie und ihrer spektroskopischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften, die von zwei Faktoren abhängig sind: Die Kooperativität zwischen Germanium und einem als zweites reaktives Zentrum eingeführten Hauptgruppenelement (Kohlenstoff, Bor, Aluminium) und die Auswahl des Substituenten des zweiten Elements. Aufbauend auf bereits bekannten niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-, Germanium-Bor- und Germanium-Aluminium-Systemen wurde insbesondere der bislang kaum untersuchte zweite Aspekt, der Einfluss der Substituenten des zweiten Elements, untersucht.



**Abbildung 169.** Synthese NHC-stabilsierter Germacyclopentadienylidene **(NHC)132-133** ausgehend von den Dichlorgermolen **144-145**.

Im ersten Teil der Arbeit gelang die Synthese *N*-heterocyclischer Carben(NHC)-stabilsierter Germacyclopentadienylidene **(NHC)132-133**. Die Verbindungen wurden nach Reduktion der Dichlorgermole **144-145** in Anwesenheit eines der NHCs  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  oder  $\text{NHC}^{\text{Pr}}$  in guten Ausbeuten von über 80% isoliert (Abbildung 169). Im Verlauf der Charakterisierung der Verbindungen **(NHC)132-133** wurde eine starke Ähnlichkeit zum isolobalen Germacalicen **95** festgestellt (Schema 52). Die elektronische Stabilisierung des potentiell LEWIS-sauren Kohlenstoffzentrums durch die zwei Stickstoff- $\pi$ -Donoren innerhalb der NHC-Einheit führt zu einer starken Lokalisierung des freien Elektronenpaares am Germaniumatom, da eine  $\pi$ -Bindung

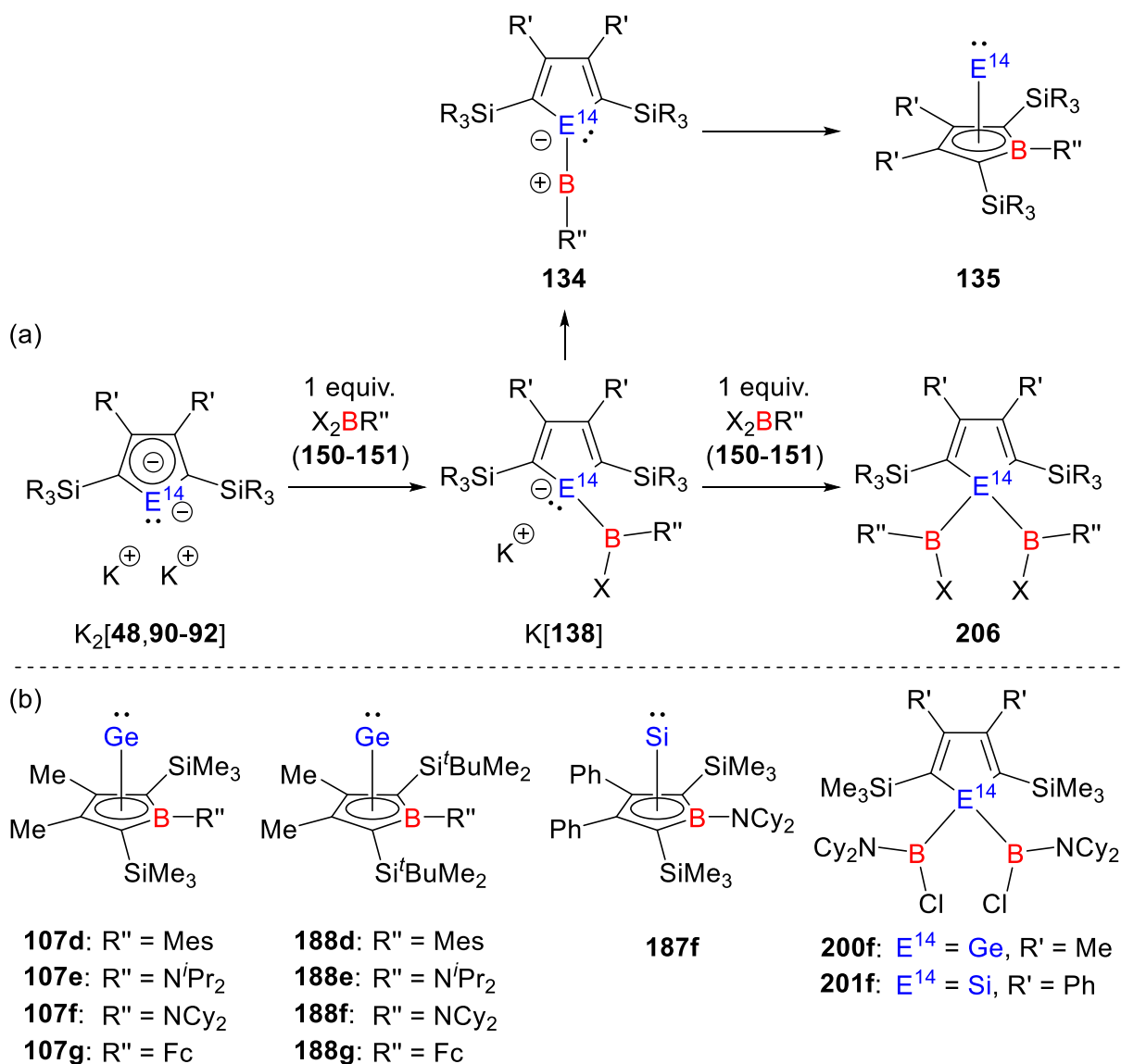
zwischen Germanium- und Kohlenstoffatom wie beim Germacalicen **95** nicht möglich ist, ein Germanium-Kohlenstoff-Ylid liegt somit vor. Das Germaniumzentrum befindet sich in einer trigonal-pyramidalen Koordinationsumgebung. Daraus ergibt sich eine sehr geringe Elektronendelokalisation, die sich in den charakteristischen NMR Resonanzen der Germolring-kohlenstoffatome C<sup>1/4</sup> und C<sup>2/3</sup> äußert. In der Gesamtbetrachtung liegt jedoch ein nicht-aromatischer Zustand der Verbindungen (**NHC**)**132-133** vor. Diese besitzen überwiegend nucleophile Eigenschaften. Zum einen äußert sich dies durch anagostische Wechselwirkungen innerhalb von (**NHC**<sup>iPr</sup>)**132-133** zwischen freiem Elektronenpaar des Germaniumatoms und dem  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbital der Methingruppe (Abbildung 169). Zum anderen konnte durch erste, orientierende Reaktivitätsstudien des Germylens (**NHC**<sup>Me</sup>)**132** ein NHC-stabilisiertes Germacyclopentadienyliden-Germolen-Addukt (**NHC**<sup>Me</sup>)**182** erhalten werden (Schema 52). Weitere Reaktivitätsstudien hinsichtlich der ausgeprägten Nucleophilie der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** könnten somit zukünftig folgen.



**Schema 52.** Isolobalitätsbeziehung zwischen den Germanium-Kohlenstoff-Yliden Germacalicen **95** und NHC-stabilisiertem Germacyclopentadienyliden (**NHC**<sup>Me</sup>)**132** sowie dessen nucleophile Reaktivität.

Die Bildung des  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Germacyclopentadienylidens ( $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ )**132** gelang über diese Syntheseroute bisher nicht. Die  $c\text{AAC}$ -stabilisierten Verbindungen ( $c\text{AAC}$ )**132-133** könnten aufgrund einer besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des reaktiven Kohlenstoffzentrums zu einem stärkeren Germancharakter des Germanium-Kohlenstoff-Systems führen und sollten daher Gegenstand aufbauender Untersuchungen sein. Die Erhöhung der LEWIS-Amphiphilie der betrachteten Germanium-Kohlenstoff-Systeme durch Variation der

Kohlenstoffsubstituenten wurde somit zunächst nicht erreicht. Die NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene (**NHC**)**132-133** zeigen jedoch eine alternative Syntheseroute für die hier betrachteten niedrigkoordinierten Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen ausgehend von den Dichlorgermolen **144-145** auf. Zugleich füllen diese eine Lücke innerhalb der Verbindungsklasse NHC-stabilsierter Tetrolylidene, für die bislang nur die Silicium-, Zinn- und Bleianaloga beschrieben wurden.



**Abbildung 170.** (a) Synthese der  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe (**135**) oder Diboryltetrole (**206**) nach der zweiten intra- oder intermolekularen Salzmetathese. (b) Synthetisierte Verbindungen **107d-g**, **188d-g**, **187f**, **200-201f**.

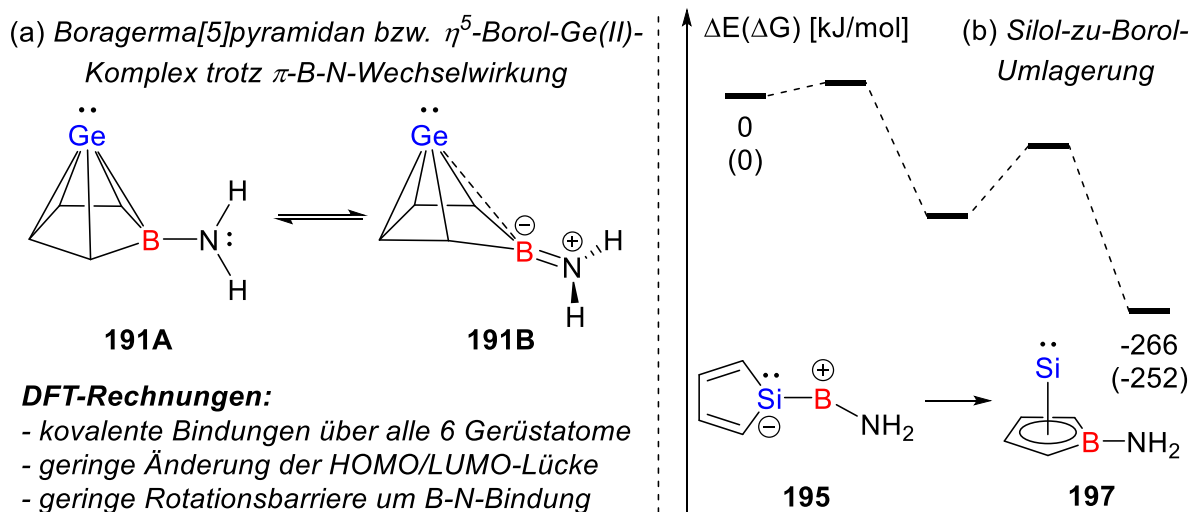
---

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Boragerma[5]pyramidane und Borasila[5]pyramidane untersucht. Dabei wurde im ersten Schritt eine quantenmechanische Studie über den Einfluss elektronenziehender bis hin zu elektronenreicher und guter  $\pi$ -Donorsubstituenten auf die Konstitutionsisomerie der als *nido*-Cluster interpretierten Tetrol-Borylen- und Borol-Tetrel(II)-Komplexe durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass die bereits aus Vorarbeiten bekannte Halbsandwichstruktur der  $\eta^5$ -Borol-Tetrel(II)-Komplexe mit dem Germanium- oder dem Siliciumatom in der apikalen Position thermodynamisch eindeutig bevorzugt ist. Im zweiten Schritt wurde in den experimentellen Studien gezeigt, dass sich innerhalb der Borol-Germanium(II)-Komplexe **107** und **188**, die nach Salzmetathese der Dikaliumgermacyclopentadiendiide  $K_2[91-92]$  mit Bordihalogeniden **150-151** erhalten werden (Abbildung 170b), selbst jedoch strukturelle Unterschiede je nach Substituent ergeben. Dabei konnte gezeigt werden, dass elektronenreiche Substituenten wie der Ferrocenylrest und sterisch weniger anspruchsvolle Aminosubstituenten in der Lage sind, Elektronen in das p-Orbital des Boratoms zu donieren, welches an der Bildung des *nido*-Clusters beteiligt ist. Daraus entsteht eine Konkurrenzsituation um das p-Orbital des Boratoms mit der stark elektronendelokalisierten Clusterstruktur. Insbesondere für den  $N^iPr_2$ -substituierten Borol-Germanium-Komplex **107e** konnte ein Zurückdrängen der *nido*-Struktur gezeigt werden. Dies äußert sich nicht nur in der Molekülstruktur durch ein stärker aus der Boralebene abgewinkelt Boratom, sondern auch NMR spektroskopisch durch eine  $^{13}C$  NMR chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome  $C^{1/4}$  bei vergleichsweise niedrigerer Frequenz ( $\delta^{13}C = 89.8$ ), einhergehend mit einer Erhöhung ihrer Koordinationszahl. In diesem Zuge wurden Borol-Germanium-Komplexe, deren Boratom durch eine  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung elektronisch gesättigt werden, als borverbrückte Germa[4]pyramidane mit *arachno*-Struktur bzw. Bora-BCH-Germylene (Modell **191B**, Abbildung 171a) diskutiert. Quantenmechanische Analysen konnten jedoch zeigen, dass das Boratom trotz  $\pi$ -B-N-Wechselwirkung weiterhin einen signifikanten Beitrag zur Bildung eines 6-Vertex Clusters leistet, sodass die Boragermapyramidane zwar als flexible Systeme mit teilweise verzerrten Strukturen vorliegen können, aber in jedem Fall als [5]Pyramidane mit *nido*-Struktur bzw. als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplexe zu betrachten sind (Modell **191A**, Abbildung 171a). Obwohl die Umsetzungen des Dikaliumsilacyclopentadiendiids  $K_2[48]$  mit Aminobordichloriden **150** einer geringeren Selektivität unterliegen, gelang mit dem  $NCy_2$ -Substituenten die erstmalig beobachtete Silol-zu-Borol-Umlagerung (Abbildung 171b), in dessen Zuge der  $NCy_2$ -substituierte  $\eta^5$ -Borol-Silicium(II)-Komplex **187f**

---



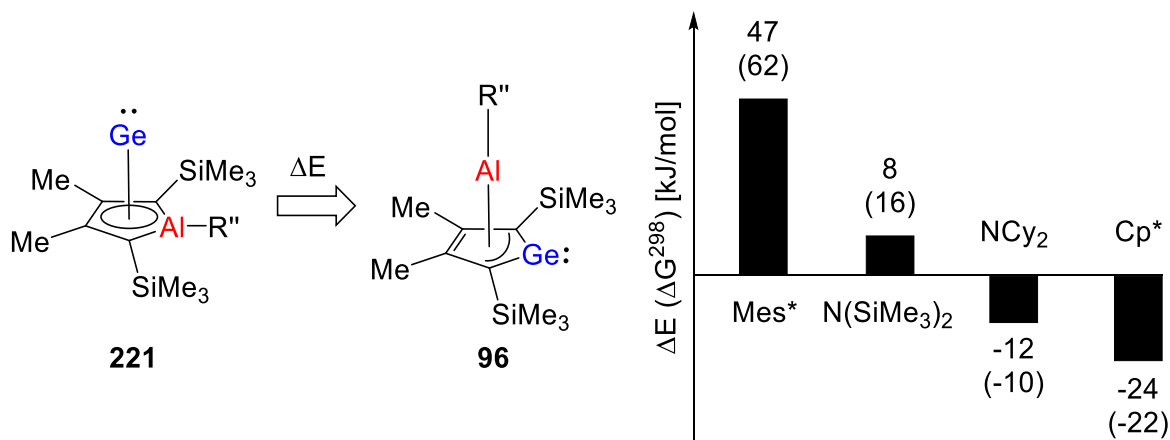
NMR spektroskopisch und quantenmechanisch charakterisiert werden konnte. Charakteristisch für höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen ergab sich eine  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung bei sehr niedrigen Frequenzen ( $\delta^{29}\text{Si} = -337.5$ ).



**Abbildung 171.** (a) Quantenmechanische Analyse der Aminoborol-Germanium(II)-Modellkomplexe **191A** und **191B** (b) Reaktionskoordinate der Silol-zu-Borol-Umlagerung ausgehend vom Silicium-Bor-Ylid **195** zum Borol-Silicium-Komplex **197**.

Im Zuge der Untersuchungen der Umsetzungen des Dikaliumsilas  $\text{K}_2$ [**48**] und -germacyclopentadiendiids  $\text{K}_2$ [**91**] gegenüber dem  $\text{NCy}_2$ -substituierten Bordichlorid **150f** wurden die Diboryltetrole **200f** und **201f** synthetisiert (Abbildung 170b). Diese offenbaren zwei konkurrierende Salzmetathesereaktionen für das Intermediat Kaliumtetrolid  $\text{K}$ [**138**], das nach Reaktion des Kaliumtetrolidiids mit einem Äquivalent Bordichlorid gebildet wird (Abbildung 170a). Eine intramolekulare zweite Salzmetathese führt zum Fulven **134**, welches sodann zu den Borol-Tetrel(II)-Komplexen **135** umlagert. Eine intermolekulare zweite Salzmetathese mit einem zweiten Äquivalent Bordichlorid führt zu den Diboryltetrolen **206**, die mögliche Vorläuferverbindungen für schwere Cyclopropan- und Cyclopropenanaloga sind. Die Synthese von Kaliumtetroliden  $\text{K}$ [**138**] oder der konstitutionsisomeren Kaliumsalze der Trielata-BCH-Tetrylene  $\text{K}$ [**139**] als isolobale Verbindungen zu den Germanium-Kohlenstoff-Yliden **95** und (NHC)**132-133** bzw. Sila-BCH-Silylenen **103-104** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die quantenmechanische Untersuchung der Konstitutionsisomerie zwischen  $\text{K}$ [**138**] und  $\text{K}$ [**139**]

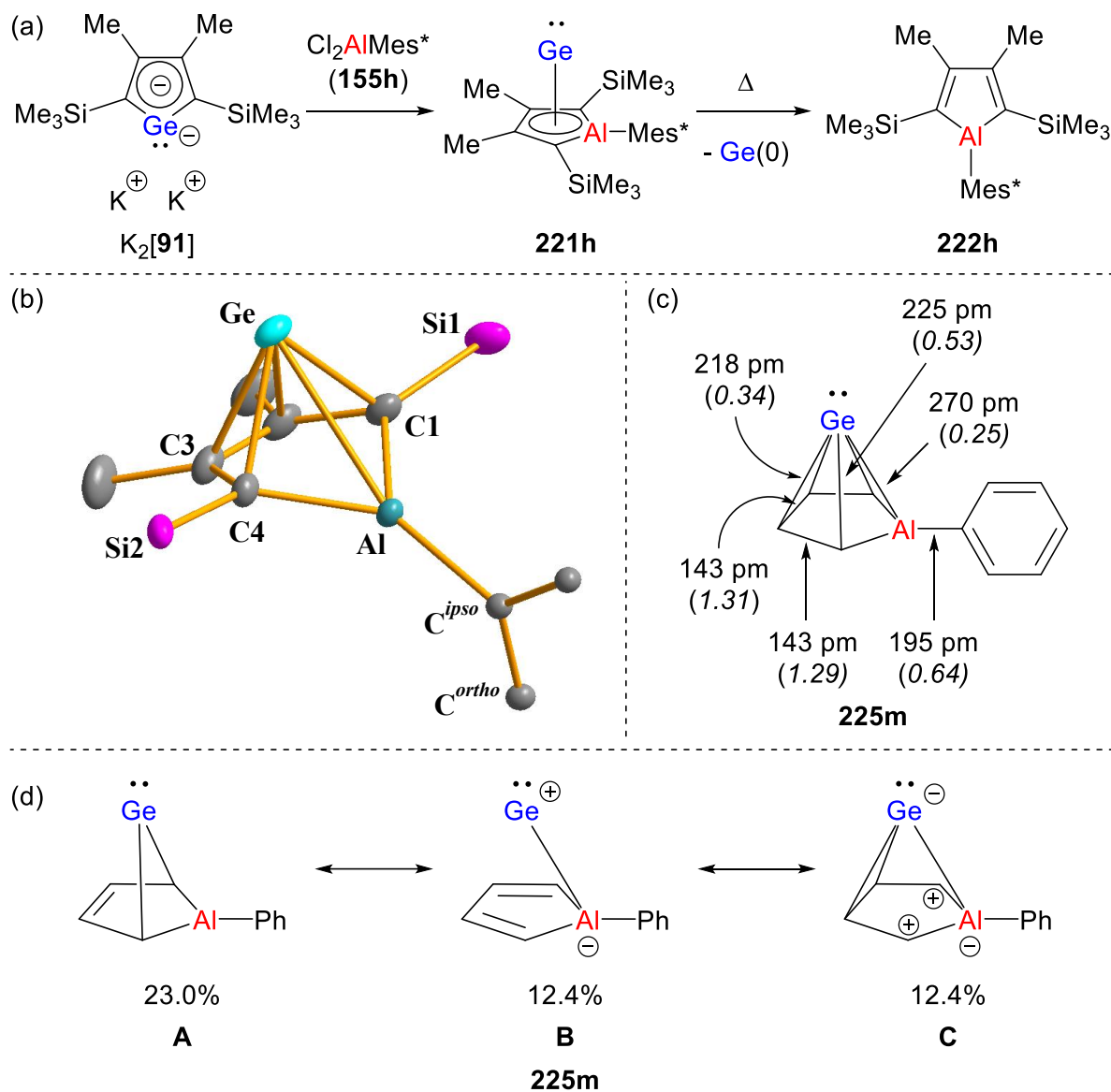
offenbarte jedoch eine Abhängigkeit dieser Isomerie von der Donorfähigkeit der Substituenten der Borylgruppe, auf denen mögliche zukünftige Studien aufbauen können.



**Abbildung 172.** Isomerisationsenergien  $\Delta E$  ( $\Delta G^{298}$ ) für verschiedensubstituierte Alumol-Germanium-Komplexe **221** gegenüber Germol-Aluminylen-Komplexen **96**.

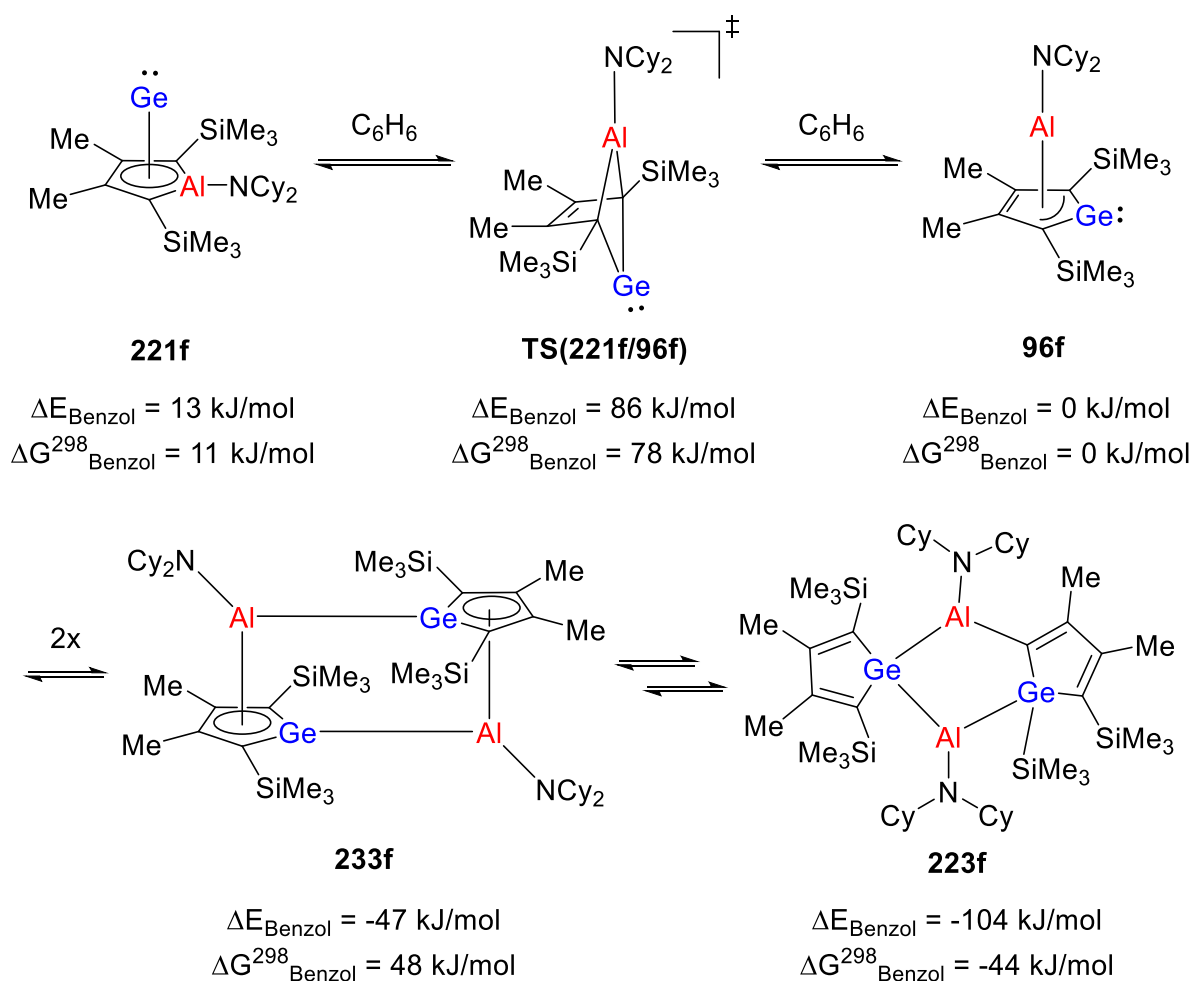
Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurden vorrangig die Aluminagerma[5]pyramidane ausgehend von den Dikaliumgermacyclopentadiendiiden  $K_2$ [**91-92**] und Aluminiumdichloriden untersucht. Aufbauend auf ersten Ergebnissen aus der eigenen Masterarbeit und den literaturbekannten Germaaluminocenen **96f-97f** wurde im Gegensatz zu den Boragerma[5]pyramidanen eine Abhängigkeit der Konstitutionsisomerie der Alumina-germa[5]pyramidane von den Substituenten des Aluminiumatoms zunächst quantenmechanisch anhand von Isomerisationsenergien festgestellt (Abbildung 172). Experimentell gelang sodann die Synthese des Supermesityl(Mes\*)-substituierten Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** (Abbildung 173a). Für diesen ergibt sich durch den sterischen Anspruch des Mes\*-Substituenten eine starke Verzerrung des zentralen Alumol-Germanium-Motivs (Abbildung 173b). Einer NBO-Analyse<sup>[260-261]</sup> des Modellkomplexes **225m** zufolge liegen jedoch weiterhin signifikante kovalente Bindungen zwischen Germaniumatom in apikaler Position und allen fünf Ringatomen vor, sodass eine Beschreibung als  $\eta^5$ -Halbsandwichkomplex bzw. pentagonal-pyramidale Struktur bevorzugt wird (Abbildung 173c+d). Zusätzlich zeigte sich, dass der Mes\*-substituierte Alumol-Germanium(II)-Komplex **221h** thermolabil ist. Die reduktive Eliminierung elementaren Germaniums aus Komplex **221h** gewährt Zugang zum Alumol **222h**, welches entgegen der meisten Alumole monomer und donorfrei vorliegt (Abbildung 173a). Weitere Alumole, dessen Aluminiumzentrum weniger sterisch abgeschirmt

wurde, wurden als Ether- bzw. THF-Addukte erhalten. Ein Nebenprodukt in der Synthese des Mes\*-substituierten Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** ist das Dialanylgermol **224h**, dessen Bildung wie die der boranalogen Verbindung zu erklären ist.



**Abbildung 173.** Mes\*-substituierter  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplex **221h**: (a) Synthese und Ge(0)-Eliminierung zum donorfreien Alumol **222h**; (b) Molekülstruktur des zentralen Motivs; (c) Berechnete Bindungslängen und WBIs aus der NBO-Analyse des Modells **225m**; (d) Dominierende LEWIS-Strukturen gemäß der NRT-Resultate für **225m**.

Im Fall der NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyramidane ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen  $\eta^5$ -Aminoalumol-Germanium(II)-Komplex **221f** und  $\eta^3$ -Germol-Aminoaluminylen-Komplex **96f** im Verhältnis 1:6. Die Gerüstumlagerung zwischen beiden isomeren Strukturen als seltenes Beispiel für einen damit einhergehenden Austausch zweier Heteroatome in der apikalen Position konnte experimentell über <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H EXSY NMR nachgewiesen werden. Die Gerüstumlagerung erfolgt via Übergangszustand **TS(221f/96f)**, der quantenmechanisch erfasst werden konnte (Abbildung 174).

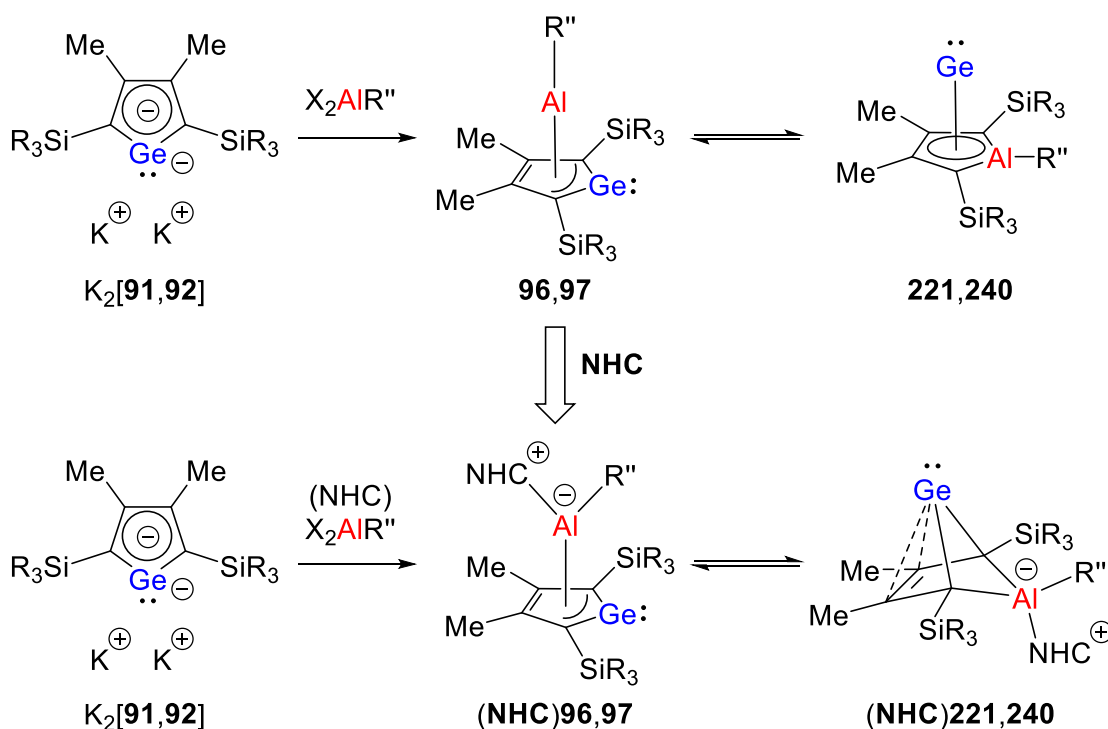


**Abbildung 174.** Gleichgewichtsreaktionen der NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminagerma[5]pyridane: Austausch zweier Heteroatome in der apikalen Position und Dimerisierung.

Eine Molekülstruktur der monomeren Aluminagerma[5]pyridane **221f** oder **96f** konnte nicht erhalten werden, da ein Gleichgewicht der monomeren Strukturen in Lösung zur tricyclischen Verbindung **223f** im Festkörper vorliegt. Die identifizierte Molekülstruktur war bereits ein

Ergebnis der Masterarbeit. Die Aufklärung des Dimerisierungsprozesses erfolgte insbesondere auf Grundlage quantenmechanischer Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit. Während die Bildung der intermediären Dimere, wie z.B. Verbindung **233f**, zwar exotherm, aber endergonisch in Bezug auf das Monomer **96f** ist, ist die Bildung des strukturell und in Teilen NMR spektroskopisch erfassten Dimers **223f** sowohl exotherm als auch exergonisch.

Abschließend wurden die NHC-stabilisierten Alumina-BCH-Germylene ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**221f** und ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**240f** untersucht. Diese sind sowohl über die Salzmetathesereaktion der Dikaliumgermacyclopentadiendiide mit NHC-stabilisierten Aluminiumdichloriden als auch durch Umsetzung eines NHCs mit bereits zuvor gebildeten Germol-Aluminylen-Komplexen zugänglich. Nach einer ersten NMR spektroskopischen und quantenmechanischen Analyse wurden diese als aluminiumbasierte BCH-Germylene identifiziert und bieten eine vielversprechende Ausgangslage für aufbauende Studien, für die sich ähnlich zu den Aluminagerma[5]pyramidenen verschiedene Konstitutionsisomere und diesen entsprechend unterschiedliche Reaktivitäten erwarten lassen (Schema 53).



