

# **Die Synthese und Reaktivität subvalenter Hauptgruppenverbindungen**

## **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Ralf Herbert Kern

aus Bad Saulgau

Tübingen

2025

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

23.05.2025

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Reiner Anwänder

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. Matthias Wagner

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2021 bis März 2025 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich von ganzem Herzen für die Aufnahme in den Arbeitskreis, das entgegengebrachte Vertrauen und die fachliche Unterstützung. Für die stets wertschätzende, integre und motivierende Art und Weise der Leitung durch die Promotion möchte ich meine volle Anerkennung und Wertschätzung aussprechen. Vielen Dank für die Vergabe dieses spannenden Themas, die diversen fachlichen Diskussionen, die vielfältigen Anregungen und inspirierenden Gespräche.

**Meinen Lieben**

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
2.1	Niedervalente Elementverbindungen der Gruppe 14 – Die Tetrylene .....	3
2.1.1	Das CGMT-Modell .....	4
2.1.2	Stabilisierung monomerer Organotetrylenverbindungen .....	6
2.2	Bis(tetrylene).....	8
2.3	Mehrfachbindungen zwischen Bor und schweren Gruppe 14-Elementen .....	10
2.4	Borylene .....	12
2.5	<i>Lewis</i> -Base stabilisierte, borylenoide Verbindungen .....	14
2.5.1	Mono( <i>Lewis</i> -Base)-stabilisierte Borylene .....	15
2.5.2	Di( <i>Lewis</i> -Base)-stabilisierte Borylene .....	17
2.6	Carbonylkomplexe des Bors .....	20
2.7	Motivation und Vorarbeiten im Arbeitskreis .....	22
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>24</b>
3.1	Ein planares, nicht verdrehtes Distannen .....	24
3.1.1	Reaktivitätsuntersuchungen des Distannens.....	25
3.1.1.1	Reaktion des Distannens mit <sup>Me</sup> NHC .....	25
3.1.1.2	Synthese eines Distannacyclohexens .....	27
3.1.1.3	Bildung eines Azadistannacyclopropan .....	28
3.1.2	Ein <i>in situ</i> generiertes <i>S</i> -Heterocyclisches Carben.....	30
3.1.2.1	Reaktion des Distannens mit CS <sub>2</sub> und BCF .....	30
3.1.2.2	Reaktion des Distannens mit CS <sub>2</sub> Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	33
3.2	Bis(tetrylene) und ihre Reaktivität .....	38
3.2.1	Synthese eines Bis(plumbylens).....	38
3.2.2	Reaktionen des Bis(germylens) mit Aminen.....	40
3.2.3	Reaktion der Bis(tetrylene) mit Elementhalogeniden der Gruppe 13 .....	44
3.2.3.1	Reaktion des Bis(germylens) mit AlCl <sub>3</sub> .....	44
3.2.3.2	Reaktion des Bis(germylens) und Bis(stannylens) mit BI <sub>3</sub> .....	47
3.3	Synthese und Reaktivität eines Boradigermaallyls .....	49
3.3.1	Das Boradigermaallyl.....	49
3.3.2	Reaktivität des Boradigermaallyls mit Kohlenstoff-Nukleophilen .....	52
3.3.2.1	Reaktion mit einem NHC .....	52
3.3.2.2	Reaktion mit Methyllithium .....	53
3.3.3	Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen .....	55

3.3.3.1	Reaktion des Boradigermaallyls mit Benzol und Toluol .....	55
3.3.3.2	Das Boradigermaallyl nach Erwärmen.....	59
3.3.3.3	Reaktion des Boradigermaallyls mit Biphenylen.....	61
3.3.3.4	Reaktionen mit polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen.....	63
3.3.4	Abfangen von <i>Lewis</i> -aziden Zwischenprodukten .....	68
3.3.4.1	Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen unter einer CO-Atmosphäre .....	68
3.3.4.2	Reaktion mit Phenylacetylen und CO .....	71
3.3.5	Reaktivität des Boradigermaallyls gegenüber kleinen Molekülen.....	74
3.3.5.1	Reaktion mit Ethen.....	74
3.3.5.2	Reaktion mit Kohlenstoffdioxid.....	76
3.3.6	Das Boradigermallyl in Reaktionen mit heteroaromatischen Verbindungen .....	80
3.3.6.1	Reaktion mit Furan.....	80
3.3.6.2	Reaktion mit Thiophen.....	82
3.3.6.3	Reaktion mit 2,2'-Bipyridin .....	84
3.3.6.4	Reaktion mit Pyridazin.....	86
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>90</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>94</b>
5.1	Allgemeines.....	94
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	94
5.1.2	Kristallstrukturanalyse .....	95
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	95
5.1.4	UV/Vis-Spektroskopie .....	97
5.1.5	IR-Spektroskopie.....	97
5.1.6	Elementaranalyse .....	97
5.1.7	DFT-Rechnungen .....	98
5.1.8	REM Aufnahmen und EDX Messungen .....	99
5.2	Synthesevorschriften .....	100
5.2.1	Stannylen-NHC-Addukt (1): Reaktion des Distannens mit <sup>Me</sup> NHC.....	100
5.2.2	Distannacyclohexen (2): Reaktion des Distannens mit Dimethylbutadien .....	100
5.2.3	Azadistannacyclopropan (3): Reaktion des Distannens mit TMS-N <sub>3</sub> .....	101
5.2.4	SHC-BCF-Addukt (4): Reaktion des Distannens mit CS <sub>2</sub> und BCF.....	102
5.2.5	Pd-SHC-Komplex (5): Reaktion des Distannens mit CS <sub>2</sub> Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in THF.....	103
5.2.6	Stannaethen (6): Reaktion des Distannens mit CS <sub>2</sub> Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in Pentan .....	104
5.2.7	Bis(plumbylen) (7) .....	105
5.2.8	Bis(aminogerman) (8): Reaktion des Bis(germylens) mit <i>p</i> -Toluidin.....	106
5.2.9	Bis(diethylamin) koordiniertes Bis(germylen) (9) .....	107
5.2.10	Bis(g)AlCl <sub>3</sub> (10): Reaktion des Bis(germylens) mit AlCl <sub>3</sub> .....	108

5.2.11	Bis(g)BI <sub>3</sub> (11): Reaktion des Bis(germylens) mit BI <sub>3</sub> .....	109
5.2.12	Bis(s)BI <sub>3</sub> (12): Reaktion des Bis(stannylens) mit BI <sub>3</sub> .....	110
5.2.13	Boradigermaallyl (13) .....	111
5.2.14	Germaboren (14): Reaktion des Boradigermaallyls mit <sup>Me</sup> NHC .....	112
5.2.15	Anionisches Germaboren (15): Reaktion des Boradigermaallyls mit MeLi .....	114
5.2.16	Borepin-Derivat (16): Reaktion des Boradigermaallyls mit Benzol .....	115
5.2.17	Insertionsprodukts (17) und ( <i>E</i> )-Tetragermabut-2-ens (18): Produkte nach Erwärmen des Boradigermaallyls .....	117
5.2.18	Insertionsprodukt (19): Reaktion des Boradigermaallyls mit Biphenylen .....	118
5.2.19	Insertionsprodukt (20) und Cycloadditionsprodukt (21): Reaktion des Boradigermaallyls mit Naphthalin .....	119
5.2.20	Cycloadditionsprodukt (22): Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen ...	120
5.2.21	Bor-Carbonylkomplex (23): Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen unter einer CO-Atmosphäre .....	122
5.2.22	Acylboran (24): Reaktion des Boradigermaallyls mit Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre nach Erwärmen .....	123
5.2.23	1,4-Germaborinan-Derivat (25): Reaktion des Boradigermaallyls mit Ethen.....	125
5.2.24	Oxagermaborol-Derivat (26): Reaktion des Boradigermaallyls mit CO <sub>2</sub> .....	126
5.2.25	Oxagermaborepin-Derivat (27): Reaktion des Boradigermaallyls mit Furan .....	128
5.2.26	Thiaborinin-Derivat (28): Reaktion des Boradigermaallyls mit Thiophen .....	129
5.2.27	Azaborepin-Derivat (29): Reaktion des Boradigermaallyls mit Bipyridin .....	131
5.2.28	Diazaborepin-Derivat (30): Reaktion des Boradigermaallyls mit Pyridazin.....	132
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>134</b>
6.1	Verbindungsverzeichnis .....	134
6.2	(Simulierte) <sup>11</sup> B-MAS-NMR-Spektren .....	136
6.3	REM Aufnahmen und Daten der EDX Messung von Verbindung 5 .....	138
6.5	Abkürzungsverzeichnis .....	139
6.6	Kristallographie .....	142
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>150</b>
<b>8</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>171</b>



# 1 Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit baut auf den Dissertationen von *Jens Henning* (2013)<sup>[1]</sup> und *Jessica Edrich* (2017)<sup>[2]</sup>, sowie der Masterarbeit des Autors dieser Arbeit (*Ralf H. Kern*) (2021)<sup>[3]</sup> im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Lars Wesemann* auf. Bestimmte Inhalte und graphische Abbildungen dieser Dissertation wurden bereits in ähnlicher Form publiziert (Wiley-VCH Verlag, American Chemical Society und Royal Society of Chemistry).

1. Boradigermaallyl: (4+3) Cycloaddition-Initiated Boron Insertion into Benzene  
Ralf H. Kern, Meike Schneider, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Holger F. Bettinger\*, Lars Wesemann\*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301593.<sup>[4]</sup>
2. Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no *Trans*-Bent Angle or Twisting in the Solid State  
Roman Kimmich<sup>+</sup>, Ralf H. Kern<sup>+</sup>, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf\*, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209.<sup>[5]</sup>
3. Capture of an *In Situ* Formed Distanna-*S*-heterocyclic Carbene  
Roman Kimmich<sup>+</sup>, Ralf H. Kern<sup>+</sup>, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf\*, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.<sup>[6]</sup>
4. Heterocycles in reactions with boradigermaallyl  
Ralf H. Kern, Paul L. Schmiedel, Hartmut Schubert, Lars Wesemann\*, *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 4844-4847.<sup>[7]</sup>
5. Boradigermaallyl: inhibition of CH bond activation by borane CO adduct formation followed by CO insertion  
Ralf H. Kern, Noemi Hiller, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christina Tönshoff, Holger F. Bettinger, Lars Wesemann\*, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 7759-7756.<sup>[8]</sup>

## Beiträge anderer Personen

Im Laufe der Dissertation erfolgten Kooperationen mit Herrn *Prof. Dr. Holger F. Bettinger* und *Dr. Christina Tönshoff* des Instituts für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen sowie mit *M. Sc. Roman Kimmich* und Herrn *Prof. Dr. Andreas Schnepf* des Instituts für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Dissertation die Master-Modulpraktika von *Meike Schneider* (2022),<sup>[9]</sup> *Severin Weber* (2024)<sup>[10]</sup> und *Jasmin Saidi* (2025),<sup>[11]</sup> die Bachelorarbeit von *Paul Schmiedel* (2022)<sup>[12]</sup> sowie die Masterarbeiten von *Anja Boborzi* (2022)<sup>[13]</sup> und *Noemi Hiller* (2023)<sup>[14]</sup> unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen der genannten Modulpraktika und der Bachelorarbeit Bestandteil dieser Dissertation.

- Anja Boborzi, *Synthese und Reaktivitätsstudien eines Digermens mit Acenaphthen-Rückgrat*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.

- Meike Schneider, *Synthese und Reaktivität eines Boradigermaallyls*, Modulpraktikum, **2022**.
- Paul Schmiedel, *Umsetzung eines Boradigermaallyls mit Übergangsmetallcarbonylen und ausgewählten Donoren*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- Noemi Hiller, *Untersuchungen der Reaktionen eines Boradigermaallyls mit Mehrfachbindungen*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- Severin Weber, *Reaktivität eines Boradigermaallyls gegenüber aromatischen Systemen*, Modulpraktikum, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2024**.
- Jasmin Saidi, *Reaktivität eines Boradigermaallyls mit Heteroaromaten und eines Bis(germylens) mit Halogenid-Verbindungen der frühen Übergangsmetalle*, Modulpraktikum, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.

### Erklärung zu geteilten Erstautorenpublikationen

1.) *Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no Trans-Bent Angle or Twisting in the Solid State*. Roman Kimmich<sup>+</sup>, Ralf H. Kern<sup>+</sup>, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf\*, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209.<sup>[5]</sup>

Das Distannen Sn<sub>2</sub>(TIPS)<sub>4</sub> sowie die Präkursoren wurden von Roman Kimmich synthetisiert und analysiert. Das Messen der Festkörperstrukturen erfolgte durch Roman Kimmich und die Synthese und Analyse der Folgeprodukte durch Ralf H. Kern in enger Zusammenarbeit mit Roman Kimmich. Die Erstellung des Skripts erfolgte durch Roman Kimmich und die Überarbeitung durch Ralf H. Kern und Roman Kimmich. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Markus Strienz durchgeführt, die Lösung der Festkörperstrukturen von Claudio Schrenk, die Mössbauer-Messungen sowie der Textbaustein zu den Messungen von Aylin Koldemir, die Korrektur des Textbausteins von Rainer Pöttgen und die Festkörper-NMR-Untersuchungen von Klaus Eichele. Prof. Dr. Lars Wesemann sowie Prof. Dr. Andreas Schnepf betreuten das Projekt und waren mitverantwortlich bei der Überarbeitung des Skripts. Geschätzter Anteil der Erstautorenschaft: ~50 %.

2.) *Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene*. Roman Kimmich<sup>+</sup>, Ralf H. Kern<sup>+</sup>, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf\*, *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 6793-6804.<sup>[6]</sup>

Roman Kimmich war mitverantwortlich für die Synthese der Ausgangsverbindung, die Untersuchung deren Folgechemie, das Messen der Festkörperstrukturen und die Erstellung und Überarbeitung des Skripts. Die Synthese der Folgeprodukte, die Erhebung der analytischen Daten sowie die Korrektur und Überarbeitung des Skripts erfolgte durch Ralf H. Kern. Die Lösung der Festkörperstrukturen wurden von Hartmut Schubert und Claudio Schrenk durchgeführt. Markus Strienz war verantwortlich für die quantenchemischen Rechnungen und Klaus Eichele für Festkörper-NMR-Untersuchungen. Prof. Dr. Lars Wesemann sowie Prof. Dr. Andreas Schnepf betreuten das Projekt und waren mitverantwortlich bei der Überarbeitung des Skripts. Geschätzter Anteil der Erstautorenschaft: ~50 %.

## 2 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivitätsuntersuchung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen auf Basis der Gruppe 14 (Tetrel)- und Gruppe 13 (Triel)-Elemente. Hierbei liegt der Fokus auf den Elementen Bor, Germanium und Zinn sowie in Teilen auf Aluminium und Blei. Um einen Einblick über das allgemeine, chemische Verhalten dieser Elemente in niedrigen Oxidationsstufen zu erhalten, werden im Folgenden theoretische Hintergründe und literaturbekannte Arbeiten betrachtet.

### 2.1 Niedervalente Elementverbindungen der Gruppe 14 – Die Tetrylene

Während Kohlenstoff als Nichtmetall kategorisiert wird und die bevorzugte Oxidationsstufe +IV einnimmt, steigt mit der Ordnungszahl der metallische Charakter und die Stabilität der Oxidationsstufe +II innerhalb der Gruppe 14. Aus diesem Grund ist die zweiwertige Oxidationsstufe für die schweren Gruppe 14-Elemente von großer Bedeutung und wird daher näher beleuchtet. Die divalenten, zweiwertigen, zu den Carbenen analogen Verbindungen der Gruppe 14 werden nach IUPAC als Tetrylidene bezeichnet.<sup>[15]</sup> Für diese Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $ER_2$  (E = Gruppe 14-Element, R = organischer Substituent, Halogenid etc.) sind in der Literatur jedoch die Begriffe des Germylens, Stannylens und Plumbylens geläufiger als die Termini des Germylidens, Stannylidens und Plumbylidens, weswegen in der vorliegenden Arbeit auf diese vereinfachte Bezeichnung der Carbenanaloge als Tetrylene statt Tetrylidene zurückgegriffen wird.