**Schema 53.** NHC-Addukte der Germol-Aluminylen- und Alumol-Germanium-Komplexe.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Synthesen wurden unter inerten Bedingungen (Inertgase: Argon 5.0 oder Stickstoff 5.0) mittels gängiger Schlenktechnik oder in einer Glovebox (MBraun Unilab oder Vigor) durchgeführt. Die Inertgase wurden zur Trocknung durch eine Phosphorpentoxidsäule geleitet. Die Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei  $T = 140\text{ °C}$  ausgeheizt und vor Gebrauch dreimal evakuiert. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch dreimal mit Inertgas gespült. Teflonschläuche wurden vor Gebrauch ebenfalls mit Inertgas gespült.

### 5.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel THF, Diethylether, 1,4-Dioxan, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol und Toluol wurden unter inerten Bedingungen über Natrium oder einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet. THF wurde weiterhin über Kaliumhydroxid vorgetrocknet. Dichlormethan wurde über Calciumchlorid getrocknet. Vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel zum Sieden erhitzt, destilliert und über Molekularsieb ( $4\text{ Å}$ ) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel Benzol- $d_6$ , Toluol- $d_8$  und THF- $d_8$  wurden über Kalium getrocknet und nach Destillation über Molekularsieb ( $4\text{ Å}$ ) gelagert. Die Amine HNEt<sub>2</sub>, HNCy<sub>2</sub>, HN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> und HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden vor Gebrauch über Calciumhydrid getrocknet und unter inerten Bedingungen destilliert. Aluminiumtrichlorid (AlCl<sub>3</sub>) wurde zur Aufreinigung sublimiert. Die Handhabung von Bortrichlorid (BCl<sub>3</sub>) ist in Kapitel 5.4.4 im Detail beschrieben. Die übrigen verwendeten Chemikalien waren bereits im Arbeitskreis vorhanden oder wurden bei üblichen Chemikalienhändlern käuflich erworben und wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt.

### 5.3 Analytik

#### 5.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) Spektren wurden an einem *Bruker Fourier 300* Spektrometer (300 MHz), einem *Bruker Avance III RMN 1Bay* Spektrometer (500 MHz),

---

einem *Bruker Avance DRX* Spektrometer (500 MHz), einem *Bruker Avance III WB500* Spektrometer (500 MHz) oder einem *JEOL JNM-ECZL* Spektrometer (500 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Diese beziehen sich auf den Standard Tetramethylsilan (TMS). Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. In den  $^1\text{H}$  NMR Spektren wurde das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels als interne Referenz genutzt. Die Referenzierung in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren erfolgte über die zentrale Linie des Lösungsmittels. Bei Vorliegen mehrerer Signale des Lösungsmittels wurde zur Referenzierung das Signal bei höchster Frequenz genutzt.

**Tabelle 25.** Chemische Verschiebungen der deuterierten Lösungsmittel sowie ihrer Restprotonensignale als interne Referenzen.

Lösungsmittel	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
Benzol-d <sub>6</sub>	7.16 (C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> H)	128.0
Toluol-d <sub>8</sub>	7.09 (C <sub>7</sub> D <sub>7</sub> H)	137.5
THF-d <sub>8</sub>	3.58 (C <sub>4</sub> D <sub>7</sub> HO)	67.2
D <sub>2</sub> O-Kapillare/THF	3.58 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	67.2 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)

Für die weiteren NMR aktiven Kerne  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$  und  $^{29}\text{Si}$  wurden externe Standards zur Kalibrierung verwendet.

**Tabelle 26.** Chemische Verschiebungen externer Standards.

Kern	Externer Standard	$\delta$
$^{11}\text{B}$	(Et <sub>2</sub> O)BF <sub>3</sub>	0.0
$^{19}\text{F}$	CFCl <sub>3</sub>	0.0
$^{27}\text{Al}$	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0.0
$^{29}\text{Si}$	Me <sub>2</sub> SiHCl	11.1

Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte zusätzlich über zweidimensionale NMR Experimente wie  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*),  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*),  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY (*Correlation Spectroscopy*) und  $^1\text{H}^1\text{H}$



EXSY (*Exchange Spectroscopy*). Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT (*Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer*) NMR Spektren wurden mit folgenden Parametern aufgenommen:  $d = 3.0000$  s,  $n = 9$  und  $^2J_{\text{Si,H}} = 8$  Hz. Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren wurden mit einer Relaxationszeit von  $d = 10.0000$  s aufgenommen.

### 5.3.2 Röntgenstrahlbeugungsanalyse (sc-XRD)

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem *Bruker AXS D8 Venture* Diffraktometer (Mo-K $\alpha$ - und Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 71.073$  pm und  $\lambda = 154.178$  pm, *Kappa 4* Kreisgoniometer, *Photon III C14 CPAD* Detektor) durchgeführt. Die empirischen Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung äquivalenter Reflexionen mit dem Programm *SADABS*<sup>[337]</sup> durchgeführt. Die Molekülstrukturen wurden mit *SHELXS*<sup>[338]</sup> gelöst und mit *SHELXL*<sup>[339]</sup> mittels *OLEX2 GUI*<sup>[340]</sup> verfeinert. Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm *Diamond 4.6*. Die kristallographischen Daten der erhaltenen Molekülstrukturen sind in Kapitel 9 aufgeführt.

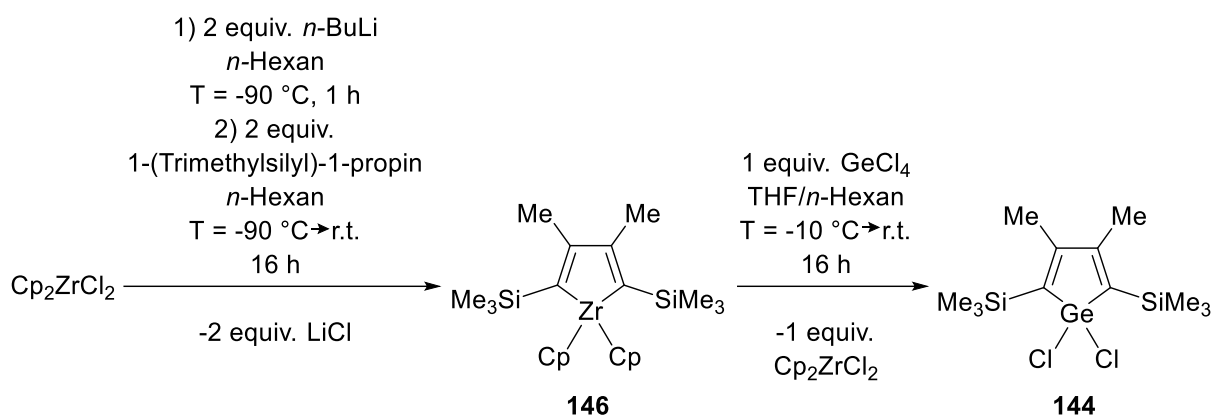
### 5.3.3 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren (MS und HR-MS) wurden mit dem Massenspektrometer *Thermo Scientific DFS – High Resolution Magnetic Sector* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte über Elektronenstoßionisation (EI) oder *Liquid Injection Field Desorption/Ionization* (LIFDI). Die Proben wurden in *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol oder Toluol- $d_8$  gelöst. Teilweise konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Dies ist für die entsprechenden Verbindungen angegeben.

## 5.4 Synthese der Edukte

### 5.4.1 Synthese der Gruppe 14 Heterole und der Kaliumsalze der Gruppe 14 Heteroldianionen

#### 5.4.1.1 1,1-Dichlor-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylgermol **144**



Die Darstellung des Dichlorgermols **144** erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[134, 155, 212]</sup>

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (3.00 g, 10.26 mmol, 1.00 equiv.) wurde in *n*-Hexan (80 mL) suspendiert. Bei T = -90 °C wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 13.5 mL, 21.55 mmol, 2.10 equiv.) langsam hinzuge tropft und die Suspension für 1 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wurde 1-(Trimethylsilyl)-1-propin (2.42 g, 21.55 mmol, 2.10 equiv.) langsam hinzugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Nach Zugabe von THF (15 mL) wurde frisch kondensiertes GeCl<sub>4</sub> (2.20 g, 10.26 mmol, 1.00 equiv.) bei T = -10 °C hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden wenige Tropfen Wasser hinzugegeben, das Reaktionsgemisch für weitere 10 min gerührt und die Suspension über eine Glasfilternutsche filtriert, um  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  zurückzuerhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde eingengt und das Dichlorgermol **144** (5.82 g, 7.91 mmol, 77%) nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei T = -70 °C als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

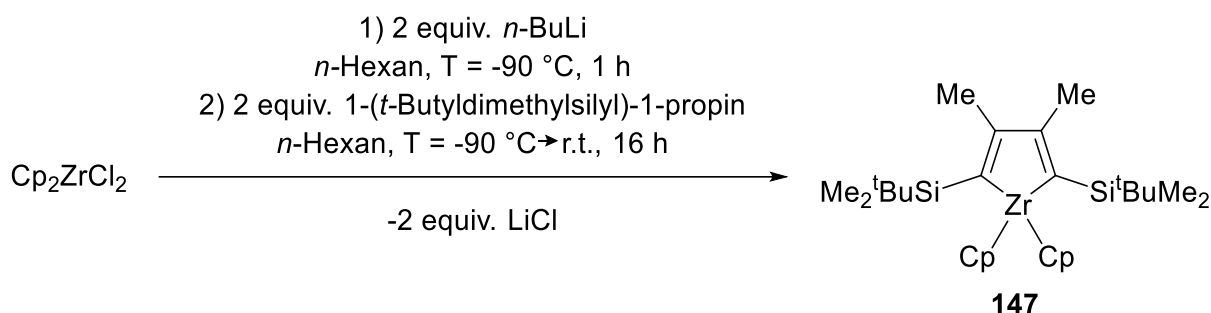
<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.31 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 160.9$  ( $\text{C}^{2/3}$ ),  $132.8$  ( $\text{C}^{1/4}$ ),  $19.4$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $0.1$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.7$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

#### 5.4.1.2 1,1-Dichlor-2,5-bis-(*tert*-butyldimethylsilyl)-3,4-dimethylgermol **145**

Das Dichlorgermol **145** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift in einer zweistufigen Synthese dargestellt.<sup>[134, 155]</sup> Hierbei wurde zunächst der Zirconacyclus **147** als Vorstufe isoliert und NMR spektroskopisch charakterisiert. In einem zweiten Schritt wurde das Dichlorgermol **145** als Zielprodukt nach einer optimierten Synthese und Aufarbeitung erhalten.

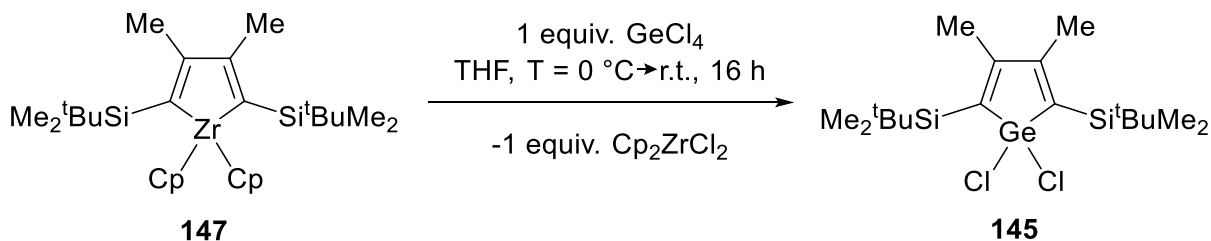


$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (5.21 g, 17.82 mmol, 1.00 equiv.) wurde in *n*-Hexan (80 mL) suspendiert. Bei  $T = -90\text{ }^\circ\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 23.4 mL, 37.43 mmol, 2.10 equiv.) langsam hinzugegeben und die Suspension für 1 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wurde 1-(*t*-Butyldimethylsilyl)-1-propin (5.50 g, 35.64 mmol, 2.00 equiv.) langsam hinzugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Zirconacyclus **147** (8.44 g, 15.92 mmol, 89%) wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.97$  (s, 10H,  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ),  $1.87$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $1.10$  (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.13$  (s, 12H,  $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 198.3$  ( $\text{C}^{1/4}$ ),  $142.7$  ( $\text{C}^{2/3}$ ),  $111.4$  ( $\text{Zr}(\underline{\text{C}}_5\text{H}_5)_2$ ),  $29.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $29.0$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $19.0$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

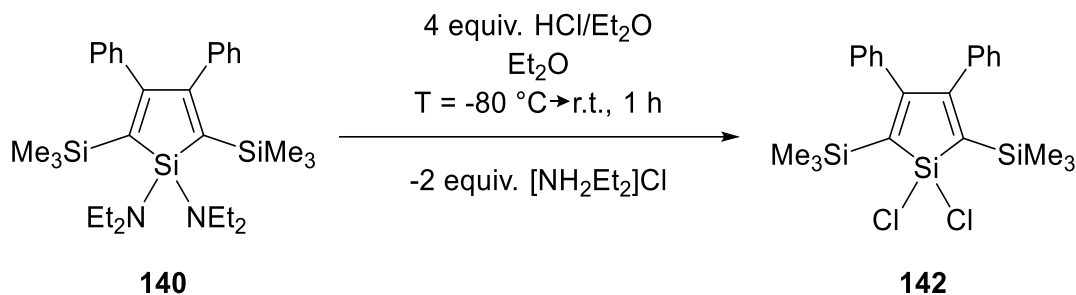


Der Zirconacyclus **147** (1.50 g, 2.84 mmol, 1.00 equiv.) wurde in THF (50 mL) gelöst. Bei  $T = 0^\circ\text{C}$  wurde frisch kondensiertes  $\text{GeCl}_4$  (0.61 g, 2.84 mmol, 1.00 equiv.) langsam via Spritze hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h im Kältebad gerührt und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) aufgenommen und über eine Glasfilternutsche filtriert, um  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  zurückzuerhalten. In einem zweiten Schritt wurde die Lösung über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Dichlorgermol **145** (Rohausbeute: 1.07 g, 2.36 mmol, 83%) als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Nach einer Umkristallisation aus *n*-Pentan wurde das Dichlorgermol **145** (0.84 g, 1.86 mmol, 65%) als Reinprodukt in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.82$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.96 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 0.36 (s, 12H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 161.7$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 132.2 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 27.6 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 21.3 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), -3.2 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.4$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

5.4.1.3 1,1-Dichlor-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenylsilol **142**

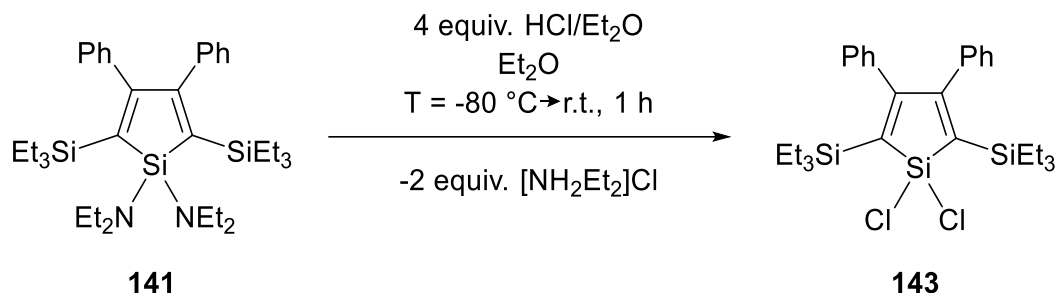
Die Darstellung des Dichlorsilols **142** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155, 211]</sup>

Das Diaminosilol **140** (8.87 g, 17.02 mmol, 1.00 equiv.) wurde in Et<sub>2</sub>O (250 mL) gelöst und auf T = -80 °C gekühlt. Eine Lösung von HCl in Et<sub>2</sub>O (2 M, 34.1 mL, 68.10 mmol, 4.00 equiv.) wurde hinzuge tropft und die dabei entstehende Suspension für 0.5 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtration der Suspension wurde das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan bei T = -24 °C wurde das Dichlorsilol **142** (5.81 g, 12.98 mmol, 76%) als farblose Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.82-6.76 (m, 6H, C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.74-6.69 (m, 4H, C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.12 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 170.2 (C<sup>2/3</sup>), 140.5 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.5 (C<sup>1/4</sup>), 128.4 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.3 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.4 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.1 (C<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub>), -8.0 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

5.4.1.4 1,1-Dichlor-2,5-bis(triethylsilyl)-3,4-diphenylsilol **143**

Die Darstellung des Dichlorsilols **143** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155, 211]</sup>

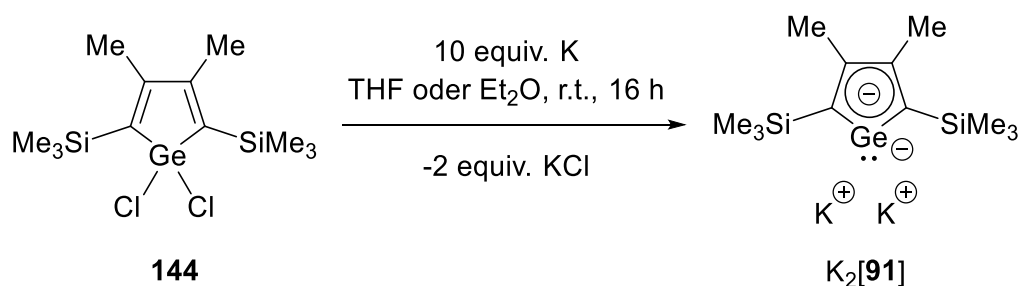
Das Diaminosilol **141** (2.35 g, 3.88 mmol, 1.00 equiv.) wurde in Et<sub>2</sub>O (120 mL) gelöst und auf T = -80 °C gekühlt. Eine Lösung von HCl in Et<sub>2</sub>O (2 M, 7.8 mL, 15.53 mmol, 4.00 equiv.) wurde hinzuge tropft und die dabei entstehende Suspension für 0.5 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtration der Suspension wurde das Filtrat unter vermindertem Druck eingedunstet. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan bei T = -24 °C wurde das Dichlorsilol **143** (2.04 g, 3.84 mmol, 99%) als farblose Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.84-6.75 (m, 10H, C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 0.64 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 12H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 170.7 (C<sup>2/3</sup>), 140.7 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.9 (C<sup>1/4</sup>), 128.3 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.4 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.3 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.8 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.5 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.0 (C<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub>), 0.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.1.5 Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylgermoldiid $K_2[91]$



Die Darstellung des Dikaliumgermoldiids  $K_2[91]$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155]</sup>

Darstellung in THF: Das Dichlorgermol **144** (184 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in THF (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene rote Lösung in THF wurde vom überschüssigen Kalium getrennt und via Spritzenfilter filtriert. Das Dikaliumgermoldiid  $K_2[91]$  wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und in Lösung ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde eine  $D_2O$ -Kapillare genutzt.

Darstellung in  $Et_2O$ : Das Dichlorgermol **144** (184 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in  $Et_2O$  (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene braune Suspension in  $Et_2O$  wurde vom überschüssigen Kalium getrennt. Das Dikaliumgermoldiid  $K_2[91]$  wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und als Suspension ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in THF gelöst und eine  $D_2O$ -Kapillare genutzt.

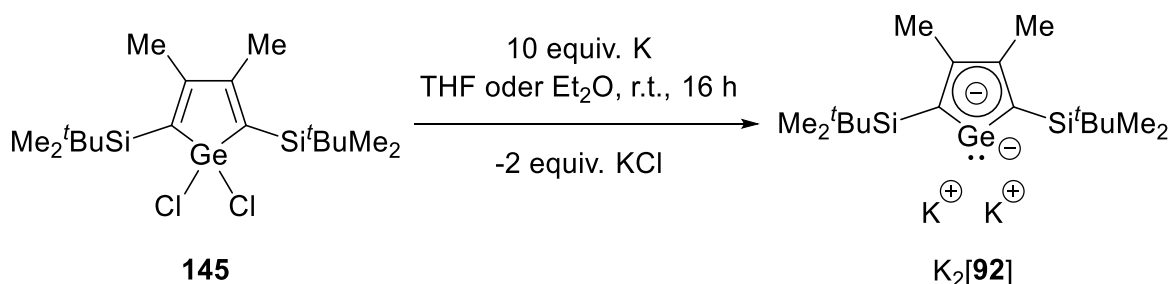
$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K, THF/ $D_2O$ -Kapillare):  $\delta = 2.47$  (s, 6H,  $C^{2/3}$ - $\underline{CH}_3$ ), 0.35 (s, 18H,  $C^{1/4}$ - $\underline{Si}(\underline{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K, THF/ $D_2O$ -Kapillare):  $\delta = 156.2$  ( $C^{1/4}$ ), 130.8 ( $C^{2/3}$ ), 20.9 ( $C^{2/3}$ - $\underline{CH}_3$ ), 4.9 ( $C^{1/4}$ - $\underline{Si}(\underline{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K, THF/ $D_2O$ -Kapillare):  $\delta = -15.9$  ( $C^{1/4}$ - $\underline{Si}(\underline{CH}_3)_3$ ).

### 5.4.1.6 Dikalium-2,5-bis-(*tert*-butyldimethylsilyl)-3,4-dimethylgermoldiid

**K<sub>2</sub>[92]**



Die Darstellung des Dikaliumgermoldiids **K<sub>2</sub>[92]** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155]</sup>

Darstellung in THF: Das Dichlorgermol **145** (226 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in THF (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene rote Lösung in THF wurde vom überschüssigen Kalium getrennt und via Spritzenfilter filtriert. Das Dikaliumgermoldiid **K<sub>2</sub>[92]** wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und in Lösung ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde eine D<sub>2</sub>O-Kapillare genutzt.

Darstellung in Et<sub>2</sub>O: Das Dichlorgermol **145** (226 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in Et<sub>2</sub>O (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene rote Suspension in Et<sub>2</sub>O wurde vom überschüssigen Kalium getrennt. Das Dikaliumgermoldiid **K<sub>2</sub>[92]** wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und als Suspension ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in THF gelöst und eine D<sub>2</sub>O-Kapillare genutzt.

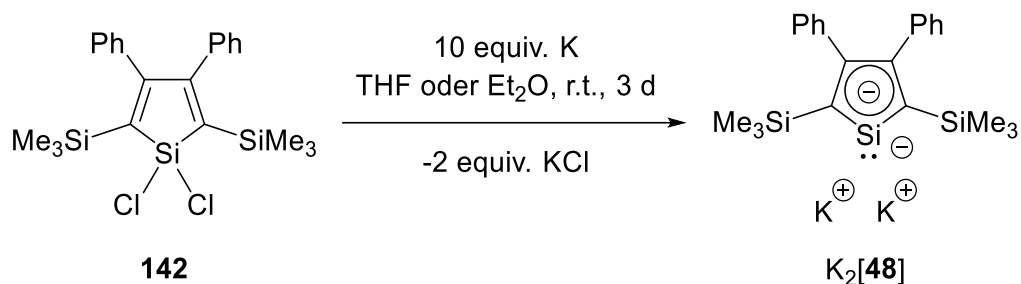
**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare): δ = 2.56 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.50 (s, 12H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare): δ = 150.8 (C<sup>1/4</sup>), 129.6 (C<sup>2/3</sup>), 28.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.6 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 17.5 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.0 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare): δ = -5.9 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



### 5.4.1.7 Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenylsiloldiid $K_2[48]$



Die Darstellung des Dikaliumsiloldiids  $K_2[48]$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155]</sup>

Darstellung in THF: Das Dichlorsilol **142** (223 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in THF (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene rote Lösung in THF wurde vom überschüssigen Kalium getrennt und via Spritzenfilter filtriert. Das Dikaliumsiloldiid  $K_2[48]$  wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und in Lösung ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde eine D<sub>2</sub>O-Kapillare genutzt.

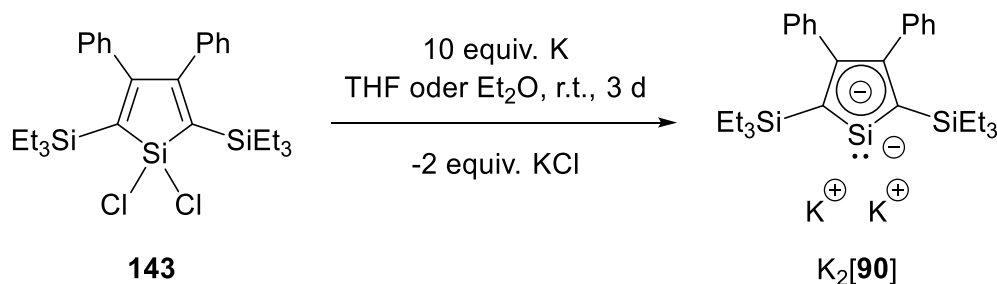
Darstellung in Et<sub>2</sub>O: Das Dichlorsilol **142** (223 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in Et<sub>2</sub>O (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 3 d gerührt. Die erhaltene braune Suspension in Et<sub>2</sub>O wurde vom überschüssigen Kalium getrennt. Das Dikaliumsiloldiid  $K_2[48]$  wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und als Suspension ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in THF gelöst und eine D<sub>2</sub>O-Kapillare genutzt.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare):  $\delta = 7.25-7.22$  (m, 8H, C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.07-7.09 (m, 2H, C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.39 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare):  $\delta = 149.9$  (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145.8 (C<sup>1/4</sup>), 140.5 (C<sup>2/3</sup>), 130.4 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.1 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.1 (C<sup>2/3</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (99.3 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare):  $\delta = 148.5$  (C<sub>4</sub>Si), -15.8 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.1.8 Dikalium-2,5-bis(triethylsilyl)-3,4-diphenylsiloldiid $K_2[90]$



Die Darstellung des Dikaliumsiloldiids  $K_2[90]$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[155]</sup>

Darstellung in THF: Das Dichlorsilol **143** (266 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in THF (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 16 h gerührt. Die erhaltene rote Lösung in THF wurde vom überschüssigen Kalium getrennt und via Spritzenfilter filtriert. Das Dikaliumsiloldiid  $K_2[90]$  wurde mit einer Verunreinigung (ca. 18% nach  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie) erhalten und in Lösung ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde eine  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare genutzt.

Darstellung in  $\text{Et}_2\text{O}$ : Das Dichlorsilol **143** (266 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und elementares Kalium (195 mg, 5.00 mmol, 10.00 equiv.) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) bei Raumtemperatur für mindestens 3 d gerührt. Die erhaltene braune Suspension in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde vom überschüssigen Kalium getrennt. Das Dikaliumsiloldiid  $K_2[90]$  wurde mit einer Verunreinigung (ca. 18% nach  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie) erhalten und als Suspension ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet. Zur Aufnahme NMR spektroskopischer Daten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in THF gelöst und eine  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare genutzt.

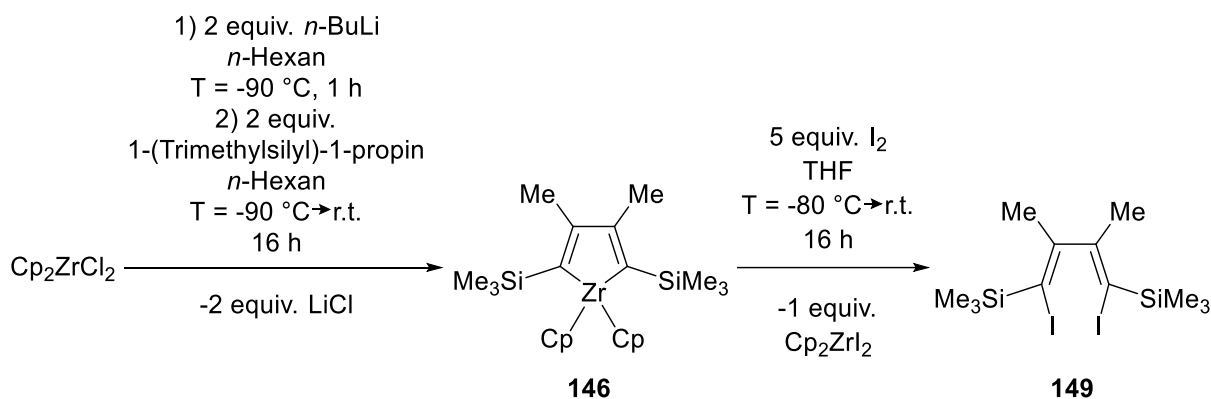
$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare):  $\delta = 7.20\text{-}6.85$  (m, 10H,  $\text{C}^{2/3}\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 1.25 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ) 0.93 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 12H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare):  $\delta = 150.1$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 140.3 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 140.1 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 130.3 ( $\text{C}^{2/3}\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 126.0 ( $\text{C}^{2/3}\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 121.1 ( $\text{C}^{2/3}\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 9.0 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 8.6 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99.3 MHz, 305.0 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare):  $\delta = 161.4$  ( $\text{C}_4\text{Si}$ ),  $-6.3$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

## 5.4.2 Synthese des Dilithiobutadiens

### 5.4.2.1 1,4-Diiod-1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethylbutadien **149**



Die Darstellung des 1,4-Diiodbutadiens **149** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[213]</sup>

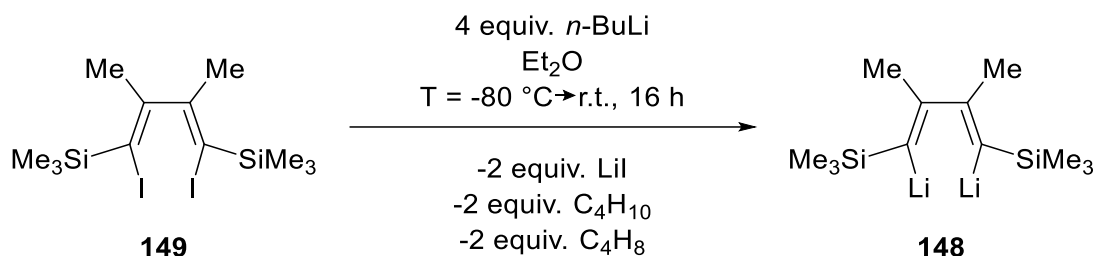
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (3.00 g, 10.26 mmol, 1.00 equiv.) wurde in  $n\text{-Hexan}$  (80 mL) suspendiert. Bei  $T = -90\text{ }^\circ\text{C}$  wurde  $n\text{-Butyllithium}$  (1.6 M in Hexan, 13.5 mL, 21.55 mmol, 2.10 equiv.) langsam hinzugegeben und die Suspension für 1 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wurde 1-(Trimethylsilyl)-1-propin (2.42 g, 21.55 mmol, 2.10 equiv.) langsam hinzugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $\text{THF}$  (80 mL) gelöst. Bei  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung aus Iod (13.02 g, 51.30 mmol, 5.00 equiv.) in  $\text{THF}$  (50 mL) hinzugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Eine gesättigte Lösung aus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in Wasser (200 mL) wurde hinzugegeben, sodass sich das Reaktionsgemisch entfärbte. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit  $n\text{-Pentan}$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das 1,4-Diiodbutadien **149** (3.40 g, 7.11 mmol, 69%) wurde nach einer Umkristallisation aus  $n\text{-Hexan}$  bei  $T = -16\text{ }^\circ\text{C}$  als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.86$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.31 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 162.4$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 103.6 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 19.6 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.6 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.1$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 5.4.2.2 1,4-Dilithio-1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethylbutadien **148**



Die Darstellung des 1,4-Dilithiobutadiens **148** erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[214]</sup>

Zu einer Lösung aus 1,4-Diiodbutadien **149** (2.36 g, 4.93 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (16 mL) wurde bei  $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 12.3 mL, 19.74 mmol, 4.00 equiv.) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 1 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Dieser Schritt wurde gegebenenfalls wiederholt, sodass das ausfallende Lithiumiodid vollständig entfernt wurde. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedunstet. Das 1,4-Dilithiobutadien **148** (0.73 g, 3.06 mmol, 62%) wurde nach Kristallisation aus *n*-Hexan bei  $T = -16\text{ }^\circ\text{C}$  als oranger Feststoff erhalten.

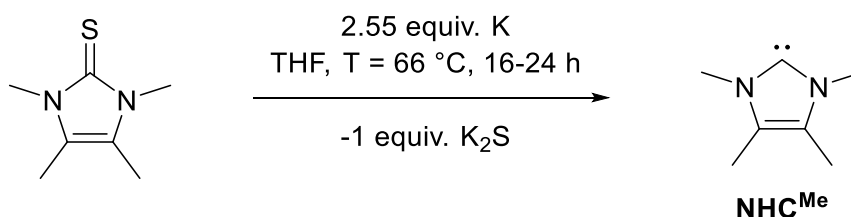
$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.40$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.13 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 192.5$  ( $\text{C}^{1/4}$ ), 165.1 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 29.4 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.5 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -17.1$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 5.4.3 Synthese der Carbene

#### 5.4.3.1 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden $\text{NHC}^{\text{Me}}$



Die Darstellung des 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidens  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[215]</sup>

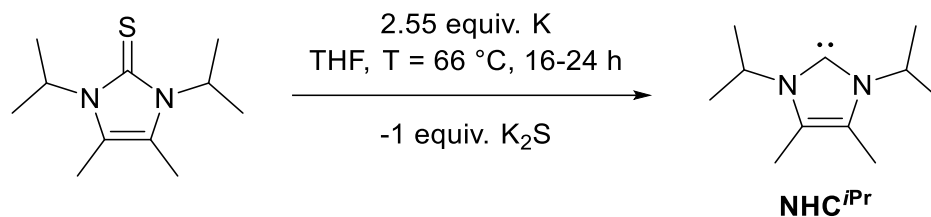
1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2(3H)-thion (5.10 g, 32.64 mmol, 1.00 equiv.) wurde in THF (150 mL) gelöst und klein geschnittenes elementares Kalium (3.26 g, 88.38 mmol, 2.55 equiv.) in die Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ausbildung einer blauen Suspension so lange unter Rückfluss erhitzt, bis eine vollständige Umsetzung der Reaktion erreicht wurde (16-24 h). Die vollständige Umsetzung der Reaktion wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie kontrolliert. Dabei wurde eine  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare genutzt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (3.50 g, 28.18 mmol, 86%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

*Hinweis:* Der bei der Filtration erhaltene Filterkuchen wurde zunächst in Toluol aufgenommen und danach langsam  $i\text{PrOH}$  bzw.  $\text{EtOH}$  hinzugegeben, um zunächst das überschüssige elementare Kalium zu hydrolisieren. Nach erneuter Filtration wurde das erhaltene  $\text{K}_2\text{S}$  in Wasser aufgenommen und langsam eine basische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in Wasser hinzugegeben, um das Sulfidanion zu oxidieren.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.37$  (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s, 6H, N-C- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 212.9$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 122.6 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 35.2 (N- $\text{CH}_3$ ), 8.8 (N-C- $\text{CH}_3$ ).