Carbene, als die geläufigsten Vertreter neutraler, divalenter Gruppe 14-Verbindungen, zeichnen sich durch ihre zweiwertige Oxidationsstufe und einem Elektronensextett in ihrer Valenzschale aus und werden daher als Elektronenmangelverbindungen klassifiziert.<sup>[16]</sup> Aus dieser elektronischen Konfiguration resultieren zwei nichtbindende Elektronen, die je nach Wahl der Substituenten sowohl im elektronischen Singulett- als auch diradikalischen Triplettzustand vorliegen können.<sup>[17]</sup> Die schwereren Homologe der Carbene favorisieren hingegen den elektronischen Singulett-Grundzustand mit der Valenzelektronenkonfiguration  $(ns)^2(np)^2$  ( $n$  = Hauptquantenzahl), bei dem ein reaktives, vakantes p-Orbital ( $p_\pi$ ) sowie ein weniger reaktives *lone-pair* in einem zweifach besetzten, s-artigen ( $n_s$ ) Orbital vorliegt.<sup>[17-20]</sup> Begründet wird diese Präferenz des elektronischen Singulettgrundzustandes mit der geringeren Tendenz Hybridorbitale auszubilden, welche dem *inert-pair effect* zugrunde liegt. Die relativistisch bedingte unterschiedlich starke Kontraktion der s- und p-Orbitale, führt zu einer ungünstigeren Überlappung und Hybridisierung der Orbitale miteinander, woraus ein mit der Ordnungszahl steigender Singulett-Triplett-Energieunterschied resultiert (für sie gilt demnach:  $\Delta E_{S \rightarrow T} > 0$ ). Der *inert-pair effect* beschreibt diese energetische Separation der s- und p-Orbitale bei Elementen der höheren Perioden und das vergleichsweise inerte Reaktionsverhalten des

*lone-pairs*.<sup>[21-23]</sup> Der daraus folgende *Lewis*-amphotere Charakter verhilft den Tetrylenen zu einer vielfältigen Reaktivität, ermöglicht allerdings ebenfalls die Dimerisierung, welche zu Alkenhomologen der schwereren Elemente der Gruppe 14 führen.<sup>[24-27]</sup> Historisch gesehen widersprechen solche Doppelbindungen der „Doppelbindungsregel“, wonach Elemente mit einer Hauptquantenzahl größer als zwei nicht in der Lage sein sollten, eine  $\pi$ -Bindung mit einem weiteren gleichen oder aber auch anderem Element auszubilden.<sup>[28]</sup> Diese theoretische Vorhersage wurde jedoch durch weitere experimentelle Untersuchungen an ungesättigten Systemen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen der höheren Perioden hinreichend widerlegt.<sup>[29-31]</sup>

Die Dimerisierung als Folge der Kombination zweier Tetrylenfragmente im elektronischen Singulett-Grundzustand führt, im Gegensatz zu Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Triplett-Grundzustand, zu nicht planaren Doppelbindungen, welche oftmals als „nicht-klassisch“ beschrieben werden.<sup>[32-35]</sup> Dieses Phänomen der Abwinkelung einer E=E-Doppelbindung (E = Si – Pb) wurde in den Pionierarbeiten von *Lappert* erstmals theoretisch beleuchtet und kann mit Hilfe weiterer Erklärungen von *Carter*, *Goddard*, *Malrieu* und *Trinquier* verstanden werden, welche schlussendlich im CGMT-Modell zusammengefasst sind.<sup>[34, 36-42]</sup>

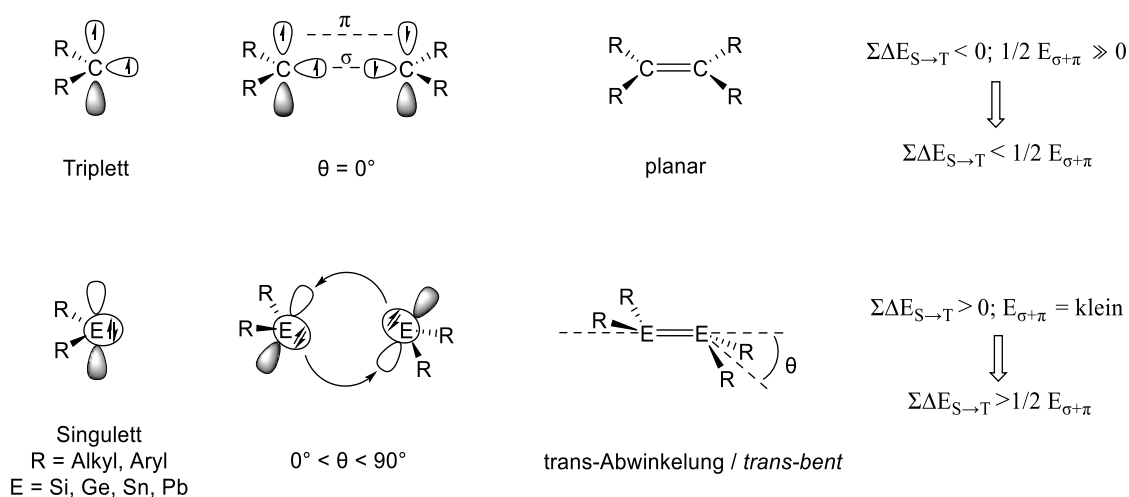
### 2.1.1 Das CGMT-Modell

*Carter* und *Goddard* entwickelten einen Erklärungsansatz, der ursprünglich auf der Betrachtung zweier Carbenfragmente vor ihrer Dimerisierung basiert, wofür mit computergestützten Methoden eine C=C-Doppelbindung homolytisch gespalten wurde. Die nach der homolytischen Spaltung ungepaarten Elektronen liegen nun in einem elektronischen Triplett-Grundzustand vor und ergeben im Falle des Kohlenstoffs durch die Orbitalüberlappungen die „klassische“, planare Doppelbindung mit einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung. Im Falle der Carbene mit einem energetisch günstigeren Triplett-Grundzustand gilt:  $\Delta E_{S \rightarrow T} < 0$ . Für unterschiedlich substituierte Carbene ergibt sich die C=C-Doppelbindungsenergie nach ihrer Dimerisierung durch die Subtraktion der Singulett-Triplett-Anregungsenergie der einzelnen Carben-Fragmente von der intrinsischen C=C-Bindungsenergie von Ethen.<sup>[36]</sup> Diese Betrachtung alleine reicht jedoch bei den schwereren Gruppe 14-Elementen nicht mehr aus, da aufgrund der mit steigender Ordnungszahl ungünstigeren Orbitalüberlappung die  $\sigma$ -Bindungsenergie vergleichsweise zunehmend größer und die Energie der  $\pi$ -Bindung im Gegensatz dazu kleiner wird. Zudem wird der Singulett-Triplett-Energieunterschied immer größer, sodass schlussendlich daraus folgen würde, dass die E=E-Doppelbindung eine niedrigere Dissoziationsenergie als die E–E-Einfachbindung besitzt.<sup>[33, 43]</sup> Die reine Korrelation der Dissoziationsenergie mit der Anregungsenergie  $\Delta E_{S \rightarrow T}$  ist unzureichend für die Beschreibung dieser Doppelbindungen. Die durch die Bildung der E–E-Bindung gewonnene Energie kann die höheren Energien, die für den Zugang zum Triplett-Zustand vor der Bildung der Doppelbindung erforderlich sind, zunehmend weniger kompensieren. Der Doppelbindungscharakter

zwischen zwei schweren Gruppe 14 Elementen ähnelt zunehmend einer doppelten, dativen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zweier Singulett-Monomere.<sup>[30]</sup>

Um eine genauere Aussage über die E=E-Doppelbindungen und ihre Geometrie treffen zu können, erweiterten *Malrieu* und *Trinquier* das Modell und bezogen den Singulett-Triplett-Energieunterschied stärker mit ein. Sie betrachteten nicht die Dissoziationsenergie eines Doppelbindungssystems, sondern vielmehr das Resultat der Kombination zweier Tetrylenfragmente und die Gesamtenergie der Systeme in Abhängigkeit von Abstand und Winkel der beiden zueinanderstehenden Fragmente. Gleichzeitig berücksichtigten sie die thermodynamische Stabilität der resultierenden Doppelbindung ( $E_{\sigma+\pi}$ ). Für den Fall zweier Triplett-Carbene wird eine „klassische“, planare Doppelbindung mit einer großen Bindungsenergie gebildet ( $\Delta E_{\sigma+\pi} \gg 0 \rightarrow \Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} < 1/2 \Delta E_{\sigma+\pi}$ ).<sup>[39]</sup>

Im Gegensatz dazu beschreiben *Malrieu* und *Trinquier* die Doppelbindung bei den schweren Gruppen 14 Elementen nicht als klassische  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung, sondern vielmehr als zweifache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, bei denen das jeweils gefüllte  $n_{\sigma}$  Orbital des einen Tetrylenfragments in das vakante  $p_{\pi}$  Orbital des anderen Tetrylenfragments delokalisiert vorliegt. Diese Wechselwirkung ist nun energetisch genau dann am günstigsten, wenn die Singulett-Fragmente zueinander gekippt stehen und nicht wie im Falle des Triplett-Carbens mit einem Winkel von  $\theta = 0^{\circ}$ . Wie stark die Abweichung von der Planarität ist, hängt von dem Singulett-Triplett-Energieunterschied ( $\Delta E_{S \rightarrow T}$ ) ab.<sup>[38]</sup> Ferner formulierten *Malrieu* und *Trinquier* die Regel, dass die *trans-bent* Abwinkelung zweier Fragmente dann eintritt, wenn diese im Singulett-Grundzustand vorliegen und die Summe der Singulett-Triplett-Energie in den zweiwertigen Spezies größer ist als die Hälfte der gesamten Bindungsenergie der potentiell resultierenden Doppelbindung (Schema 1).<sup>[37]</sup>



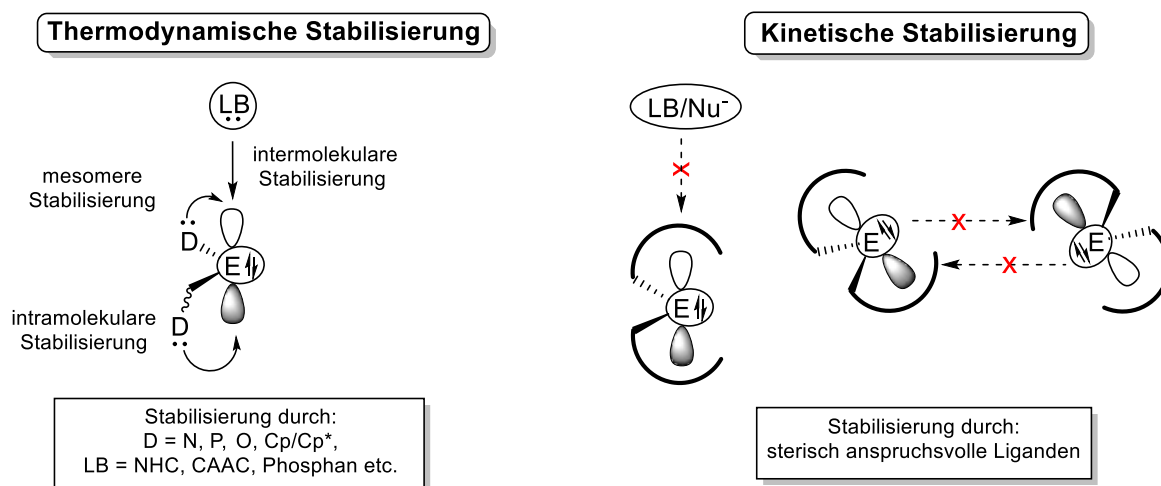
**Schema 1:** Elektronische Singulett- und Triplettzustände der Tetrylene, ihre energetische Betrachtung und geometrische Vorhersagen nach der Dimerisierung unter Einbeziehung des CGMT-Modells.<sup>[20, 34, 36-39]</sup>

Zusammengefasst neigen die höheren Homologen der Carbene aufgrund ihres elektronischen Singulett-Grundzustandes nach einer Dimerisierung in den meisten Fällen zur Ausbildung einer *trans-bent*-Doppelbindung. Neben der doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des nichtbindenden

Elektronenpaars mit dem vakanten p-Orbital wurde zudem in quantenchemischen Untersuchungen gezeigt, dass attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden signifikante Beiträge zum Zusammenhalt der Dimere liefern.<sup>[44]</sup> Dimerisierte Tetrylene unterscheiden sich aufgrund der Interaktion des nichtbindenden Elektronenpaars mit dem vakanten p-Orbital in ihrer Reaktivität von ihrer monomeren Form. Um jedoch die hochreaktiven, monomeren Tetrylenverbindungen und ihre vielseitigen Eigenschaften zu untersuchen, kann mit Hilfe diverser Möglichkeiten ihrer Di- oder Oligomerisierung entgegengewirkt werden. Im folgenden Abschnitt werden diese Möglichkeiten kurz beleuchtet.

## 2.1.2 Stabilisierung monomerer Organotetrylenverbindungen

Zur Vermeidung der Di- oder Oligomerisierung der monomeren Tetrylene bedarf es, aufgrund ihrer *Lewis*-amphoteren Eigenschaften, einer Form der Stabilisierung des vakanten p-Orbitals, welche grundsätzlich auf zwei Arten realisiert werden kann.<sup>[18]</sup> Das Einführen von koordinierenden Liganden (bspw. (Pentamethyl)cyclopentadienylen = Cp/Cp\*),<sup>[45-46]</sup> Heteroatomen (N, O, P etc.)<sup>[47-50]</sup> oder die Verwendung geeigneter *Lewis*-Basen (*N*-Heterocyclische Carbene = NHCs, cyclische (Alkyl)(amino)carbene = CAACs, Phosphane etc.)<sup>[47, 51-54]</sup> ermöglicht die thermodynamische Stabilisierung der Tetrylene. Hierbei wird das vakante p-Orbital entweder durch mesomere Effekte stabilisiert und/oder durch intra- sowie intermolekulares Donieren von Elektronendichte elektronisch abgesättigt und ist somit weniger für Reaktionen oder Oligomerisierungen verfügbar (Schema 2, links).



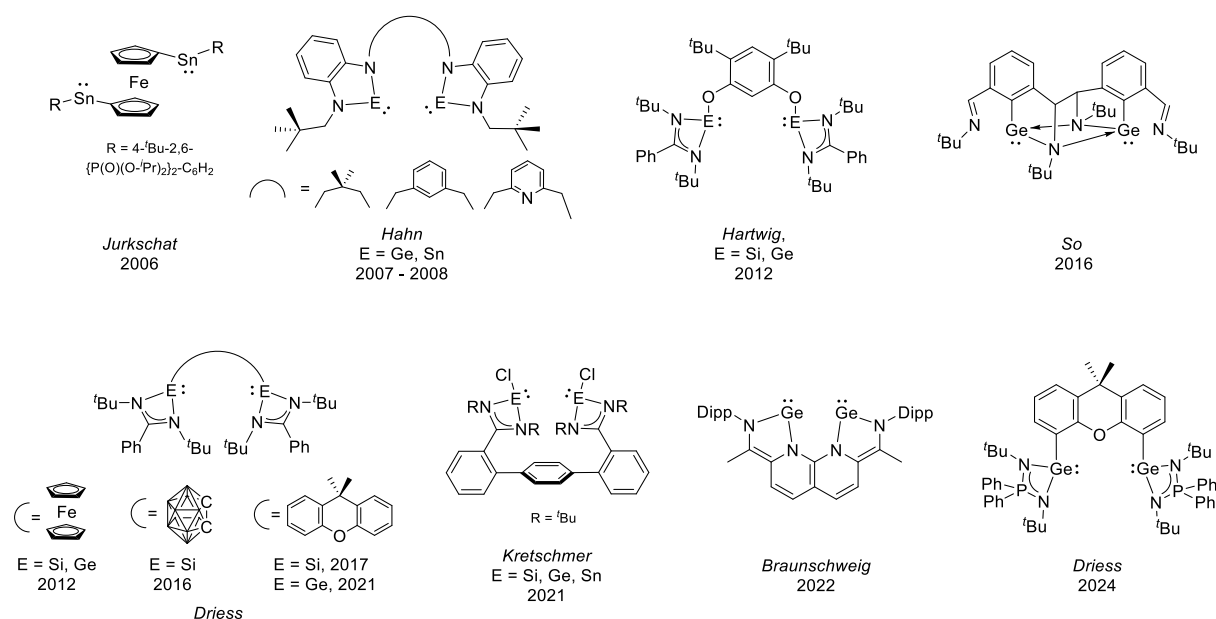
**Schema 2:** Thermodynamische Stabilisierung (links) der Tetrylene (E = Ge, Sn, Pb) mit Donorsubstituenten (D) oder *Lewis*-Basen (LB), sowie die kinetische Stabilisierung (rechts) durch sterisch anspruchsvolle Liganden.<sup>[18, 26, 47-50, 52-59]</sup>

Um das vakante p-Orbital elektronisch nicht zu beeinflussen, jedoch kinetisch zu stabilisieren, wird der Fokus dieser Arbeit auf der zweiten Form der Stabilisierung von Tetrylenen gelegt. Der Oligomerisierung von Tetrylenverbindungen kann durch sterisch anspruchsvolle Liganden kinetisch entgegengewirkt werden, die durch ihre große räumliche Ausdehnung das vakante p-Orbital



## 2.2 Bis(tetrylene)

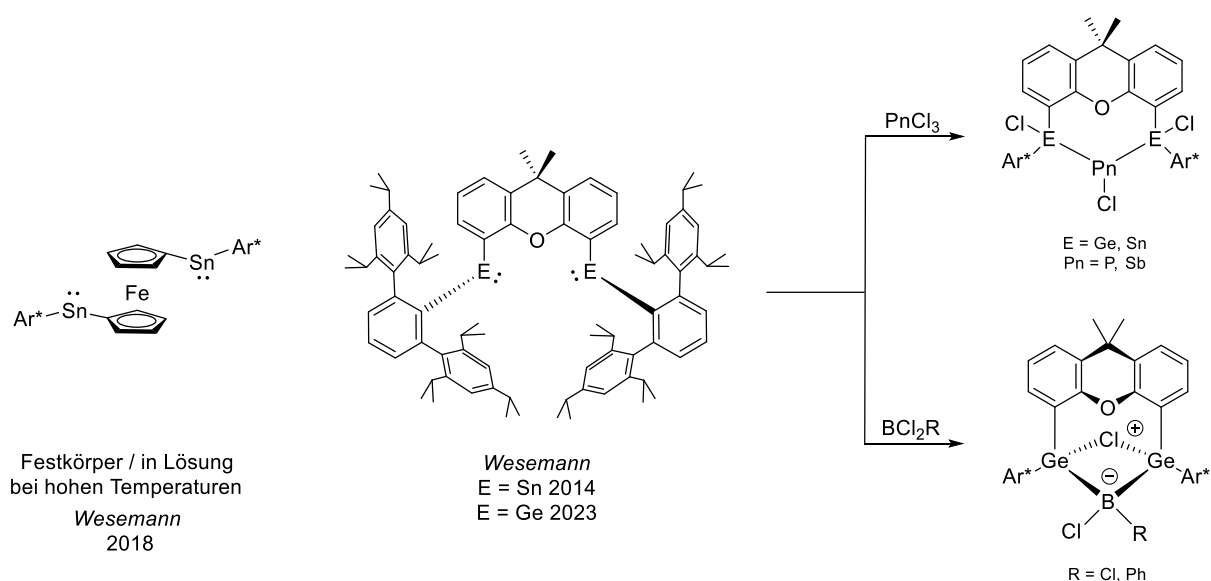
Zunehmend interessant wurden in den letzten Jahren Verbindungen mit mehreren Tetrylen-Zentren (E = Si, Ge, Sn) ohne Wechselwirkung miteinander, wobei gerade thermodynamisch stabilisierte Bis(tetrylene) aufgrund der kooperativen Effekte mehrerer Donorstellen oft als Chelat-Liganden für Übergangsmetalle aber auch Hauptgruppenelemente verwendet werden.<sup>[71-72]</sup> Geeignete verbrückende Liganden (im englischen oft als *linker* oder *spacer* bezeichnet) führen hierbei zu einer räumlichen Separation der Tetrylene und verhindern so eine direkte Wechselwirkung dieser miteinander. Eine Auswahl an literaturbekannten Bis(tetrylen)-Verbindungen ist in Schema 4 dargestellt.<sup>[73-87]</sup>



**Schema 4:** Ausgewählte Beispiele an thermodynamisch und kinetisch stabilisierten, ligandverbrückten Bis(tetrylenen).<sup>[73-87]</sup>

Im Falle übergangsmetallbasierter Katalysatoren zur Aktivierung kleiner Moleküle werden den Bis(tetrylenen) oft eine potenziell wichtige Bedeutung als vier-Elektronen-Reduktionsmittel zugeschrieben.<sup>[77, 86, 88]</sup> Gleichzeitig eröffnen Bis(tetrylene) als Liganden auch die Synthese persistenter Verbindungen mit formal nullwertigen Hauptgruppenelementen.<sup>[89-94]</sup> Entscheidend für die Reaktivität und Verwendungsmöglichkeit der Bis(tetrylene) ist der durch den *linker* vorgegebene interatomare Abstand der Tetrylenzentren. Ist dieser zu klein, wird das entsprechende Ditetrelen gebildet, vergleichbar zu den Tetrylenen ohne *linker*, woraus eine Absenkung der Lewis-Azidität und -Basizität durch elektronische Absättigung der vakanten p-Orbitale resultiert (*vide supra*).<sup>[89, 95]</sup> Auch die an den schweren Gruppe 14-Elementen gebundenen Liganden beeinflussen die Reaktivität. Erfolgt innerhalb der Bis(tetrylene) eine thermodynamische Stabilisierung der p-Orbitale durch bspw. Heteroatome, wird das hohe Reaktionspotential erneut an dieser Stelle im Molekül herabgesetzt. Gerade bei der Koordination von Übergangsmetallen, aber auch Hauptgruppenelementen ist so die  $\pi$ -Rückbindung zu den Tetrelatomen nicht mehr, oder nur in vermindertem Maße, möglich.

Um diesen Umstand zu verhindern, wurden in der Arbeitsgruppe um *Wesemann* in den Jahren 2014 – 2023 Bis(tetrylene) mit einem Xanthen- sowie Ferrocenyl-Rückgrat synthetisiert (Schema 5, links).<sup>[4, 96-97]</sup> Hierfür wurde der sterisch sehr anspruchsvolle 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl-Ligand verwendet, der im Folgenden dieser Arbeit als  $Ar^*$  abgekürzt wird. In Reaktivitätsuntersuchungen der Bis(stannylene) konnten reversible Cycloadditionen mit terminalen Alkinen und die *side-on* Koordinationen von Ni(0) und Pd(0) beobachtet werden.<sup>[96-98]</sup> Werden die Xanthen-basierten Bis(tetrylene) mit Gruppe 13 und 15 Elementhalogeniden umgesetzt, wird die (im Falle der Pnictogene mehrfache) oxidative Addition der Elementhalogenide an die Tetrylenzentren beobachtet (Schema 5, rechts).<sup>[3-4]</sup> Vergleichbare Bis(plumbylen)-Verbindungen konnten nach eingehender Recherche weder mit thermodynamisch noch kinetisch stabilisierenden Liganden in der Literatur gefunden werden.



**Schema 5:** Kinetisch stabilisierte Bis(tetrylene) mit Xanthen- und Ferrocenyl-Rückgrat ( $Ar^* = 2,6$ -Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl).<sup>[3-4, 96-97]</sup>

Der *Lewis*-amphotere Charakter ist durch die rein kinetische Stabilisierung der Bis(tetrylene) nach wie vor deutlich ausgeprägt, was neben der oxidativen Addition der Element-Halogenid-Bindung mit einem Tetrylenzentrum die simultane Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts mit dem anderen Tetrylen ermöglicht. Im Falle der Borverbindungen folgt nach der oxidativen Addition eine Ge–Cl–Ge Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Potenziell könnten Bis(tetrylene) durch die Kooperation zweier Tetrylenzentren eine vielfältige Reaktivität ermöglichen und durch ihren *Lewis*-amphoteren Charakter auch subvalente Hauptgruppenelemente stabilisieren. Im Folgenden soll anhand von subvalenten Borverbindungen aufgezeigt werden, wie unter anderem Tetrylene zur Stabilisierung von Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen in der Vergangenheit bereits verwendet wurden.

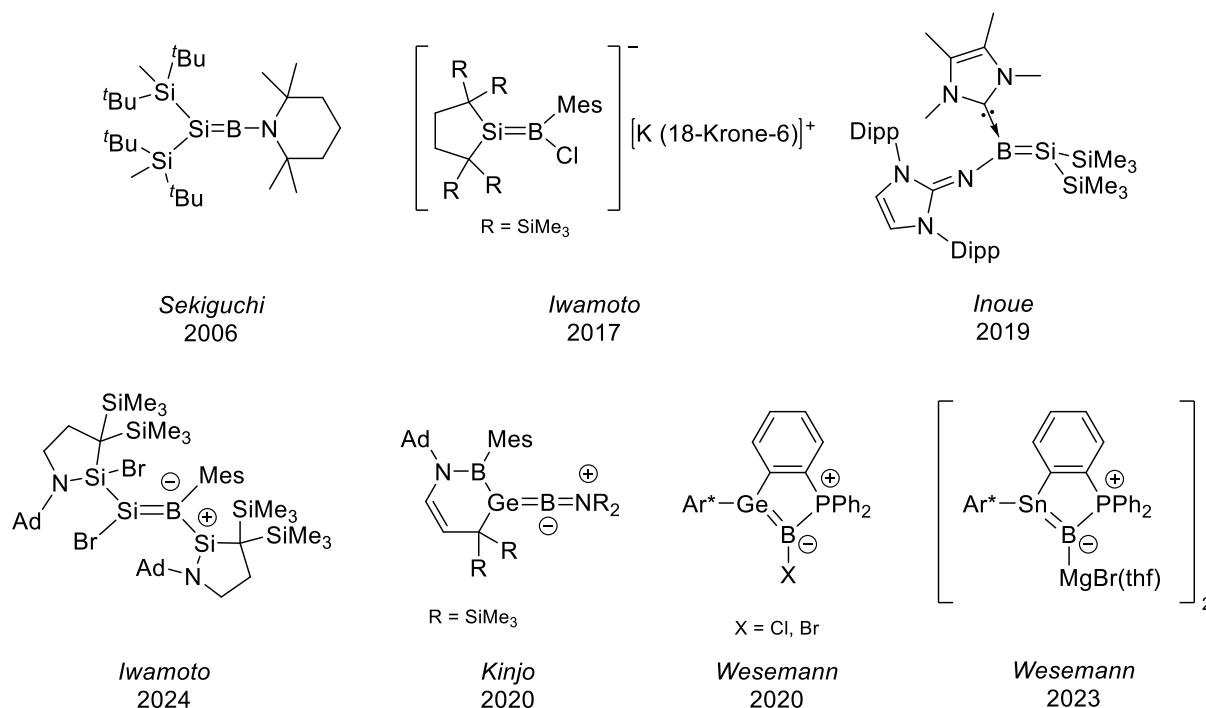
## 2.3 Mehrfachbindungen zwischen Bor und schweren Gruppe 14-Elementen

Die Chemie des Bors wird dominiert von Verbindungen, in denen das Element selbst die Oxidationsstufe +3 einnimmt, aufgrund seines vakanten p-Orbitals als starke *Lewis*-Säure reagiert und mit *Lewis*-Basen wie beispielsweise THF, NH<sub>3</sub>, SMe<sub>2</sub> oder stickstoffhaltigen Heterozyklen etc. bereitwillig *Lewis*-Säure-Base Addukte bildet.<sup>[99-102]</sup> Um den intrinsischen Elektronenmangel zu kompensieren, partizipiert Bor oft in Mehrzentrenbindungen unter Ausbildung von tetravalenten Verbindungen oder neigt in Clustern zur Hypervalenz.<sup>[103]</sup>

Seit den Pionierarbeiten der Gruppen um *Berndt*, *Power* und *Nöth*, die ein Reduktionsprotokoll für die Synthese von anionischen Diboron-Spezies mit Bor-Bor-Mehrfachbindungscharakter entwickelten, hat die Chemie von Bor-beteiligten Mehrfachbindungsspezies erhebliches Interesse geweckt, nicht zuletzt, da diese Verbindungen als potenzielle Bausteine für die Synthese von Organoboranen angesehen werden, welche unter anderem in der Pharmakologie oder medizinischen Chemie Anwendung finden.<sup>[104-109]</sup> Während inzwischen einige Verbindungen mit einer B=B-Doppel-<sup>[110-113]</sup> und B≡B-Dreifachbindung<sup>[114-117]</sup> synthetisiert werden konnten, stellt insbesondere die Synthese von heteroatomaren Mehrfachbindungen zwischen schweren Gruppe 14-Elementen und Bor bis heute ein Randgebiet der Borchemie dar. Diese Mehrfachbindungen verfügen allerdings über einzigartige elektronische Eigenschaften sowie einer vielfältigen Reaktivität und sind daher Gegenstand der aktuellen Forschung. Die hohe Reaktivität der resultierenden Verbindungen bedingt jedoch eine anspruchsvolle Synthese, weshalb nur wenige Beispiele solcher Verbindungen in der Literatur dokumentiert sind.

Die Synthese des ersten Silaborens gelang *Sekiguchi* durch die Reaktion eines Dilithiosilans mit (tmp)BCl<sub>2</sub> (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) (Schema 6, oben links).<sup>[118]</sup> Jahre später reduzierte *Iwamoto* ein Silylboran mit Kaliumgraphit in Anwesenheit eines Kronenethers und erhielt dabei das Kaliumsalz eines Borasilen-Chlorid-Addukts (Schema 6, oben mitte).<sup>[119]</sup> Die formale Abspaltung von ClSiMe<sub>3</sub> durch Zugabe von KO<sup>t</sup>Bu zu einem Hypersilylmonochloroboran (Hypersilyl = Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) führte zu dem von *Inoue in situ* erzeugten Borasilen, welches er in Form eines NHC-Addukts isolieren konnte (Schema 6, oben rechts).<sup>[120]</sup> Erst kürzlich publizierte zusätzlich *Iwamoto* ein Bromoboratasilen durch die Reaktion eines Bis(silylen)-stabilisierten, formalen Si(0)-Komplex mit Dibromomesitylboran (Schema 6, unten links).<sup>[121]</sup> Im Fall der Germaborene waren diese zuerst lediglich als postulierte Zwischenstufen aus der Arbeitsgruppe um *Müller* bekannt, konnten aber nicht präparativ isoliert werden.<sup>[122]</sup> Erst 2020 publizierten zeitgleich und unabhängig voneinander *Wesemann* und *Kinjo* die ersten beiden Beispiele isolierter Germaborene (Schema 6, unten, mittlere Strukturformeln).<sup>[123-124]</sup> In beiden Fällen reagierten im ersten Schritt Phosphan-stabilisierte Germylene mit Haloboranen zu Germylboranen, die im Anschluss zu den entsprechenden Germaborenen reduziert wurden. Die erste Zinn-Bor-Mehrfachbindung, veröffentlicht durch *Wesemann* 2023, wurde über eine ähnliche Syntheseroute wie das analoge Germaboren dargestellt. Die Reaktion eines intramolekularen Stannylen-

Phosphor-*Lewis*-Paare mit  $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$  führte zur oxidativen Addition des Borhalogenids an das Zinn-Atom und eine darauffolgende Reduktion mit Magnesiumanthracen resultierte in einem Stannaborenyl-Anion mit Doppelbindungscharakter (Schema 6, unten rechts).<sup>[125]</sup>



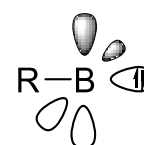
**Schema 6:** Ausgewählte Sila-, Germa- und Stannaborene (Ad = Adamantyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).<sup>[118-121, 123-125]</sup>

Bis heute ist es eine große Herausforderung Moleküle mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Gruppe 14-Elementen und Bor darzustellen. Dies gilt insbesondere für eine Kombination zwischen Bor und Elementen wie Germanium, Zinn und Blei, da die Überlappung der Orbitale mit steigender Ordnungszahl zunehmend schlechter wird und die Bindungsenergie der Mehrfachbindung folglich abnimmt. Eine direkte Konsequenz daraus ist die hohe Reaktivität, die von diesen Verbindungen ausgeht. Das Germaborene von *Wesemann* reagiert beispielsweise photochemisch im Zuge einer [2+2]-Cycloaddition reversibel intramolekular mit einer Phenylgruppe des Liganden.<sup>[123]</sup> Darüber hinaus konnte *Christian Reik* aus dem Arbeitskreis eine breitgefächerte, systematische Reaktionsstudie zu diesem Germaborene durchführen und die vielseitige Reaktivität in Cycloadditionsreaktionen, der Koordination von Übergangsmetallen und Reaktionen mit C-Nukleophilen untersuchen.<sup>[126]</sup>

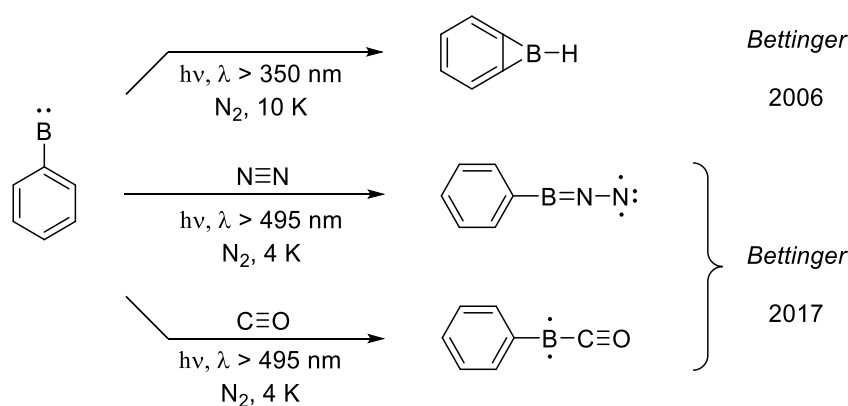
Dieses Germaborene kann formal als durch Germanium und Phosphor stabilisiertes Borylen betrachtet werden, auch wenn quantenchemische Rechnungen einen signifikanten Borylencharakter widerlegen.<sup>[123]</sup> In späteren Untersuchungen konnte allerdings eine Reaktivität beobachtet werden, die die Betrachtung der Verbindung als borylenoide Spezies zulässt.<sup>[127]</sup> Um das diffuse Feld dieser subvalenten Borverbindungen näher zu beleuchten, wird im folgenden Abschnitt auf die Substanzklasse der Borylene näher eingegangen.