### 5.4.3.2 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$



Die Darstellung des 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidens  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[215]</sup>

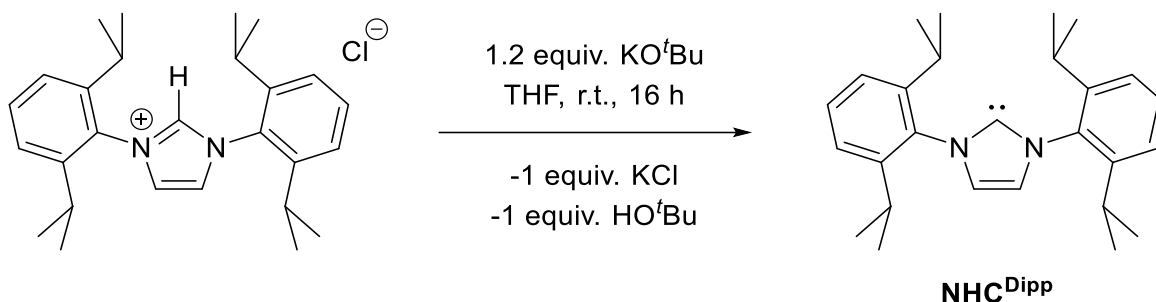
1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2(3*H*)-thion (2.10 g, 9.89 mmol, 1.00 equiv.) wurde in THF (50 mL) gelöst und klein geschnittenes elementares Kalium (0.99 g, 25.22 mmol, 2.55 equiv.) in die Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ausbildung einer blauen Suspension so lange unter Rückfluss erhitzt, bis eine vollständige Umsetzung der Reaktion erreicht wurde (16-24 h). Die vollständige Umsetzung der Reaktion wurde mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie kontrolliert. Dabei wurde eine D<sub>2</sub>O-Kapillare genutzt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  (1.46 g, 8.11 mmol, 82%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

*Hinweis:* Der bei der Filtration erhaltene Filterkuchen wurde zunächst in Toluol aufgenommen und danach langsam <sup>i</sup>PrOH bzw. EtOH hinzugegeben, um zunächst das überschüssige elementare Kalium zu hydrolysieren. Nach erneuter Filtration wurde das erhaltene K<sub>2</sub>S in Wasser aufgenommen und langsam eine basische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in Wasser hinzugegeben, um das Sulfidanion zu oxidieren.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.97$  (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, N-C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 207.1$  (C<sup>Carben</sup>), 121.2 (N-C-CH<sub>3</sub>), 48.2 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.8 (N-C-CH<sub>3</sub>).

### 5.4.3.3 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$



Die Darstellung des 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-ylidens  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[216]</sup>

1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazoliumchlorid (4.25 g, 10.00 mmol, 1.00 equiv.) und Kalium-*tert*-butanolat (1.41 g, 12.60 mmol, 1.20 equiv.) wurden als Feststoffe vorgelegt. Zum Feststoffgemisch wurde THF (40 mL) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung für 2 h gerührt. Danach wurde *n*-Hexan (50 mL) hinzugegeben und die Suspension über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$  (2.88 g, 7.40 mmol, 74%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.32\text{--}7.28$  (m, 2H,  $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ),  $7.20\text{--}7.18$  (m, 4H,  $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 6.63 (s, 2H,  $\text{N-CH}$ ), 2.96 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

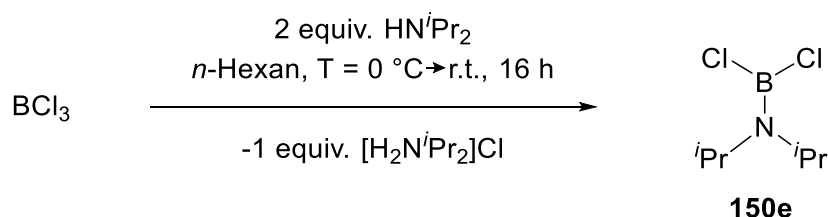
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 220.6$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 146.3 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 139.0 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 129.0 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 123.7 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 121.6 ( $\text{N-CH}$ ), 28.8 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 24.8 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 23.7 ( $\text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

## 5.4.4 Synthese der Borane

*Hinweis zur Handhabung von BCl<sub>3</sub>*: Bortrichlorid (BCl<sub>3</sub>) wurde aus einem Druckbehälter (Hersteller: abcr, 99.8%, 500 g) unter vermindertem Druck in Portionen bis zu 6 Gramm in Glasampullen kondensiert, welche mit einem handelsüblichen Gasbrenner abgeschmolzen und bei T = -20 °C gelagert wurden. Zur Bildung einer Lösung aus BCl<sub>3</sub> in *n*-Hexan wurde zunächst ein Schlenkkolben mit *n*-Hexan (20 mL) eingewogen und dieser danach in einem Eisbad gekühlt. Die BCl<sub>3</sub>-Glasampulle wurde aufgebrochen und das BCl<sub>3</sub> an der Luft zügig in den gekühlten Schlenkkolben gegeben (Achtung: Angemessene Schutzkleidung tragen und im Abzug arbeiten!). Danach wurde der Schlenkkolben mit der Lösung erneut gewogen. Die Masse des BCl<sub>3</sub> ergibt sich aus der Differenz beider Einwaagen. Die Lösung aus BCl<sub>3</sub> in *n*-Hexan wurde dauerhaft gekühlt und innerhalb kürzester Zeit verwendet.

### 5.4.4.1 Synthese der aminosubstituierten Borane

#### 5.4.4.1.1 Di-*iso*-propylaminodichlorboran **150e**



Die Darstellung des Di-*iso*-propylaminodichlorborans **150e** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[223]</sup>

Eine Lösung aus Di-*iso*-propylamin (3.16 g 31.22 mmol, 2.00 equiv.) in *n*-Hexan (60 mL) wurde langsam zu einer Lösung aus BCl<sub>3</sub> (1.83 g, 15.61 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan (150 mL) bei T = 0 °C hinzugegeben. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach erfolgter Zugabe wurde die farblose Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel destilliert. Das Di-*iso*-propylaminodichlorboran **150e** (2.44 g, 13.42 mmol, 86%) wurde nach Destillation (p = 0.1 Pa, T = 30 °C) als farbloses Öl erhalten.

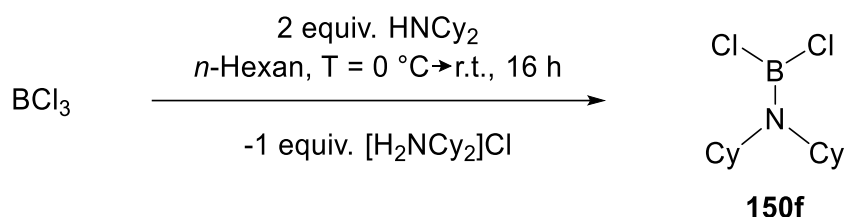


$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.78\text{-}3.49$  (m, 2H,  $\text{Cl}_2\text{BN}(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.08-0.84 (m, 12H,  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.0$  ( $\text{Cl}_2\text{BN}(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 21.8 ( $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.4$  ( $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

#### 5.4.4.1.2 Dicyclohexylaminodichlorboran **150f**



Die Darstellung des Dicyclohexylaminodichlorborans **150f** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[224]</sup>

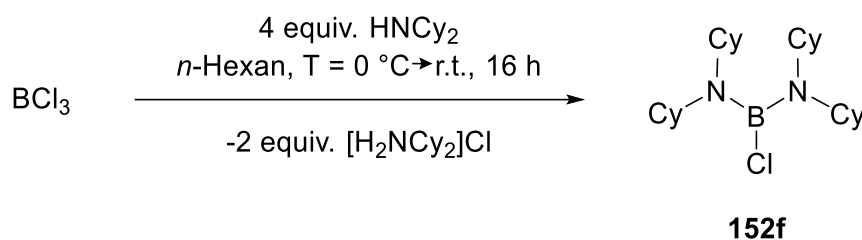
Eine Lösung aus Dicyclohexylamin (4.47 g, 23.88 mmol, 2.00 equiv.) in *n*-Hexan (60 mL) wurde langsam zu einer Lösung aus  $\text{BCl}_3$  (1.40 g, 11.94 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan (150 mL) bei  $T = 0^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach erfolgter Zugabe wurde die farblose Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Dicyclohexylaminodichlorboran **150f** (2.74g, 10.46 mmol, 88%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.59\text{-}1.44$  (m, 14H,  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ), 1.13-0.86 (m, 8H,  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 59.0$  (br,  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ), 32.3 (br,  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ), 26.6 (br,  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ), 25.6 ( $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.2$  ( $\text{Cl}_2\text{B}(\text{N}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_{11})_2)$ ).

### 5.4.4.1.3 Bis(dicyclohexylamino)chlorboran **152f**



Die Darstellung des Bis(dicyclohexylamino)chlorborans **152f** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[229]</sup>

Eine Lösung aus Dicyclohexylamin (16.62 g, 91.64 mmol, 4.00 equiv.) in *n*-Hexan (20 mL) wurde langsam zu einer Lösung aus BCl<sub>3</sub> (2.68 g, 22.91 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan (80 mL) bei T = 0 °C hinzugegeben. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach erfolgter Zugabe wurde die farblose Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Dicyclohexylaminodichlorboran **152f** (6.26 g, 15.38 mmol, 67%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

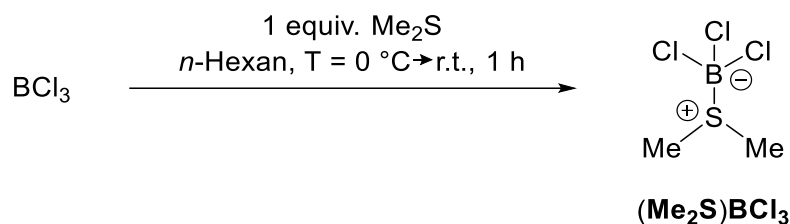
**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.09-3.03 (m, 4H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.91-1.84 (m, 8H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.74-1.72 (m, 16H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.56-1.53 (m, 4H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.27-1.19 (m, 8H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.12-1.03 (m, 4H, CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 57.9 (CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 27.4 (CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR** (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31.2 (CIB(N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

### 5.4.4.1.4 Synthese des Bis(diethylamino)chlorborans **152k**

#### 5.4.4.1.4.1 Dimethylsulfid-Bortrichlorid-Addukt $(\text{Me}_2\text{S})\text{BCl}_3$



Die Darstellung des Addukts  $(\text{Me}_2\text{S})\text{BCl}_3$  erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[341-342]</sup>

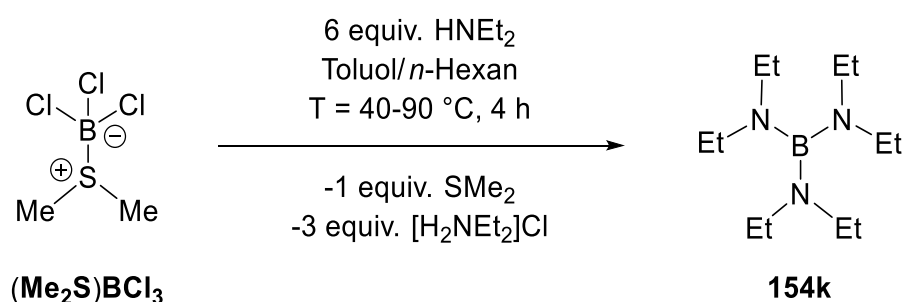
Dimethylsulfid (5.58 g, 89.77 mmol, 1.91 equiv.) wurde in *n*-Hexan (20 mL) gelöst. Bei  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung aus  $\text{BCl}_3$  (5.51 g, 47.00 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan langsam hinzugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die erhaltene Suspension wurde bei Raumtemperatur für weitere 0.5 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Addukt  $(\text{Me}_2\text{S})\text{BCl}_3$  (7.60 g, 42.38 mmol, 90%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 6H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.3$  ( $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.8$  ( $\text{BCl}_3$ ).

#### 5.4.4.1.4.2 Tris(diethylamino)boran **154k**



Die Darstellung des Tris(diethylamino)borans **154k** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[230-231]</sup>

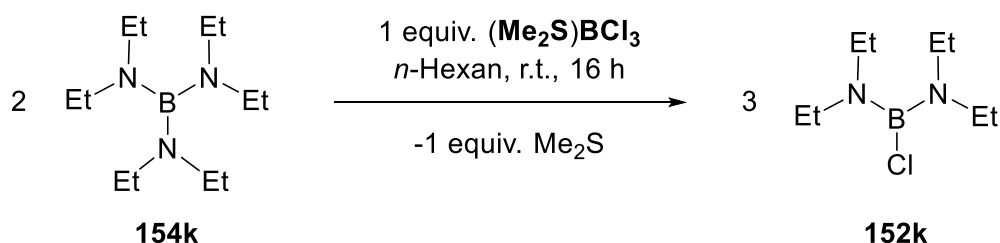
Eine Lösung aus Addukt **(Me<sub>2</sub>S)BCl<sub>3</sub>** (4.48 g, 25.00 mmol, 1.00 equiv.) in Toluol (40 mL) wurde zu einer Lösung aus Diethylamin (12.31 g, 168.25 mmol, 6.73 equiv.) in *n*-Hexan (40 mL) bei T = 40 °C langsam hinzugegeben. Bereits während der Zugabe wurde der Ausfall eines farblosen Feststoffs beobachtet. Nach beendeter Zugabe wurde die farblose Suspension für 3 h bei T = 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel destilliert. Der erhaltene Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei T = 70 °C destilliert. Das Tris(diethylamino)boran **154k** (4.80 g, 21.14 mmol, 85%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.89 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, B(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 18H, B(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.7 (B(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 15.2 (B(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 28.9 (B(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

#### 5.4.4.1.4.3 Bis(diethylamino)chlorboran **152k**



Die Darstellung des Bis(diethylamino)chlorborans **152k** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[230-231]</sup>

Das Tris(diethylamino)boran **154k** (4.70 g, 20.70 mmol, 1.99 equiv.) wurde ohne Lösungsmittel vorgelegt und das Addukt **(Me<sub>2</sub>S)BCl<sub>3</sub>** (1.86 g, 10.40 mmol, 1.00 equiv.) als Feststoff unter Rühren hinzugegeben. Die Rückstände des Feststoffs am Gefäßrand wurden mit *n*-Pentan (10 mL) in die Reaktionsmischung gespült. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei T = 90 °C destilliert, der

Auffangkolben wurde dabei auf  $T = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das Bis(diethylamino)dichlorboran **152k** (5.29 g, 27.75 mmol, 89%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 2.98$  (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 8H,  $\text{ClB}(\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0.97 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{ClB}(\text{N}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2)_2$ ).

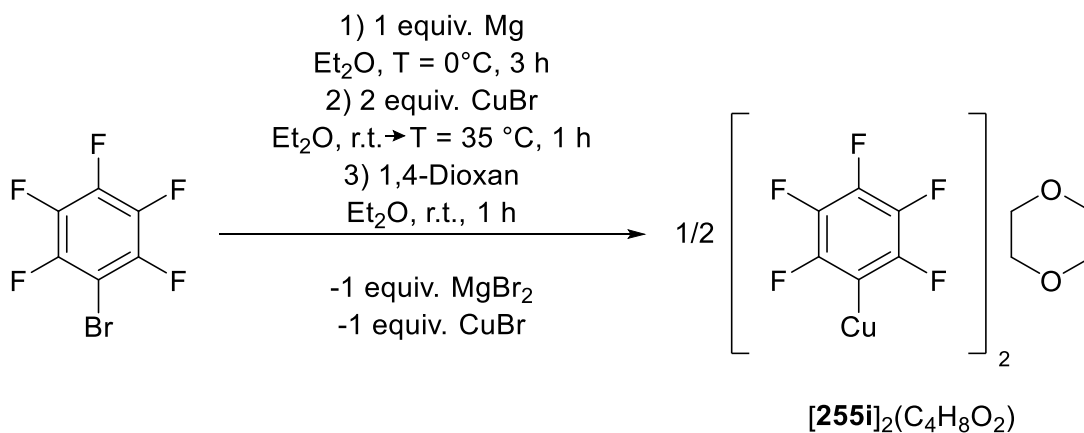
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 42.8$  ( $\text{ClB}(\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ), 15.3 ( $\text{ClB}(\text{N}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 28.6$  ( $\text{ClB}(\text{N}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2)_2$ ).

## 5.4.4.2 Synthese der arylsubstituierten Borane

### 5.4.4.2.1 Synthese der pentafluorphenylsubstituierten Borane

#### 5.4.4.2.1.1 Bis(pentafluorphenylkupfer)-1,4-Dioxan-Komplex



Die Darstellung des Bis(pentafluorphenylkupfer)-1,4-Dioxan-Komplexes **[255i]<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[220]</sup>

Brompentafluorbenzol (9.88 g, 40.00 mmol, 1.00 equiv.) wurde bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension aus zuvor gemörsterten Magnesiumspänen (0.97 g, 40.00 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis das Magnesium vollständig zum GRIGNARD-Reagenz umgesetzt wurde. Die erhaltene braune Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und Kupfer(I)bromid (11.48 g, 80.00 mmol,

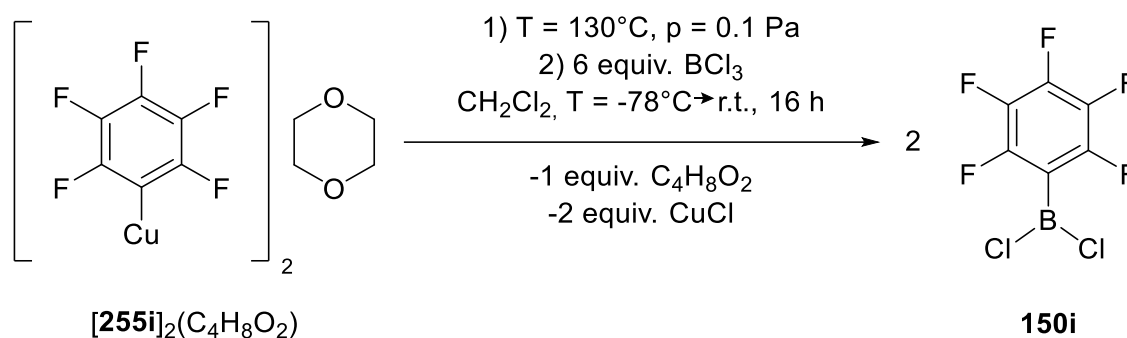
2.00 equiv.) als Feststoff in drei Portionen hinzugegeben. Die Suspension wurde für weitere 0.5 h gerührt, anschließend mit Et<sub>2</sub>O (20 mL) verdünnt und für 45 min unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zunächst Et<sub>2</sub>O (70 mL) hinzugegeben und dann 1,4-Dioxan (20 mL) über 10 min hinzuge tropft. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur für 1 h wurde die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand getrocknet. Der Bis(pentafluorphenylkupfer)-1,4-Dioxan-Komplex **[255i]**<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) (7.11 g, 12.94 mmol, 65%) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 3.55 (s, 8H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 153.0 (m, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), 142.4 (m, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), 137.4 (m, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), 108.5 (m, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), 67.9 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (470.3 MHz, 305.0 K, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -109.2 (m, 4F, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), -155.5 (m, 2F, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)), -164.3 (m, 4F, Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)).

#### 5.4.4.2.1.2 (Pentafluorphenyl)dichlorboran **150i**



Die Darstellung des (Pentafluorphenyl)dichlorborans **150i** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[220]</sup>

Der Bis(pentafluorphenylkupfer)-1,4-Dioxan-Komplex **[255i]**<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) (4.06 g, 7.40 mmol, 1.00 equiv.) wurde als Feststoff für 4 h bei p = 0.1 Pa auf T = 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene 1,4-Dioxan-freie Kupferkomplex [Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde zu einer Lösung aus BCl<sub>3</sub> (5.19 g, 44.30 mmol, 6.00 equiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) langsam bei T = -78 °C hinzuge tropft. Nach erfolgter Zugabe

wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Danach wurde die erhaltene Suspension filtriert. Das gelbe Filtrat wurde auf  $T = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und alle flüchtigen Bestandteile bei  $p = 1000\text{ Pa}$  entfernt. Der Rückstand wurde bei  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  destilliert, während der Auffangkolben mittels flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Das (Pentafluorphenyl)dichlorboran **150i** (1.54 g, 6.19 mmol, 42%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

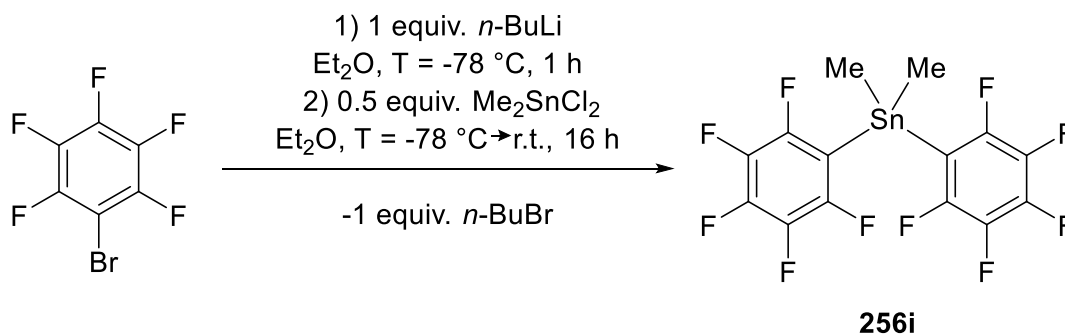
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.5$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 255.1\text{ Hz}$ ,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ),  $144.5$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 262.9\text{ Hz}$ ,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ),  $137.5$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 253.1\text{ Hz}$ ,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ).

Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung des zum Boratom benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatoms konnte nicht ermittelt werden.<sup>[220]</sup>

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.9$  ( $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (470.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -131.0$  (m, 2F,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ),  $-147.5$  (m, 1F,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ),  $-163.3$  (m, 2F,  $\text{Cl}_2\text{B}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)$ ).

#### 5.4.4.2.1.3 Bis(pentafluorphenyl)dimethylstannan **256i**



Die Darstellung des Bis(pentafluorphenyl)dimethylstannans **256i** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[221]</sup>

Brompentafluorbenzol (12.35 g, 50.00 mmol, 1.00 equiv.) wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 mL) gelöst und auf  $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 min wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 31.3 mL, 50.00 mmol, 1.00 equiv.) hinzugegeben. Bei gleichbleibender Temperatur wurde die Reaktionslösung für 45 min gerührt. Danach wurde  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  (5.49 g, 25.00 mmol, 0.50 equiv.) über einen Umfüllbogen als Feststoff hinzugegeben und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL)

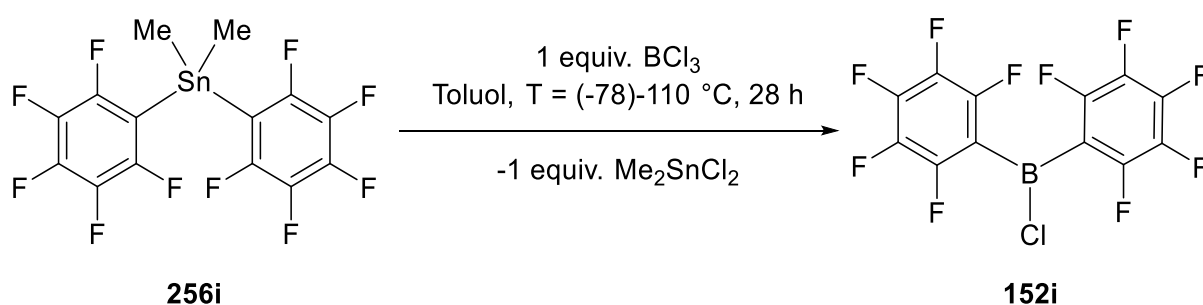
nachgespült. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für weitere 15 min bei  $T = -78\text{ °C}$  gerührt, bevor die erhaltene Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (80 mL) aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei  $T = 100\text{ °C}$  destilliert. Das Bis(pentafluorphenyl)dimethylstannan **256i** (5.69 g, 11.78 mmol, 47%) wurde als farbloses Öl erhalten, welches innerhalb weniger Stunden zu einem farblosen Feststoff kristallisierte.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.64$  (s, 6H,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 149.0$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 237.0$  Hz,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $142.7$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 253.9$  Hz,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $137.5$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 256.6$  Hz,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $108.9$  (m,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-5.9$  ( $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (470.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -122.3$  (m, 4F,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-155.5$  (m, 2F,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-164.3$  (m, 4F,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ).

#### 5.4.4.2.1.4 Bis(pentafluorphenyl)chlorboran **152i**



Die Darstellung des Bis(pentafluorphenyl)chlorborans **152i** erfolgte nach leicht modifizierten Literaturvorschriften.<sup>[221-222, 343]</sup>

Das Bis(pentafluorphenyl)dimethylstannan **256i** (5.69 g, 11.78 mmol, 1.00 equiv.) wurde in Toluol (40 mL) gelöst und auf  $T = -78\text{ °C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus  $\text{BCl}_3$  (1.38 g, 11.78 mmol, 1.00 equiv.) in Toluol (15 mL) via Spritze langsam hinzugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf  $T = 110\text{ °C}$



erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel über eine Glasbrücke unter vermindertem Druck entfernt. Danach wurde das restliche  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  über die Glasbrücke sublimiert ( $p = 0.1 \text{ Pa}$ , r.t.). Nach vollständiger Entfernung des  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  wurde das Bis(pentafluorphenyl)chlorboran **152i** (3.96 g, 10.41 mmol, 88%) nach Sublimation ( $p = 0.1 \text{ Pa}$ ,  $T = 80\text{-}85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) über eine Glasbrücke als farbloser Feststoff erhalten.

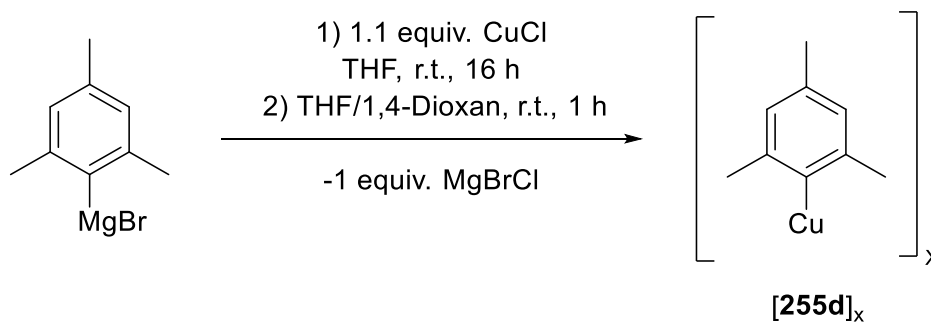
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.0$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 252.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ), 144.4 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 261.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ), 137.2 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 253.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ), 111.4 ( $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.3$  ( $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (470.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -129.5$  (m, 4F,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-144.0$  (m, 2F,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-160.5$  (m, 4F,  $\text{ClB}(\underline{\text{C}}_6\text{F}_5)_2$ ).

#### 5.4.4.2.2 Synthese der mesitylsubstituierten Borane

##### 5.4.4.2.2.1 Mesitylkupfer-Oligomere **[255d]<sub>x</sub>**



Die Darstellung des oligomeren Mesitylkupfer-Komplexes **[255d]<sub>x</sub>** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[344]</sup>

Mesitylmagnesiumbromid (1 M in THF, 20.0 mL, 20.00 mmol, 1.00 equiv.) wurde zu einer Lösung aus Kupfer(I)chlorid (2.18 g, 22.00 mmol, 1.10 equiv.) in THF (80 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben und für 16 h gerührt. Danach wurde 1,4-Dioxan (20 mL) hinzugegeben und die erhaltene Suspension für 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene grüne Rückstand wurde in Toluol (50 mL) aufgenommen und ein weiteres Mal filtriert. Nach

Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 20 mL) gewaschen und getrocknet. Der Mesitylkupfer-Komplex **[255d]<sub>x</sub>** (3.50 g, 19.15 mmol, 96%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten. In Lösung wurde anhand NMR spektroskopischer Daten ein Gleichgewicht zwischen dem Dimer **[255d]<sub>2</sub>** und dem Pentamer **[255d]<sub>5</sub>** beobachtet.

Mesitylkupfer-Dimer **[255d]<sub>2</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.67 (s, 4H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 2.94 (s, 12H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 2.02 (s, 6H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

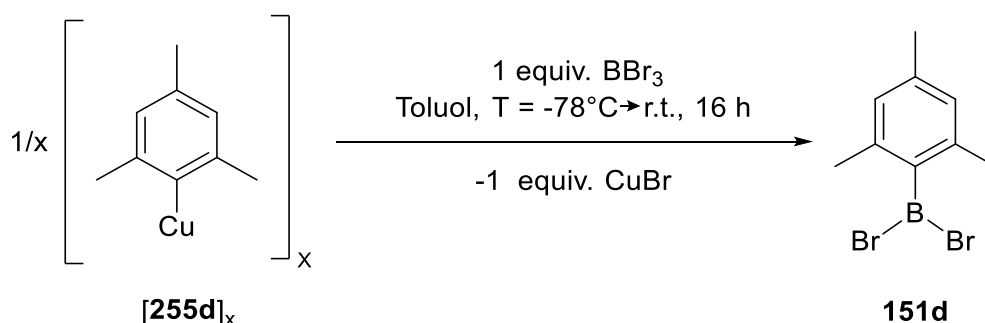
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 154.9 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 141.3 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 136.8 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 126.8 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 29.5 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 21.5 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

Mesitylkupfer-Pentamer **[255d]<sub>5</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.58 (s, 10H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 2.94 (s, 30H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 1.90 (s, 15H, Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 152.8 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 140.8 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 139.7 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 126.8 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 29.2 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 21.4 (Cu(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

#### 5.4.4.2.2 Mesityldibromboran **151d**



Die Darstellung des Mesityldibromborans **151d** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[218]</sup>

Zu einer Suspension des Mesitylkupfer-Komplexes [**255d**]<sub>x</sub> (2.00 g, 10.95 mmol, 1.00 equiv.) in Toluol (25 mL) wurde bei T = -78 °C eine Lösung aus BBr<sub>3</sub> (2.88 g, 11.49 mmol, 1.05 equiv.) in Toluol (10 mL) langsam hinzugetropft. Dabei konnte ein Farbumschlag von gelb auf orange-rot beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei T = -78 °C gerührt, danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Mesityldibromboran **151d** (1.62 g, 5.57 mmol, 51%) wurde nach Destillation unter vermindertem Druck (p = 0.1 Pa, T = 130-135 °C) als farbloses Öl erhalten.