## 2.4 Borylene

Borverbindungen mit der allgemeinen Summenformel B–R (R = Halogen, organischer Rest etc.), in denen das Bor-Atom einfach gebunden vorliegt, werden als zu den Carbenen und Nitrenen analoge Verbindungen betrachtet. Sie werden als Borylene oder auch Boranediyle bezeichnet, denen die formale Oxidationsstufe von +I zugeschrieben wird, und gelten als hochreaktive Verbindungen.<sup>[128-130]</sup> Sämtliche bislang in theoretischen Untersuchungen betrachteten freien Borylene weisen einen elektronischen Singulett-Grundzustand auf und zeichnen sich durch ein nichtbindendes,  $n_\sigma$ -artiges Orbital mit  $sp$ -Charakter und zwei leeren  $p_\pi$ -artigen Orbitalen, welche oft entartet vorliegen, aus (Schema 7).<sup>[130-133]</sup> In der Literatur stellen diese Borylene eine äußerst unterrepräsentierte Klasse der reaktiven Spezies dar, was jedoch nicht an einem mangelnden Interesse an diesen fundamentalen Borverbindungen liegt, sondern vielmehr an der außerordentlichen Schwierigkeit diese Borylene nachzuweisen oder gar zu isolieren. Trotz der immensen Herausforderung gelang der direkte IR-spektroskopische Nachweis von  $\text{HC}_2\text{B}$  *Andrews* nach einer Co-Kondensation von Boratomen und Acetylen in einer festen Argon-Matrix.<sup>[134-135]</sup> Für dieses Experiment wurden die Boratome durch eine Nd:YAG-Laser-Ablation von elementarem Bor erhalten und in einer Argon-Matrix kondensiert. Auf dem gleichen Weg konnte er zudem die Borylene B–X (X = F, Cl, Br, I) und später auch B–NH<sub>2</sub> durch die direkte Reaktion der Boratome mit den Halogenen beziehungsweise Ammoniak IR-spektroskopisch nachweisen.<sup>[136-137]</sup> Jahre später konnte durch *Riedel* gezeigt werden, dass das Fluoroborylen in der Lage ist selbst unter Matrixbedingungen die Dreifachbindung von molekularem Stickstoff zu spalten.<sup>[138]</sup> Ferner charakterisierte *Tanimoto* mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie das freie Borylen B–Br.<sup>[139]</sup> *Bettinger* konnte die Synthese von Phenylborylen über eine Photolyse von Diazidophenylboran in einer Stickstoffmatrix ermöglichen und über eine IR-spektroskopische Charakterisierung hinaus auch die Folgechemie von Ph–B in der Matrix untersuchen, welche in Schema 8 dargestellt ist.<sup>[140]</sup>



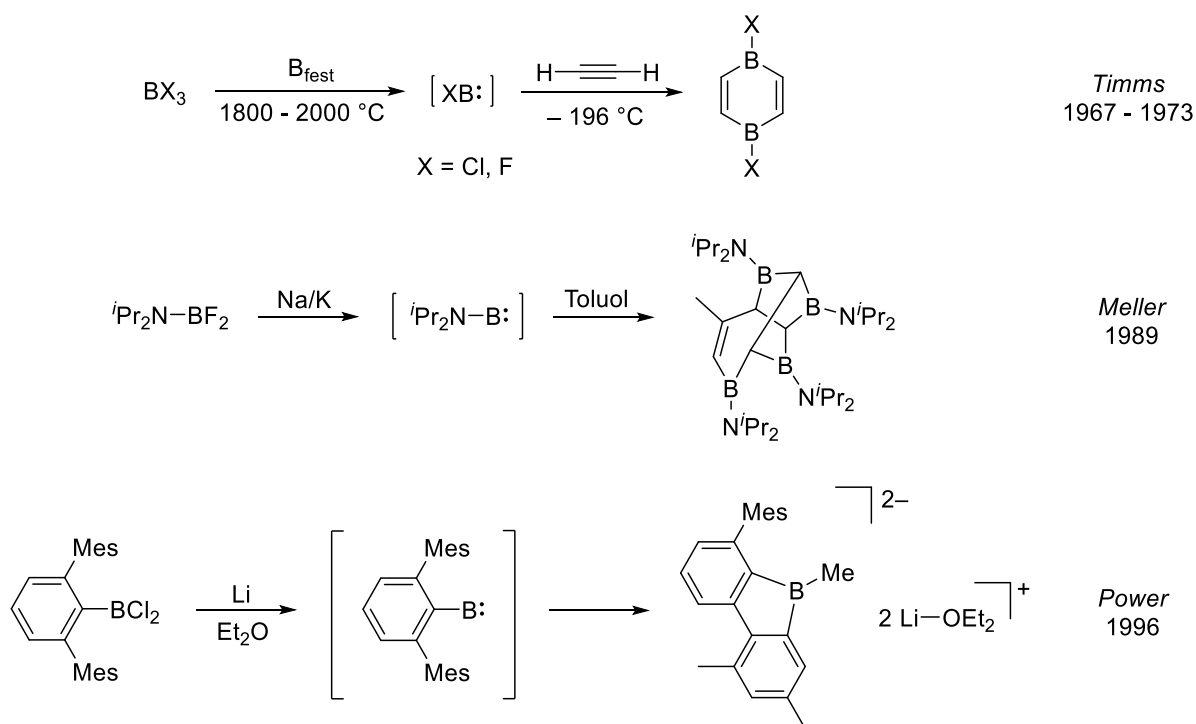
**Schema 7:** Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von Singulett Borylenen.



**Schema 8:** Photochemisch induzierte Insertion eines Phenylborylens in eine C–H-Bindung (oben), die Bildung eines Phenyldiazoborans nach Reaktion mit N<sub>2</sub> (mitte) und ein Phenylboraketene, welches nach der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid charakterisiert werden konnte (unten).<sup>[140-141]</sup>

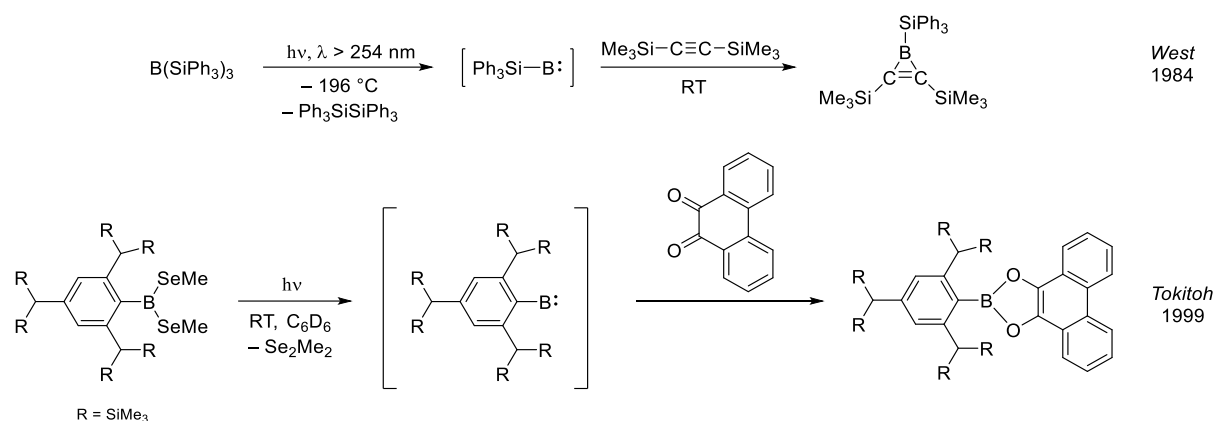
*Bettinger* gelang im Zuge seiner Untersuchungen der Nachweis der photochemisch induzierten Insertion des Phenylborylens in eine *o*-C–H-Bindung des Phenylrings unter Bildung eines Benzoborirens und ergänzend die Reaktion von Ph–B bei vier Kelvin mit molekularem Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid unter Lichteinwirkung ( $\lambda > 495$  nm) (Schema 8).<sup>[141]</sup>

Die Isolation freier Borylene im präparativen Maßstab ist bis heute noch nicht gelungen, jedoch lässt sich die Bildung transients Borylene durch geeignete Abfangreaktionen plausibilisieren. Ein Beispiel hierfür sind von *Timms* isolierte 1,4-Boracyclohexadien-Derivate nach der Reaktion von B–F und B–Cl mit Acetylen (Schema 9, oben).<sup>[142-144]</sup> Die Borylene wurden dabei im Zuge einer Komproportionierung der Bortrihalogenide und elementarem Bor bei Temperaturen von 1800 – 2000 °C erhalten. Darüber hinaus untersuchte *Meller* die Reaktionen reduzierter  $X_2BN(iPr)_2$ -Verbindungen ( $X = Cl, F$ ) mit verschiedensten aromatischen Systemen und konnte im Falle der Reaktion mit Toluol die vierfache Insertion eines mutmaßlich *in situ* generierten Aminoborylens in das aromatische System beobachten und damit die extreme Reaktivität freier Borylene erneut unterstreichen (Schema 9, mitte).<sup>[145-149]</sup> Als *Power* die Reduktion sterisch anspruchsvolles Aryldihaloborane mit verschiedenen Alkali-basierten Reduktionsmitteln untersuchte, wurden ebenfalls verschiedenste Insertionsprodukte erhalten. Bei diesen Reduktionsreaktionen wird zunächst die Bildung eines freien Arylborylens angenommen, dem anschließend eine intramolekulare Insertion in die C–C-Bindungen des Arylsubstituenten folgt (Schema 9, unten).<sup>[150]</sup>



**Schema 9:** Abfangexperimente von postulierten, freien Borylenen nach Reduktion von Borhalogenid-Vorstufen.<sup>[142-150]</sup>

Neben einer Reduktion kann die Photolyse geeigneter Borverbindungen ebenfalls zur *in situ* Erzeugung freier Borylene führen, die dann wiederum durch Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen werden. So berichtete *West* nach Belichten von  $\text{B}(\text{SiPh}_3)_3$  in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen von der Bildung eines Borirens, welches mit der intermediären Bildung eines Silylborylens erklärt wurde (Schema 10, oben).<sup>[151]</sup> Darüber hinaus postulierte *Tokitoh* die Bildung eines freien Borylens nach Belichten von Bis(methylseleno)arylboran mit einer Quecksilberdampfampe. Untermuert wurde diese Vermutung durch die Reaktion dieses Borylens mit einem 1,2-Diketon unter Ausbildung eines 1,3,2-Dioxaborolens (Schema 10, unten).<sup>[152]</sup>



**Schema 10:** Ausgewählte Beispiele, in denen nach Photolyse ein *in situ* erzeugtes Borylen durch Abfangexperimente indirekt nachgewiesen wurde.<sup>[151-152]</sup>

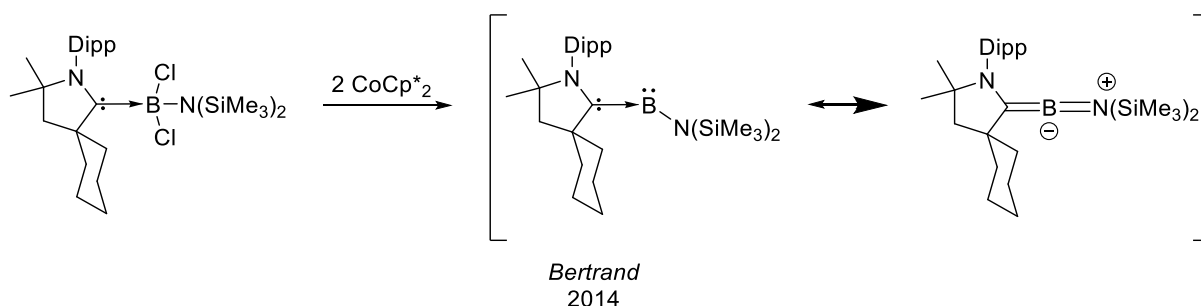
Freie Borylene gelten bis heute als sehr exotische Spezies und notorisch instabil, weswegen sie bisher ausschließlich in einer Edelgas- oder Stickstoffmatrix isoliert werden konnten. In der synthetischen Chemie sind das äußerst ungewöhnliche Bedingungen, die verhindern makroskopische Mengen dieser Borylene präparativ zu isolieren. Ungeachtet dessen ist das Interesse an vergleichbaren Borspezies aufgrund ihrer potenziellen Anwendung als Liganden oder Synthons groß. Um die Chemie der subvalenten Borverbindungen trotzdem in präparativem Maßstab zu untersuchen, bedarf es einer Form der Stabilisierung dieser transienten Verbindungen, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

## 2.5 Lewis-Base stabilisierte, borylenoide Verbindungen

Vergleichbar zu Carben-Metall-Komplexen, welche bereits vor den freien Carbenen isoliert wurden, konnte *Braunschweig* erstmals zeigen, dass durch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen Borylene stabilisiert werden können.<sup>[153-154]</sup> Dieses Forschungsgebiet der Übergangsmetallstabilisierten Borylene ist in den letzten Jahren stark gewachsen und bietet die Grundlage zahlreicher Publikationen, weicht aber stark von der Stabilisierung der Borylene mit Hauptgruppenverbindungen ab und wird daher im Folgenden lediglich in speziellen Fällen näher ausgeführt.<sup>[155-157]</sup>

### 2.5.1 Mono(*Lewis*-Base)-stabilisierte Borylene

Um die extreme Reaktivität der Borylene etwas abzdämpfen, kann das hohe Elektronendefizit durch die Verwendung geeigneter *Lewis*-Basen wie zum Beispiel CAACs, NHCs, Phosphane, CO etc. verringert werden.<sup>[130]</sup> Die resultierenden Verbindungen sind durch die Bildung des *Lewis*-Säure-Base Addukts nicht mehr als freie Borylene zu verstehen, können aber eine vergleichbare Reaktivität zu diesen offenbaren. Diese borylen-artige Reaktivität verhilft diesen niedervalenten Borverbindungen zu der Terminologie der Borylenoide. An dieser Stelle kann je nach Anzahl der *Lewis*-Basen eine Unterscheidung in der Bezeichnung dieser Borylenoide getroffen werden. Bei der Verwendung von nur einer *Lewis*-Base werden die Verbindungen im Folgenden als Mono(*Lewis*-Base)-stabilisierte Borylene bezeichnet und können beispielsweise durch die Reduktion der jeweiligen CAAC- oder NHC-Borhalogenid-Addukte erhalten werden.<sup>[130, 158]</sup> Isoliert werden können diese Mono(*Lewis*-Base)-stabilisierten Borylene nur unter Verwendung von starken *Lewis*-Basen, die gleichzeitig über eine gewisse Elektrophilie verfügen, welche das *lone-pair* am Bor durch eine  $\pi$ -Rückbindung stabilisieren kann. *Bertrand* berichtete 2014 von einem CAAC-Aminoborylen-Addukt, welches nach Reduktion eines (CAAC)-Aminodichloroboran-Addukts mit Decamethylcobaltocen erhalten wurde (Schema 11). Die Verbindung zeichnet sich, trotz des verwendeten Donormoleküls, durch eine hohe Elektrophilie am Boratom aus und reagiert bereits bei Raumtemperatur bereitwillig mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff.<sup>[159]</sup> Mono(*Lewis*-Base)-stabilisierte Borylene stellen somit noch immer eine hochreaktive Substanzklasse dar.



**Schema 11:** Die Synthese einer Mono(*Lewis*-Base)-stabilisierten, borylenoiden Verbindung nach Reduktion eines (CAAC)-Aminodichloroboran-Addukts mit Decamethylcobaltocen und zwei ihrer Resonanzstrukturen.<sup>[159]</sup>

**Anmerkung:** Die meisten in der Literatur beschriebenen Borylene (oder etwas unspezifischer: niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen) können über unterschiedliche Resonanzstrukturen beschrieben werden. Dabei unterstreicht die Verwendung von dativen Bindungen in Strukturformeln in der Literatur oftmals den borylenoiden Charakter der verschiedenen Verbindungen, führt aber in manchen Fällen zu einer irreführenden Interpretation der tatsächlichen Elektronenverteilung und somit der Bindungssituation innerhalb einer Verbindung. Bei dem in Schema 11 gezeigten Beispiel berichtet *Bertrand* selbst von einer elektrophilen, carben-artigen (carbenoiden) Reaktivität der

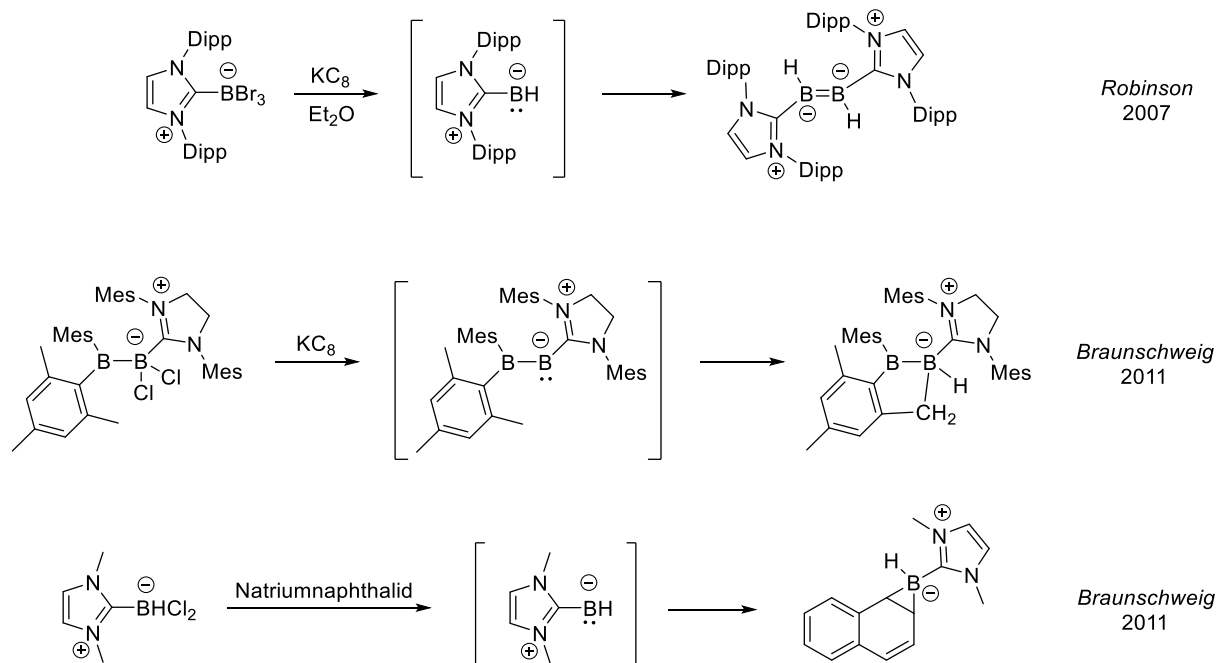
Mono(Lewis-Base)-stabilisierten Verbindung, welche durch die Verwendung dativer Bindungen und einer gewinkelten Schreibweise der Strukturformel unterstützt wird. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung deutet allerdings auf eine Allen-artige Struktur mit zwei kumulierten Doppelbindungen im Festkörper hin. Diese Struktur wurde mit Hilfe einer Berechnung der elektronischen Situation über computergestützte Methoden genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) über eine bindende Wechselwirkung des leeren  $\pi^*$ -Orbitals des CAAC-Fragments und dem besetzten p-Orbital am Boratom verfügt, ebenso wie über eine Wechselwirkung des *lone-pairs* vom Stickstoff mit einem leeren p-Orbital am Bor. Somit wäre die Strukturformel mit zwei kumulierten Doppelbindungen und zwei Formalladungen in ihrer Beschreibung des HOMOs etwas treffender als die Zeichnung mit dativen Bindungen. Dem gegenüber steht jedoch die niedrige Frequenz der C-B-N-Deformationsschwingung mit  $389\text{ cm}^{-1}$ , die auf eine hohe Flexibilität des Moleküls über diese Bindung hinweg hindeutet und die Reaktivität der Verbindung an dieser Stelle präziser beschreibt. Eine eindeutige, vollumfassende Beschreibung der Bindungssituation in einer einzigen skizzierten Strukturformel, die die Eigenschaften der Verbindungen in allen Facetten nuanciert beschreibt, scheint an dieser Stelle nicht möglich zu sein. Um, in diesem Fall, niedervalente Borverbindungen möglichst korrekt mit Hilfe einer Strukturformel zu skizzieren, müsste die elektronische Situation der Moleküle, anhand theoretischer Berechnungen und ihrer Reaktivität, in jedem einzelnen Fall aufs Neue differenziert beurteilt werden.

Diese Art der Diskussion bezüglich der Notation von Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen war bereits in der Vergangenheit Gegenstand hitziger Diskussionen in der Literatur und soll an dieser Stelle von dem Autor dieser Dissertation nicht weiter befeuert werden.<sup>[160-162]</sup> Im Folgenden dieser Arbeit wird zugunsten der Übersicht auf die Formulierung jeder einzelnen, möglichen Resonanzstruktur verzichtet und die diskussionswürdigen Strukturformeln einheitlich mit Formalladungen ohne das Verwenden von dativen Pfeilen skizziert, mit dem Verweis die anderen möglichen, mesomeren Grenzstrukturen im Hinterkopf zu behalten.

---

Mono(Lewis-Base)-stabilisierte, borylenoide Verbindungen zeichnen sich in den häufigsten Fällen noch immer durch eine hohe Reaktivität aus, wodurch lediglich die Isolierung der gebildeten Folgeprodukte gelingt. So konnte *Robinson* nach Reduktion von  $(\text{NHC})\text{BBr}_3$  ein neutrales Diboren synthetisieren, welches als Dimer eines  $\text{NHC}(\text{BH})$ -Adduktes interpretiert werden kann (Schema 12, oben).<sup>[112]</sup> Das Bor-gebundene Hydrid wird an dieser Stelle einer Wasserstoff-Abstraktion des etherischen Lösemittels durch das verwendete Reduktionsmittel zugeschrieben. Die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* berichtete 2011 darüber hinaus von einer Insertion einer *in situ* genierten borylenoiden Spezies in eine CH-Bindung nach der Reduktion von  $\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Cl})_2\text{NHC}$  (Schema 12, mitte).<sup>[163]</sup> Im selben Jahr publizierte *Braunschweig* zudem die Reduktion von  $\text{NHC-BHCl}_2$  mit Natriumnaphthalid unter Bildung eines Cycloadditionsproduktes ausgehend von dem resultierenden carbenstabilisierten Borylen und Naphthalin (Schema 12, unten).<sup>[164]</sup> Diese Interpretation der borylenoiden Zwischenstufe,

die zur Bildung der isolierten Verbindung führt, wurde jedoch ein Jahr später in Frage gestellt und stattdessen ein anderer Mechanismus, welcher ein Borylradikal involviert, vorgeschlagen.<sup>[165]</sup>

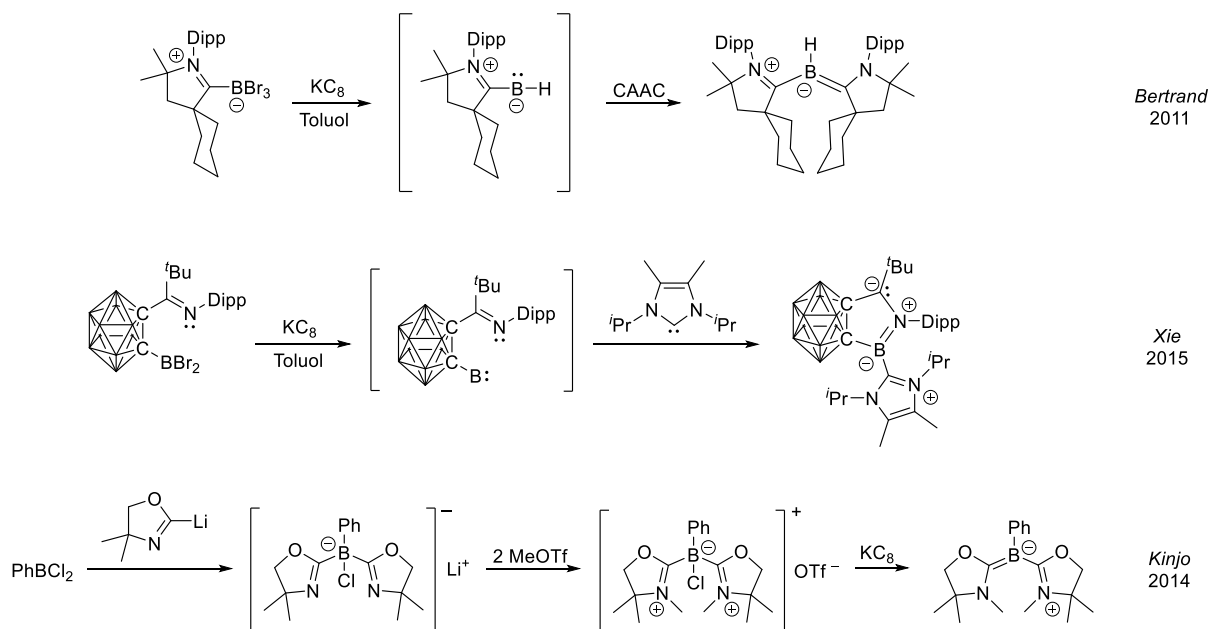


**Schema 12:** Ausgewählte Reduktionen von verschiedenen NHC-Borhalogenid-Addukten (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).<sup>[112, 163-164]</sup>

### 2.5.2 Di(Lewis-Base)-stabilisierte Borylene

Da die freien Borylene und die Mono(Lewis-Base)-stabilisierten Borylene aufgrund von zwei, beziehungsweise einem unbesetzten Orbital, notorisch schwer zu isolieren sind, wurde in der Vergangenheit auf das Verwenden von gleich zwei Lewis-Basen zur Stabilisierung der subvalenten Borspezies zurückgegriffen. Diese Verbindungen werden im Folgenden als Di(Lewis-Base)-stabilisierte Borylene bezeichnet und können im Grunde als die Weiterentwicklung der Mono(Lewis-Base)-stabilisierten Spezies verstanden werden, die vor ihrer Folgereaktion mit sich selber oder ungewünschten Reaktionspartnern mit einer weiteren Lewis-Base abgefangen werden.<sup>[130]</sup> Nicht stabilisierte Borylene können aufgrund des nichtbindenden Elektronenpaares und der vakanten p-Orbitale Lewis-amphoter reagieren. Oft resultiert aber nach der zweifachen Adduktbildung mit einer Lewis-Base ein ausgeprägter nukleophiler Charakter der borylenoiden Verbindungen, im Gegensatz zu der vorwiegend hohen Elektrophilie vor der Stabilisierung.<sup>[158, 166]</sup> Isoliert werden können diese Verbindungen ähnlich wie die Mono(Lewis-Base)-stabilisierten Borylene über die Reduktion entsprechender Borhalogenid-Vorstufen (*vide supra*), in diesem Fall aber meistens in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents einer geeigneten Lewis-Base. Eines der ersten Beispiele für solch eine borylenoide Verbindung, stabilisiert durch zwei Lewis-Basen, konnte die Arbeitsgruppe um Bertrand in geringer Ausbeute nach Reduktion eines CAAC-BBr<sub>3</sub> Addukts in Gegenwart eines Überschusses an CAAC isolieren (Schema 13, oben).<sup>[130, 167]</sup> Das borgebundene Wasserstoffatom wird hierbei mit einer

Wasserstoffabstraktion an der Arylgruppe des Carben-Liganden erklärt. *Bertrand* beschreibt die Verbindung als eine zu Aminen und Phosphanen isoelektronische, nukleophile Bor(I)-Verbindung, welche über ein hohes Potential als starke *Lewis*-Base für die Stabilisierung von Übergangsmetallen verfügt. Auf nahezu identischem Wege isolierte *Braunschweig* Jahre später die Di(*Lewis*-Base)-stabilisierten Borylene (CAAC)(Et<sub>3</sub>P)BCN und (CAAC)(NHC)BCN.<sup>[168]</sup> Des Weiteren erhielt *Xie* durch Reduktion eines Iminocarboranyldibromoboran in Anwesenheit eines NHCs eine (NHC)(Imino)carboranylbor(I)-Verbindung, die jedoch keine Reaktivität gegenüber *Lewis*-Säuren oder ungesättigten Molekülen (bswp. BPh<sub>3</sub>, ZnMe<sub>2</sub>, Benzophenon, 3-Hexin etc.) mehr zeigt (Schema 13, mitte).<sup>[169]</sup> Die Wahl der verwendeten *Lewis*-Basen entscheidet hierbei somit maßgeblich über den *bona-fide* borylenoiden Charakter und die Reaktivität der resultierenden Verbindung. Einen etwas anderen Syntheseweg zur Darstellung einer neutralen, dreifach-kordinierten Organoborverbindung entwickelte *Kinjo*, indem zuerst durch die Reaktion von PhBCl<sub>2</sub> mit einem lithiierten Oxazolin-Derivat und anschließender Umsetzung mit Methyltrifluormethansulfonat ein Boronium-Salz isoliert wurde. Die folgende Reduktion mit KC<sub>8</sub> führte schließlich zur Di(*Lewis*-Base)-stabilisierten borylenoiden Verbindung, wie sie in Schema 13 unten dargestellt ist.<sup>[170]</sup> Der entscheidende Unterschied ist die Vermeidung von freien Carbenen im Zuge dieser Reaktionsführung. *Kinjo* beschrieb die Verbindung als zweifach Oxazol-2-yliden stabilisiertes PhB-Fragment, welches als Nukleophil mit (thf)Cr(CO)<sub>5</sub> und als Brønstedt-Base mit TfOH reagiert.

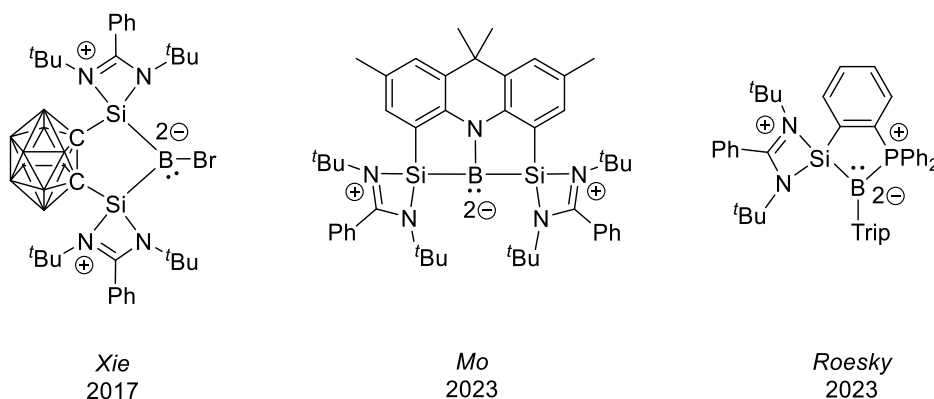


**Schema 13:** Verschiedene Synthesen Di(*Lewis*-Base)-stabilisierter Borylene.<sup>[167, 169-170]</sup>

Die stabilisierenden *Lewis*-Basen sollten daher mit Bedacht gewählt werden, wenn der borylenoide Charakter der Verbindung erhalten bleiben soll. Der *Lewis*-amphotere Charakter der stabilisierten Borylene ist in den literaturbekannten Beispielen oft nur bedingt ausgeprägt und die Verbindungen

verfügen entweder über stark nukleophile oder eindeutig elektrophile Eigenschaften, nicht jedoch über die Kombination dieser beiden Merkmale.

In den letzten Jahren rückte die Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle durch das Verwenden der schwereren Homologen des Carbens immer weiter in den Vordergrund (*vide supra*). Auch im Falle des Bors eignen sich die schwereren Tetrylene als stabilisierende Liganden/*Lewis*-Basen und so konnte *Xie* ein BBr-Fragment mit Hilfe eines Carboran-basierten Bis(silylens) stabilisieren (Schema 14, links). In der Reaktion mit  $\text{Wo}(\text{CO})_6$  reagiert die Verbindung als Nukleophil unter Bildung eines  $[\text{Bis}(\text{silylen})\text{B}(\text{CO})]^+$ -Kations.<sup>[171]</sup> Die Synthese eines rigiden Bis(silylen)amido-Borylens gelang *Mo*, der darüber hinaus unter anderem auch die vielfältige Reaktivität der Verbindung gegenüber  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_4$ , Aminen und Carbonylen untersuchte (Schema 14, mitte).<sup>[172]</sup> *Roesky* isolierte eine zu den Germaborenen von *Wesemann* analoge Verbindung, in der ein B-Tip-Fragment (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) durch ein Phosphan sowie Silylen stabilisiert wird (Schema 14, rechts).<sup>[123, 173]</sup> Durch den verwendeten Amidinat-Liganden wird jedoch das vakante p-Orbital im Vergleich zu den Germaborenen von *Wesemann* zum Teil elektronisch abgesättigt, wodurch die  $\pi$ -Rückbindung vom Bor-Atom nicht mehr so ausgeprägt möglich ist. Nach Umsetzung der Verbindung mit 1,4-Cyclohexadien erfolgt eine Wasserstoffübertragung unter Bildung eines ligandenzentrierten Radikals.<sup>[173]</sup>

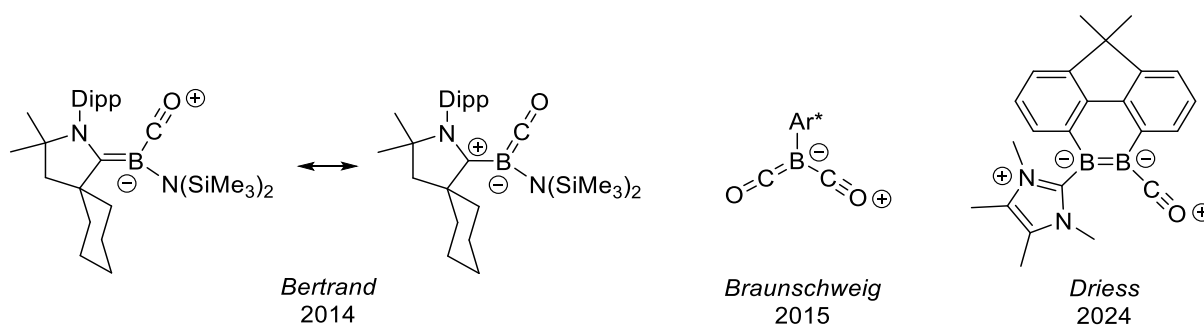


**Schema 14:** Tetrylen stabilisierte Borverbindungen (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl).<sup>[171-173]</sup>

Zu bemerken ist, dass im Falle der schwereren Tetrylene fast ausschließlich die Silylene verwendet wurden, um subvalente Borspezies zu stabilisieren. Die Silylene sind hierbei stets durch einen Amidinat-Liganden elektronisch abgesättigt und schränken die  $\pi$ -Rückbindung des *lone-pairs* am Bor zur Silyleneinheit aufgrund der Donorsubstituenten deutlich ein. Die Ausnahme für Germylen- und Stannylene-stabilisierte subvalente Borverbindungen bilden nur die zuvor erwähnten Germa- und Stannborene aus den Arbeitsgruppen um *Wesemann* und *Kinjo*.<sup>[123-125]</sup> Das synthetisierte Germaborenen von *Raiser* aus der Gruppe *Wesemann* kann zudem neben klassischen Reaktionen einer Doppelbindung auch als Borylen-Transfer-Reagenz zur Synthese von Iminoboranen verwendet werden.<sup>[127]</sup> Die logische Weiterentwicklung dieses Themengebiets wäre die Isolierung persistenter borylenoide Verbindungen unter Verwendung von Bis(germylenen) oder Bis(stannylene).