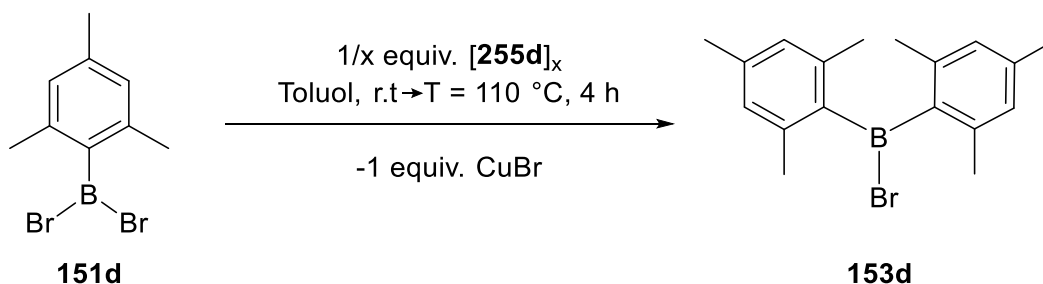
<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.54 (s, 2H, Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 2.15 (s, 6H, Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 2.04 (s, 3H, Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 140.0 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 136.1 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 128.3 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 21.8 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 21.1 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

Die <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebung des zum Boratom benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatoms konnte nicht ermittelt werden. In der Literatur ist diese bei einer NMR chemischen Verschiebung von δ<sup>13</sup>C(*ipso*-C) = 141.0 angegeben.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 62.6 (Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

#### 5.4.4.2.2.3 Dimesitylbromboran **153d**



Die Darstellung des Dimesitylbromborans **153d** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[218]</sup>

Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Mesityldibromboran **151d** (1.00 g, 3.45 mmol, 1.00 equiv.) in Toluol (6 mL) via Spritze zu einer Lösung aus Mesitylkupfer-Komplex [**225d**]<sub>x</sub> (0.66 g, 3.62 mmol, 1.05 equiv.) in Toluol (24 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für

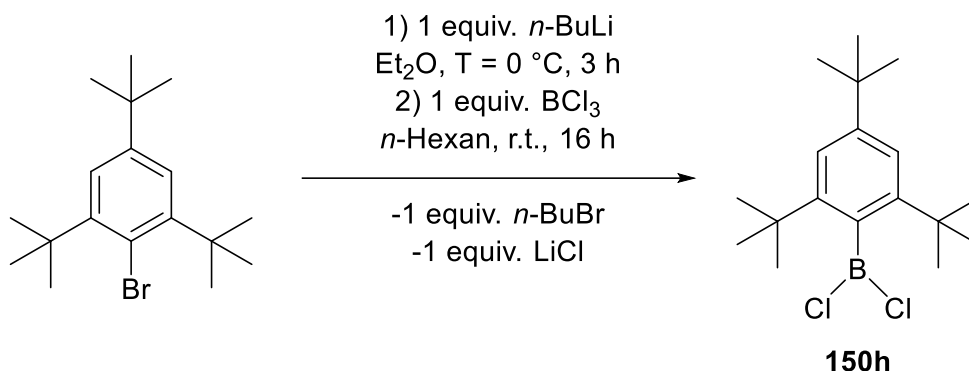
3 h bei  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Dimesitylbromboran **153d** (1.00 g, 3.04 mmol, 88%) wurde nach Kristallisation aus *n*-Hexan bei  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$  als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.54$  (s, 2H,  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 2.15 (s, 6H,  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 2.04 (s, 3H,  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.5$  ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 140.5 ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 140.4 ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 129.5 ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 23.5 ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ), 21.2 ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 72.6$  ( $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ ).

#### 5.4.4.2.3 (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichlorboran **150h**



Bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 9.4 mL, 15.00 mmol, 1.00 equiv.) zu einer Lösung aus Mes\*Br (4.88 g, 15.00 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (24 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde mit *n*-Hexan (1 x 20 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das daraus erhaltene Lithiumsalz (3.60 g, 14.26 mmol, 0.95 equiv.) wurde in *n*-Hexan gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus  $\text{BCl}_3$  (1.67 g, 14.26 mmol, 0.95 equiv.) in *n*-Hexan (15 mL) hinzugegeben. Die entstehende farblose Suspension wurde für 16 h gerührt. Danach wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Feststoff wurde

mit Toluol (1 x 20 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands unter vermindertem Druck wurde das (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichlorboran **150h** (3.16 g, 9.66 mmol, 68% bezogen auf BCl<sub>3</sub>) als farbloser Feststoff erhalten.

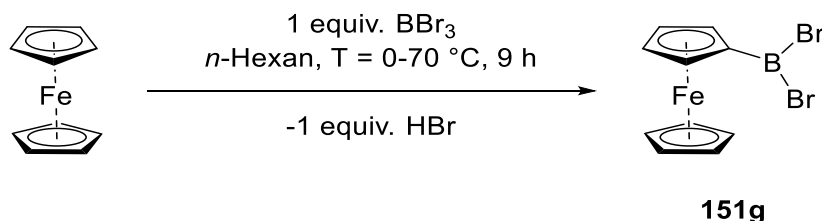
<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.50 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 1.48 (s, 18H, *ortho*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27 (s, 9H, *para*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 152.6 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 151.6 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 122.4 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 38.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Die <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebung des zum Boratom benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatoms konnte nicht ermittelt werden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 60.1 (Cl<sub>2</sub>B-Mes\*).

#### 5.4.4.3 Ferrocenyldibromboran **151g**



Die Darstellung des Ferrocenyldibromborans **151g** erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[225-228]</sup>

Ferrocen (3.71 g, 19.96 mmol, 1.00 equiv.) wurde in *n*-Hexan (80 mL) suspendiert und auf T = 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus BBr<sub>3</sub> (5.00 g, 19.96 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan wurde hinzugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 9 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rote Suspension filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingedunstet. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan wurde das Ferrocenyldibromboran **151g** (6.01 g, 16.90 mmol, 85%) als roter Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.38 (s, 4H, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>BBR<sub>2</sub>)), 3.89 (s, 5H, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 78.5$  ( $\text{Fe}(\underline{\text{C}}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$ ),  $77.6$  ( $\text{Fe}(\underline{\text{C}}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$ ),  $71.8$  ( $\text{Fe}(\underline{\text{C}}_5\text{H}_5)$ ).

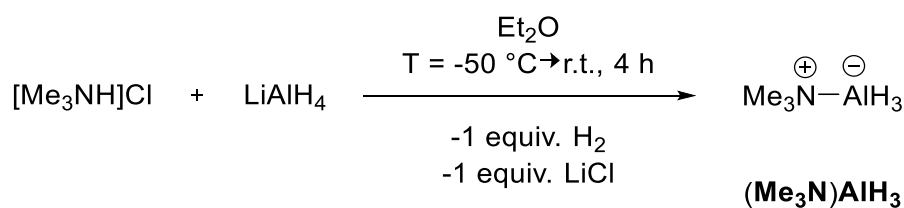
Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung des zum Boratom benachbarten  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms konnte nicht ermittelt werden.<sup>[225]</sup>

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.2$  ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\underline{\text{B}}\text{Br}_2)$ ).

## 5.4.5 Synthese der Alane

### 5.4.5.1 Syntheseroute zum (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichloralan 155h

#### 5.4.5.1.1 Trimethylamin-Aluminiumtrihydrid-Addukt ( $\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$



Die Darstellung des Trimethylamin-Aluminiumtrihydrid-Addukts ( $\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[237]</sup>

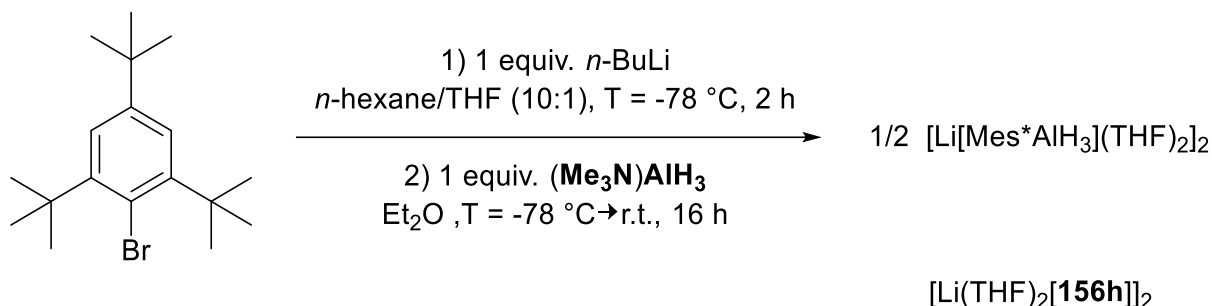
Trimethylammoniumchlorid (7.00 g, 73.24 mmol, 1.00 equiv.) und Lithiumaluminiumhydrid (3.42 g, 90.09 mmol, 1.23 equiv.) wurden bei  $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (130 mL) suspendiert. Die erhaltene farblose Suspension wurde für 2 h im aufwärmenden Kältebad und anschließend für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der graue Rückstand wurde bei  $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$  und  $p = 0.1\text{ Pa}$  sublimiert. Der Auffangkolben wurde dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Trimethylamin-Aluminiumtrihydrid-Addukt ( $\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$  (5.70 g, 63.96 mmol, 87%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.05$  (s, 3H,  $\text{AlH}_3$ ),  $1.89$  (s, 9H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47.6$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 136.8$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 740\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{AlH}}_3$ ).

### 5.4.5.1.2 Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)trihydridoaluminat-THF-Salz $[\text{Li}(\text{THF})_2[\mathbf{156h}]]_2$



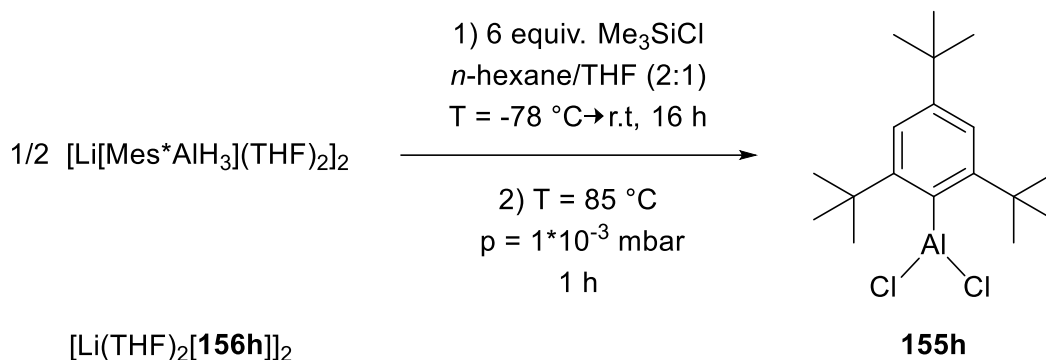
Die Darstellung des Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)trihydridoaluminat-THF-Salzes  $[\text{Li}(\text{THF})_2[\mathbf{156h}]]_2$  erfolgte nach einer Literaturvorschrift.<sup>[238]</sup>

Bei  $T = -78^\circ\text{C}$  wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 13.5 mL, 21.51 mmol, 1.00 equiv.) zu einer Lösung aus Mes\*Br (7.00 g, 21.51 mmol, 1.00 equiv.) in *n*-Hexan/Et<sub>2</sub>O (66 mL, Verhältnis: 10:1) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei  $T = -78^\circ\text{C}$  gerührt. Nachdem sich der ausfallende Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mittels Teflonschlauch entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (50 mL) aufgenommen und für weitere 2 h bei  $T = -78^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde eine Lösung aus Trimethylamin-Aluminiumtrihydrid-Addukt ( $\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$  (1.92 g, 21.51 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation wurde das Produkt  $[\text{Li}(\text{THF})_2[\mathbf{156h}]]_2$  (5.00 g, 11.72 mmol, 55%) nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O bei  $T = -30^\circ\text{C}$  als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.52$  (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 3.48-3.45 (m, 8H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.84 (s, 18H, *ortho*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42 (s, 9H, *para*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36-1.33 (m, 8H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 160.5$  (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.4 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 68.5 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 39.4 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 34.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 110.5$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 6600$  Hz, AlH<sub>3</sub>).

5.4.5.1.3 (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichloralan **155h**

Die Darstellung des (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichloralan **155h** erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[234]</sup>

Bei T = -78 °C wurde Me<sub>3</sub>SiCl (4.58 g, 42.20 mmol, 12.00 equiv.) zu einer Lösung aus dem Salz [Li(THF)<sub>2</sub>[**155h**]<sub>2</sub>] (3.00 g, 3.52 mmol, 1.00 equiv.) in THF/*n*-Hexan (100 mL, Verhältnis: 1:2) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und die entstehende Suspension filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und bei T = -30 °C gelagert. Der ausfallende farblose Feststoff, bei dem es sich um das (THF)**155h**-Addukt handelt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet und bei p = 0.1 Pa auf T = 90 °C erhitzt. Das (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)dichloralan **155h** (1.56, 4.54 mmol, 64%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.39 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 1.47 (s, 18H, *ortho*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, *para*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

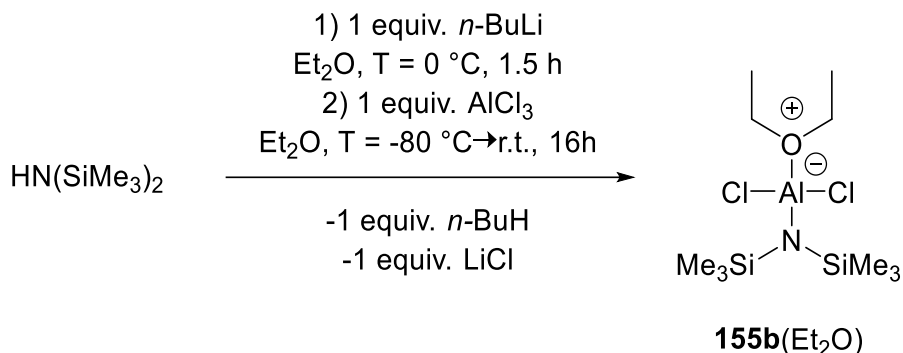
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 158.7 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 152.7 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.2 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 37.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Die <sup>13</sup>C NMR chemische Verschiebung des zum Aluminiumatom benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatoms konnte nicht ermittelt werden.



### 5.4.5.2 Bis(trimethylsilyl)aminodichloralan-Diethylether-Addukt

#### 155b(Et<sub>2</sub>O)



Die Darstellung des Bis(trimethylsilyl)aminodichloralan-Diethylether-Addukts **155b**(Et<sub>2</sub>O) erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[232]</sup>

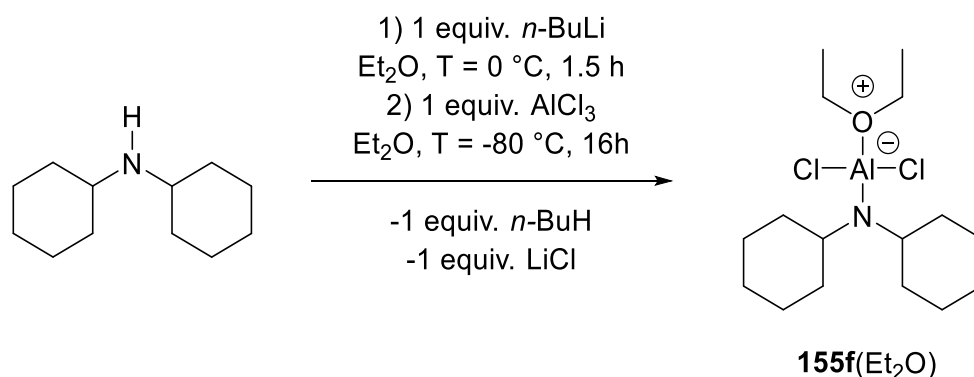
Bei T = 0 °C wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 26.5 mL, 42.36 mmol, 1.02 equiv.) zu einer Lösung aus Bis(trimethylsilyl)amin (6.70 g, 41.53 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (50 mL) hinzugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde diese Lösung bei T = -78 °C zu einer Lösung aus AlCl<sub>3</sub> (5.54 g, 41.53 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (50 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde bei T = 133 °C und p = 0.1 Pa destilliert. Das Bis(trimethylsilyl)aminodichloralan-Diethylether-Addukt **155b**(Et<sub>2</sub>O) (12.05 g, 36.25 mmol, 87%) wurde als farbloses Öl erhalten, welches bei Temperaturen unter T = 0 °C fest wurde.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.3 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.71 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.38 (s, 18H, 2 x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 68.6 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.7 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.5 (2 x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -3.9 (2 x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.5.3 Dicyclohexylaminodichloralan-Diethylether-Addukt **155f**(Et<sub>2</sub>O)



Die Darstellung des Dicyclohexylaminodichloralan -Diethylether-Addukts **155f**(Et<sub>2</sub>O) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[233]</sup>

Bei T = -78 °C wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 16.5 mL, 26.48 mmol, 1.00 equiv.) zu einer Lösung aus Dicyclohexylamin (4.80 g, 26.48 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (80 mL) hinzugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde diese Lösung bei T = -78 °C zu einer Lösung aus AlCl<sub>3</sub> (3.53 g, 26.48 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (60 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats eingedunstet. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan bei T = -24 °C wurde das Dicyclohexylaminodichloralan-Diethylether-Addukt **155f**(Et<sub>2</sub>O) (4.69 g, 13.31 mmol, 50%) als farbloser Feststoff erhalten.

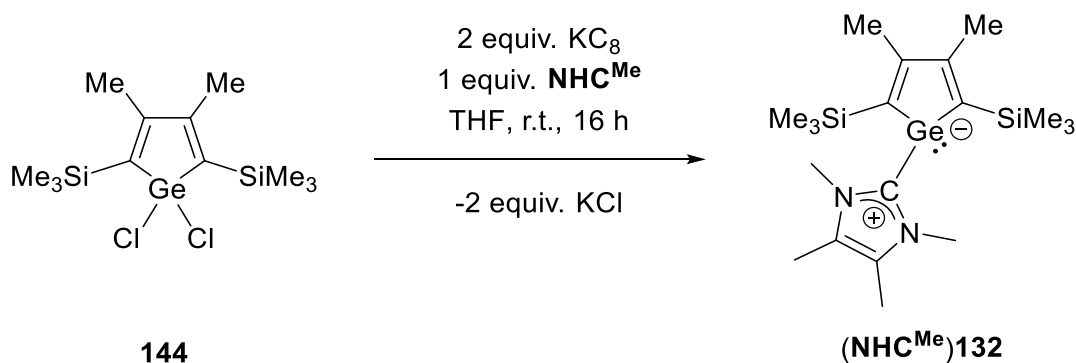
**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.79 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78-2.72 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 12H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.61-1.57 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.35-1.26 (m, 4H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.18-1.12 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 68.0 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.1 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 37.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 27.5 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 12.9 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

## 5.5 Germanium-Kohlenstoff-Verbindungen

### 5.5.1 NHC-stabilisierte Germacyclopentadienylidene

#### 5.5.1.1 NHC<sup>Me</sup>-stabilisiertes Germacyclopentadienyliden (NHC<sup>Me</sup>)**132**



Bei Raumtemperatur wurde THF (4 mL) zu einer Mischung aus Dichlorgermol **144** (184 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.), dem N-heterocyclischen Carben **NHC<sup>Me</sup>** (62 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und  $\text{KC}_8$  (136 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Die schwarze Suspension wurde mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert und eine orange Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der orange Rückstand in Toluol aufgenommen und erneut mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das **NHC<sup>Me</sup>**-stabilisierte Germacyclopentadienyliden (**NHC<sup>Me</sup>)132** (174 mg, 0.41 mmol, 83%) als oranger Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus einer THF/*n*-Pentan-Mischung (3 mL, Verhältnis: 1:2) bei  $T = -16\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.24$  (brs, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.23 (s, 6H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.34 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 170.5$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 166.6 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 155.4 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 125.5 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 32.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 22.7 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 8.1 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.0 ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.1$  ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 3.25$  (brs, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.38 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.32 (s, 6H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.27 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{Si}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 167.7$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 163.6 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 152.4 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 122.2 ( $\text{N-C-CH}_3$ ), 29.6 ( $\text{N-CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 5.0 ( $\text{N-C-CH}_3$ ), -1.0 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = -12.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

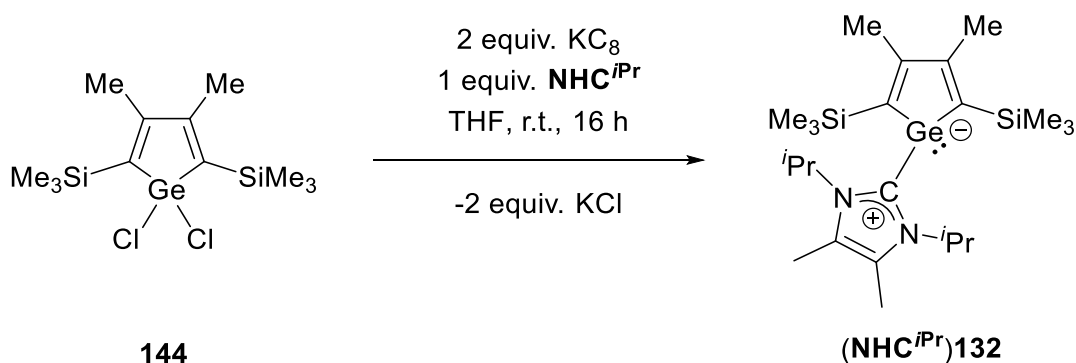
$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 373.1 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 3.40$  (s, 6H,  $\text{N-CH}_3$ ), 2.45 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.60 (s, 6H,  $\text{N-C-CH}_3$ ), 0.32 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 373.1 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 172.2$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 166.7 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 155.5 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 125.1 ( $\text{N-C-CH}_3$ ), 32.6 ( $\text{N-CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 8.0 ( $\text{N-C-CH}_3$ ), 1.9 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si(CH}_3)_3$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 422.1629  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{GeN}_2\text{Si}_2$

Exp.: 422.1613

### 5.5.1.2 $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisiertes Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**132**



Bei Raumtemperatur wurde THF (4 mL) zu einer Mischung aus Dichlorgermol **144** (184 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.), dem N-heterocyclischen Carben  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  (90 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und  $\text{KC}_8$  (136 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Die schwarze Suspension wurde mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert und eine orange Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der orange Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und erneut mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde freies  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  bei  $T = 50^\circ\text{C}$  und  $p = 0.1 \text{ Pa}$  sublimiert. Das  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**131** (204 mg, 0.43 mmol, 85%) wurde als oranger Feststoff erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.82-6.72 (m, 1H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.04 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.41 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.56 (s, 3H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.51 (s, 3H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.39 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ).

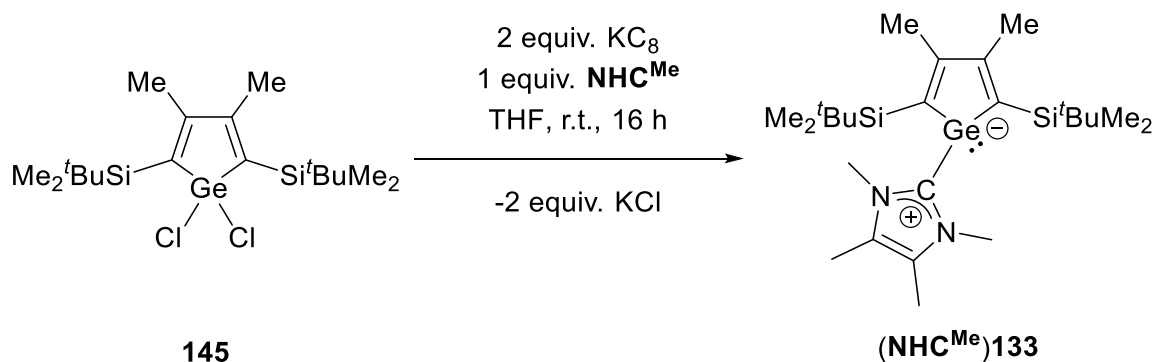
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 170.1 ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 166.1 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 154.7 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 126.1 (N- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 125.8 (N- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 52.4 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.1 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.6 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 22.4 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.5 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 10.0 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 9.8 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.5 ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -12.0 ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ).

**HR-MS** (30 eV, EI):  $m/z$  = Ber.: 478.2255       $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{GeN}_2\text{Si}_2$

Exp.: 478.2245

### 5.5.1.3 $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -stabilisiertes Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )133



Bei Raumtemperatur wurde THF (4 mL) zu einer Mischung aus Dichlorgermol **145** (100 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.), dem N-heterocyclischen Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (27 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) und  $\text{KC}_8$  (60 mg, 0.44 mmol, 2.00 equiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Die schwarze Suspension wurde mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert und eine orange Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der orange Rückstand in Toluol aufgenommen und erneut mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das  $\text{NHC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**133** (97 mg, 0.19 mmol, 87%) als oranger Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung (5 mL, Verhältnis: 1:4) bei  $T = -16$  °C erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.65$  (s, 3H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.73 (s, 3H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.24 (s, 3H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.22 (s, 3H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.17 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), 0.46 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), -0.01 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ).

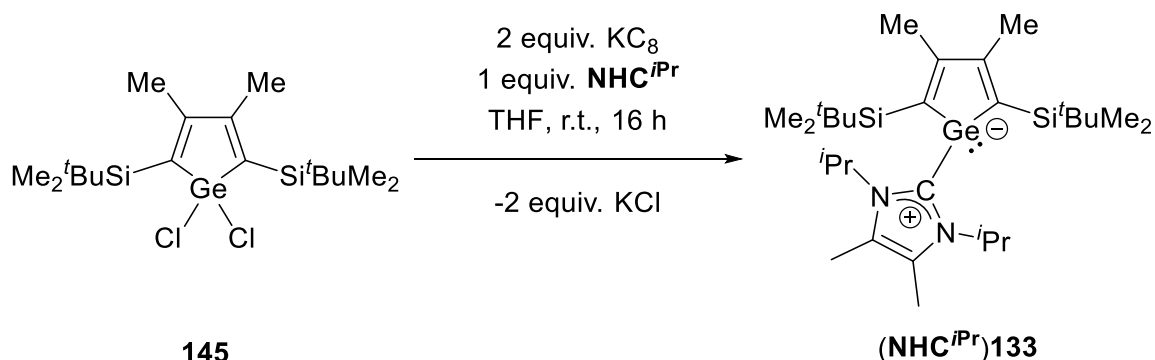
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 171.0$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 164.4 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 156.6 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 125.4 (N- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 124.8 (N- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 34.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 31.0 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 28.3 ( $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), 24.3 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 18.6 ( $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), 8.2 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.8 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), -1.5 ( $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), -2.1 ( $\text{C}^{1/4}$ -Si(C( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.8$  ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i(C(CH}_3)_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 506.2568  $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{GeN}_2\text{Si}_2$

Exp.: 506.2571

#### 5.5.1.4 $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisiertes Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133**



Bei Raumtemperatur wurde THF (4 mL) zu einer Mischung aus Dichlorgermol **145** (100 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.), dem N-heterocyclischen Carben  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$  (40 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) und  $\text{KC}_8$  (60 mg, 0.44 mmol, 2.00 equiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Die schwarze Suspension wurde mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert und eine orange Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der orange Rückstand in Toluol aufgenommen und erneut mittels PTFE-Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und einer Umkristallisation aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung (3 mL, Verhältnis: 2:1) bei  $T = -16^\circ\text{C}$  wurde das  $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ -stabilisierte Germacyclopentadienyliden ( $\text{NHC}^{i\text{Pr}}$ )**133** (103 mg, 0.18 mmol, 83%) als oranger Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.73 (m, 1H, N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 3.97 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H, N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 2.49 (s, 6H, C $^{2/3}$ -CH $_3$ ), 1.54 (s, 3H, N-C-CH $_3$ ), 1.50 (s, 3H, N-C-CH $_3$ ), 1.24 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H, N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.23 (s, 18H, C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ), 0.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H, N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 0.49 (s, 6H, C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ), -0.02 (s, 6H, C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ).

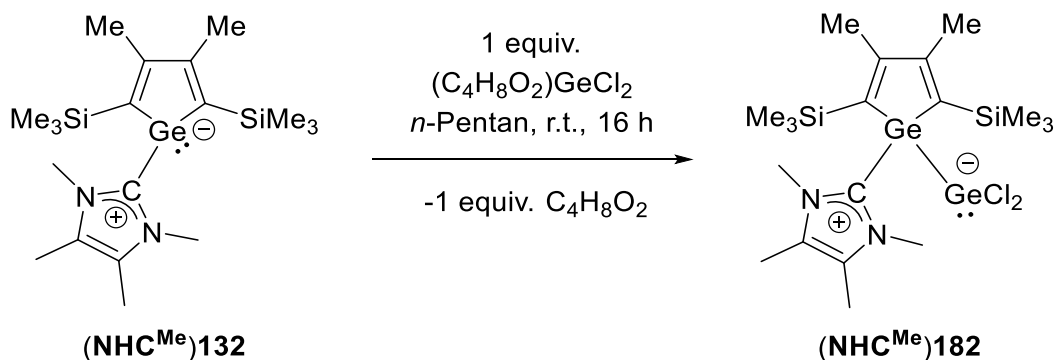
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 170.5 (C $^{\text{Carben}}$ ), 164.5 (C $^{1/4}$ ), 156.1 (C $^{2/3}$ ), 126.1 (N-C-CH $_3$ ), 125.7 (N-C-CH $_3$ ), 52.3 (N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 49.6 (N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 28.4 (C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ), 24.1 (C $^{2/3}$ -CH $_3$ ), 22.2 (N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 21.4 (N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 18.5 (C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ), 10.0 (N-C-CH $_3$ ), 9.7 (N-C-CH $_3$ ), -1.3 (C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ), -1.8 (C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -3.5 (C $^{1/4}$ -Si(C(CH $_3$ ) $_3$ )(CH $_3$ ) $_2$ ).

HR-MS (30 eV, ED):  $m/z$  = Ber.: 562.3194       $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{GeN}_2\text{Si}_2$   
Exp.: 562.3190

## 5.5.2 Reaktivität der NHC-stabilisierten Germacyclopentadienylidene

### 5.5.2.1 Germacyclopentadienyliden-Germylen-Addukt (NHC $^{\text{Me}}$ )182



Bei Raumtemperatur wurde *n*-Pentan (4 mL) zu einer Mischung aus NHC-stabilisiertem Germacyclopentadienyliden (NHC $^{\text{Me}}$ )132 (75 mg, 0.18 mmol, 1.00 equiv.) und 1,4-Dioxan-Dichlorgermylen-Addukt ((C $_4$ H $_8$ O $_2$ )26) (41 mg, 0.18 mmol, 1.00 equiv.) gegeben. Die Suspension wurde für 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung (3 mL, Verhältnis: 1:1) bei  $T = -16$  °C das Zielprodukt (NHC $^{\text{Me}}$ )182 als farbloser Feststoff (81 mg, 0.14 mmol,

80%) erhalten. Dieser war geringfügig mit einer Imidazoliumverbindung verunreinigt. Im Zuge der Umkristallisation wurden Einkristalle, die für die Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, generiert.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.39$  (brs, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.36 (s, 6H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.31 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 162.6$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 157.0 ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 148.4 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 126.6 (N- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 33.6 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 21.5 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 8.4 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.0 ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

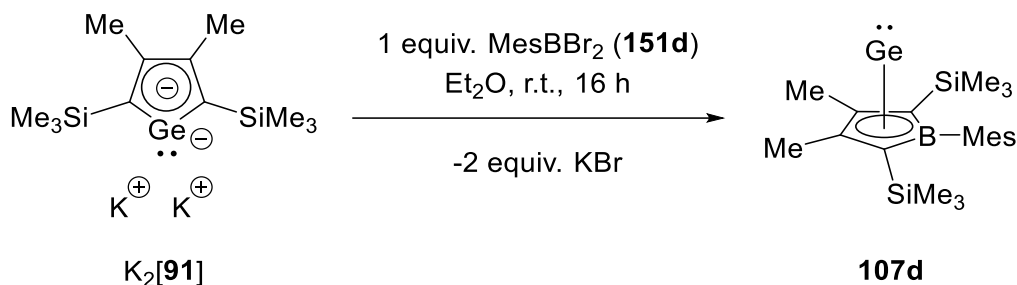
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.4$  ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie.