## 2.6 Carbonylkomplexe des Bors

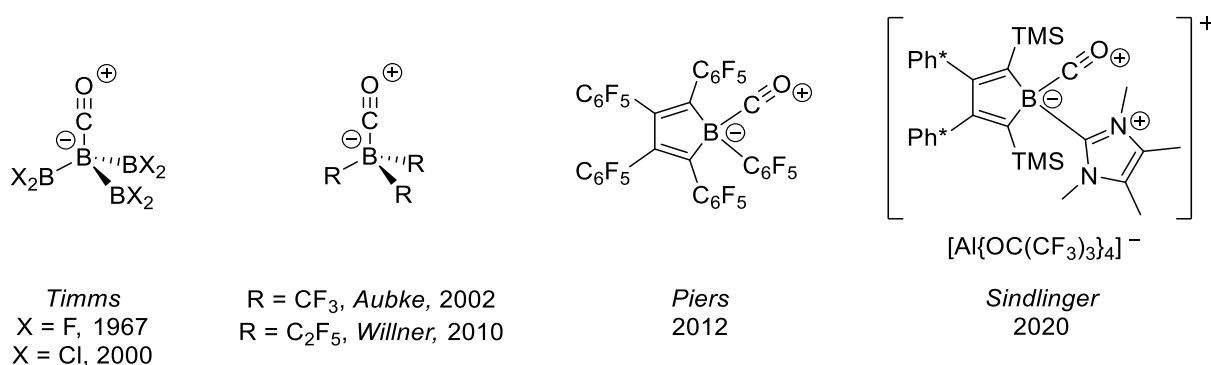
Subvalente Borverbindungen können, über die in Kapitel 2.5 erwähnten *Lewis*-Basen hinaus, auch mit Hilfe von Kohlenstoffmonoxid ein- oder mehrfach koordiniert und damit stabilisiert werden. Bei trivalenten Borverbindungen mit terminalen Carbonylen setzt sich die Bindung aus einer Kombination der  $\sigma$ -Hinbindung des *lone-pairs* am CO-Molekül und einer gewissen  $\pi$ -Rückbindung des p-Orbitals am Bor in das  $\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls zusammen.<sup>[174]</sup> So reagiert das Mono(*Lewis*-Base)stabilisierte Borylen von *Bertrand* (siehe Kapitel 2.5.1, Schema 11) bei Raumtemperatur mit Kohlenstoffmonoxid und kann so nun als Di(*Lewis*-Base) stabilisierte borylenoide Verbindung betrachtet werden (Schema 15, links).<sup>[159]</sup> Die erste Dicarbonylborylen-Verbindung synthetisierte Braunschweig durch die Reaktion von  $[(Ar^*B)Mo(CO)_5]$  mit Kohlenstoffmonoxid (1 atm) bei 80 °C. Die Verbindung verfügt über eine starke  $\pi$ -Rückbindung von dem Boratom zu den Carbonyl-Liganden, in der die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert über die fünf OCBCO-Atome vorliegen (Schema 15, mitte).<sup>[175]</sup> Durch die Stabilisierung des Bors mit den zwei Carbonyl-Liganden liegt nun keine borylenoide Reaktivität mehr vor und die Verbindung zersetzt sich selbst an Luft bei Raumtemperatur nur langsam. Einen weiteren Weg, um terminale Carbonylkomplexe des Bors darzustellen, entwickelte *Driess*, indem er die Reaktion eines NHC-stabilisierten Diborens mit CO<sub>2</sub> untersuchte. Dabei desoxygeniert der im Edukt verwendete NHSi-Ligand (NHSi = PhC(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>N)Si) bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> unter Bildung eines Siloxans und ein CO-stabilisiertes Diboraphenanthren-Derivat wird erhalten (Schema 15, rechts).<sup>[176]</sup>



**Schema 15:** Ausgewählte Beispiele trivalenter Borcarbonyle mit einer  $\pi$ -Rückbindung.<sup>[159, 175-176]</sup>

Des Weiteren sind die Reaktionsprodukte von Organoborverbindungen mit Kohlenmonoxid bei hohen Temperaturen und Druck sowie bei Raumtemperatur bereits seit Langem bekannt. Angenommen wird, dass initial *Lewis*-Säure-Base-Addukte gebildet werden, welche im Anschluss weiterreagieren. Hierbei führt eine formale Insertion des Kohlenstoffmonoxid in eine B-C-Bindung der erhaltenen Addukte unter anderem zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wie Alkoholen, Ketonen und Aldehyden.<sup>[177]</sup> Reine Addukte von Boranen mit Kohlenmonoxid sind eher selten in der Literatur zu finden, nicht zuletzt da diese Bildung der Addukte, neben den zuvor genannten Folgereaktionen, oftmals unter Normalbedingungen reversibel verläuft. Die Synthese dieser Verbindungen kann nichtsdestotrotz

auf unterschiedliche Art und Weise realisiert werden. Terminale Borcarbonyle können durch die direkte Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit stark *Lewis*-aziden trivalenten Borverbindungen dargestellt werden. Eine Voraussetzung hierbei ist ein vakantes p-Orbital am Boratom selbst, mit dem das *lone-pair* des CO-Moleküls ein *Lewis*-Säure-Base-Addukt bilden kann. Die erste und einfachste Verbindung dieser Art ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ) synthetisierte *Schlesinger* durch die direkte, bei Raumtemperatur reversible, Reaktion von Diboran mit CO bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[178]</sup> Ein kristallographischer Strukturbeweis der Verbindung ist bisher jedoch noch nicht gelungen. Darüber hinaus postulierte *Timms* bereits 1967 im Zuge seiner Untersuchungen zu freien Borylen (siehe Kapitel 2.4) die anorganische Carbonylverbindung  $(\text{F}_2\text{B})_3\text{BCO}$ , deren Struktur er im Jahr 2000 zudem nachweisen konnte (Schema 16, links).<sup>[142, 179]</sup> Werden die Verbindungen  $\text{K}[\text{BCF}_3]_4$  oder  $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{BCOOH}]$  mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt, können die beiden Organobor-Carbonylkomplexe  $(\text{F}_3\text{C})_3\text{BCO}$  und  $(\text{F}_5\text{C}_2)_3\text{BCO}$  erhalten werden (Schema 16, mitte links).<sup>[180-182]</sup> *Piers* konnte darüber hinaus nachweisen, dass auch Borole (fünfgliedrige, antiaromatische Boracyclopentadiene) in einer direkten Umsetzung mit CO reagieren.<sup>[183]</sup> Dabei beobachtete er bei Verwendung von Perfluoropentaphenylborol die Bildung eines beständigen Borol-CO-Addukts, welches erst bei erhöhter Temperatur oder vermindertem Druck wieder dissoziiert (Schema 16, mitte rechts). Bei der Reaktion von Pentaphenylborol mit CO konnte er zwar ein Addukt über NMR-spektroskopische Methoden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nachweisen und mit Hilfe von DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen bestätigen, jedoch nicht kristallin isolieren. Stattdessen beobachtete er bei Erwärmen der Reaktionslösung auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  die Insertion des CO-Liganden in eine der B–C-Bindungen des Borols und begründete diese mit einer, im Vergleich zum perfluorierten Derivat, stärkeren  $\pi$ -Rückbindung, ausgehend von dem  $\pi$ -System des Borols zu dem Carbonyl-Liganden.<sup>[183]</sup> Kohlenmonoxid wird zudem auch reversibel von dem kationischen, stark *Lewis*-sauren, Borol-Derivat von *Sindlinger* gebunden. Während unter einer CO-Atmosphäre das gebildete Addukt in Lösung über einen Tag hinweg gelagert werden kann, dissoziiert das Addukt unter einer Argon-Atmosphäre zügig (Schema 16, rechts).<sup>[184]</sup>



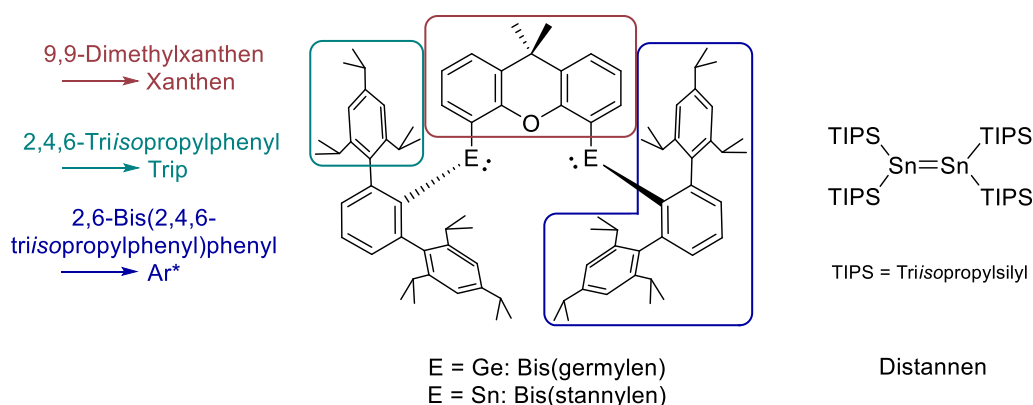
**Schema 16:** Ausgewählte Beispiele an CO-Addukten von Boranen und Borolen ( $\text{Ph}^* = 3,5\text{-}t\text{Bu}_2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ).<sup>[142, 179-184]</sup>

Denkbar wäre, dass durch die Adduktbildung von Kohlenmonoxid mit *Lewis*-aziden Borverbindungen in Zukunft Möglichkeiten eröffnet werden, um borylenoide Spezies abzufangen.

## 2.7 Motivation und Vorarbeiten im Arbeitskreis

In der Masterarbeit des Autors wurde, wie in Kapitel 2.2 einleitend erwähnt, die Synthese des rein kinetisch stabilisierten Bis(germylens) und Bis(stannylen) auf der Basis von 9,9-Dimethylxanthen realisiert.<sup>[3]</sup> Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verständnis der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu erlangen, und die Reaktivitätsuntersuchungen zu vertiefen. Darüber hinaus war es, in Zusammenarbeit mit *Roman Kimmich* aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. *Andreas Schnepf*, das Ziel die Reaktivität eines planaren, nicht verdrehten Distannens zu untersuchen.<sup>[185]</sup>

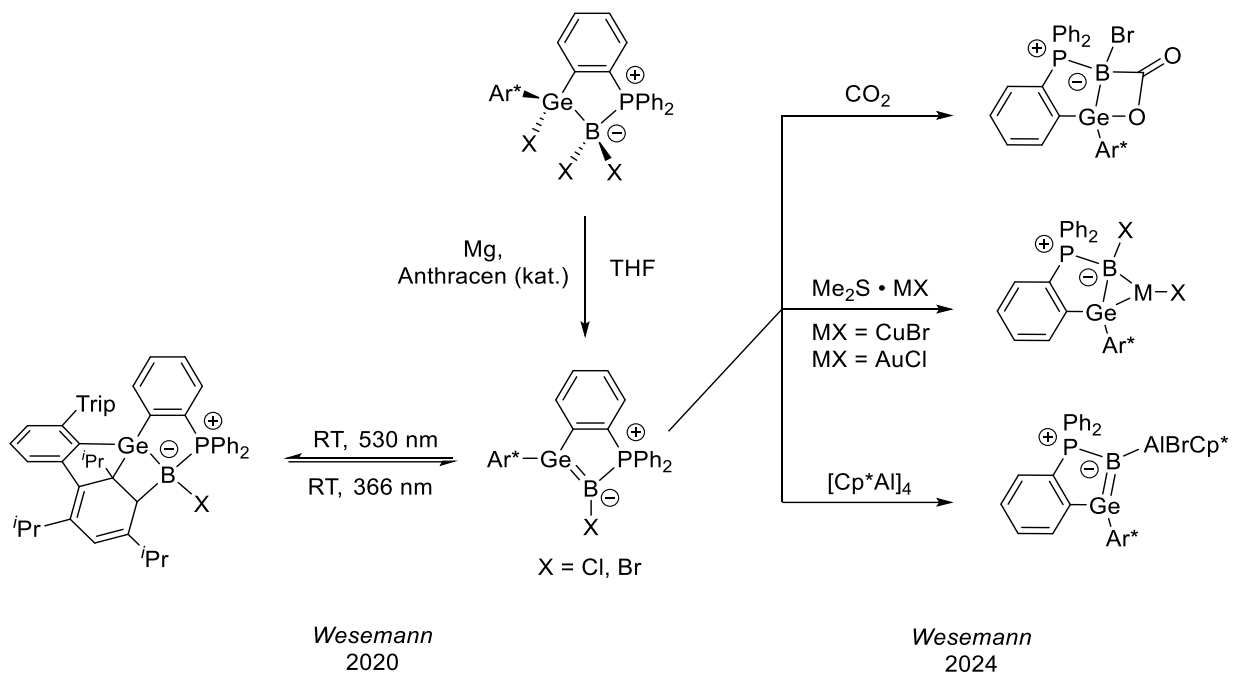
**Anmerkung:** Die Bezeichnungen Bis(germylen), Bis(stannylen) und Distannen beziehen sich im Folgenden stets auf die in Schema 17 dargestellten Verbindungen. Des Weiteren wird der in den Bis(tetrylenen) verwendete 9,9-Dimethylxanthen-*linker*, der die beiden Tetrylenzentren miteinander verbrückt, im Fließtext vereinfacht als Xanthen bezeichnet. Zudem wird der von *Power* etablierte sterisch sehr anspruchsvolle 2,6-Bis(triisopropylphenyl)phenyl-Ligand zur besseren Übersicht als Ar\* abgekürzt.<sup>[186]</sup>



**Schema 17:** Übersicht über die wichtigsten Verbindungen und ihre vereinfachten Bezeichnungen, sowie über die in dieser Arbeit häufig verwendeten Abkürzungen.

In vorherigen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass die Bis(tetrylene) bereitwillig mit Elementhalogeniden der Gruppe 13 und 15 reagieren und dabei das Wechselspiel beider Tetrylenzentren einen maßgeblichen Einfluss auf die Bildung der Produkte ausübt. Zudem sind, wie in der Literatur gezeigt, Bis(tetrylene) in der Lage subvalente Hauptgruppenelemente zu stabilisieren (*vide supra*) und die Untersuchung dieser hochreaktiven Spezies zu ermöglichen. Vor dem Hintergrund der erhaltenen Additionsprodukte des Bis(germylens) mit Borhalogeniden ist es von großem Interesse herauszufinden, ob die Synthese von Bis(germylen)-stabilisierten Borverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen ermöglicht werden kann. Arbeitskreisintern konnten *Raiser* und *Reik* durch die Synthese des Phosphan-stabilisierten Germaborens und dessen Untersuchung eindrucksvoll demonstrieren, wie vielfältig die Reaktivität solcher Borverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen sein kann (Schema 18).<sup>[123, 126-127]</sup> Unter anderem geht das Germaboren photochemisch eine reversible [2+2]-Cycloaddition mit dem

Arylrest des Liganden ein, reagiert mit kleinen Molekülen wie  $\text{CO}_2$ , formt  $\pi$ -Komplexe mit Kupfer- und Goldhalogeniden und reagiert mit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  unter Insertion einer monomeren  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Einheit in die  $\text{Ge}-\text{Br}$ -Bindung.



**Schema 18:** Das Phosphan-stabilisierte Germaboren und ausgewählte Beispiele seiner vielfältigen Reaktivität.<sup>[123, 126-127]</sup>

Wie bei einer klassischen Doppelbindung kann die reaktive  $\text{Ge}=\text{B}$ -Doppelbindung als die Kombination einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung zwischen diesen beiden Elementen verstanden werden. Die Ausbildung der  $\pi$ -Bindung wird hierbei durch ein vakantes p-Orbital am Ge-Atom ermöglicht, welches die Elektronendichte nach der Reduktion des Borhalogenid-Fragments aufnehmen kann. Durch den Austausch des Phosphor-Liganden gegen einen weiteren rein kinetisch stabilisierten, *Lewis*-amphoteren Germylen-Liganden steht ein weiteres, vakantes p-Orbital zur Verfügung, welches zu interessanten elektronischen Eigenschaften bei vergleichbaren reduzierten Borspezies führen könnte.

Zusammenfassend zielt die vorliegende Arbeit auf eine Vertiefung der Reaktivitätsuntersuchungen von Bis(tetrylenen) und Distannenen ab. Darüber hinaus soll die Synthese von Bis(tetrylen)-stabilisierten subvalenten Hauptgruppenelementen ermöglicht und eine Analyse ihrer chemischen Eigenschaften durchgeführt werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

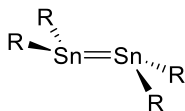
### 3.1 Ein planares, nicht verdrehtes Distannen

Teile dieses Kapitels 3.1 wurden bereits im Journal *Chemistry – A European Journal* und *Inorganic Chemistry* in Zusammenarbeit mit *Roman Kimmich* aus dem Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Schnepf* veröffentlicht, wobei das dort enthaltende Bildmaterial in angepasster Form hier wiederverwendet wird.<sup>[5-6]</sup>

Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, ergibt die Dimerisierung zweier Stannylene als Folge ihrer doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in den häufigsten Fällen eine *trans-bent*-Struktur in den resultierenden Distannen (Schema 19, links). Verschiedenste Packungseffekte im Festkörper und Einflüsse der Liganden können hierauf jedoch Einfluss nehmen. Durch die Wahl einer verbrückenden  $\text{SnR}_2$ -Einheit ist es beispielsweise möglich in dem cyclischen Cyclotristannen  $\text{Sn}_3[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  eine Planarität der  $\text{Sn}=\text{Sn}$ -Doppelbindung zu erzwingen, welche auf den sterischen Anspruch der  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Substituenten zurückzuführen ist.<sup>[187]</sup> Des Weiteren konnte *Sekiguchi* 2004 durch die Reaktion von  $t\text{Bu}_2\text{MeSiNa}$  und  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  ein Distannen mit verdrehter Konformation der Substituenten isolieren (Schema 19, rechts). Diese Verdrehung des Distannes begründet *Sekiguchi* mit einer *out-of-plane* Wechselwirkung zweier Triplett Stannylene und die Planarisierung mit dem sterischen Anspruch der Substituenten.<sup>[188]</sup> Darüber hinaus publizierte *Apeloig* (2023) im Zeitrahmen der Kooperation mit *Roman Kimmich* kurz vor der Veröffentlichung *Kimmichs* das erste planare, nicht verdrehte und nicht cyclische Distannen.<sup>[189]</sup> Ihm gelang die Synthese über die Thermolyse des Tris(di-*t*-butyl-hydridosilyl)stannan bei 70 °C in *n*-Hexan und begründete die Planarität der Doppelbindung mit Packungseffekten im Kristall (Schema 19, mitte oben). Zeitgleich isolierte *Kimmich* das zweite planare, nicht verdrehte und nicht cyclische Distannen  $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (TIPS = triisopropylsilyl) nach der Reaktion von  $\text{KSi}^i\text{Pr}_3$  mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  bei -78 °C, welches Bestandteil dieser Arbeit ist (Schema 19, mitte unten).<sup>[5]</sup>

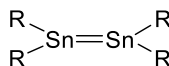
Eine Einkristallstrukturanalyse der dunkelvioletten Kristalle der Verbindung von *Kimmich* zeigt die planare Koordinationsumgebung der Zinnatome. Eine Geometrieoptimierung über DFT-Berechnungen ergibt jedoch für das Distannen in der Gasphase einen *trans-bent*-Winkel von 64.7° und damit einen Hinweis auf eine eventuelle Abweichung der Geometrie des Distannens in Lösung. Untersuchungen über  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie oder der Vergleich experimenteller UV/Vis-Daten mit berechneten UV/Vis-Spektren in Lösung sowie im Festkörper lassen keine eindeutige Aussage über die Geometrie der Verbindung in Lösung zu. Die experimentellen Ergebnisse deuten in Kombination mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen darauf hin, dass das Distannen von *Kimmich* im Festkörper lediglich aufgrund von Packungseffekten in planarer Form vorliegt, während es in Lösung durchaus der Geometrie eines *trans*-abgewinkelten Distannens entsprechen kann.