## 5.6 Tetrel-Bor-Verbindungen

### 5.6.1 Boratetrel[5]pyramidane

#### 5.6.1.1 Mesitylsubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **107d**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in Et<sub>2</sub>O dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **151d** (145 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **107d** (Rohausbeute: 165 mg, 0.39 mmol, 77%) wurde als rotbraunes Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.88$  (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.24 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.09 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.00 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 140.9$  ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 137.4 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 135.4 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 132.2 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 127.7 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 107.0 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 28.2 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 24.8 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 21.4 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 14.4 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.3 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

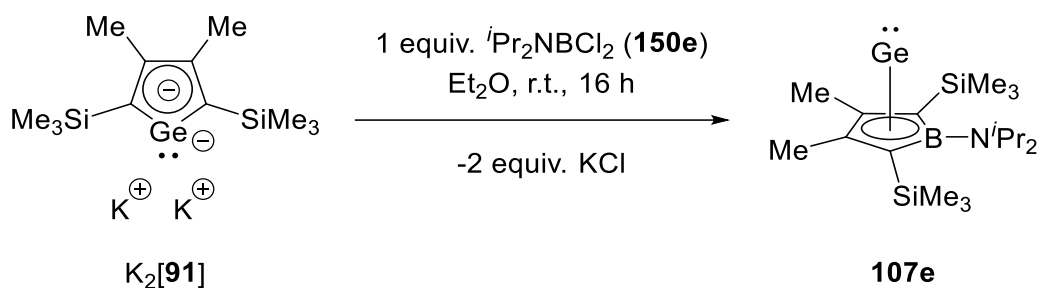
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 29.4$  ( $\text{C}_4\text{B-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 428.1582  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BGeSi}_2$

Exp.: 428.1577

### 5.6.1.2 Di-*iso*-propylaminosubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **107e**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkcolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **150e** (91 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **107e** (63 mg, 0.15 mmol, 31%) wurde nach Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan als gelbe Kristalle erhalten, die auch für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.76$  (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 2.07 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0.28 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 128.3$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 89.3 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 49.1 ( $\text{N}-(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 25.5 ( $\text{N}-(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$ ), 15.0 ( $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.3 ( $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

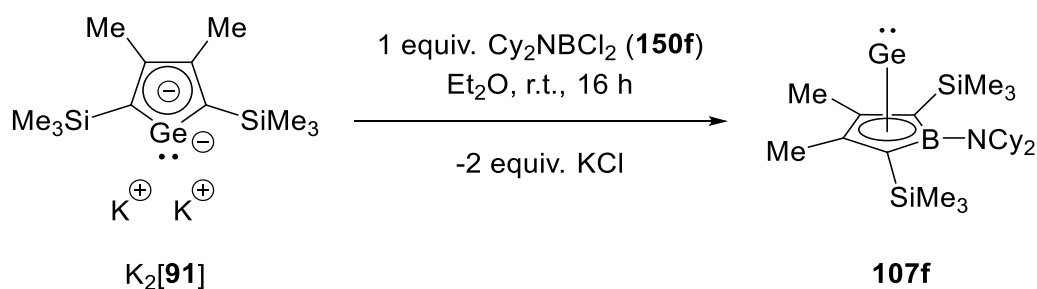
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.3$  ( $\text{C}_4\text{B}-\text{N}^i\text{Pr}_2$ )

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.1$  ( $\text{C}^{1/4}-\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 409.1848  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BGeNSi}_2$

Exp.: 409.1841

### 5.6.1.3 Dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **107f**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **150f** (131 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **107f** (Rohausbeute: 184 mg, 0.38 mmol, 75%) wurde als braun-gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.12\text{-}3.07$  (m, 2H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.20-2.18 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.07 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.85-0.98 (m, 16H,  $\text{N}(\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 0.31 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

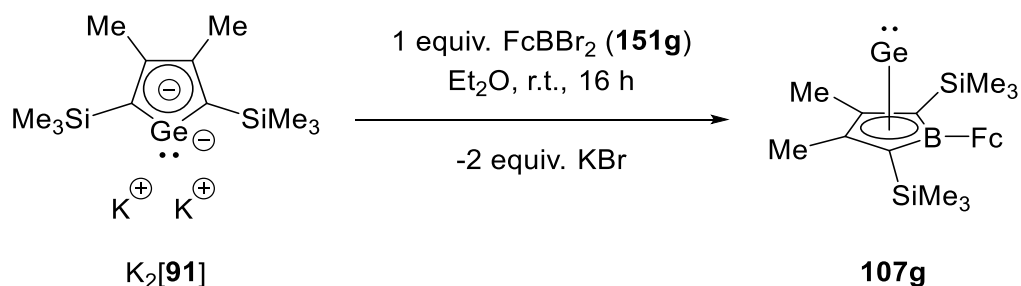
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 128.6$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 100.4 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 57.3 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 36.3 ( $\text{N}(\text{CH}-\underline{\text{C}}_5\text{H}_{10})_2$ ), 27.1 ( $\text{N}(\text{CH}-\underline{\text{C}}_5\text{H}_{10})_2$ ), 26.9 ( $\text{N}(\text{CH}-\underline{\text{C}}_5\text{H}_{10})_2$ ), 14.8 ( $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.8 ( $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.1$  ( $\text{C}_4\underline{\text{B}}-\text{NCy}_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.3$  ( $\text{C}^{1/4}-\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 489.2474       $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{BGeNSi}_2$   
Exp.: 489.2464

#### 5.6.1.4 Ferrocenybsubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **107g**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **151g** (178 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **107g** (87 mg, 0.18 mmol, 35%) wurde nach Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan als rote Kristalle erhalten, die auch für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.44\text{-}4.43$  (m, 2H,  $\text{C}_4\underline{\text{B}}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$ ), 4.27-4.26 (m, 2H,  $\text{C}_4\underline{\text{B}}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$ ), 4.09 (s, 5H,  $\text{Fe}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ ), 2.03 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.34 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 133.5$  ( $\text{C}^{1/4}$ ), 101.7 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 76.8 ( $\text{C}_4\underline{\text{B}}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$ ), 69.4 ( $\text{C}_4\underline{\text{B}}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$ ), 69.2 ( $\text{Fe}-\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ ), 14.8 ( $\text{C}^{2/3}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 3.4 ( $\text{C}^{1/4}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung des  $\text{C}_4\text{B-C}$ -Atoms konnte nicht detektiert werden.

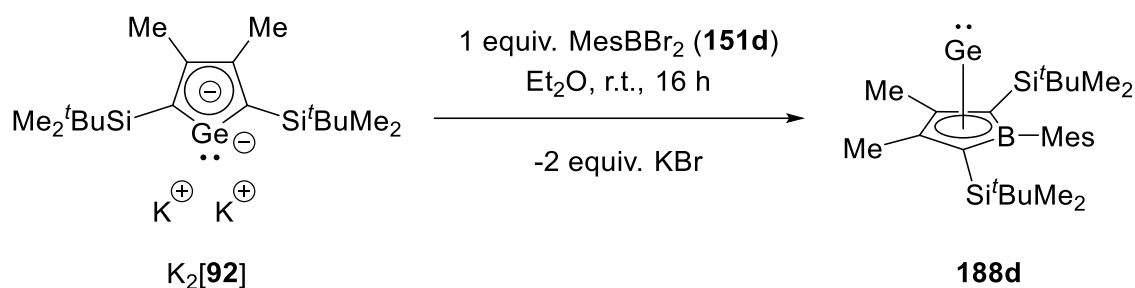
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.5$  ( $\text{C}_4\text{B-Fc}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.1$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 494.0775  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BFeGeSi}_2$

Exp.: 494.0765

### 5.6.1.5 Mesitylsubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **188d**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{92}]$  (0.22 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **151d** (64 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **188d** (Rohausbeute: 79 mg, 0.15 mmol, 70%) wurde als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.89$  (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 6.85 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.58 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 2.15 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.92 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 0.09 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), -0.22 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.3$  ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 137.4 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 135.6 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 133.8 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 127.7 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 104.8 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 28.3 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 25.3 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 21.4 ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 18.9

(C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.1 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), -2.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -2.4 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

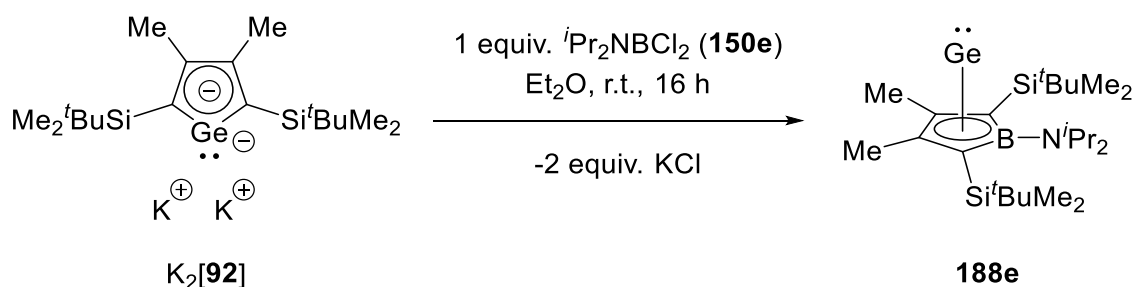
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 30.6 (C<sub>4</sub>B-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

HR-MS (30 eV, EI): m/z = Ber.: 512.2521 C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>BGeSi<sub>2</sub>

Exp.: 512.2512

### 5.6.1.6 Di-*iso*-propylaminosubstituierter η<sup>5</sup>-Borol-Ge(II)-Komplex **188e**



Das Dikaliumgermoldiid **K<sub>2</sub>[92]** (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in Et<sub>2</sub>O dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **150e** (91 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **188e** (86 mg, 0.17 mmol, 35%) wurde nach Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan als gelbe Kristalle erhalten, die auch für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.92 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, N-(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.15 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, N-(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.35 (s, 6H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.25 (s, 6H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 129.1$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 89.8 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 50.2 ( $\text{N}-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 29.1 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 25.7 ( $\text{N}-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 19.5 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 17.0 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.8 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ), 0.7 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

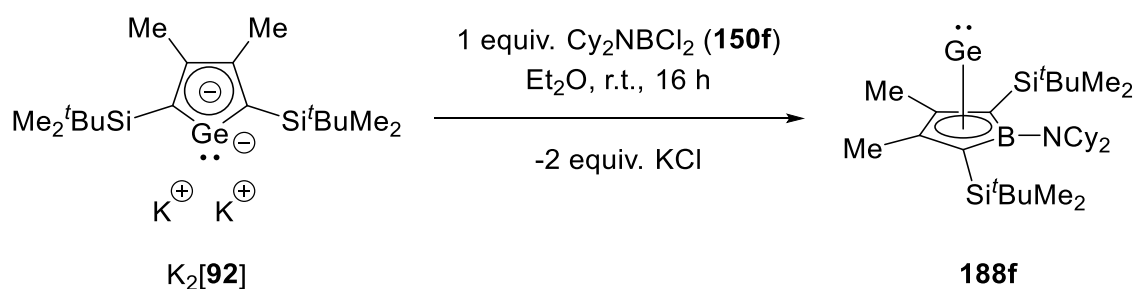
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.8$  ( $\text{C}_4\text{B-N}^i\text{Pr}_2$ )

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.5$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z = \text{Ber.}: 493.2787$   $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{BGeNSi}_2$

Exp.: 493.2783

### 5.6.1.7 Dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **188f**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{82}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenk Kolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **150f** (131 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **188f** (166 mg, 0.29 mmol, 58%) wurde nach Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan als gelbe Kristalle erhalten, die auch für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.23\text{-}3.17$  (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.30-2.28 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.13 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.78-1.75 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.63-1.60 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.46-1.28 (m, 8H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.19-1.10 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.05

(s, 18H,  $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.40 (s, 6H,  $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.37 (s, 6H,  $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 129.6 ( $C^{2/3}$ ), 102.4 ( $C^{1/4}$ ), 57.8 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 36.2 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 29.3 ( $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 ( $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.7 ( $C^{2/3}$ -CH<sub>3</sub>), -0.4 ( $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.5 ( $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

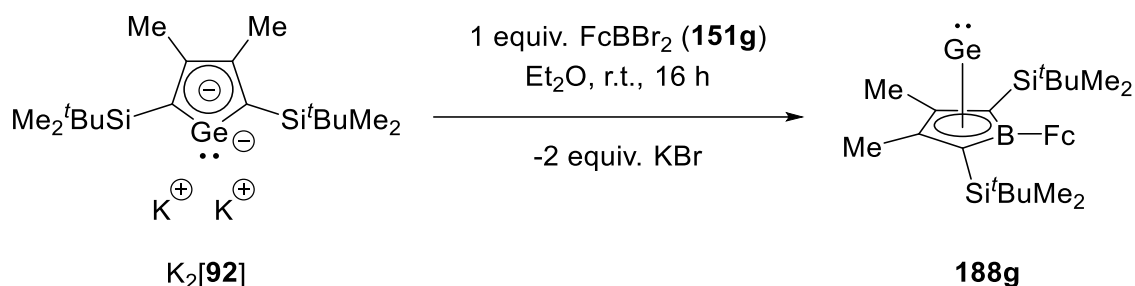
$^{11}B\{^1H\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 32.1 (C<sub>4</sub>B-NCy<sub>2</sub>).

$^{29}Si\{^1H\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -2.1 ( $C^{1/4}$ -Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z$  = Ber.: 573.3413      C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>BGeNSi<sub>2</sub>

Exp.: 573.3407

### 5.6.1.8 Ferrocenylobstituiertes $\eta^5$ -Borol-Ge(II)-Komplex **188g**



Das Dikaliumgermoldiid **K<sub>2</sub>[92]** (0.22 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in Et<sub>2</sub>O dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **151g** (79 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **188g** (69 mg, 0.22 mmol, 51%) wurde nach Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan als rote Kristalle erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle waren auch für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.66\text{-}4.64$  (m, 2H,  $\text{C}_4\text{B-C}_5\text{H}_4$ ),  $4.34\text{-}4.32$  (m, 2H,  $\text{C}_4\text{B-C}_5\text{H}_4$ ),  $4.16$  (s, 5H,  $\text{Fe-C}_5\text{H}_5$ ),  $2.16$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ),  $1.15$  (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.43$  (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.26$  (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 134.6$  ( $\text{C}^{2/3}$ ),  $101.1$  ( $\text{C}^{1/4}$ ),  $77.6$  ( $\text{C}_4\text{B-C}_5\text{H}_4$ ),  $69.4$  ( $\text{Fe-C}_5\text{H}_5$ ),  $69.2$  ( $\text{C}_4\text{B-C}_5\text{H}_4$ ),  $29.3$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $19.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $16.9$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ),  $2.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

Die  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebung des  $\text{C}_4\text{B-C}$ -Atoms konnte nicht detektiert werden.

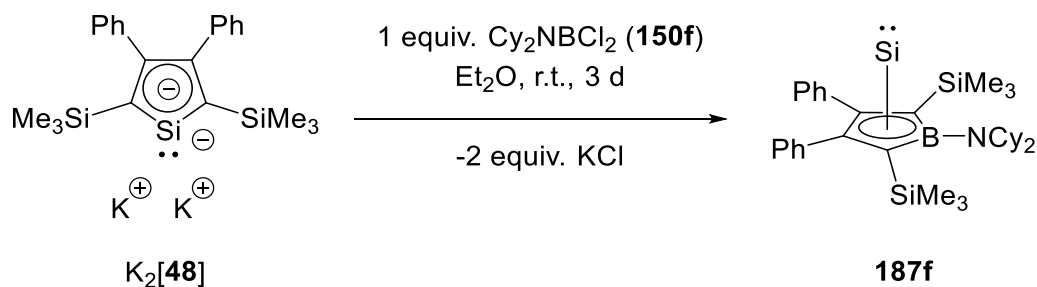
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.4$  ( $\text{C}_4\text{B-Fc}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.4$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3)_2$ ).

HR-MS (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 578.1714  $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BFeGeSi}_2$

Exp.: 578.1709

### 5.6.1.9 Dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^5$ -Borol-Si(II)-Komplex **187f**



Das Dikaliumsiloldiid  $\text{K}_2[\mathbf{48}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Suspension eine Lösung von  $\text{Cy}_2\text{NCl}_2$  (131 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex **187f** (Rohausbeute: 218 mg, 0.38 mmol, 77%) wurde als braun-gelbes Öl erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung NMR spektroskopisch untersucht wurde.



$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.21\text{--}7.19$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.86–6.84 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.58–3.52 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.23–2.21 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.91–1.08 (m, 16H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 0.12 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

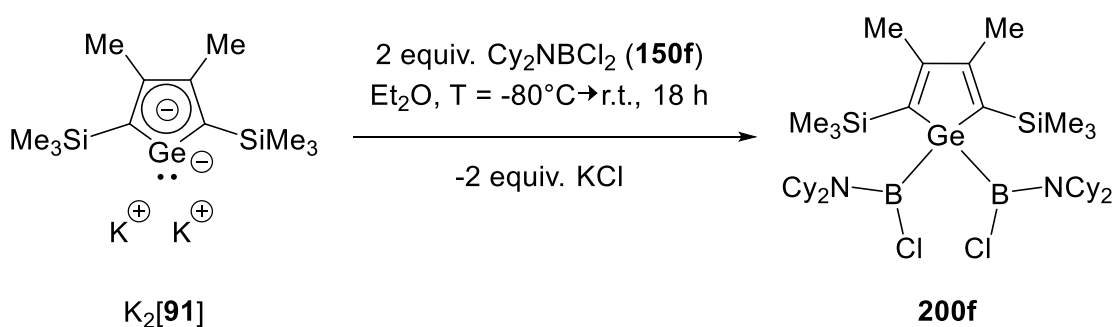
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 136.8$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 135.9 ( $\text{C}^{ipso}$ ), 132.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 88.7 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 59.4 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 36.8 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 27.4 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 26.7 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 2.7 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 35.0$  ( $\text{C}_4\text{B-NCy}_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.4$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -337.5 (Si(II)).

## 5.6.2 Diboryltetrole

### 5.6.2.1 Bis(dicyclohexylaminochlorboryl)germol **200f**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Boran **150f** (262 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) mittels Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im aufwärmenden Kältebad für 2 h und anschließend für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedunstet und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das Bis(dicyclohexylaminochlorboryl)germol **200f** (180 mg, 0.24 mmol, 48%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.89\text{-}2.71$  (m, 8H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ), 2.15 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.64-0.83 (m, 36H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ), 0.43 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 161.8$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 152.5 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 62.2 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 58.6 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 33.0 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 32.5 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 27.3 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 26.3 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 25.8 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 25.7 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 22.1 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.5 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

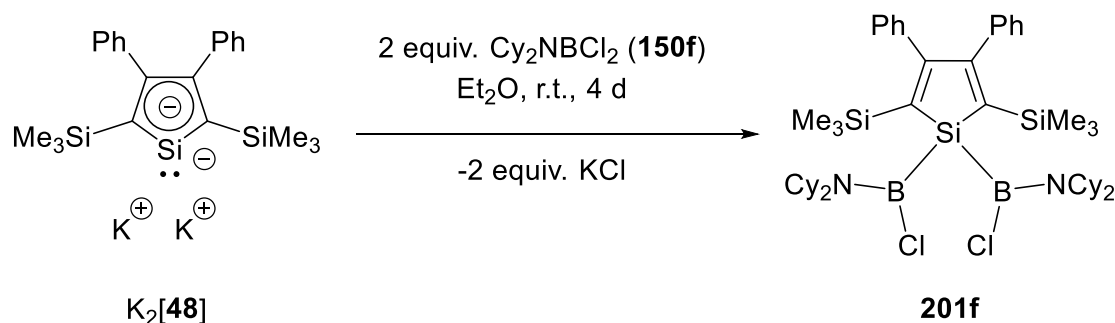
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.6$  ( $\text{C}_4\text{Ge-B}(\text{NCy}_2)\text{Cl}_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.2$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

HR-MS (70 eV, EI): Ber.: 750.3690  $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{B}_2\text{Cl}_2\text{GeSi}_2$

Exp.: 750.3706

### 5.6.2.2 Bis(dicyclohexylaminochloroboryl)silol **201f**



Das Dikaliumsiloldiid **K<sub>2</sub>[48]** (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in Et<sub>2</sub>O dargestellt. Bei Raumtemperatur wurde diese Suspension, mit weiterem Et<sub>2</sub>O (30 mL) verdünnt, zu einer Lösung von Boran **150f** (262 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (25 mL) langsam hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das Bis(dicyclohexylaminochloroboryl)silol **201f** (91 mg, 0.11 mmol, 21%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.15\text{-}7.13$  c,  $7.02\text{-}6.99$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.96\text{-}6.93$  (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.58\text{-}3.50$  (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $3.05\text{-}2.94$  (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $2.82\text{-}2.81$  (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $1.95\text{-}1.93$  (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $1.74\text{-}1.69$  (m, 12H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $1.54\text{-}1.43$  (m, 12H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $1.18\text{-}1.15$  (m, 6H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $0.96\text{-}0.92$  (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $0.25$  (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 169.9$  ( $\text{C}^{2/3}$ ),  $152.4$  ( $\text{C}^{1/4}$ ),  $144.1$  ( $\text{C}^{ipso}$ ),  $129.3$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $127.6$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $126.8$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $63.7$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $59.0$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $33.2$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $32.7$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $27.3$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $26.3$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $25.9$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $25.7$  ( $\text{N}(\text{CH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $2.5$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160.4 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.6$  ( $\text{C}_4\text{Si}\text{-}(\text{B}(\text{NCy}_2)\text{Cl})_2$ ).

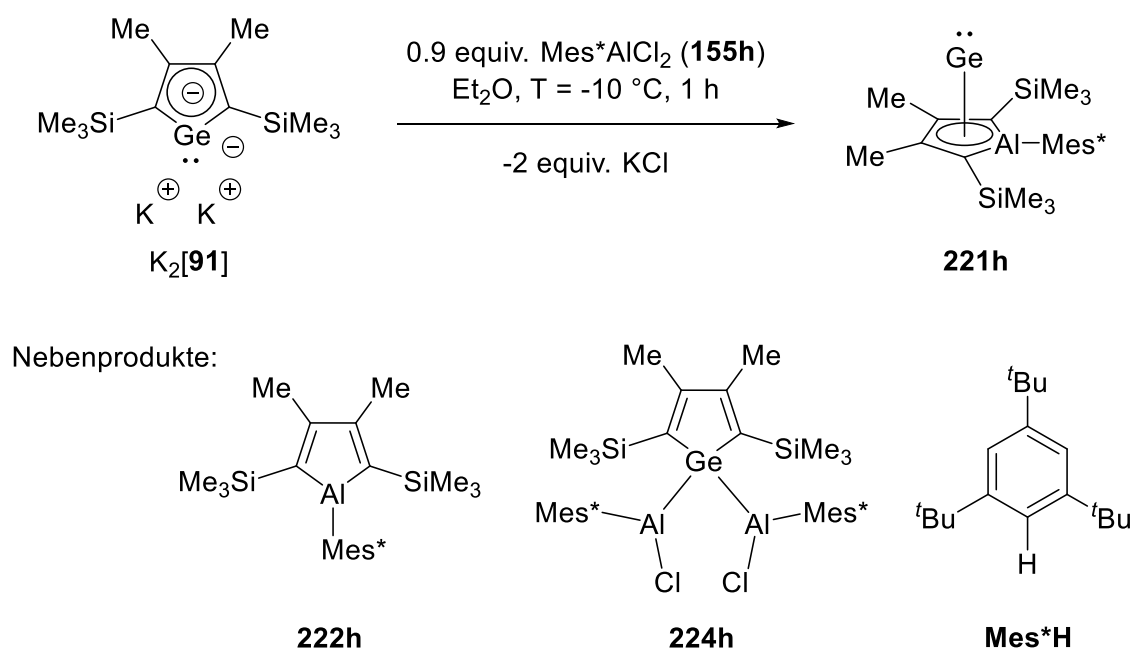
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.4$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-15.3$  ( $\text{C}_4\text{SiB}_2$ ).

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie.

## 5.7 Germanium-Aluminium-Verbindungen

### 5.7.1 Aluminagerma[5]pyramidane

#### 5.7.1.1 Supermesitylsubstituierter $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplex 221h



Das Dikaliumgermoldiid  $K_2[91]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $Et_2O$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Alan **155h** (154 mg, 0.45 mmol, 0.90 equiv.) in  $Et_2O$  (20 mL) via Spritze tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h gerührt. Danach wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol- $d_6$  gelöst und NMR spektroskopisch untersucht. Komplex **221h** (Rohausbeute: 240 mg) wurde als brauner Feststoff isoliert, dessen Reinheit mit 79% (Ausbeute: 200 mg, 0.34 mmol, 76% bezogen auf Alan **155h**) mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie bestimmt wurde. Der Feststoff war zu 11% mit Mes\*H (12 mg, 0.05 mmol), zu 5% mit Alumol **222h** (10 mg, 0.02 mmol) und zu 5% mit Dialanylgermol **224h** (18 mg, 0.02 mmol) kontaminiert. Eine geringe Menge gelblicher Einkristalle von Komplex **221h**, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden aus einer Lösung in Benzol- $d_6$  erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 304.9 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.49\text{--}7.47$  (m, 2H,  $C_6H_2$ ), 2.47 (s, 6H,  $C^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.83 (s, 9H,  $C(\text{CH}_3)_3$ ), 1.52 (s, 9H,  $C(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (s, 9H,  $C(\text{CH}_3)_3$ ), 0.11 (s, 18H,  $C^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

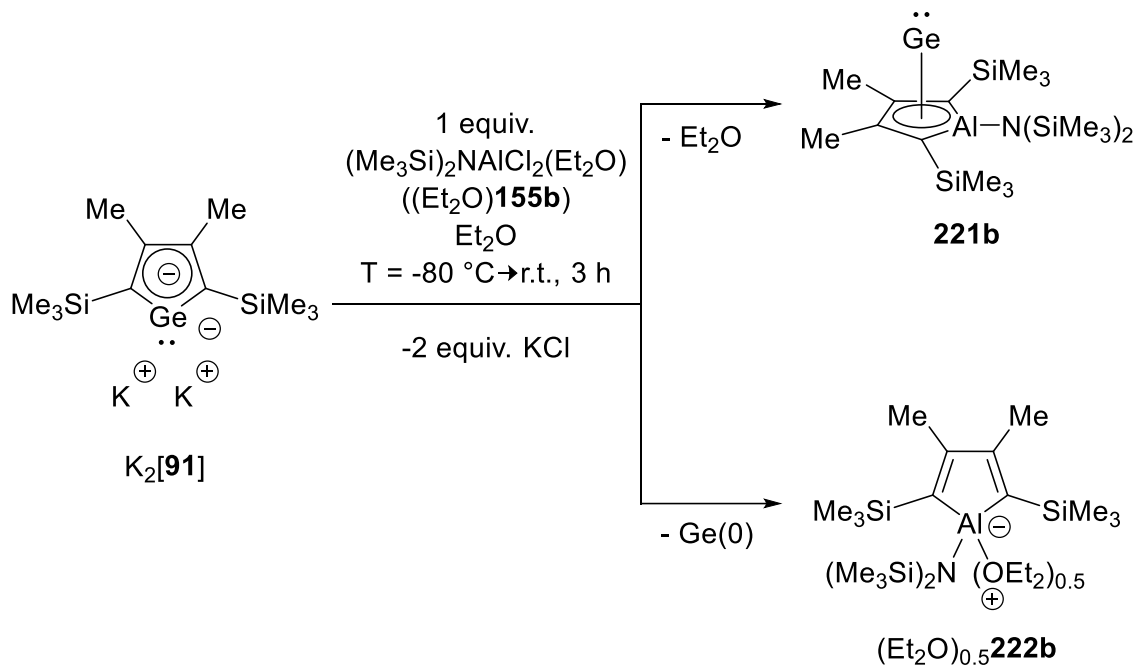
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 159.3$  ( $C^{ortho}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 158.2 ( $C^{ortho}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 150.7 ( $C^{para}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 132.3 (Al- $C^{ipso}$ ), 126.9 ( $C^{2/3}$ ), 121.3 ( $C^{meta}\text{-H}$ ), 121.2 ( $C^{meta}\text{-H}$ ), 69.9 ( $C^{1/4}$ ), 38.3 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 36.2 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 35.9 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 32.0 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 18.5 ( $C^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.6 ( $C^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -9.8$  ( $C^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K,  $C_6D_6$ ): Es konnte kein Signal detektiert werden.

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie. Versuche, das Mes\*H aus dem Feststoffgemisch zu sublimieren ( $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.005\text{ Pa}$ ) führten zur fortschreitenden Bildung des Alumols **222h** (siehe Kapitel 5.8.2.1).

### 5.7.1.2 Bis(trimethylsilyl)aminosubstituierter $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplex **221b** und bis(trimethylsilyl)aminosubstituiertes Alumol-Ether-Addukt $(\text{Et}_2\text{O})_x$ **222b**



Verhältnis **221b**/ $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}\mathbf{222b}$ : 46:54

Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{155b}$  (166 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) langsam via Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h im aufwärmenden Kältebad und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand (Rohausbeute: 192 mg) wurde in Benzol- $d_6$  gelöst und NMR spektroskopisch untersucht. Es wurde eine Mischung aus Alumol-Germanium(II)-Komplex **221b** (Ausbeute: 91 mg, 0.19 mmol, 37%) und Alumol-Diethylether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}\mathbf{222b}$  (Ausbeute: 101 mg, 0.22 mmol, 45%) in einem Verhältnis von 46:54 (ermittelt durch  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie) bestimmt.

---

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-substituierter  $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplex **221b**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.27 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.38 (s, 9H, N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.24 (s, 9H, N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.21 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 123.9 (C<sup>2/3</sup>), 85.6 (C<sup>1/4</sup>), 17.9 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 5.4 (N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.3 (N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -0.3 (N-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.6 (N-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -10.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (130.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Es konnte kein Signal detektiert werden

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-substituiertes Alumol-Ether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>**222b**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.54 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 0.5 x 4H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.13 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 0.5 x 6H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.38 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.34 (s, 18H, N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 169.4 (C<sup>2/3</sup>), 141.0 (C<sup>1/4</sup>), 66.4 (O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 12.3 (O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.5 (N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.1 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -3.1 (N-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -11.5 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (130.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Es konnte kein Signal detektiert werden

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie.

Eine geringe Menge von Einkristallen des Alumol-Ether-Addukts (Et<sub>2</sub>O)**222b**, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden aus einer Lösung in Benzol-d<sub>6</sub> erhalten und manuell vom Rückstand getrennt.<sup>[210]</sup> Eine NMR spektroskopische Analyse ergab, dass die NMR chemischen Verschiebungen für das Alumol-Ether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>**222b** je nach Menge des Diethylethers leicht unterschiedlich sind.

---

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-substituiertes Alumol-Ether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222b**<sup>[210]</sup>:

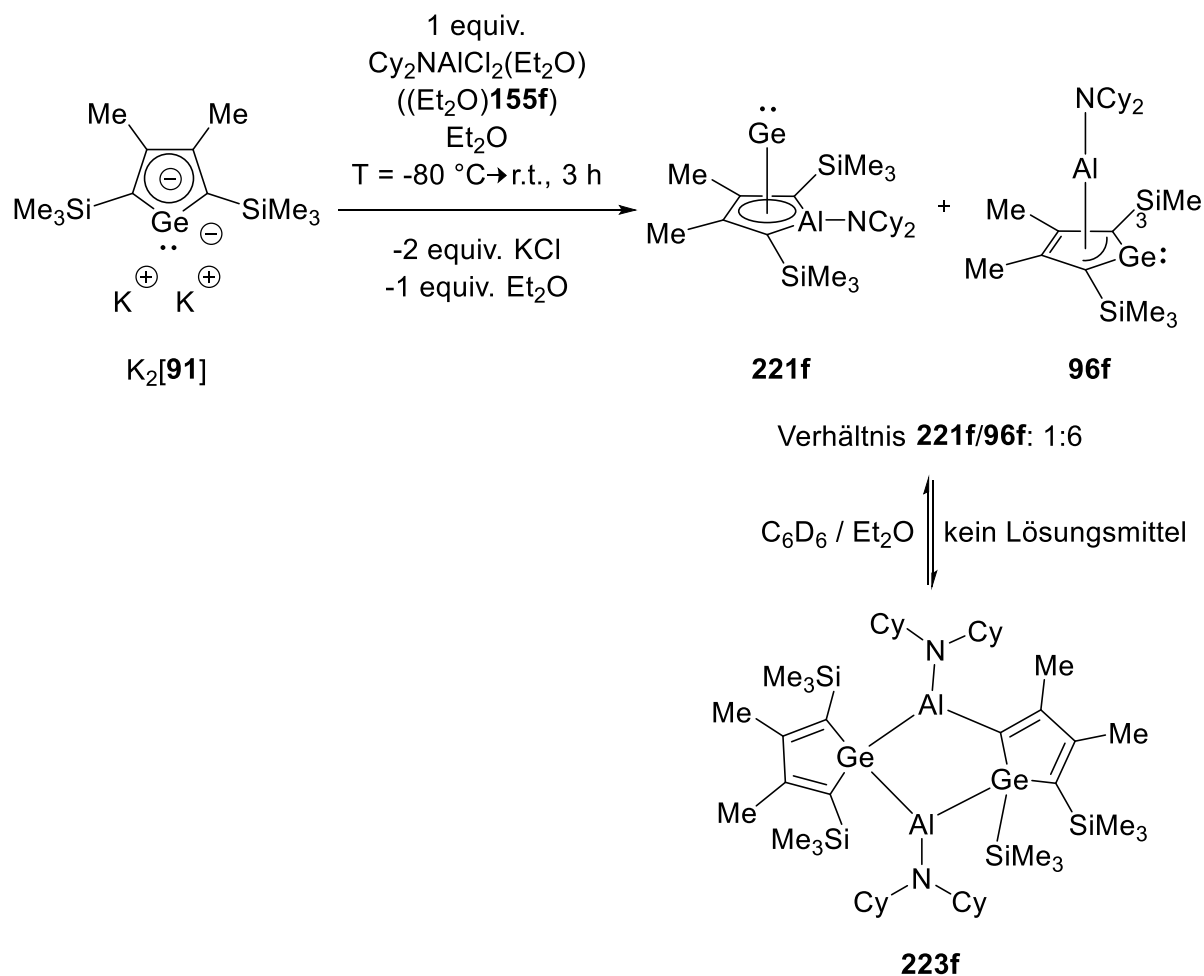
**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.54 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.13 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.38 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.34 (s, 18H, N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 167.4 (C<sup>2/3</sup>), 144.8 (C<sup>1/4</sup>), 66.4 (O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 12.8 (O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.0 (N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.2 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -3.1 (N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -12.1 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (130.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Es konnte kein Signal detektiert werden.

### 5.7.1.3 Dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplex **221f** und dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **96f** sowie Dimer **223f**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Addukt ( $\text{Et}_2\text{O}$ )**155f** (176 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 mL) langsam via Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h im aufwärmenden Kältebad und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein rötlicher Feststoff erhalten (Rohausbeute: 220 mg, 0.44 mmol, 87%). Eine NMR spektroskopische Analyse nach 10 min in Lösung zeigte eine Mischung aus den monomeren Komplexen **221f** und **96f** sowie dem Dimer **223f**. Nach 16 h in Lösung ergab die



NMR spektroskopische Analyse eine reine Mischung des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium-Komplexes **221f** und des  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexes **96f** in einem Verhältnis für **221f/96f** von 1:6. Eine geringe Menge von Einkristallen des Dimers **223f**, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden aus einer Lösung in *n*-Pentan bei  $T = -16\text{ °C}$  innerhalb einiger Tage erhalten.