*trans-bent*,  
oder *trans-bent* und verdreht



R = unterschiedliche Beispiele

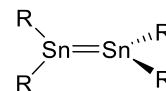
weder *trans-bent*, noch verdreht



R = SiH<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>

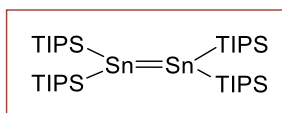
*Apeloig*  
2023

nicht *trans-bent*, verdreht



R = Si<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Me

*Sekiguchi*  
2004



*Kimmich*

aus der Arbeitsgruppe von *Schnepf*  
2024

**Schema 19:** Unterschiedliche Anordnungen von Substituenten in bekannten Distannenen (TIPS = *Triisopropylsilyl*).<sup>[5, 188-189]</sup>

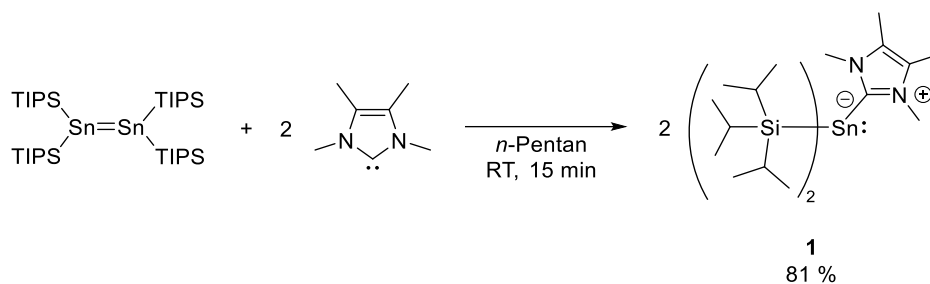
Von Interesse ist es, die Reaktivität des Distannens von *Kimmich* mit seiner für Distannene unüblichen Geometrie im Festkörper zu untersuchen. Konträr zu dem von *Apeloig* synthetisierten planaren Distannen mit einer äußerst geringen Löslichkeit in etablierten Lösemitteln, kann das Distannen von *Kimmich* hervorragend in gängigen Lösemitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Et<sub>2</sub>O, THF und aromatischen Lösemitteln) solvatisiert werden. Dieser Unterschied in der Löslichkeit eröffnet eine größere Vielfalt an möglichen Reaktionsführungen, welche von dem Autor dieser Dissertation in enger Zusammenarbeit mit *Roman Kimmich* untersucht wurden.<sup>[185]</sup>

### 3.1.1 Reaktivitätsuntersuchungen des Distannens

#### 3.1.1.1 Reaktion des Distannens mit <sup>Me</sup>NHC

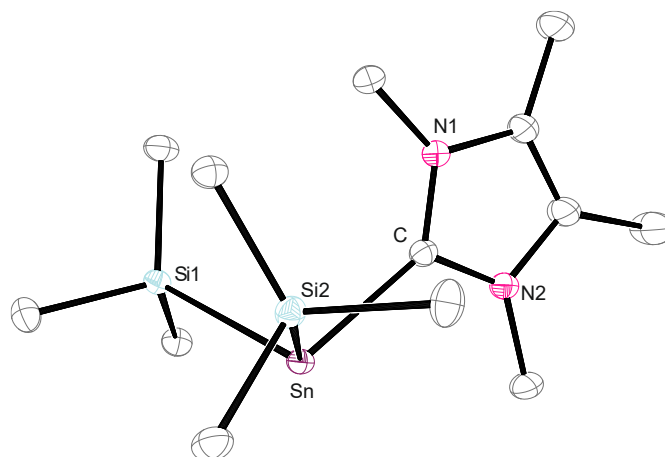
Wird die Sn=Sn-Doppelbindung als das Resultat einer zweifachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung angesehen, besteht die Frage, wie beständig diese Bindung in Anwesenheit konkurrierender Donor-Moleküle ist. Denkbar wäre, dass eine dieser Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen durch die Zugabe von NHC unter Bildung eines Addukts unterbunden wird, und eine darauffolgende Wanderung eines TIPS-Substituenten zur Ausbildung eines Stannyl-Stannyl-NHC-Addukts führt, wie sie in der Literatur zu finden sind.<sup>[96, 190-192]</sup>

Eine Reaktion bei Raumtemperatur des Distannens von *Kimmich* mit einem Äquivalent 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>NHC) führt nach 15 Minuten Reaktionszeit zu einer Aufhellung der dunkelvioletten Reaktionslösung. Neben einer eindeutigen Gelbfärbung der Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch der vollständige Umsatz des Distannens jedoch erst nach Zugabe eines weiteren Äquivalents des NHCs beobachtet (Schema 20).



**Schema 20:** Reaktion des Distannens mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>NHC).

Aus einer Lösung des Rohprodukts in Et<sub>2</sub>O werden über Nacht bei –38 °C orange-gelbe Einkristalle der Verbindung **1** isoliert, deren Molekülstruktur in Abbildung 1 dargestellt ist. Die Zugabe des NHCs führt in dieser Reaktion zu einem Sn=Sn-Bindungsbruch unter der Bildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts des monomeren Stannylens.

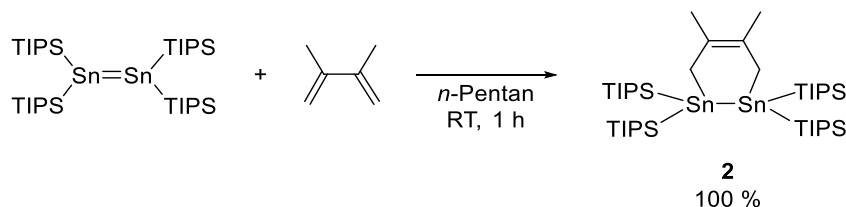


**Abbildung 1:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Stannylen-NHC-Addukts **1** in trikliner Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. <sup>i</sup>Pr-Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-Si1 2.6425(3), Sn-Si2 2.6497(3), Sn-C 2.3018(11), C-N1 1.3553(14), C-N2 1.3595(14), Si1-Sn-C 98.21(3), Si2-Sn-C 98.85(3), Si1-Sn-Si2 111.885(10).

In der Molekülstruktur ist eine starke Pyramidalisierung des Sn-Atoms zu erkennen, welche im Einklang mit der Überlegung eines nichtbindenden Elektronenpaares am Sn-Atom steht. Mit 2.3018(11) Å entspricht der interatomare Sn–C-Abstand dem einer Einfachbindung zwischen diesen Elementen. Der Sn=Sn-Bindungsbruch deutet auf eine labile Wechselwirkung der beiden Sn-Atome und ein Gleichgewicht zwischen dem Distannen und entsprechenden Stannylen in Lösung hin. Diese Dissoziationen von Distannen in Lösung sind, wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, bereits bekannt, ebenso wie der Sn=Sn-Bindungsbruch bei Zugabe eines Donors.<sup>[193]</sup> Dieses Stannylene-NHC-Addukt **1** reiht sich damit in die Reihe der literaturbekannten NHC-Addukte von Stannylenen ein, in denen das NHC als  $\sigma$ -Donor das vakante p-Orbital des Stannylens elektronisch absättigt.<sup>[194-196]</sup>

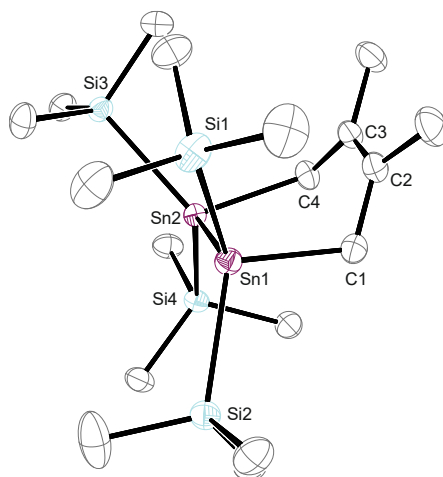
### 3.1.1.2 Synthese eines Distannacyclohexens

Um die Beständigkeit der Sn=Sn-Doppelbindung in Lösung, und ihre Reaktivität als solche, weiter zu untersuchen, wird eine dunkelviolette Lösung des Distannens in *n*-Pentan bei Raumtemperatur mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Innerhalb einer Stunde ist eine Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten und nach Aufarbeitung sowie Kristallisation des Rohprodukts in THF bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden farblose Einkristalle der Verbindung **2** in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 21).<sup>[5]</sup>



**Schema 21:** Reaktion des Distannens mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.<sup>[5]</sup>

Die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse ergibt die Molekülstruktur der Verbindung **2**, welche in Abbildung 2 dargestellt ist.



**Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Distannacyclohexens **2** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. <sup>t</sup>Pr-Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 2.86627(11), Sn1-C1 2.2327(12), Sn1-Si1 2.6670(4), Sn1-Si2 2.6488(4), Sn2-C4 2.2391(11), Sn2-Si3 2.6490(3), Sn2-Si4 2.6563(3), C1-C2 1.4951(18), C2-C3 1.3495(18), C3-C4 1.4914(17), Sn1-Sn2-C4 91.24(3), Sn1-C1-C2 112.49(8), Sn2-Sn1-C1 89.11(3), Sn2-C4-C3 120.78(8).

Die Verbindung **2** kristallisiert lösemittelfrei in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und kann als formales [4+2]-Cycloadditionsprodukt des Distannens mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien angesehen werden. In der Molekülstruktur ist neben der Ausbildung eines neuen Zinn-haltigen Sechsrings eine Vergrößerung des interatomaren Abstandes der beiden Zinnatome von 2.6272(2) Å im Distannen zu 2.86627(11) Å in Verbindung **2** erkennbar, welcher sich nun im Bereich literaturbekannter Sn–Sn-Einfachbindungen befindet (2.7444(2) – 2.894(1) Å).<sup>[95, 197-199]</sup> Diese Vergrößerung ist im Einklang mit der Überlegung einer formalen *Diels-Alder*-Reaktion, unter Bildung eines Distannacyclohexens, in der durch die

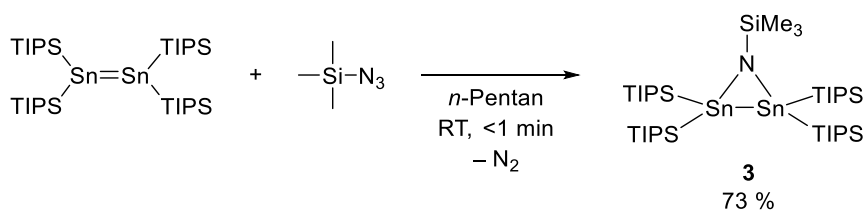
konzertierte Verschiebung von Elektronen die drei  $\pi$ -Bindungen der Edukte in  $\sigma$ -Bindungen, unter Ausbildung einer neuen  $\pi$ -Bindung, transformiert werden. Bestätigt wird diese Überlegung durch den interatomaren Abstand von C2 und C3 in der Molekülstruktur, der sich nun mit 1.3495(18) Å im Bereich von C=C-Doppelbindungen befindet.

Nach eingehender Recherche konnte nur ein weiteres, vergleichbares Cycloadditionsprodukt aus der Arbeitsgruppe um *Apeloig*, ausgehend von einem Distannen und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, gefunden werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde dieses Distannacyclohexen unter deutlich härteren Reaktionsbedingungen bei 70 °C in einem Ultraschallbad synthetisiert. Vor dem Hintergrund der häufigen Dissoziation von Distannen in Lösung, beschreiben sie das Reaktionsprodukt als die erste Verbindung ihrer Art.<sup>[189]</sup> Deutlich häufiger werden in der Literatur in diesem Kontext die korrespondierenden [4+1]-Cycloadditionsprodukte, oder auch Stannacyclopentene, als Produkt der Reaktion eines Stannylens mit einem Dien erhalten.<sup>[67, 200-207]</sup> In diesem Zusammenhang unterstützt Verbindung **2** die Vermutung einer vergleichsweise beständigen Sn=Sn-Doppelbindung des Distanns von *Kimmich* in Lösung.<sup>[5]</sup>

Wird das Distannacyclohexen **2** in Lösung bei Raumtemperatur gelagert, ist im Laufe von 24 Stunden eine Violettfärbung der Probe zu erkennen, verursacht durch mutmaßlich erneut gebildetes Distannen. Denkbar wäre eine formale Retro-*Diels-Alder*-Reaktion, unter erneuter Ausbildung der Edukte, welche zudem auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Verbindung **2** sollte daher als Feststoff bei -38 °C gelagert werden, um der formalen Retro-*Diels-Alder*-Reaktion entgegenzuwirken.

### 3.1.1.3 Bildung eines Azadistannacyclopropan

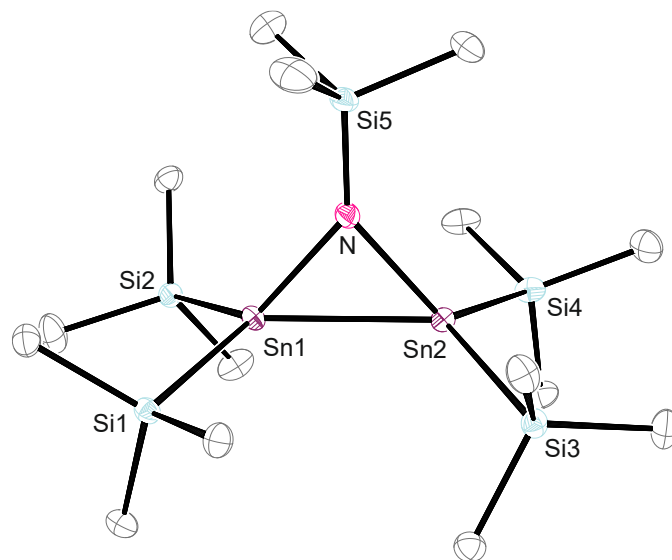
Wird das Distannen, gelöst in *n*-Pentan, bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylazid (TMS-Azid) versetzt, ist neben einem sofortigen Farbumschlag von violett zu gelb eine deutliche Gasentwicklung zu erkennen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt eine vollständige Reaktion der beiden Edukte (Schema 22).<sup>[5]</sup>



**Schema 22:** Reaktion des Distanns mit TMS-Azid.<sup>[5]</sup>

Aus einer konzentrierten Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan werden bei -38 °C nach zwei Tagen gelbe Kristalle der Verbindung **3** in einer Ausbeute von 73 % erhalten, deren Molekülstruktur in Abbildung 3 dargestellt ist. In der Molekülstruktur ist ein Azadistannacyclopropan, ein Dreiring bestehend aus zwei Zinn- und einem Stickstoffatom, zu erkennen. Denkbar wäre, dass nach initialer Addukt-Bildung molekularer Stickstoff von dem TMS-Azid unter Bildung eines Nitrens abgespalten

wird, welches dann im Zuge einer [2+1]-Cycloaddition mit der Sn=Sn-Doppelbindung reagiert. Ein zweiter möglicher Reaktionsweg ist die Bildung eines Triazolderivats, das aus einer [3+2]-Cycloaddition des TMS-Azids mit dem Distannen resultiert, gefolgt von der Abspaltung von N<sub>2</sub>. Beide Überlegungen plausibilisieren auch die Gasentwicklung während der Reaktion. Auch in diesem Fall reagiert das Distannen wie eine Sn=Sn-Doppelbindung und nicht wie zwei separierte Stannylene.



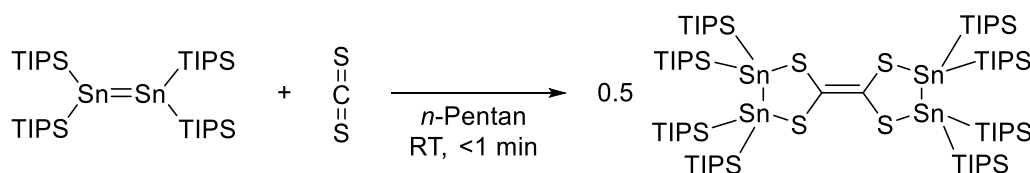
**Abbildung 3:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Azadistannacyclopropans **3** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. <sup>t</sup>Pr-Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 2.75465(13), Sn1-N 2.1065(11), Sn1-Si1 2.6183(4), Sn1-Si2 2.6451(4), Sn2-N 2.1134(11), Sn2-Si3 2.6358(4), Sn2-Si4 2.6433(4), N-Si5 1.7075(12), Sn1-N-Sn2 81.50(4), Sn1-N-Si5 137.96(6), Sn1-Sn2-N 49.14(3), Sn1-Sn2-Si3 117.816(9), Sn1-Sn2-Si4 121.299(10), Sn2-Sn1-N 49.36(3), Sn2-N-Si5 140.53(7), Sn2-Sn1-Si1 119.996(9), Sn2-Sn1-Si2 123.141(9), Si1-Sn1-Si2 112.414(12), Si3-Sn2-Si4 116.315(13), Si1-Sn1-N 117.45(3), Si2-Sn1-N 120.37(3), Si3-Sn2-N 118.10(3), Si4-Sn2-N 117.24(3).