Cy<sub>2</sub>N-substituierter  $\eta^5$ -Alumol-Ge(II)-Komplex **221f**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.95\text{-}2.90$  (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.28-0.94 (m, 20H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 124.8$  (C<sup>2/3</sup>), 87.8 (C<sup>1/4</sup>), 53.6 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 38.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.9 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 18.1 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -10.5$  (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 2.93\text{-}2.88$  (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.24-0.87 (m, 20H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 0.26 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 124.8$  (C<sup>2/3</sup>), 87.8 (C<sup>1/4</sup>), 53.7 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 38.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 18.0 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = -10.4$  (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$\eta^3$ -Germol-Komplex von Cy<sub>2</sub>N-substituiertem Aluminylen **96f**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.37$  (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.18-2.12 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.64-1.61 (m, 8H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.48-1.45 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.28-1.22 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.09-0.94 (m, 8H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 0.51 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 162.3$  (C<sup>1/4</sup>), 146.3 (C<sup>2/3</sup>), 58.5 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 39.4 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.7 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.1 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 20.5 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -8.4$  (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**$^1\text{H}$  NMR** (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 2.37$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.18-2.12 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.64-1.61 (m, 8H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.48-1.45 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.28-1.22 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 1.09-0.94 (m, 8H,  $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 0.51 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 162.2$  ( $\text{C}^{1/4}$ ), 146.2 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 58.5 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 39.4 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 26.7 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 26.1 ( $\text{N}(\text{CH-C}_5\text{H}_{10})_2$ ), 20.4 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.6 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = -8.4$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**LIFDI-MS** (70 eV, Lösung von **221f** und **96f** in Toluol- $d_8$ ):

m/z = Ber.: 505.22       $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{AlGeNSi}_2$   
Exp.: 505.22

**Dimer 223f:**

**$^1\text{H}$  NMR** (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 2.40$  (s, 3H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.22 (s, 3H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 2.19 (s, 3H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 0.43 (s, 9H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.42 (s, 9H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.39 (s, 9H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.19 (s, 9H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

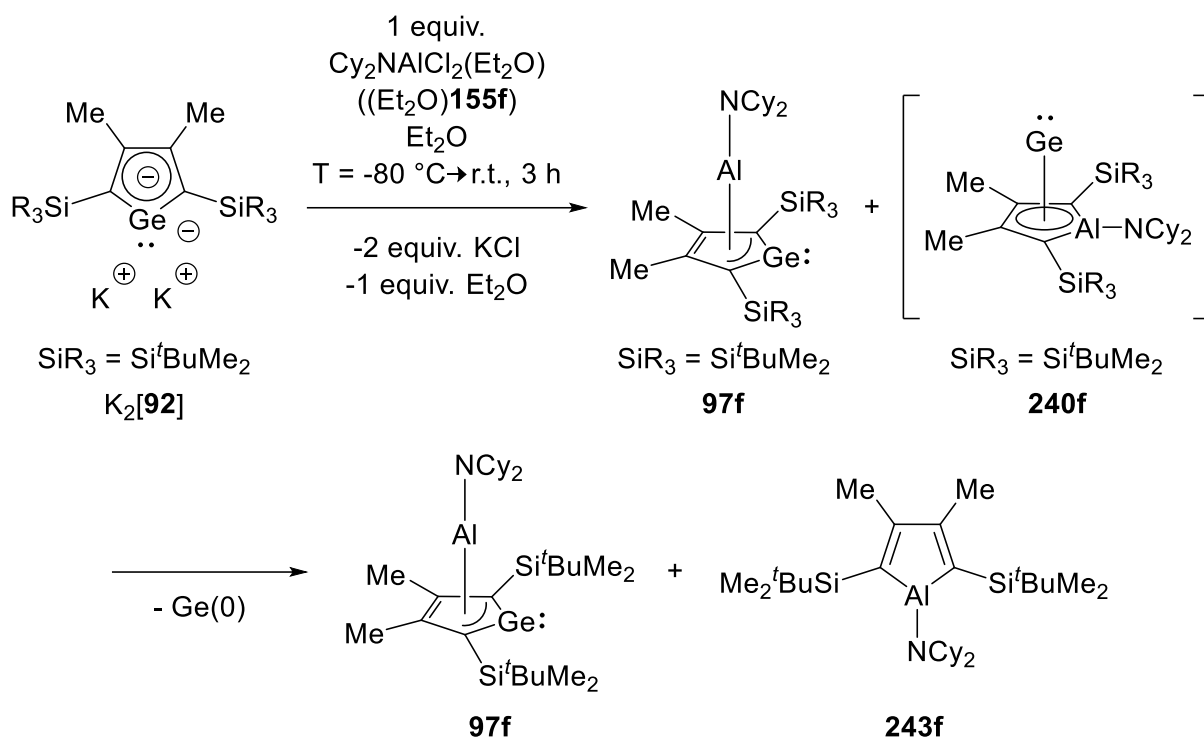
Aufgrund der Überlagerung der Signale der Monomere **221f** und **96f** können die Signale der  $\text{NCy}_2$ -Einheiten des Dimers **223f** nicht bestimmt werden.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ): Aufgrund der geringen Substanzmenge des Dimers **223f** in der Lösung konnten keine  $^{13}\text{C}$  NMR Signale für **223f** bestimmt werden.

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = -3.7$  ( $\text{Ge-SiMe}_3$ ), -10.3 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -11.4 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -11.5 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**Anmerkung:** Keine zufriedenstellenden Ergebnisse in der Massenspektrometrie und in der Festkörper NMR Spektroskopie.

### 5.7.1.4 Dicyclohexylaminosubstituierter $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f** und Alumol **243f**



Verhältnis **97f/243f**: 6:1

Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{92}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80\text{ °C}$  wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{155f}$  (176 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 mL) langsam via Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h im aufwärmenden Kältebad und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein leicht öliges Feststoff erhalten (Rohausbeute: 135 mg). Die NMR spektroskopische Analyse ergab eine Mischung des  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplexes **97f** (Ausbeute: 118 mg, 0.20 mmol, 40%) und des Alumols **243f** (Ausbeute: 17 mg, 0.03 mmol, 6%) in einem Verhältnis für **97f/243f** von 6:1. Verschiedene Versuche zur Kristallisation der Verbindungen waren nicht erfolgreich.

---

$\eta^3$ -Germol-Komplex des NCy<sub>2</sub>-substituierten Aluminiylens **97f**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.45 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.21-0.89 (m, 22H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.62 (s, 6H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.42 (s, 6H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 161.2 (C<sup>1/4</sup>), 145.7 (C<sup>2/3</sup>), 57.7 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 39.3 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.7 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 21.7 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 18.0 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.8 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.5 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -0.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

NCy<sub>2</sub>-substituiertes Alumol **243f**:

**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 304.9 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.17 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.36 (s, 12H, C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindungen **97f** und **243f** konnten die Signale der NCy<sub>2</sub>-Einheiten nicht bestimmt werden.

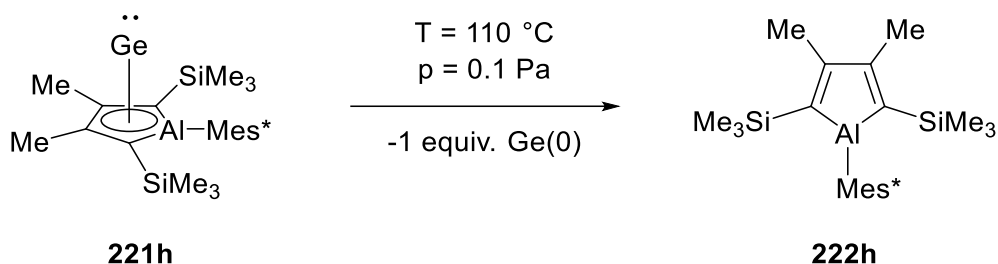
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 163.6 (C<sup>2/3</sup>), 147.0 (C<sup>1/4</sup>), 53.3 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 19.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.8 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindungen **97f** und **243f** und leichten Verunreinigungen konnten die Signale der  $\beta, \gamma, \delta$ -Kohlenstoffatome der NCy<sub>2</sub>-Einheiten nicht bestimmt werden.

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -2.1 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

## 5.7.2 Alumole

### 5.7.2.1 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylsubstituiertes Alumol **222h**



Der aus der Synthese des  $\eta^5$ -Alumol-Germanium(II)-Komplexes **221h** erhaltene Rückstand wurde bei  $p = 0.1\text{ Pa}$  für 1.5 h auf  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Der dunkle Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol- $d_6$  gelöst und NMR spektroskopisch analysiert. Alumol **222h** wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. In der  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie wurde eine Reinheit von 86% bestimmt. Der Rückstand war zu je 7% mit Mes\*H und Dialanylgermol **224h** kontaminiert. Versuche zur weiteren Aufreinigung des Alumols **222h** durch Kristallisation oder durch Sublimation des Mes\*H ( $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0.005\text{ Pa}$ ) waren nicht erfolgreich.

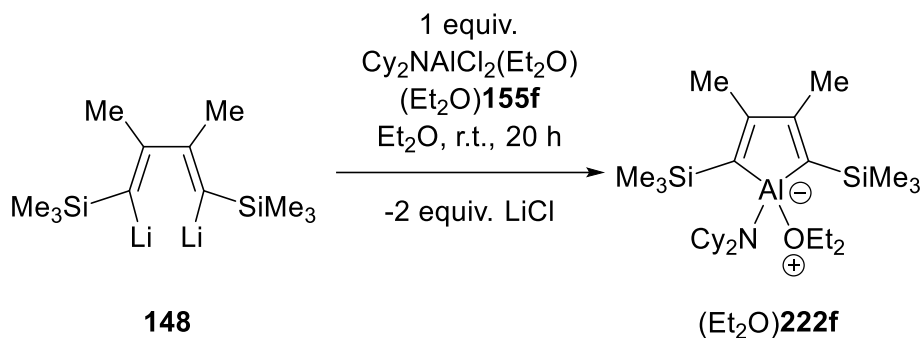
$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.41$  (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.53 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.28 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.19 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 168.4$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 158.0 ( $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 150.8 ( $\text{C}^{\text{para}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 145.7 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 131.8 ( $\text{Al-C}^{\text{ipso}}$ ), 121.3 ( $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H}$ ), 38.2 ( $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $\text{C}^{\text{para}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}^{\text{para}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.1 ( $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.9 ( $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.9 ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.7$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Es konnte kein Signal detektiert werden.

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie.

5.7.2.2 Dicyclohexylaminosubstituiertes Alumol-Ether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222f**

Eine Lösung aus (Et<sub>2</sub>O)Cy<sub>2</sub>NAICl<sub>2</sub> ((Et<sub>2</sub>O)**155h**) (148 mg, 0.42 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (7 mL) wurde zu einer Lösung aus 1,4-Dilithiobutadien **148** (100 mg, 0.42 mmol, 1.00 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h gerührt. Dabei war eine Farbänderung von orange zu gelb zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Alumol-Ether-Addukt (Et<sub>2</sub>O)**222f** (Rohausbeute: 160 mg, 0.32 mmol, 75%) als gelbes Öl erhalten.

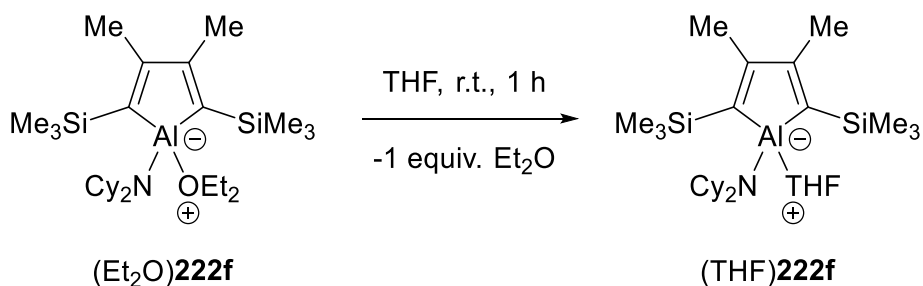
**<sup>1</sup>H NMR** (499.9 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.76-3.66 (m, 4H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.70-2.62 (m, 2H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 2.22 (s, 6H, C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.86-1.11 (m, 20H, N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 0.85-0.82 (m, 6H, O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.39 (s, 18H, C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 166.6 (C<sup>2/3</sup>), 146.9 (C<sup>1/4</sup>), 65.1 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.1 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 37.8 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (N(CH-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 24.6 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 13.4 (O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -12.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (130.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 108.3 (Δν<sub>1/2</sub> = 4012 Hz, C<sub>4</sub>Al).

### 5.7.2.3 Dicyclohexylaminosubstituiertes Alumol-THF-Addukt ((THF)**222f**)



Das Alumol-Ether-Addukt  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{222f}$  wurde wie oben beschrieben dargestellt. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde das Addukt für 1 h bei Raumtemperatur in THF (10 mL) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Alumol-THF-Addukt  $(\text{THF})\mathbf{222f}$  als gelblicher Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.74\text{-}3.69$  (m, 4H,  $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ ),  $2.70\text{-}2.64$  (m, 2H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $2.25$  (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $1.84\text{-}1.11$  (m, 20H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $1.44\text{-}1.40$  (m, 4H,  $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ ),  $0.40$  (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-}\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 166.7$  ( $\text{C}^{2/3}$ ),  $146.6$  ( $\text{C}^{1/4}$ ),  $71.2$  ( $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ ),  $56.2$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $38.0$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $27.7$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $26.4$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}\text{-}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ ),  $25.2$  ( $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ ),  $24.5$  ( $\text{C}^{2/3}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $2.6$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

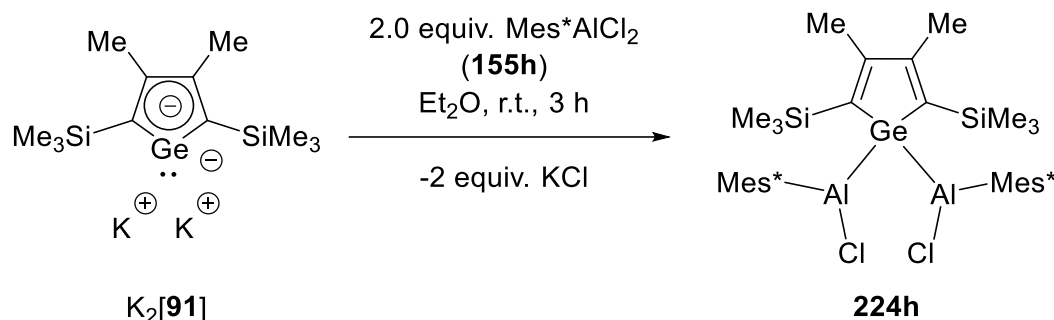
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.7$  ( $\text{C}^{1/4}\text{-}\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Es konnte kein Signal detektiert werden.

**HR-MS** (30 eV, EI):  $m/z =$  Ber.: 431.2984       $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{AlNSi}_2$  (**222f**)  
 Exp.: 431.2978  
 $m/z =$  Ber.: 503.3559       $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{AlNOSi}_2$  ( $(\text{THF})\mathbf{222f}$ )  
 Exp.: 503.3559

### 5.7.3 Dialanylgermole

#### 5.7.3.1 Bis(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylchloralanyl)germol **224h**



Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei Raumtemperatur wurde diese Suspension zu einer Lösung von Alan **155h** (343 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) langsam hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck erneut entfernt. Der bräunliche Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen, bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde (Rohausbeute: 179 mg). Nach Trocknen des Rückstands unter vermindertem Druck wurde der Feststoff in THF gelöst und NMR spektroskopisch untersucht. Dialanylgermol **224h** (Ausbeute: 173 mg, 0.19 mmol, 38% bezogen auf  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$ ) wurde in einer Reinheit von 89% erhalten. Der Feststoff war zu 11% mit Mes\*H (6 mg, 0.02 mmol) kontaminiert. Versuche zur weiteren Aufreinigung des Dialanylgermols **224h** durch Umkristallisation oder durch Sublimation des Mes\*H waren nicht erfolgreich. Aus den Versuchen zur Umkristallisation des Dialanylgermols **224h** wurde eine geringe Menge an Einkristallen, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 304.9 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ - Kapillare):  $\delta = 7.31$  (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2.15 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}\text{-CH}_3$ ), 1.52 (s, 36H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.27 (s, 18H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.08 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K, THF/ $\text{D}_2\text{O}$ - Kapillare):  $\delta = 161.5$  ( $\text{C}^{2/3}$ ), 157.2 ( $\text{C}^{\text{ortho-}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 151.1 ( $\text{C}^{\text{para-}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 150.2 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 131.6 ( $\text{Al-C}^{\text{ipso}}$ ), 120.8 ( $\text{C}^{\text{meta-}}$ -H), 37.8 ( $\text{C}^{\text{ortho-}}$ -



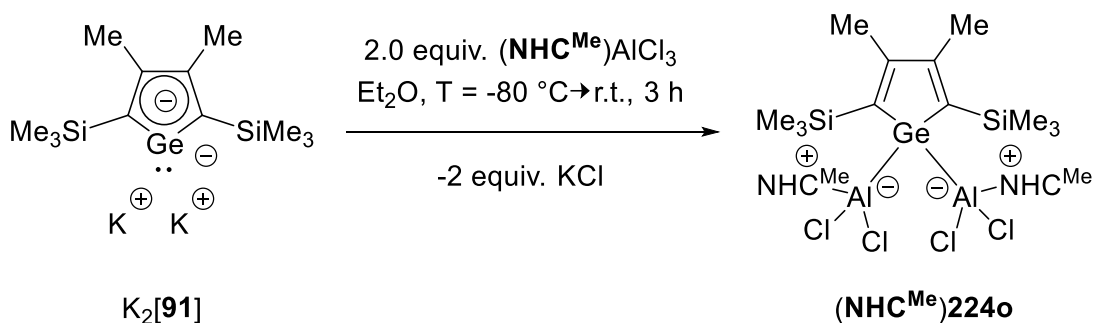
$\underline{C}(\text{CH}_3)_3$ , 34.4 ( $C^{\text{para}}\text{-}\underline{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.6 ( $C^{\text{ortho}}\text{-}\underline{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.6 ( $C^{\text{para}}\text{-}\underline{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.3 ( $C^{2/3}\text{-}\underline{C}(\text{H}_3)$ ), 1.3 ( $C^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O- Kapillare):  $\delta = -9.8$  ( $C^{1/4}\text{-}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare): Es konnte kein Signal detektiert werden.

**Anmerkung:** Kein zufriedenstellendes Ergebnis in der Massenspektrometrie.

### 5.7.3.2 NHC-stabilisiertes Bis(dichloralanyl)germol ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )224o



Das N-heterocyclische Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (124 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) und  $\text{AlCl}_3$  (133 mg, 1.00 mmol, 2.00 equiv.) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur wurde Toluol (10 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für mindestens 1 h gerührt, sodass eine Lösung vorlag. Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension die Lösung aus  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{AlCl}_3$  (1.00 mmol, 2.00 equiv.) in Toluol (10 mL) mittels Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im aufwärmenden Kältebad für 2 h und anschließend für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die entstandene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das NHC-stabilisierte Bis(dichloralanyl)germol ( $\text{NHC}^{\text{Me}}\mathbf{224o}$ ) (155 mg, 0.21 mmol, 42%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in Toluol erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (499.9 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.41$  (s, 12H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.14 (s, 12H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.46 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

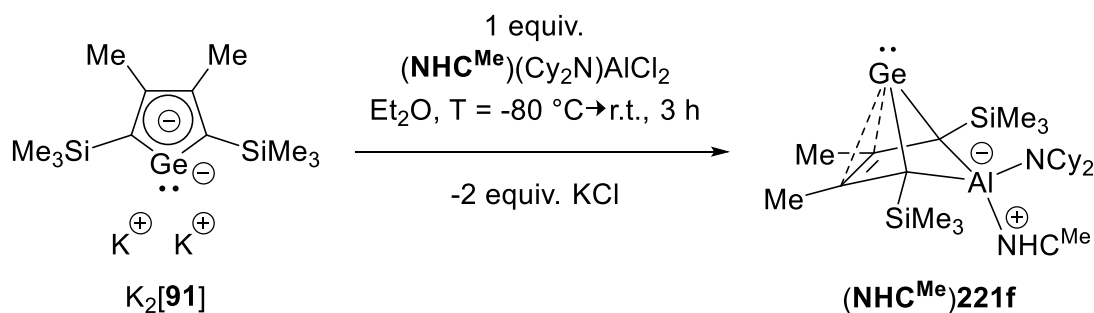
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 160.8$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 158.8 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 154.9 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 126.1 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 34.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 22.2 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\text{C}\text{H}_3$ ), 7.8 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.8 ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.8$  ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (130.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 130.6$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 4020$  Hz,  $\underline{\text{A}}\text{lCl}_2$ ).

## 5.7.4 NHC-stabilisierte Alumina-BCH-Germylene

### 5.7.4.1 NHC-stabilisiertes Alumina-BCH-Germylen ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )221f



Das N-heterocyclische Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (62 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) und  $(\text{Et}_2\text{O})\mathbf{155f}$  (176 mg, 0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur wurde  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h gerührt, sodass eine Lösung vorlag. Das Dikaliumgermoldiid  $\text{K}_2[\mathbf{91}]$  (0.50 mmol, 1.00 equiv.) wurde wie zuvor beschrieben in  $\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen Schlenkkolben gegeben. Bei  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu dieser Suspension die Lösung von Addukt  $(\text{NHC}^{\text{Me}})\mathbf{155f}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam via Teflonschlauch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h im aufwärmenden Kältebad und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol- $d_6$  aufgenommen und ohne weitere Aufreinigung NMR spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.90$  (s, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.86-2.78 (m, 4H, N( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $_2$ ), 2.68 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.00-0.94 (m, 18H, N( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $_2$ ), 1.37 (s, 6H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.16 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ ).

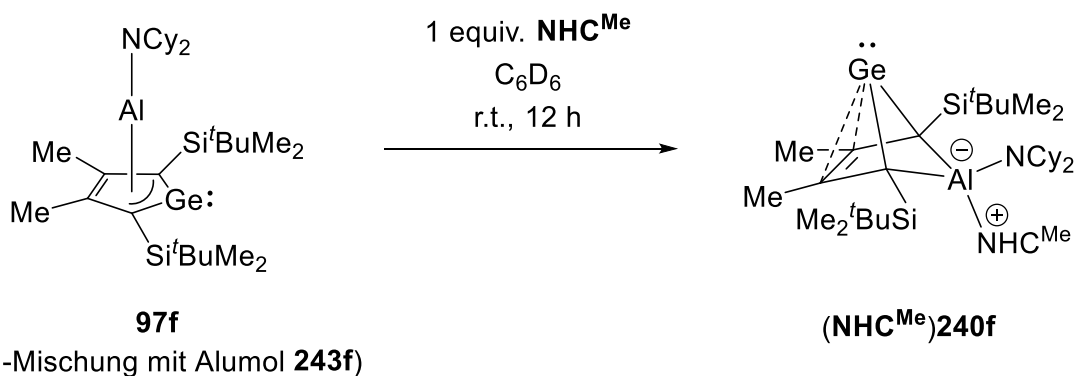
Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindung ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**221f** mit denen nicht identifizierter Spezies konnten die Signale der  $\text{NCy}_2$ -Einheiten nicht vollständig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 169.0$  ( $\text{C}^{\text{Carben}}$ ), 128.7 ( $\text{C}^{2/3}$ ), 126.3 (N- $\underline{\text{C}}$ - $\text{CH}_3$ ), 65.8 ( $\text{C}^{1/4}$ ), 56.6 (N( $\underline{\text{C}}\text{H}$ - $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $_2$ ), 38.0 (N( $\text{CH}$ - $\underline{\text{C}}_5\text{H}_{10}$ ) $_2$ ), 36.9 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 27.9 (N( $\text{CH}$ - $\underline{\text{C}}_5\text{H}_{10}$ ) $_2$ ), 20.2 ( $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 8.2 (N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 3.3 ( $\text{C}^{1/4}$ -Si( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ ).

Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindung ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**221f** mit denen nicht identifizierter Spezies konnten die Signale der  $\text{NCy}_2$ -Einheiten nicht vollständig zugeordnet werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.3 MHz, 305.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.7$  ( $\text{C}^{1/4}$ - $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 5.7.4.2 NHC-stabilisiertes Alumina-BCH-Germolen ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )**240f**



Der  $\eta^3$ -Germol-Aluminylen-Komplex **97f** (118 mg, 0.20 mmol, 0.87 equiv.) in 6:1-Mischung mit Alumol **243f** (17 mg, 0.03 mmol) wurde mit dem N-heterocyclischen Carben  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  (28 mg, 0.23 mmol, 1.00 equiv.) vorgelegt. Das Gemisch wurde in Benzol- $d_6$  für 12 h gerührt und ohne weitere Aufreinigung NMR spektroskopisch analysiert.

$^1\text{H NMR}$  (499.9 MHz, 304.9 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.97$  (s, 6H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.69 (s, 6H,  $\text{C}^{2/3}$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.36 (s, 6H, N-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.12 (s, 18H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ )( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 0.12 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ), 0.11 (s, 6H,  $\text{C}^{1/4}$ -Si( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ).

---

Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** mit denen nicht identifizierter Spezies konnten die Signale der NCy<sub>2</sub>-Einheiten nicht vollständig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.7 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 168.4$  (C<sup>Carben</sup>), 130.2 (C<sup>2/3</sup>), 126.4 (N-C-CH<sub>3</sub>), 62.6 (C<sup>1/4</sup>), 56.8 (N(C<sub>H</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>), 29.0 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.7 (C<sup>2/3</sup>-CH<sub>3</sub>), 20.6 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.3 (N-C-CH<sub>3</sub>), 0.1 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.5 (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verbindung (**NHC<sup>Me</sup>**)**240f** mit denen nicht identifizierter Spezies konnten die Signale der NCy<sub>2</sub>-Einheiten nicht vollständig zugeordnet werden.

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR** (99.3 MHz, 305.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -3.3$  (C<sup>1/4</sup>-Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

## 6 Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian16 durchgeführt.<sup>[345]</sup> Für die *Natural Bond Orbital*(NBO)-Analysen<sup>[260]</sup> wurde das Programm NBO 7.0<sup>[261]</sup> genutzt, zur graphischen Darstellung wurde das Programm Jmol16 verwendet. Die *Quantum Theory of Atoms In Molecules*(QTAIM)-Analysen erfolgten mit dem Programm AIMALL.<sup>[273]</sup> Die Optimierungen erfolgten unter Verwendung des Hybridfunktionals M06-2X<sup>[346]</sup> und des 6-311+G(d,p)-Basissatzes (Tabelle 27) oder des Def2-TZVP-Basissatzes (Tabelle 29). Die SCF-Energien und freien GIBBS-Energien (bei T = 298.15 K und p = 0.101 MPa in der Gasphase) aller optimierten Molekülstrukturen sind in den Tabellen 27 und 29 aufgeführt. Durch eine anschließende Frequenzrechnung wurden die stationären Punkte entweder als Minimum (Anzahl der imaginären Frequenzen NImag = 0) oder als Übergangszustand (NImag = 1) bestimmt. Berechnungen unter Einbeziehung des Lösungsmittels Benzol wurden unter Verwendung des SCIPCM-Modells durchgeführt (Tabelle 28). Die Berechnungen der NMR chemischen Verschiebungen erfolgten mit der GIAO-Methode unter Verwendung des Funktionals M06-L<sup>[255, 346]</sup> und des 6-311G(2d,p)-Basissatzes für Molekülstrukturen, die zuvor auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau optimiert wurden.

**Tabelle 27.** Berechnete absolute Energien E(SCF) und freie GIBBS-Energien  $G^{298}$  bei T = 298 K (Energien in a.u., berechnet auf M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

Verbindung	E(SCF) [a.u.]	NImag; $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]; ZPVE [kJ/mol]	$G^{298}$ [a.u.]
(NHC <sup>Me</sup> )132	-3511.02598	0 ; - ; 1341	-3510.58276
(NHC <sup>Me</sup> )132 <sup>#</sup>	-3511.00781	0 ; - ; 1345	-3510.56113
(NHC <sup>iPr</sup> )132	-3668.24823	0 ; - ; 1642	-3667.69340
95	-3825.38516	0 ; - ; 1935	-3824.72632
132	-3127.58597	0 ; - ; 852	-3127.31602
NHC <sup>Me</sup>	-383.36318	0 ; - ; 482	-383.21467
NHC <sup>iPr</sup>	-540.58312	0 ; - ; 783	-540.32562
CyP	-697.71900	0 ; - ; 1074	-697.36229
H <sub>2</sub>	-1.16840	0 ; - ; 27	-1.16969
174	-3512.11483	1 ; -981 ; 1372	-3511.65763
175	-3512.20204	0 ; - ; 1393	-3511.73497

## 6 Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen

---

---

<b>107a</b>	-3542.52813	0 ; - ; 1463	-3542.03505
<b>107b</b>	-4025.81401	0 ; - ; 1481	-4025.31798
<b>107d</b>	-3502.06681	0 ; - ; 1328	-3501.62445
<b>107e</b>	-3444.29909	0 ; - ; 1391	-3443.82984
<b>107f</b>	-3677.73437	0 ; - ; 1743	-3677.13526
<b>107g</b>	-4802.56877	0 ; - ; 1297	-4802.13726
<b>107i</b>	-3880.33076	0 ; - ; 1003	-3880.01493
<b>183a</b>	-3542.46212	0 ; - ; 1451	-3541.97791
<b>183b</b>	-4025.72956	0 ; - ; 1468	-4025.24426
<b>183d</b>	-3501.93150	0 ; - ; 1318	-3501.50044
<b>183e</b>	-3444.21004	0 ; - ; 1381	-3443.75279
<b>183f</b>	-3677.64398	0 ; - ; 1732	-3677.05742
<b>183g</b>	-4802.44282	0 ; - ; 1287	-4802.01993
<b>183i</b>	-3880.18091	0 ; - ; 995	-3879.87160
<b>185a</b>	-3542.50427	0 ; - ; 1453	-3542.01670
<b>185b</b>	-4025.76723	0 ; - ; 1468	-4025.27039
<b>185d</b>	-3502.01954	0 ; - ; 1328	-3501.57662
<b>185e</b>	-3444.26498	0 ; - ; 1386	-3443.79800
<b>185f</b>	-3677.70193	0 ; - ; 1736	-3677.10647
<b>185g</b>	-4802.54014	0 ; - ; 1291	-4802.11165
<b>185i</b>	-3880.29128	0 ; - ; 1003	-3879.97242
<b>187a</b>	-2138.44755	0 ; - ; 1743	-2137.85419
<b>187b</b>	-2621.73331	0 ; - ; 1763	-2621.13673
<b>187d</b>	-2097.97859	0 ; - ; 1610	-2097.43715
<b>187e</b>	-2040.21452	0 ; - ; 1673	-2039.64693
<b>187f</b>	-2273.65168	0 ; - ; 2024	-2272.95400
<b>187g</b>	-3398.48469	0 ; - ; 1576	-3397.95633
<b>187i</b>	-2476.24429	0 ; - ; 1286	-2475.82690
<b>184a</b>	-2138.38746	0 ; - ; 1739	-2137.79793
<b>184b</b>	-2621.65938	0 ; - ; 1753	-2621.07251
<b>184d</b>	-2097.86498	0 ; - ; 1603	-2097.33122
<b>184e</b>	-2040.14282	0 ; - ; 1666	-2039.58314
<b>184f</b>	-2273.57659	0 ; - ; 2016	-2272.88963

---

---

## 6 Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen

---

<b>184g</b>	-3398.37612	0 ; - ; 1569	-3397.85344
<b>184i</b>	-2476.11222	0 ; - ; 1280	-2475.70124
<b>186a</b>	-2138.42156	0 ; - ; 1743	-2137.82734
<b>186b</b>	-2621.68347	0 ; - ; 1766	-2621.08379
<b>186d</b>	-2097.93144	0 ; - ; 1613	-2097.38776
<b>186e</b>	-2040.17908	0 ; - ; 1671	-2039.61072
<b>186f</b>	-2273.61191	0 ; - ; 2021	-2272.91589
<b>186g</b>	-3398.45966	0 ; - ; 1574	-3397.92956
<b>186i</b>	-2476.20404	0 ; - ; 1286	-2475.78476
<b>218i</b>	-4608.17588	0 ; - ; 1133	-4607.81790
<b>218d</b>	-3851.58656	0 ; - ; 1786	-3850.97822
<b>218f</b>	-4202.95221	0 ; - ; 2607	-4202.03375
<b>218k</b>	-3578.87679	0 ; - ; 1605	-3578.32901
<b>216i</b>	-4608.13449	0 ; - ; 1132	-4607.77998
<b>216d</b>	-3851.58669	0 ; - ; 1777	-3850.98562
<b>216f</b>	-4202.96790	0 ; - ; 2602	-4202.05815
<b>216k</b>	-3578.88950	0 ; - ; 1600	-3578.35045
<b>219i</b>	-3204.09334	0 ; - ; 1416	-3203.63574
<b>219d</b>	-2447.50558	0 ; - ; 2069	-2446.79557
<b>219f</b>	-2798.87357	0 ; - ; 2888	-2797.85541
<b>219k</b>	-2174.79719	0 ; - ; 1888	-2174.14887
<b>217i</b>	-3204.07164	0 ; - ; 1413	-3203.61980
<b>217d</b>	-2447.52596	0 ; - ; 2060	-2446.82575
<b>217f</b>	-2798.90900	0 ; - ; 2884	-2797.90001
<b>217k</b>	-2174.83112	0 ; - ; 1885	-2174.19184
<b>96a</b>	-3760.11906	0 ; - ; 1447	-3759.63259
<b>96b</b>	-4243.38370	0 ; - ; 1466	-4242.89635
<b>96f</b>	-3895.29971	0 ; - ; 1725	-3894.71215
<b>96h</b>	-4073.31964	0 ; - ; 1989	-4072.63602
<b>221a</b>	-3760.11000	0 ; - ; 1447	-3759.62407
<b>221b</b>	-4243.38688	0 ; - ; 1463	-4242.90249
<b>221f</b>	-3895.29527	0 ; - ; 1725	-3894.70858
<b>221h</b>	-4073.33765	0 ; - ; 1984	-4072.65946

---

## 6 Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen

<b>221Am<sup>+</sup></b>	-3601.67523	1 ; -34 ; 1092	-3601.32004
<b>221Bm</b>	-3601.68789	0 ; - ; 1095	-3601.33314
<b>225m</b>	-2705.79469	0 ; - ; 415	-2705.67618
<b>226</b>	-2518.93143	0 ; - ; 477	-2518.79244
<b>TS(221f/96f)</b>	-3895.26732	1 ; -162 ; 1720	-3894.68259
<b>233f</b>	-7790.61954	0 ; - ; 3461	-7789.40847
<b>234f</b>	-7790.60998	0 ; - ; 3454	-7789.40981
<b>235f</b>	-7790.61735	0 ; - ; 3457	-7789.41339
<b>223f</b>	-7790.64091	0 ; - ; 3450	-7789.44320
<b>240f</b>	-4131.11356	0 ; - ; 2176	-4130.36082
<b>TS(240f/97f)</b>	-4131.08517	1 ; -187 ; 2173	-4130.33277
<b>97f</b>	-4131.11628	0 ; - ; 2176	-4130.36493
<b>236f</b>	-8262.24893	0 ; - ; 4364	-8260.70731
<b>237f</b>	-8262.24758	0 ; - ; 4358	-8260.71440
<b>238f</b>	-8262.24680	0 ; - ; 4365	-8260.70615
<b>239f</b>	-8262.28152	0 ; - ; 4356	-8260.74835
<b>241f</b>	-3895.23192	0 ; - ; 1719	-3894.65175
<b>242f</b>	-4131.05010	0 ; - ; 2172	-4130.30285
<b>222b</b>	-2166.37716	0 ; - ; 1460	-2165.89252
<b>222f</b>	-1818.29068	0 ; - ; 1723	-1817.70014
<b>222h</b>	-1996.33712	0 ; - ; 1980	-1995.66055
<b>(Et<sub>2</sub>O)222b</b>	-2400.02729	0 ; - ; 1832	-2399.40646
<b>(Et<sub>2</sub>O)222f</b>	-2051.93996	0 ; - ; 2091	-2051.21924
<b>(THF)222f</b>	-2050.74284	0 ; - ; 2037	-2050.04089
<b>(Et<sub>2</sub>O)222h</b>	-2229.95941	0 ; - ; 2354	-2229.14366
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	-233.60938	0 ; - ; 362	-233.50177
<b>THF</b>	-232.40624	0 ; - ; 310	-232.31700
<b>(NHC<sup>Me</sup>)96a</b>	-4143.53125	0 ; - ; 1936	-4142.86849
<b>(NHC<sup>Me</sup>)96f</b>	-4278.71177	0 ; - ; 2215	-4277.94919
<b>(NHC<sup>Me</sup>)221a</b>	-4143.52716	0 ; - ; 1936	-4142.86558
<b>(NHC<sup>Me</sup>)221f</b>	-4278.71808	0 ; - ; 2215	-4277.95449

# = Versuch der Lokalisierung eines Übergangszustands zur Bestimmung der Rotationsbarriere

+ = kein stationärer Punkt, Strukturoptimierung unter Festhalten des Abknickwinkels ( $\alpha = 144^\circ$ )



**Tabelle 28.** Berechnete thermische Korrektur der freien GIBBS-Energie  $G^{298}$  sowie absolute Energien  $E(\text{SCIPCM})$  und freie GIBBS-Energien  $G^{298}$  bei  $T = 298$  K in Benzol (Energien in a.u., berechnet auf SCIPCM(Benzol)/M06-2X/6-311+G(d,p)-Niveau).

Verbindung	Therm. Korrektur von $G^{298}$ [a.u.]	$E_{\text{Benzol}}(\text{SCIPCM})$ [a.u.]	$G^{298}_{\text{Benzol}}$ [a.u.]
<b>221f</b>	0.58669	-3895.29674	-3894.71004
<b>TS(221f/96f)</b>	0.58473	-3895.26916	-3894.68442
<b>96f</b>	0.58756	-3895.30183	-3894.71427
<b>233f</b>	1.21107	-7790.62141	-7789.41034
<b>234f</b>	1.20018	-7790.61258	-7789.41241
<b>235f</b>	1.20396	-7790.61961	-7789.41565
<b>223f</b>	1.19771	-7790.64314	-7789.44543
<b>240f</b>	0.75274	-4131.11484	-4130.36210
<b>TS(240f/97f)</b>	0.75240	-4131.08682	-4130.33442
<b>97f</b>	0.75135	-4131.11826	-4130.36692
<b>236f</b>	1.54163	-8262.25054	-8260.70891
<b>237f</b>	1.53318	-8262.24960	-8260.71643
<b>238f</b>	1.54065	-8262.24886	-8260.70821
<b>239f</b>	1.53318	-8262.28345	-8260.75027

**Tabelle 29.** Berechnete absolute Energien  $E(\text{SCF})$  und freie GIBBS-Energien  $G^{298}$  bei  $T = 298$  K (Energien in a.u., berechnet auf M06-2X/Def2-TZVP-Niveau).

Verbindung	$E(\text{SCF})$ [a.u.]	$\text{NImag}; \tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]; ZPVE [ $\text{kJ/mol}$ ]	$G^{298}$ [a.u.]
<b>(NHC<sup>Me</sup>)132</b>	-3511.15460	0 ; - ; 1339	-3510.71248
<b>(NHC<sup>iPr</sup>)132</b>	-3668.38941	0 ; - ; 1641	-3667.83520
<b>95</b>	-3825.54066	0 ; - ; 1934	-3824.88162
<b>83Ad</b>	-3477.30345	3 ; -64,-41,-15; 1298	-3476.87179
<b>171</b>	-3207.54355	0 ; - ; 1044	-3207.20504
<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup></b>	-193.50698	0 ; - ; 208	-193.45413
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	-232.22463	0 ; - ; 266	-232.15085
<b>190A</b>	-235.57925	2 ; -884, -541 ; 245	-235.51448

## 6 Details zu den durchgeführten DFT-Rechnungen

<b>190A</b>	-235.58380	1 ; -599 ; 248	-235.51798
<b>190B</b>	-235.62710	0 ; - ; 255	-235.55834
<b>191A</b>	-2312.66341	2 ; -482, -415 ; 253	-2312.59749
<b>191A</b>	-2312.66586	1 ; -337 ; 256	-2312.59891
<b>191B</b>	-2312.68146	0 ; - ; 258	-2312.61442
<b>192</b>	-734.94265	0 ; - ; 224	-734.88652
<b>193A</b>	-411.24475	1 ; -79, 421	-411.11860
<b>193B</b>	-411.25655	0 ; - ; 423	-411.13049
<b>194A</b>	-2488.33237	1 ; -40; 429	-2488.20464
<b>194B</b>	-2488.33677	0 ; - ; 428	-2488.21090
<b>188g</b>	-5038.57479	0 ; - ; 1749	-5037.97652
<b>195</b>	-525.03863	0 ; - ; 254	-524.97478
<b>TS(195/196)</b>	-525.03337	1 ; -74 ; 251	-524.96951
<b>196</b>	-525.09587	0 ; - ; 258	-525.02800
<b>TS(196/197)</b>	-525.06135	1 ; -414 ; 255	-524.99420
<b>197</b>	-525.13991	0 ; - ; 260	-525.07092
<b>96f</b>	-3895.44352	0 ; - ; 1724	-3894.85623
<b>221f</b>	-3895.44032	0 ; - ; 1724	-3894.85388
<b>221h</b>	-4073.49970	0 ; - ; 1984	-4072.82145
<b>225m</b>	-2705.87683	- ; - ;	-
<b>226</b>	-2518.98677	- ; - ; -	-
<b>228</b>	-3190.18817	0; - ; 474	-3190.05374
<b>229</b>	-376.97491	0 ; - ; 215	-376.92145
<b>230</b>	-2813.10973	0 ; - ; 250	-2812.95115
<b>(NHC)254</b>	-2835.06186	0 ; - ; 583	-2834.88097

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on symmetry: in chemistry--and elsewhere*, John Wiley & Sons, **1993**.
- [2] V. Y. Lee, O. A. Gapurenko, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 10067-10086.
- [3] Q. Sun, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Nature Reviews Chemistry* **2023**.
- [4] Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3578-3580.
- [5] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204-286.
- [6] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792-793.
- [7] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311-319.
- [8] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446-452.
- [9] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171-177.
- [10] E. Fritz-Langhals, S. Werge, S. Kneissl, P. Piroutek, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 1484-1495.
- [11] E. Fritz-Langhals, *ChemCatChem* **2023**, 15, e202300442.
- [12] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3608-3680.
- [13] C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, 10, 4213-4228.
- [14] K. Ota, R. Kinjo, *Chemistry – An Asian Journal* **2020**, 15, 2558-2574.
- [15] K. Ota, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 10594-10673.
- [16] Z. Dong, L. Albers, T. Müller, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 532-543.
- [17] X. Sun, P. W. Roesky, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2023**, 10, 5509-5516.
- [18] Y. Mizuhata and, N. Tokitoh, *Germaaromatic Compounds in Organogermanium Compounds* (Ed.: V.Y. Lee), **2023**, pp. 477-506.
- [19] N. Nakata, *Germlyenes in Organogermanium Compounds* (Ed.: V.Y. Lee), **2023**, pp. 387-433.
- [20] V. Y. Lee, *Multiple Bonds to Germanium in Organogermanium Compounds* (Ed.: V.Y. Lee), **2023**, pp. 435-475.
- [21] S. S. Sen, Roesky, W. Herbert, *Donor-acceptor Stabilization of Species with Low-coordinate Germanium in Organogermanium Compounds* (Ed.: V.Y. Lee), **2023**, pp. 561-595.
- [22] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4962-4963.
- [23] M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2623-2624.
- [24] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-92.
- [25] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828-856.
- [26] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479-3511.
- [27] C. Weetman, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2021**, pp. 1-27.
- [28] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, 22, 3250-3256.
- [29] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 998-1001.
- [30] G. Trinquier, J. P. Malrieu, P. Riviere, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4529-4533.
- [31] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303-5315.
- [32] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5916-5921.
- [33] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877-3923.
- [34] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 461-468.
- [35] Z. Dong, J. M. Winkler, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6287-6292.
-

- 
- [36] C. Weetman, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1941-1954.
- [37] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [38] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [39] P. Jutzi, A. Becker, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648.
- [40] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167-171.
- [41] N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, T. Sasamori, N. Nakata, N. Takeda, *Polyhedron* **2002**, *21*, 563-577.
- [42] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 263-264.
- [43] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [44] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272-16282.
- [45] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896.
- [46] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11685-11698.
- [47] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [48] C. Duan, C. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 361-379.
- [49] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500-6503.
- [50] A. V. Protchenko, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Organometallics* **2015**, *34*, 2126-2129.
- [51] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 1022-1026.
- [52] M. M. Juckel, J. Hicks, D. Jiang, L. Zhao, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12692-12695.
- [53] O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411-427.
- [54] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2020-2029.
- [55] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485-1488.
- [56] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349-4352.
- [57] Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L. L. Liu, Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13799-13802.
- [58] L. Wang, Y. S. Lim, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, in *Molecules, Vol. 21*, **2016**.
- [59] S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2006**, 3978-3980.
- [60] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.
- [61] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.
- [62] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678-9842.
- [63] G. Prabusankar, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. Naga Babu, K. Srinivas, B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 96-133.
- [64] J. Baumgartner, C. Marschner, **2014**, *34*, 119-152.
-

- 
- [65] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541-1542.
- [66] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866-2872.
- [67] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
- [68] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragona, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138-15139.
- [69] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119-7121.
- [70] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701-9704.
- [71] P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
- [72] J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 3300-3308.
- [73] D. Matioszek, T.-G. Kocsor, A. Castel, G. Nemes, J. Escudié, N. Saffon, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3629-3631.
- [74] M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 276-278.
- [75] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1304-1313.
- [76] M. S. M. Philipp, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202493.
- [77] P. A. Rugar, M. C. Jennings, P. J. Ragona, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
- [78] M. Auer, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5950-5961.
- [79] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18150-18153.
- [80] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 6466-6468.
- [81] A.-L. Thömmes, B. Morgenstern, M. Zimmer, D. M. Andrada, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301273.
- [82] L. Klemmer, A.-L. Thömmes, M. Zimmer, V. Huch, B. Morgenstern, D. Scheschkewitz, *Nature Chemistry* **2021**, *13*, 373-377.
- [83] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12179-12182.
- [84] A. Jana, M. Majumdar, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5175-5181.
- [85] A. Jana, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 289-292.
- [86] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [87] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [88] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [89] D. Tian, X. Li, Y. Liu, Y. Cao, T. Li, H. Hu, C. Cui, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18447-18449.
- [90] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [91] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [92] C. Präsang, D. Scheschkewitz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 900-921.
- [93] A. Rammo, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6866-6885.
- [94] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191-192.
-

- 
- [95] K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1991**, *10*, 3419-3421.
- [96] K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1992**, *11*, 3487-3488.
- [97] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798-799.
- [98] V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034-9035.
- [99] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877-878.
- [100] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416-417.
- [101] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057-1060.
- [102] P. Paetzold, U. Englert, R. Finger, T. Schmitz, A. Tapper, R. Ziembinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 508-518.
- [103] A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985-1009.
- [104] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541-2542.
- [105] R. Borthakur, V. Chandrasekhar, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213647.
- [106] N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422-423.
- [107] N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582-583.
- [108] Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593-4597.
- [109] T. Kosai, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18146-18149.
- [110] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036-11041.
- [111] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 930-931.
- [112] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2011**, *30*, 2044-2050.
- [113] M. Ludwig, D. Franz, A. Espinosa Ferao, M. Bolte, F. Hanusch, S. Inoue, *Nature Chemistry* **2023**.
- [114] P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtmann, L. Albers, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13319-13324.
- [115] L. Albers, P. Tholen, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2982-2986.
- [116] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3147-3150.
- [117] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151-3155.
- [118] R. H. Kern, M. Schneider, K. Eichele, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301593.
- [119] N. Geibel, L. Bührmann, L. Albers, M. Schmidtmann, A. Weiz, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202403652.
- [120] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. überarb. Aufl. ed., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [121] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38*, 1388-1391.
- [122] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 317-318.
- [123] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.
- [124] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732-11746.
- [125] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229-12233.
-

- 
- [126] V. Y. Lee, H. Sugasawa, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6053-6056.
- [127] T. Heitkemper, J. Sarcevic, C. P. Sindlinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21304-21309.
- [128] J. Sarcevic, T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 246-249.
- [129] T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10031-10034.
- [130] T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148-8150.
- [131] R. Drescher, S. Lin, A. Hofmann, C. Lenczyk, S. Kachel, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5559-5564.
- [132] C. Fekete, I. Kovács, L. Nyulászi, T. Holczbauer, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11064-11067.
- [133] C. R. W. Reinhold, M. Schmidtman, B. Tumanskii, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12063-12068.
- [134] C. R. W. Reinhold, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2017**.
- [135] Z. Dong, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10858-10865.
- [136] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1553-1555.
- [137] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1543-1552.
- [138] W. P. Freeman, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, P. K. Gantzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1887-1890.
- [139] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457-10468.
- [140] M. Saito, M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765-780.
- [141] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 882-884.
- [142] T. Müller, in *Knowledge Updates 2020/2*, 1st edition ed., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2020**.
- [143] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428-8429.
- [144] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1744-1745.
- [145] W. P. Freeman, J. M. Dysard, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, *21*, 1734-1738.
- [146] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, C. Hwan Kim, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 27-36.
- [147] J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387-3389.
- [148] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1002-1004.
- [149] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608-11609.
- [150] Y. Liu, D. Ballweg, T. Müller, I. A. Guzei, R. W. Clark, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12174-12181.
- [151] U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, C7-C9.
- [152] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics* **1996**, *15*, 1755-1757.
- [153] S.-B. Choi, P. Boudjouk, J.-H. Hong, *Organometallics* **1999**, *18*, 2919-2921.
- [154] C. Fekete, L. Nyulászi, I. Kovács, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2014**, *189*, 1076-1083.
- [155] Z. Dong, C. R. W. Reinhold, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2018**, *37*, 4736-4743.
-

- 
- [156] B. Szathmári, C. Fekete, Z. Kelemen, T. Holczbauer, L. Nyulászi, I. Kovács, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, 26, e202300316.
- [157] J.-H. Hong, in *Molecules*, Vol. 16, **2011**, pp. 8033-8040.
- [158] A. Dhiman, T. Müller, R. West, J. Y. Becker, *Organometallics* **2004**, 23, 5689-5693.
- [159] P. Zark, T. Müller, R. West, K. Pravinkumar, J. Y. Becker, *Organometallics* **2010**, 29, 1603-1606.
- [160] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, R. H. Herber, M. Saito, *Organometallics* **2014**, 33, 2910-2913.
- [161] M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara, M. Minoura, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4674-4676.
- [162] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691-2692.
- [163] Z. Dong, L. Albers, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1098-1105.
- [164] M. Würdemann, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2024**.
- [165] Z. Dong, O. Janka, J. Kösters, M. Schmidtman, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8634-8638.
- [166] Z. Dong, C. R. W. Reinhold, M. Schmidtman, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15899-15904.
- [167] Z. Dong, C. R. W. Reinhold, M. Schmidtman, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7117-7123.
- [168] C. R. W. Reinhold, Z. Dong, J. M. Winkler, H. Steinert, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 848-854.
- [169] Z. Dong, K. Bedbur, M. Schmidtman, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3052-3060.
- [170] T. Kuwabara, M. Nakada, J. Hamada, J. D. Guo, S. Nagase, M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11378-11382.
- [171] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2979-2981.
- [172] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9224-9232.
- [173] T. Laube, C. Lohse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9001-9008.
- [174] A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11250-11251.
- [175] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10353-10361.
- [176] G. Maier, Hans P. Reisenauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 479-487.
- [177] Z. Dong, M. Schmidtman, T. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1041-1046.
- [178] Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtman, L. A. Paul, I. Siewert, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15419-15424.
- [179] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* **2004**, 305, 849.
- [180] P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2596-2599.
- [181] J. Sarcevic, T. Heitkemper, P. N. Ruth, L. Naß, M. Kubis, D. Stalke, C. P. Sindlinger, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 5148-5159.
- [182] P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 59-60.
- [183] P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2488-2493.
- [184] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757-769.
- [185] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 31-34.
- [186] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 865-870.
- [187] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1-17.
- [188] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
-



- 
- [189] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564-565.
- [190] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860-862.
- [191] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 203-208.
- [192] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57-C60.
- [193] J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Chem* **2018**, *4*, 2699-2708.
- [194] J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5407-5412.
- [195] C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306-2308.
- [196] Q. Sun, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205565.
- [197] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2208-2214.
- [198] M. Malischewski, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 368-370.
- [199] V. Y. Lee, Y. Ito, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, R. M. Minyaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8794-8797.
- [200] V. Y. Lee, O. A. Gapurenko, Y. Ito, T. Meguro, H. Sugawara, A. Sekiguchi, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, R. H. Herber, H. Gornitzka, *Organometallics* **2016**, *35*, 346-356.
- [201] T. Imagawa, L. Giarrana, D. M. Andrada, B. Morgenstern, M. Nakamoto, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4757-4764.
- [202] P. Coburger, F. Masero, J. Böskén, V. Mougél, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211749.
- [203] Q. Sun, C. G. Daniliuc, X. Yu, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7815-7821.
- [204] V. Y. Lee, J. Wang, T. Sasamori, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, K. Takeuchi, N. Fukaya, H. Gornitzka, *Chem. Eur. J.* **2024**, *n/a*, e202401806.
- [205] J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950-951.
- [206] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129-149.
- [207] Y. Liu, J. Li, X. Ma, Z. Yang, H. W. Roesky, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 387-415.
- [208] S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136-3170.
- [209] P. Coburger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *n/a*, e202300596.
- [210] L. Bührmann, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg **2020**.
- [211] S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, M. Shiro, *Organometallics* **1997**, *16*, 2230-2232.
- [212] M. Westerhausen, B. Stein, M.W. Ossberger, H. Görls, J. C. G. Ruiz, H. Nöth, P. Mayer, *ARKIVOC* **2007**, *iii*, 46.
- [213] S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 73-80.
- [214] L. Liu, W.-X. Zhang, C. Wang, C. Wang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8111-8114.
- [215] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [216] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [217] P. Bellotti, M. Koy, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 711-725.
- [218] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134-142.
-

- 
- [219] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. C. F. Au-Yeung, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2999-3005.
- [220] M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406-9414.
- [221] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492-5503.
- [222] E. Le Coz, J. Hammoud, T. Roisnel, M. Cordier, V. Dorcet, S. Kahlal, J.-F. Carpentier, J.-Y. Saillard, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11966-11982.
- [223] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168-5172.
- [224] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5553-5555.
- [225] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1-25.
- [226] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, J. Rinck, M. Herberhold, *Zeitschrift für Naturforschung* **1994**, *49B*, 1403-1406.
- [227] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188-1194.
- [228] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45-C47.
- [229] D. W. Aubrey, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786-1789.
- [230] W. Gerrard, M. F. Lappert, C. A. Pearce, *J. Chem. Soc.* **1957**, 381-386.
- [231] P. Y. Chavant, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 37-46.
- [232] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7180-7191.
- [233] T. Belgardt, J. Storre, A. Klemp, H. Gornitzka, L. Häming, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **1995**, 3747-3751.
- [234] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3262-3267.
- [235] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791-797.
- [236] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2106-2109.
- [237] T. Klein, G. Kickelbick, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9820-9834.
- [238] R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6300-6306.
- [239] M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94-95*, 11-36.
- [240] M. Alcarazo, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1797-1805.
- [241] T. Johannsen, C. Golz, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22779-22784.
- [242] H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. E. Hahn, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2232-2234.
- [243] Z. Dong, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Oldenburg, **2023**.
- [244] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741.
- [245] M. Würdemann, *Persönliche Kommunikation*, Universität Oldenburg, **2024**.
- [246] Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063-3065.
- [247] Y. N. Lebedev, U. Das, O. Chernov, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9280-9289.
- [248] C. Liu, *Persönliche Kommunikation*, Universität Oldenburg, **2024**.
- [249] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [250] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493-11502.
- [251] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763-770.
- [252] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849.
- [253] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
-

- 
- [254] Y. Li, K. C. Mondal, J. Lübber, H. Zhu, B. Dittrich, I. Purushothaman, P. Parameswaran, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2986-2989.
- [255] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6794-6799.
- [256] W. M. Wohltmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2021**.
- [257] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [258] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [259] A. Stanger, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 883-893.
- [260] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [261] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglu, C. R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2018**.
- [262] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083-1096.
- [263] P. S. Pregosin, *NMR in organometallic chemistry*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [264] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 6908-6914.
- [265] J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1919-1923.
- [266] J. A. Harrison, A. J. Nielson, M. A. Sajjad, G. C. Saunders, P. Schwerdtfeger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 64-77.
- [267] M. P. Mitoraj, M. G. Babashkina, K. Robeyns, F. Sagan, D. W. Szczepanik, Y. V. Seregina, Y. Garcia, D. A. Safin, *Organometallics* **2019**, *38*, 1973-1981.
- [268] H. Almallah, E. Brenner, D. Matt, M. Jahjah, A. Hijazi, C. Gourlaouen, *Aust. J. Chem.* **2020**, *73*, 579-585.
- [269] Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, E. Oldfield, *Organometallics* **2006**, *25*, 3515-3519.
- [270] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974-6978.
- [271] R. J. Mangan, A. R. Davies, J. Hicks, C. P. Sindlinger, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Polyhedron* **2021**, *196*, 115006.
- [272] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [273] T. A. Keith, *AIMALL (Version 19.10.12)*, Kansas, **2019**.
- [274] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burkalov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, *1996*, 111-118.
- [275] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.
- [276] V. Y. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200175.
- [277] V. Varga, K. Mach, M. Polásek, P. Sedmera, J. Hiller, U. Thewalt, S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 241-251.
- [278] S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. Brown, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6390-6395.
- [279] Y.-L. Shan, B.-X. Leong, H.-W. Xi, R. Ganguly, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3642-3648.
- [280] C. Hemmert, H. Gornitzka, *Organogermanium Compounds: Theory, Experiment, and Applications* **2023**, 667-743.
- [281] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622-18625.
-

- 
- [282] M. Ma, L. Shen, H. Wang, Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang, *Organometallics* **2020**, *39*, 1440-1447.
- [283] M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 102-108.
- [284] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *848*, 89-94.
- [285] M. Kako, S. Oba, R. Uesugi, S. Sumiishi, Y. Nakadaira, K. Tanaka, T. Takada, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, 1251-1254.
- [286] Y. Gao, H. Hu, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8803-8806.
- [287] M. Saito, T. Akiba, M. Kaneko, T. Kawamura, M. Abe, M. Hada, M. Minoura, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16946-16953.
- [288] T. Kawamura, M. Abe, M. Saito, M. Hada, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 847-853.
- [289] M. Saito, Germanium, Tin, Lead, **2023**.
- [290] V. Y. Lee, H. Sugawara, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2022**, *41*, 467-471.
- [291] T. Heitkemper, L. Naß, C. P. Sindlinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2706-2714.
- [292] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [293] P. Jutzi, B. Hampel, *Organometallics* **1986**, *5*, 730-734.
- [294] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic Chemistry*, 2. Auflage ed., Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [295] L. Köring, A. Stepen, B. Birenheide, S. Barth, M. Leskov, R. Schoch, F. Krämer, F. Breher, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216959.
- [296] M. J. Kelly, R. Tirfoin, J. Gilbert, S. Aldridge, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *769*, 11-16.
- [297] B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857-867.
- [298] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [299] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584-603.
- [300] K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12442-12444.
- [301] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579-16594.
- [302] H. H. Cramer, L. Bührmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 46-48.
- [303] O. Manthey, *Bachelorarbeit*, Universität Oldenburg **2019**.
- [304] T. Kuwabara, M. Saito, *Organometallics* **2015**, *34*, 4202-4204.
- [305] T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13059-13064.
- [306] S. K. Sarkar, R. Chaliha, M. M. Siddiqui, S. Banerjee, A. Münch, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, E. D. Jemmis, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23015-23019.
- [307] M. Tian, J. Zhang, L. Guo, C. Cui, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14635-14640.
- [308] D. Scheschkewitz, M. Hofmann, A. Ghaffari, P. Amseis, C. Präsang, W. Mesbah, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 262-270.
- [309] C. Präsang, P. Amseis, D. Scheschkewitz, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6745-6747.
- [310] T. Brückner, D. Duwe, F. Fantuzzi, M. Heß, R. D. Dewhurst, K. Radacki, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 3259-3262.
- [311] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610-627.
-

- 
- [312] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593-609.
- [313] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628-646.
- [314] M. Golfmann, C. P. Sindlinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200359.
- [315] X. Zhang, L. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27062-27069.
- [316] A. Hinz, M. P. Müller, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 12532-12535.
- [317] J. Liu, K. Singh, S. Dutta, Z. Feng, D. Koley, G. Tan, X. Wang, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5552-5556.
- [318] X. Sun, L. Münzfeld, D. Jin, A. Hauser, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7976-7979.
- [319] H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29-C31.
- [320] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, *33*, 6963-6966.
- [321] N. Tokitoh, T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2016**, *191*, 584-587.
- [322] Y. Zhang, J. Wei, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10695-10700.
- [323] R. Drescher, B. Ritschel, R. D. Dewhurst, A. Deißenger, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7505-7508.
- [324] J. Li, P. Wu, W. Jiang, B. Li, B. Wang, H. Zhu, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10027-10031.
- [325] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 104-107.
- [326] W. M. Wohltmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9836-9842.
- [327] A. Stasch, S. Singh, Herbert W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4052-4055.
- [328] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2144-2148.
- [329] M. Chen, B. Lei, X. Wang, H. Rong, H. Song, Z. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204495.
- [330] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, W. Saak, *Organometallics* **1999**, *18*, 4598-4602.
- [331] H. Zhu, J. Chai, H. Fan, H. W. Roesky, C. He, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. A. Merrill, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5090-5093.
- [332] H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027-4038.
- [333] H. Zhu, R. B. Oswald, H. Fan, H. W. Roesky, Q. Ma, Z. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, K. Starke, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5100-5108.
- [334] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [335] L. Guo, J. Zhang, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 27911-27915.
- [336] M. Fischer, S. Nees, T. Kupfer, J. T. Goettel, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4106-4111.
- [337] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3-10.
- [338] G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [339] G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [340] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [341] M. J. Bula, J. S. Hartman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1047-1054.
- [342] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2938-2940.
- [343] R. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933-3939.
- [344] M. Ohashi, T. Adachi, N. Ishida, K. Kikushima, S. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11911-11915.
-

- [345] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**.
- [346] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.

## 8 Abkürzungen und Symbole

Ad	1-Adamantyl
AIE	<i>Aggregation-Induced Emission</i>
Ar	Aryl
a.u. (Einheit)	<i>atomic units</i>
$\alpha$	Abknickwinkel
Å (Einheit)	Ångström
BCH	Bicyclo[2.1.1]hexen
BCP	<i>Bond Critical Point</i> (bindungskritischer Punkt)
BDI	CH(MeC(Mes)N) <sub>2</sub>
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
$\Sigma\beta$	Winkelsumme
°C (Einheit)	Grad Celsius
cAAC	cyclisches Alkylaminocarben
cAAGe	cyclisches Alkylaminogermolen
calc	<i>calculated</i> (berechnet)
cm <sup>-1</sup> (Einheit)	reziproke Zentimeter
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> (Korrelationsspektroskopie)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>3t</sup>	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
CyP	Cyclopropenylden
D	Donor
d	Atomabstand
d (Einheit)	Tage
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
$\delta$	NMR chemische Verschiebung
E	HARTREE-FOCK-Energie
E <sub>Orb</sub>	Orbitalenergie
$\Delta E_{Rot}$	Rotationsbarriere
$\Delta E_{ST}$	Singulett-Triplett-Anregungsenergie
E <sub><math>\sigma+\pi</math></sub>	Gesamtenergiegewinn einer planaren Doppelbindung aus $\sigma$ - und $\pi$ -Bindung

---

$E^{2nd}$	Wechselwirkungsenergie aus störungstheoretischer Analyse zweiter Ordnung
e (Einheit)	Elementarladung
Et	Ethyl
EI	Elektronenstoßionisation
equiv.	Äquivalente
eV (Einheit)	Elektronenvolt
exp	experimentell
EXSY	<i>Exchange Spectroscopy</i> (Austauschspektroskopie)
Fc	Ferrocenyl
$\Delta G_{Rot}$	Rotationsbarriere auf Grundlage der GIBBS-Energie
$\Delta G^{298}$	GIBBS-Energie unter Standardbedingungen (T = 298 K, p = 0.101 MPa)
g (Einheit)	Gramm
GIAO	<i>Gauge Independent Atomic Orbital</i>
H	Gesamtenergiedichte
h (Einheit)	Stunden
Ha (Einheit)	Hartree
HF	HARTREE-FOCK
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz (Einheit)	Hertz
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer</i>
${}^{TS}J$	Kopplungskonstante durch den Raum („ <i>trough space</i> “)
J	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
K (Einheit)	Kelvin
k	Geschwindigkeitskonstante
kJ (Einheit)	Kilojoule
KoZ	Koordinationszahl
Krypt	[2.2.2]Kryptand
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption/Ionization</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
LP	<i>Lone Pair</i> (freies Elektronenpaar)
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl, Supermesityl
mg (Einheit)	Milligramm
MHz (Einheit)	Megahertz
mL (Einheit)	Milliliter

---



---

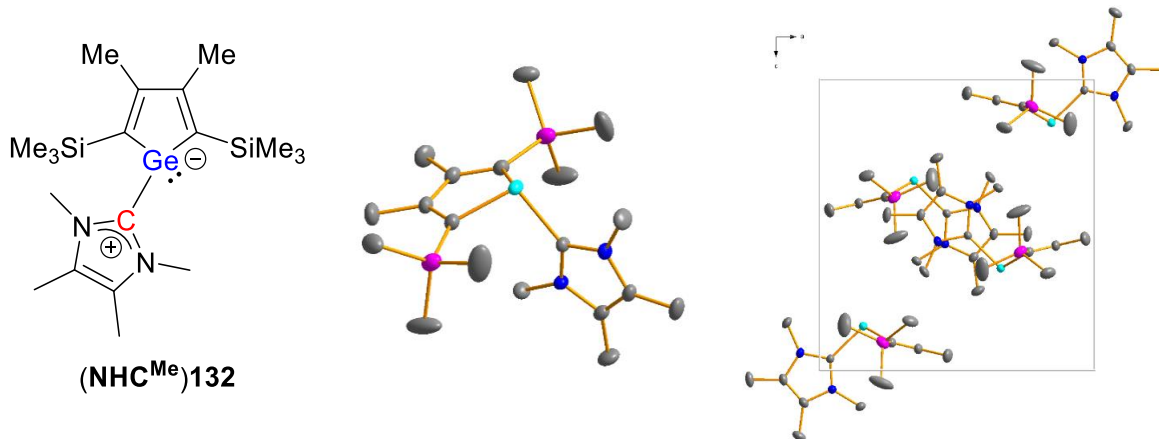
MO	Molekülorbital
MPa	Megapascal
MS	Massenspektrometrie
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NHC	N-heterocyclisches Carben
NHGe	N-heterocyclisches Germylen
NHI	N-heterocyclisches Imin
NICS	<i>Nucleus Independent Chemical Shift</i>
NImag	<i>Number of Imaginary Frequencies</i>
NLMO	<i>Natural Localized Molecular Orbital</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NRT	<i>Natural Resonance Theory</i>
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
$\tilde{\nu}$	imaginäre Frequenz
p	Druck
Pa	Pascal
Ph	Phenyl
pm	Picometer
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
PSEPT	<i>Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory</i>
$\rho$	Elektronendichte
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms In Molecules</i>
$r_{\text{kov}}$	Kovalenzradius
r.t.	Raumtemperatur
s (Einheit)	Sekunde
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SCIPCM	<i>Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model</i>
$\sigma_{\text{m}}$	HAMMETT-Parameter
T	Temperatur
Tbb	2,6-(CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -4-( <sup>t</sup> Bu)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
Tbt	2,4,6-(CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propyphenyl
<sup>Mes</sup> Ter	2,6-[Bis(mesityl)]phenyl
<sup>Tipp</sup> Ter	2,6-[Bis(Tipp)]phenyl
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
TMS	Tetramethylsilan
TS	<i>Transition State</i> (Übergangszustand)
VT	<i>Variable Temperature</i>
WBI	WIBERG Bindungsindex

---

Xyl	Xylyl, 2,6-Dimethylphenyl
18-Kr-6	18-Krone-6-Ether
$\nabla^2$	LAPLACIAN

## 9 Kristallographischer Anhang

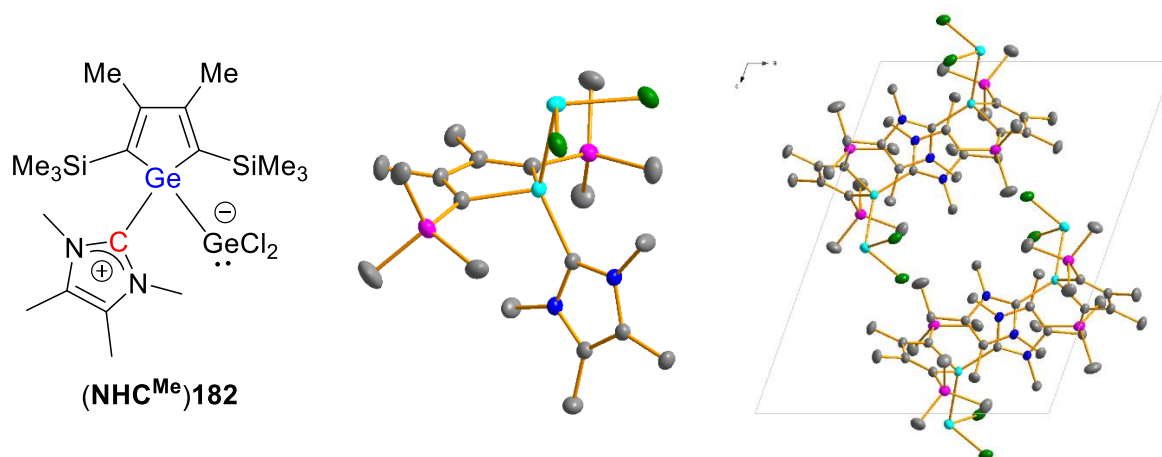
### NHC-stabilisiertes Germolylden (NHC<sup>Me</sup>)<sub>132</sub>



Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> GeN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	421.27	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 12.1218(7) Å	α = 90°.
	b = 14.9881(8) Å	β = 90°.
	c = 12.8239(7) Å	γ = 90°.
Volume	2329.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.201 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.422 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	896	
Crystal size	0.180 x 0.160 x 0.120 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	2.090 to 40.249°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 22, -27 ≤ k ≤ 27, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	148529	
Independent reflections	7521 (R(int) = 0.0336)	

Observed reflections ( $I > 2(I)$ )	6751	
Completeness to $\Theta = 40.249^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9110	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	7521 / 0 / 132	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.014	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0240$ , $wR_2 = 0.0675$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0282$ , $wR_2 = 0.0700$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.678 and -0.685 $e.\text{\AA}^{-3}$	

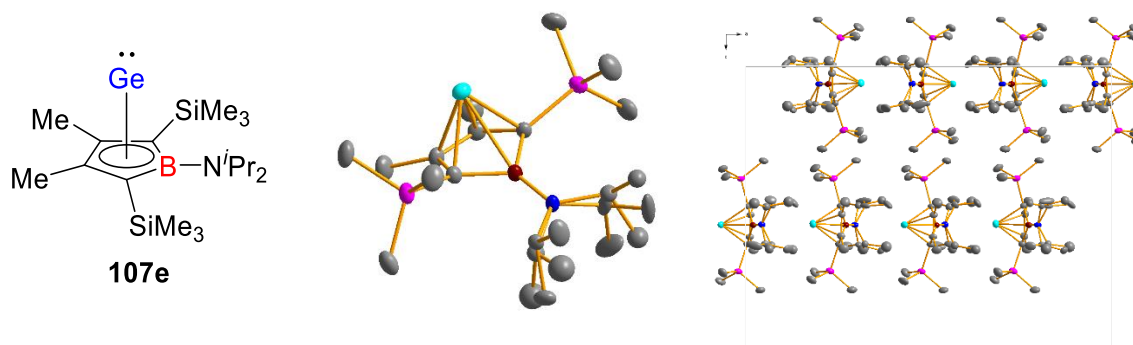
### Germolenstabilisiertes Germolen ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )182



Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	
Formula weight	564.76	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 12.4634(7) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.7371(9) \text{\AA}$	$\beta = 109.562(2)^\circ$ .

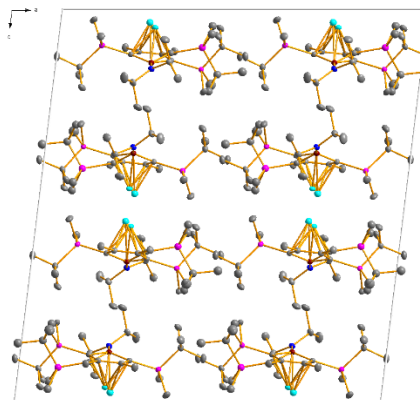
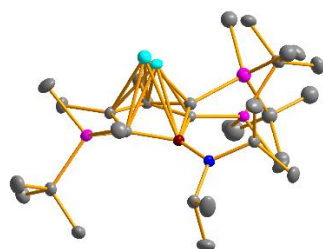
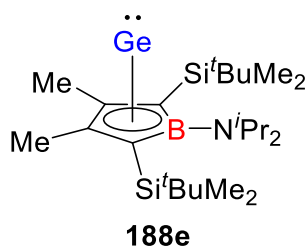
	$c = 15.9204(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2755.4(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.361 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$2.470 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1160	
Crystal size	$0.150 \times 0.100 \times 0.090 \text{ mm}^3$	
$\Theta$ range for data collection	$1.809$ to $34.971^\circ$	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-25 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	167458	
Independent reflections	12103 ( $R(\text{int}) = 0.0385$ )	
Observed reflections ( $I > 2(I)$ )	10467	
Completeness to $\Theta = 34.971^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8981	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	12103 / 0 / 256	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.045	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0309$ , $wR_2 = 0.0818$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0381$ , $wR_2 = 0.0859$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	$2.475$ and $-1.043 \text{ e.\AA}^{-3}$	

### $N^iPr_2$ -substituierter Borol-Germanium(II)-Komplex 107e



Fehlordnung von 18%.

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> BGeNSi <sub>2</sub>	
Formula weight	408.07	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 23.7185(8) Å	α = 90°.
	b = 10.5386(3) Å	β = 90°.
	c = 18.2546(6) Å	γ = 90°.
Volume	4562.9(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.188 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.448 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1744	
Crystal size	0.170 x 0.140 x 0.130 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.717 to 36.318°	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 39, -17 ≤ k ≤ 17, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	348725	
Independent reflections	22129 (R(int) = 0.0544)	
Observed reflections (I > 2(I))	19142	
Completeness to Θ = 36.318°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8916	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	22129 / 1 / 489	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063	
Final R indices (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sub>2</sub> = 0.1008	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0460, wR <sub>2</sub> = 0.1048	
Absolute structure parameter	0.381(8)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.950 and -0.921 e.Å <sup>-3</sup>	

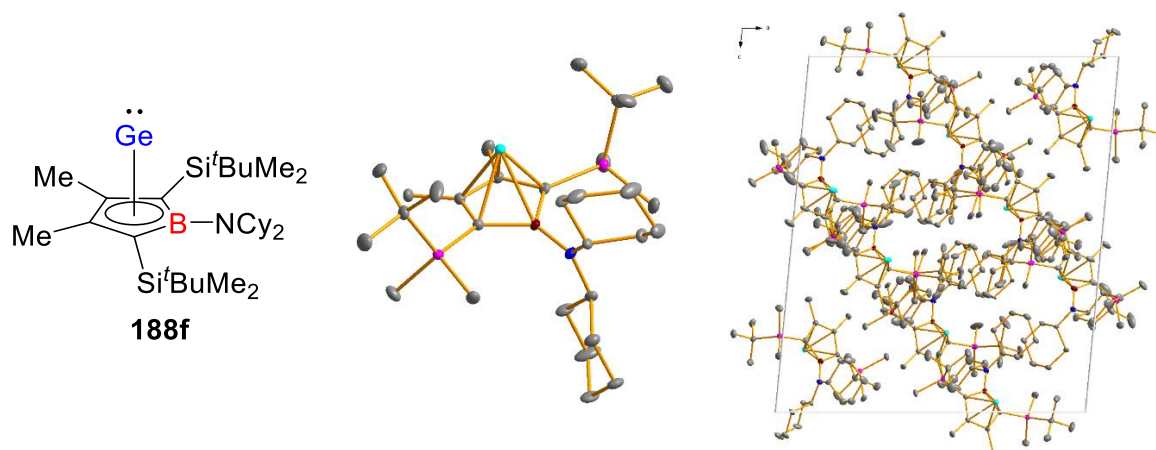
**N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-substituierter Borol-Germanium(II)-Komplex 188e**

Fehlordnung von 3%.

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> BGeNSi <sub>2</sub>	
Formula weight	492.23	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.1673(9) Å	α = 90°.
	b = 10.3882(4) Å	β = 96.9763(15)°.
	c = 24.3013(9) Å	γ = 90°.
Volume	5554.6(4) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.177 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.200 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2128	
Crystal size	0.240 x 0.180 x 0.140 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.688 to 40.249°	
Index ranges	-40 ≤ h ≤ 40, -18 ≤ k ≤ 18, -44 ≤ l ≤ 44	
Reflections collected	219899	
Independent reflections	17489 (R(int) = 0.0270)	
Observed reflections (I > 2(I))	16036	
Completeness to Θ = 40.249°	100.0 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9107	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	17489 / 15 / 315	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.060	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0191$ , $wR_2 = 0.0564$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0221$ , $wR_2 = 0.0577$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.460 and $-0.403 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

### NCy<sub>2</sub>-substituierter Borol-Germanium(II)-Komplex 188f



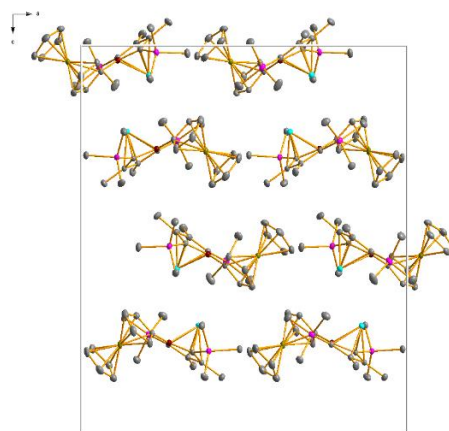
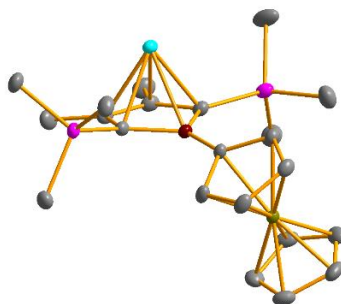
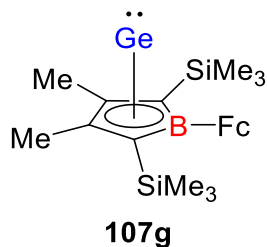
Zwei von fünf Molekülstrukturen in der asymm. Einheit zu 39% bzw. 46% fehlgeordnet.

Empirical formula	$C_{30}H_{58}BGeNSi_2$	
Formula weight	572.35	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 19.615(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 106.030(4)^\circ$ .
	$b = 19.7395(19) \text{ \AA}$	$\beta = 90.738(4)^\circ$ .
	$c = 22.620(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.598(4)^\circ$ .
Volume	$8071.7(14) \text{ \AA}^3$	

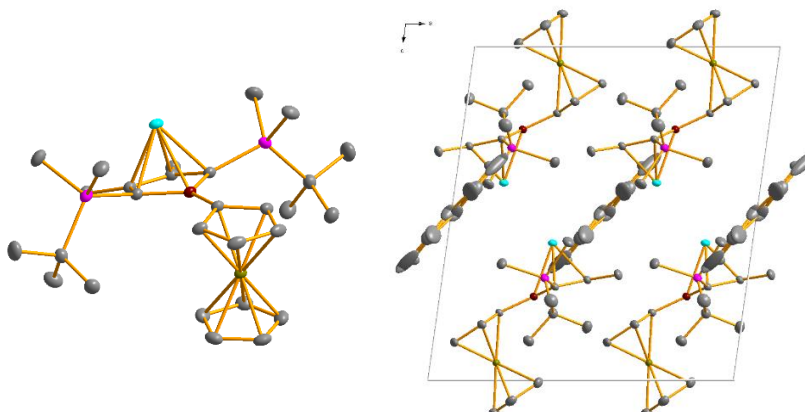
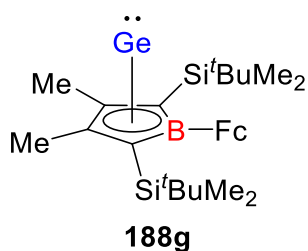


Z	10	
Density (calculated)	1.177 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.042 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3100	
Crystal size	0.130 x 0.120 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.235 to 30.034°	
Index ranges	-27<=h<=27, -27<=k<=27, -31<=l<=31	
Reflections collected	429294	
Independent reflections	47222 (R(int) = 0.0504)	
Observed reflections (I > 2(I))	29488	
Completeness to Θ = 30.034°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9311	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	47222 / 360 / 1970	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.033	
Final R indices (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0459, wR <sub>2</sub> = 0.1256	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0767, wR <sub>2</sub> = 0.1469	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.134 and -1.265 e.Å <sup>-3</sup>	

### Fc-substituierter Borol-Germanium(II)-Komplex 107g



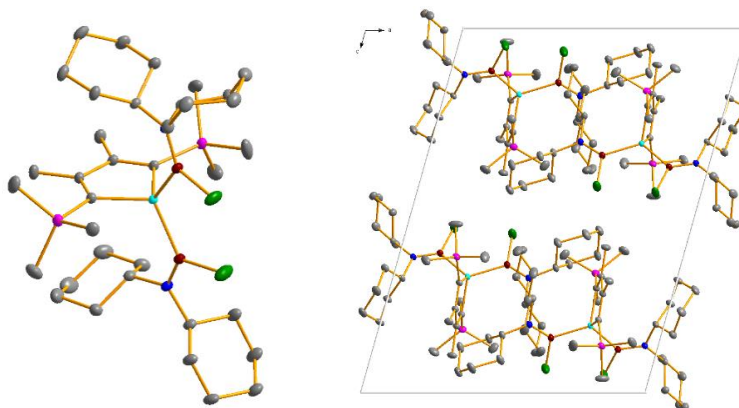
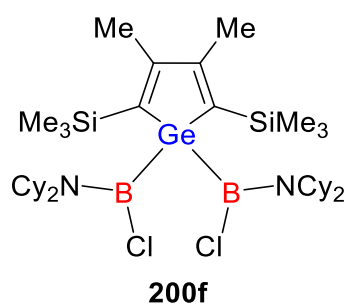
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> BFeGeSi <sub>2</sub>	
Formula weight	492.91	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 19.5813(7) Å	α = 90°.
	b = 10.3004(3) Å	β = 90°.
	c = 23.2825(8) Å	γ = 90°.
Volume	4696.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.394 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.005 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2048	
Crystal size	0.170 x 0.140 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.749 to 34.970°	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -16 ≤ k ≤ 16, -37 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected	235742	
Independent reflections	20630 (R(int) = 0.0394)	
Observed reflections (I > 2(I))	19349	
Completeness to Θ = 34.970°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9064	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	20630 / 1 / 504	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0239, wR <sub>2</sub> = 0.0543	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0276, wR <sub>2</sub> = 0.0557	
Absolute structure parameter	0.328(5)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.482 and -0.411 e.Å <sup>-3</sup>	

**Fc-substituierter Borol-Germanium(II)-Komplex 188g**

Empirical formula	$C_{30.50}H_{51}BFeGeSi_2$	
Formula weight	613.14	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	$a = 12.6324(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 18.1055(7)$ Å	$\beta = 98.0107(15)^\circ$ .
	$c = 13.9251(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3153.8(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.291 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.507 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1300	
Crystal size	0.140 x 0.130 x 0.120 mm <sup>3</sup>	
$\Theta$ range for data collection	1.477 to 40.249°	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, -32 \leq k \leq 32, -25 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	137067	
Independent reflections	10157 (R(int) = 0.0282)	
Observed reflections (I > 2(I))	9576	
Completeness to $\Theta = 40.249^\circ$	100.0 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9298	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	10157 / 25 / 210	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.057	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0195$ , $wR_2 = 0.0569$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0210$ , $wR_2 = 0.0576$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.892 and $-0.470 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

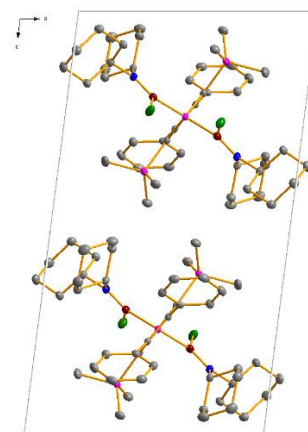
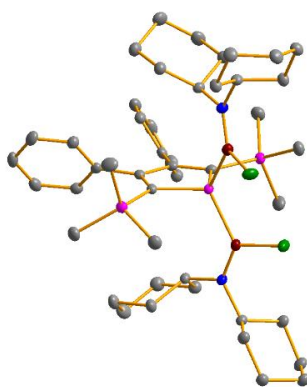
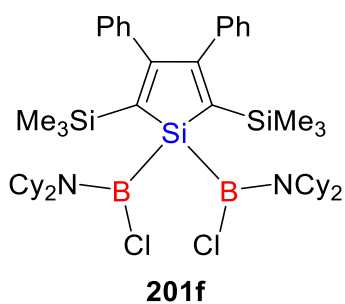
### Diborylgermol 200f



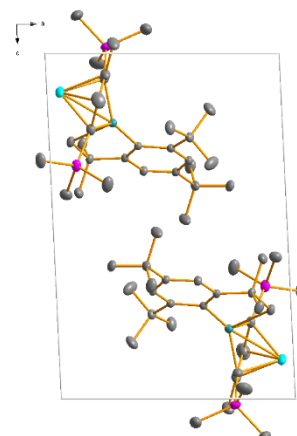
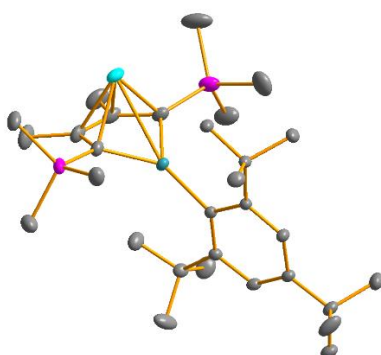
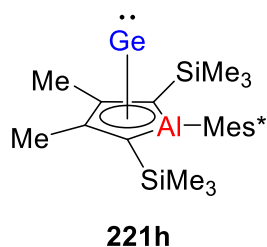
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{GeN}_2\text{Si}_2$	
Formula weight	750.21	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 14.5052(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 15.1202(10) \text{ \AA}$	$\beta = 105.771(3)^\circ$ .
	$c = 19.2580(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$4064.7(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	

Density (calculated)	1.226 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.971 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1608	
Crystal size	0.120 x 0.110 x 0.100 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.459 to 34.971°	
Index ranges	-23<=h<=23, -24<=k<=24, -31<=l<=31	
Reflections collected	231647	
Independent reflections	17867 (R(int) = 0.0377)	
Observed reflections (I > 2(I))	15903	
Completeness to Θ = 34.971°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9512	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	17867 / 0 / 414	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0315, wR <sub>2</sub> = 0.0828	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0370, wR <sub>2</sub> = 0.0860	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.299 and -1.850 e.Å <sup>-3</sup>	

### Diborylsilol 201f



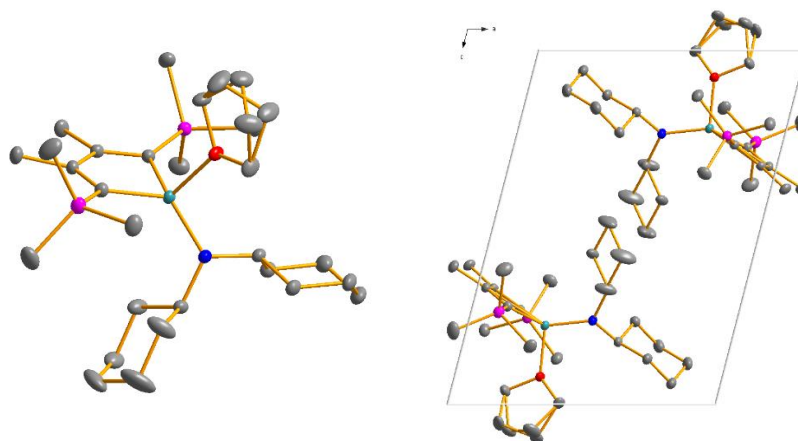
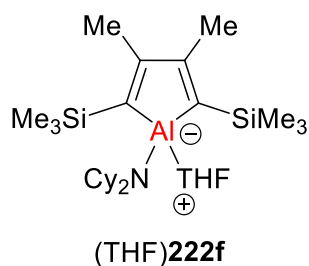
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	
Formula weight	829.84	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/c	
Unit cell dimensions	a = 11.0992(3) Å	α = 90°.
	b = 10.6968(3) Å	β = 97.343(2)°.
	c = 19.8402(6) Å	γ = 90°.
Volume	2336.23(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.180 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.226 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	896	
Crystal size	0.040 x 0.020 x 0.020 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	4.016 to 74.407°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	30414	
Independent reflections	4777 (R(int) = 0.0678)	
Observed reflections (I > 2(I))	3843	
Completeness to Θ = 74.407°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8937	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4777 / 0 / 252	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	
Final R indices (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0352, wR <sub>2</sub> = 0.0808	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0505, wR <sub>2</sub> = 0.0875	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.317 e.Å <sup>-3</sup>	

**Mes<sup>\*</sup>-substituierter Alumol-Germanium(II)-Komplex 221h**

Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>53</sub> AlGeSi <sub>2</sub>	
Formula weight	569.47	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 10.0715(4) Å	$\alpha = 88.0228(15)^\circ$
	b = 11.1778(4) Å	$\beta = 87.2642(15)^\circ$
	c = 14.9070(6) Å	$\gamma = 89.2842(14)^\circ$
Volume	1675.18(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.129 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.028 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	612	
Crystal size	0.140 x 0.110 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
$\Theta$ range for data collection	1.368 to 34.970°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	123262	
Independent reflections	14721 (R(int) = 0.0435)	
Observed reflections (I > 2(I))	12316	
Completeness to $\Theta = 30.034^\circ$	100.0 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9169	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	14721 / 0 / 324	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.042	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0332$ , $wR_2 = 0.0772$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0446$ , $wR_2 = 0.0819$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.607 and $-0.489 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

### NCy<sub>2</sub>-substituiertes Alumol-THF-Addukt (THF)**222f**

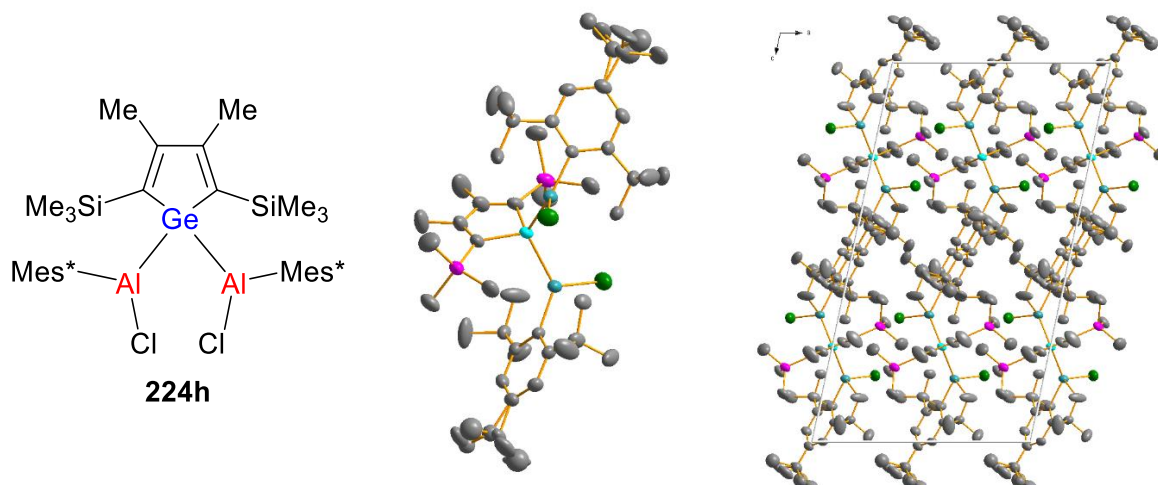


Fehlordnung von 44%.

Empirical formula	$C_{28}H_{54}AlNOSi_2$	
Formula weight	503.88	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 10.0646(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 105.9648(15)^\circ$
	$b = 11.7949(5) \text{ \AA}$	$\beta = 103.3717(15)^\circ$
	$c = 14.2460(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 91.9726(15)^\circ$
Volume	$1573.14(11) \text{ \AA}^3$	



Z	2	
Density (calculated)	1.064 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.160 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	556	
Crystal size	0.180 x 0.100 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	1.536 to 32.032°	
Index ranges	-15<=h<=15,-17<=k<=17, -21<=l<=21	
Reflections collected	94576	
Independent reflections	10956 (R(int) = 0.0459)	
Observed reflections (I > 2(I))	9674	
Completeness to Θ = 32.032°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9341	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10956 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.123	
Final R indices (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0438, wR <sub>2</sub> = 0.1064	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0514, wR <sub>2</sub> = 0.1103	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.642 and -0.232 e.Å <sup>-3</sup>	

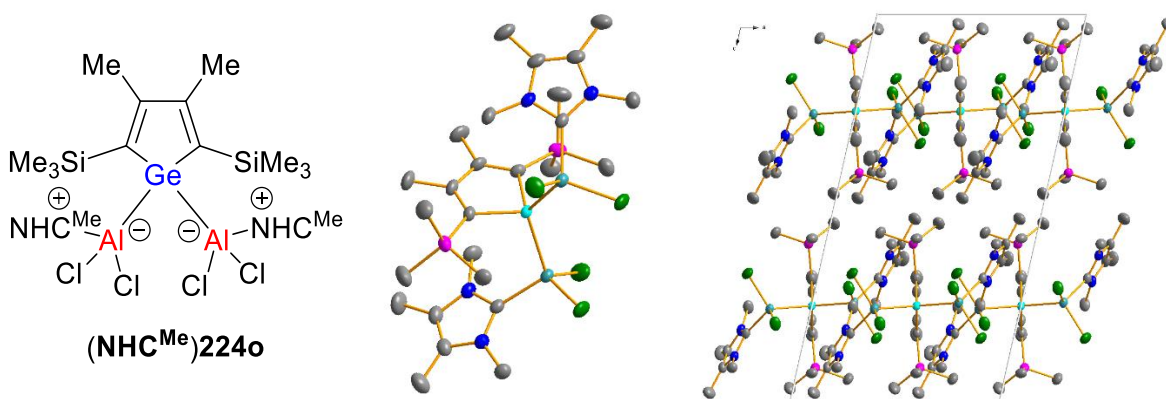
**Mes\*-substituiertes Dichloralanylgermol 224h**

Fehlordnung von 28%.

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> GeSi <sub>2</sub>	
Formula weight	912.76	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 13.6359(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.5545(5) Å	$\beta = 101.9720(12)^\circ$
	c = 24.2671(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5358.8(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.131 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.644 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1960	
Crystal size	0.070 x 0.050 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
$\Theta$ range for data collection	3.724 to 74.487°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	47416	
Independent reflections	5485 (R(int) = 0.0415)	
Observed reflections (I > 2(I))	5123	

Completeness to $\Theta = 74.487^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8871	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	5485 / 0 / 282	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.028	
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0424$ , $wR_2 = 0.1184$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0446$ , $wR_2 = 0.1213$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.791 and $-0.619 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

### NHC-stabilisiertes Bis(dichloralanyl)germol ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ )224o



Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{GeN}_4\text{Si}_2$	
Formula weight	741.21	
Temperature	160(2) K	
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 10.7710(6) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 17.2915(10) \text{\AA}$	$\beta = 102.6691(14)^\circ$ .
	$c = 20.5761(12) \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3738.9(4) \text{\AA}^3$	

Z	4	
Density (calculated)	1.317 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.239 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Crystal size	0.250 x 0.200 x 0.100 mm <sup>3</sup>	
Θ range for data collection	2.029 to 33.727°	
Index ranges	-16<=h<=15,-26<=k<=26, -32<=l<=32	
Reflections collected	57547	
Independent reflections	7459 (R(int) = 0.0423)	
Observed reflections (I > 2(I))	5885	
Completeness to Θ = 33.727°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8924 and 0.7622	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7459 / 0 / 185	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023	
Final R indices (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0.0321, wR <sub>2</sub> = 0.0743	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0492, wR <sub>2</sub> = 0.0818	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.914 and -0.432 e.Å <sup>-3</sup>	

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

---

Name: Lukas Bührmann

Geburtsdatum: 02.02.1996

Geburtsort: Vechta

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Ausbildung

---

Seit 07/2020 *Promotion* im Bereich der Anorganischen Chemie am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

05/2022 – 07/2022 *Forschungsaufenthalt* in der Arbeitsgruppe von Dr. Catherine Weetman an der University of Strathclyde in Glasgow, Schottland (Stipendium)

10/2017 – 06/2020 *Master of Science (M.Sc.) Chemie* an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Abschlussnote: 1.3)

10/2014 – 10/2017 *Bachelor of Science (B.Sc.) Chemie* an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Abschlussnote: 1.9)

08/2006 – 07/2014 *Abitur* am Gymnasium Kolleg St. Thomas in Vechta (Abschlussnote: 1.2)

## Konferenzteilnahmen

---

10/2023 23. *Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Berlin, Deutschland (Poster)

07/2022 *29th International Conference on Organometallic Chemistry*, Prag, Tschechische Republik (Poster)

03/2022 *51st Silicon Symposium*, San Diego, Kalifornien, USA (Vortrag)

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig 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, den 30.09.2024

---

Lukas Bührmann