In der Molekülstruktur ist das Stickstoff-Atom mittig über der Sn–Sn-Bindung lokalisiert und der interatomare Sn–Sn-Abstand mit 2.75465(13) liegt aufgrund des gespannten Dreirings im unteren Bereich von bekannten Sn–Sn-Einfachbindungen (2.7444(2) – 2.894(1) Å).<sup>[5, 95, 197-199, 208]</sup> Nach eingehender Recherche konnte nur ein weiteres Azadistannacyclopropan aus der Arbeitsgruppe um *Grützmacher* in der Literatur gefunden werden.<sup>[209]</sup> Dieses wird aus der Reaktion mit zwei Äquivalenten eines Stannylens und einem Azid erhalten. Im Zuge einer Cycloreversion reagiert dieses in Lösung in einem Gleichgewicht weiter zu einem Stannylen und Stannamin. Im Gegensatz dazu ist im Falle des Azadistannacyclopropans **3** bei Raumtemperatur spektroskopisch auch nach mehreren Tagen der Lagerung keine Zersetzung oder Rückreaktion bei Raumtemperatur erkennbar, was auf eine höhere Beständigkeit von **3** im Vergleich zum literaturbekannten Azadistannacyclopropan von *Grützmacher* hindeutet.<sup>[5, 209]</sup>

### 3.1.2 Ein *in situ* generiertes S-Heterocyclisches Carben

#### 3.1.2.1 Reaktion des Distannens mit CS<sub>2</sub> und BCF

Im Laufe eines Modulpraktikums, hat *Paul Winkler*, betreut durch *Roman Kimmich*, die Reaktion des Distannens mit Kohlenstoffdisulfid bei Raumtemperatur untersucht. Dabei konnte nach Kristallisation in *n*-Heptan eine Verbindung in Form gelber Kristalle erhalten werden, welche als ein Tetrathiafulvalen- oder auch Tetrathiaethylen-Derivat mit Distannan-Rückgrat angesehen werden kann (Schema 23).<sup>[185, 210]</sup>

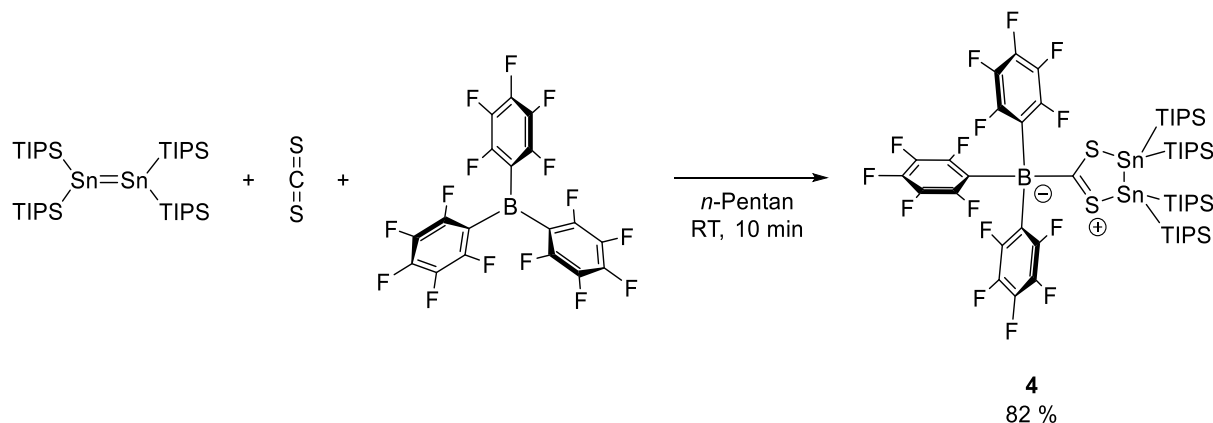


**Schema 23:** Reaktion des Distannens mit CS<sub>2</sub>.<sup>[185, 210]</sup>

Während Kohlenstoff-basierte Tetrathiafulvalene eine etablierte Verbindungsklasse in der Koordinationschemie oder bei dem Aufbau organischer Feldeffekttransistoren darstellen, sind analoge Verbindungen mit den schwereren Homologen des Kohlenstoffs äußerst selten.<sup>[211-213]</sup> In der Literatur konnte nach ausgiebiger Recherche nur ein einziges Tetrathiaethylen-Derivat mit Disilan-Rückgrat gefunden werden, während die analogen Germanium- und Zinn-basierten Verbindungen gänzlich unbekannt sind.<sup>[214]</sup> Die Bildung der Verbindung in Schema 23 (rechts) könnte durch eine Dimerisierung zweier *S*-Heterocyclischer Carbene (SHC) erklärt werden. Dabei gelten SHCs, oder auch Dithioalkylcarbene ganz im Allgemeinen als sehr reaktiv mit einer großen Neigung zur Dimerisierung.<sup>[215-217]</sup> Bereits theoretisch und experimentell untersucht wurde die Bildung von SHCs durch [2+3]-Cycloadditionsreaktionen von Alkinen mit CS<sub>2</sub> und die anschließende Dimerisierung der *in situ* gebildeten Carbene.<sup>[218-219]</sup> Vor diesem Hintergrund wäre jedoch die Reaktion eines Distannens mit CS<sub>2</sub> eine neue Möglichkeit um *in situ* ein SHC mit Distannan-Rückgrat zu synthetisieren.

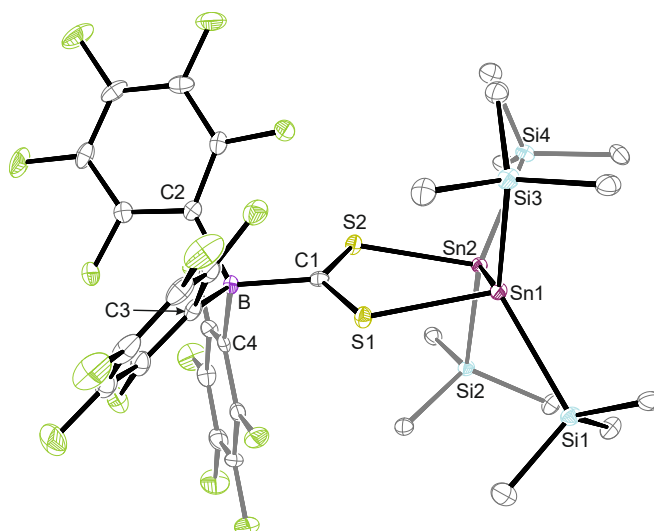
Um die These eines *in situ* erzeugten SHCs zu überprüfen, wird versucht, dieses über eine Abfangreaktion indirekt nachzuweisen. Bis heute ist die präparative Isolierung von Dithiocarbenen nicht gelungen und ein Nachweis konnte lediglich durch die Isolierung von Folgeprodukten indirekt erfolgen. Eine Möglichkeit die Bildung eines SHCs nachzuweisen ist, die *Lewis*-Basizität von diesem zur Bildung von beständigen *Lewis*-Säure-Base-Addukten zu nutzen. So konnte *Nagase* die Bildung eines postulierten, *in situ* generierten SHCs, welches mit Hilfe der Reaktion eines Disilens mit CS<sub>2</sub> dargestellt wurde, als *Lewis*-Säure-Base-Addukt mit Fulleren verifizieren.<sup>[220-221]</sup> Auf einem sehr ähnlichen Syntheseweg isolierte auch *Akasaka* die *Lewis*-Säure-Base-Addukte von SHCs auf Disilan- und Digerman-Basis mit Fullerenen.<sup>[222]</sup> Eine weitere, für solche Addukte viel verwendete *Lewis*-Säure ist das Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF), mit der auch *Villinger* ein formales SHC-BCF-Addukt isolieren konnte.<sup>[223]</sup>

Für den indirekten Nachweis eines möglichen, *in situ* genierten SHCs bei der Reaktion des Distannens von *Kimmich* mit CS<sub>2</sub>, wurde die Reaktion in Anwesenheit von BCF wiederholt. Hierfür wird das Distannen gemeinsam mit BCF in *n*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit CS<sub>2</sub> versetzt (Schema 24).



**Schema 24:** Die Reaktion des Distannens von *Kimmich* mit BCF und CS<sub>2</sub>.

Nach zehn Minuten des Rührens bei Raumtemperatur fällt ein gelber Feststoff aus der Lösung aus, der nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck aus *o*-DFB bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 82 % kristallin erhalten werden kann. Die Molekülstruktur der Verbindung **4** ist in folgender Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des SHC-BCF-Addukts **4** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. <sup>t</sup>Pr-Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 2.8531(2), Sn1-S1 2.5462(6), Sn1-Si1 2.6685(6), Sn1-Si3 2.6626(6), Sn2-S2 2.5252(6), Sn2-Si2 2.6823(6), Sn2-Si3 2.6585(7), S1-C1 1.688(2), S2-C1 1.693(2), B-C1 1.692(3), B-C2 1.653(3), B-C3 1.649(3), B-C4 1.651(3), S1-C1-B 117.66(16), S1-C1-S2 127.33(13), S2-C1-B 114.59(15).

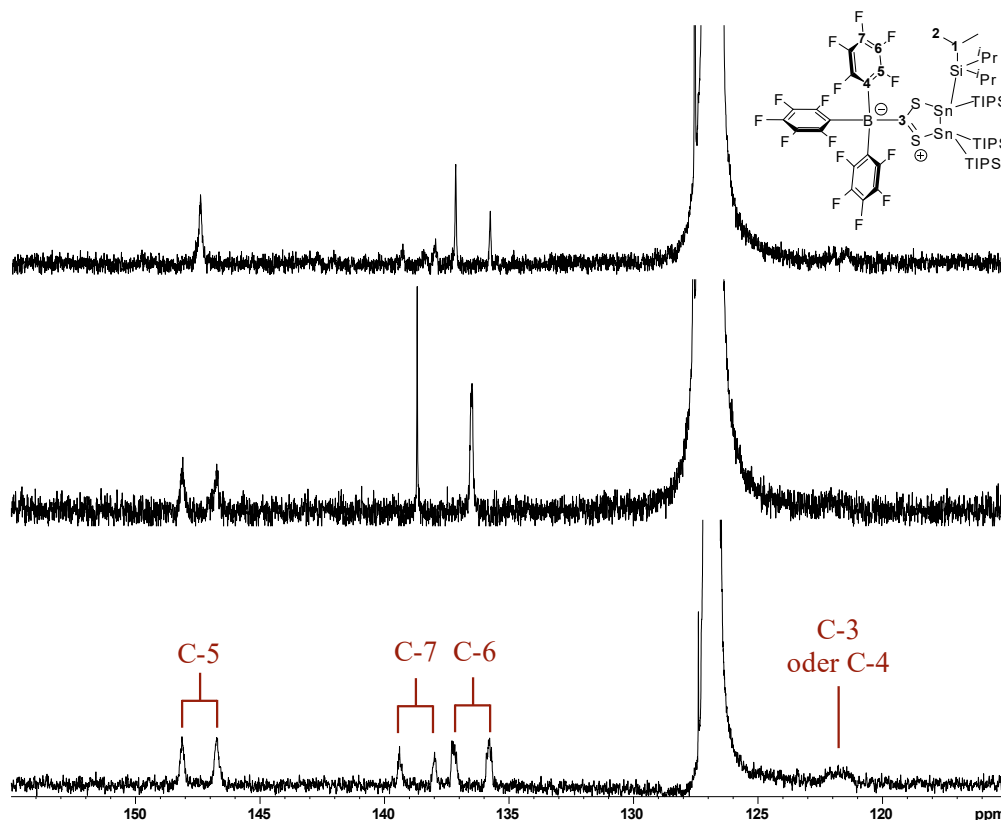
In der Molekülstruktur ist ein leicht verdrehter, fünf-gliedriger Heterocyclus, bestehend aus zwei Zinn-, zwei Schwefel- und einem Kohlenstoff-Atom, zu erkennen. Der interatomare Zinn-Zinn-Abstand

liegt mit 2.8531(2) Å im Bereich langer Sn-Sn-Einfachbindungen (2.7444(2) – 2.894(1) Å).<sup>[5, 95, 197-199, 208]</sup> Auch der Abstand zwischen den Schwefel und Zinn-Atomen (2.5462(6) Å und 2.5252(6) Å) entspricht dem literaturbekannteren Sn-S-Einfachbindungen (2.3932(7) – 2.644(2) Å).<sup>[224-226]</sup> Dahingegen sind die interatomaren Abstände zwischen den Schwefelatomen und dem Kohlenstoffatom mit 1.688(2) Å und 1.693(2) Å signifikant kleiner als in literaturbekannten S-C-Einfachbindungen (1.738 – 1.854 Å) und befinden sich vielmehr im Bereich von S=C-Doppelbindungen (1.667 – 1.728 Å).<sup>[224, 227-230]</sup> Dieser kurze interatomare Abstand kann auf die Delokalisation nichtbindender Elektronen der Schwefelatome in das freie  $p_{\pi}$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffs C1 zurückgeführt werden. Formal lässt sich somit Verbindung **4** als ein *Lewis*-Säure-Base-Addukt eines SHCs auf Distannen-Basis und BCF beschreiben, wodurch die intermediäre Bildung eines SHCs bestätigt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung der Verbindung **4** wäre die Dissoziation des Tetrathiaethylen-Derivats (aus der Reaktion des Distannens mit CS<sub>2</sub> siehe Schema 23) im Sinne eines *Wanzlick*-Gleichgewichts in zwei SHC-Fragmente, welche im Anschluss beständige *Lewis*-Säure-Base-Addukte mit BCF bilden.<sup>[231-234]</sup> Dieser Überlegung steht jedoch gegenüber, dass keine Reaktion des in Schema 23 gezeigten Tetrathiaethylen-Derivats mit BCF bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h zu beobachten ist. Bei erhöhter Temperatur ist NMR-spektroskopisch die langsame Bildung eines unbekanntes Folgeprodukts zu erkennen, welches jedoch nicht das SHC-BCF-Addukt **4** darstellt. Des Weiteren konnte keine Reaktion des Distannens mit BCF unter Abwesenheit von CS<sub>2</sub> NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

**NMR-Spektroskopie:** Neben den eindeutig zuordenbaren Resonanzen der aliphatischen Kohlenstoffatome von Verbindung **4** sind im Verschiebungsbereich aromatischer Kohlenstoff-Resonanzen insgesamt sieben Peaks zu erkennen, die sich aus vier verschiedenen Signalsätzen zusammensetzen. Die Zuordnung dieser Kohlenstoffresonanzen von **4** konnte auch durch verschiedenste NMR-Experimente nicht vollständig erfolgen. Zwar konnten durch verschiedenste <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-Entkopplungsexperimente die Resonanzen zwischen 130 ppm und 150 ppm den Fluor-gebundenen Kohlenstoffen des koordinierten BCFs zugeordnet werden (C4 – C7, beachte Nummerierung in Abbildung 5), jedoch verbleibt für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Pentafluorophenylgruppen, sowie für das formale Carben-Kohlenstoffatom des SHC-Fragments nur ein einziges Signal bei 129.9 ppm. Daraus folgt, dass eines der beiden Signale nicht aufgelöst werden konnte. Aus der Kopplung der quartären Kohlenstoffatome zu dem <sup>11</sup>B-Quadrupolkern, als auch im Falle des *ipso*-C-Atoms zu den <sup>19</sup>F-Kernen, folgt zudem eine starke Verbreiterung der beiden Resonanzen, sodass die Feinstruktur aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur unzureichend zu erkennen ist. Aufgrund der durch die <sup>19</sup>F-Entkopplung bedingten Veränderung des Signals bei 129.9 ppm kann abgeleitet werden, dass diese Resonanz durch das C-4 verursacht wird. Allerdings lässt sich aufgrund der geringen Intensität und starken Verbreiterung des Signals keine eindeutige Aussage treffen.

Denkbar ist, dass die fehlende Resonanz von dem aromatischen, deuterierten Lösemittel überlagert wird. Durch ein  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-Experiment konnte diese Vermutung jedoch weder eindeutig bestätigt noch falsifiziert werden. Aufgrund einer geringen Löslichkeit von **4** ist ein Wechsel auf ein aliphatisches Lösemittel nicht zielführend, ebenso wenig wie der Wechsel auf deuteriertes THF aufgrund einer zügigen Zersetzung der Verbindung in diesem Lösemittel, weswegen eine Überlagerung des Signals durch das NMR-Lösemittel nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 5:** Verschiedene Spektren von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten des SHC-BCF-Addukts **4** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , aufgenommen bei 176.07 MHz. Das untere Spektrum ist ein Standard  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das mittlere ein  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum bei dem der Entkoppler auf  $-165$  ppm eingestellt wurde und das obere ein  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum mit einer Einstellung des Entkopplers auf  $-127$  ppm.

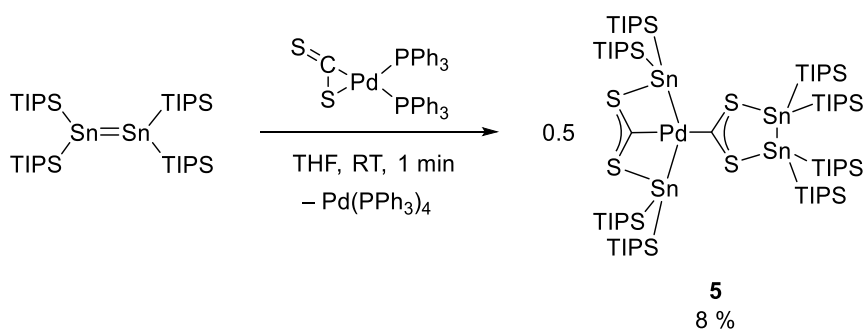
### 3.1.2.2 Reaktion des Distannens mit $\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$

Mit dem Ziel, die Koordination des postulierten, intermediär gebildeten SHCs auf Distannan-Basis als Ligand unter anderem an Übergangsmetallen zu untersuchen, wurde intensiv geprüft, ob in Anwesenheit eines löslichen Übergangsmetallkomplexes das *in situ* gebildete SHC ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit dem Metallzentrum bildet. Die Metall-Präkursoren sollten dabei im besten Fall weder mit dem Distannen, noch  $\text{CS}_2$  selbst reagieren, eine hohe Löslichkeit aufweisen, sodass mit einem Überschuss die Bildung eines Metall-SHC-Addukts gegenüber der Bildung des Tetrathiaethylen-Derivats statistisch begünstigt ist, und nach der Reaktion gut abzutrennen sein. Diese Vorgehensweise führte allerdings nie zu dem gewünschten Resultat, der Bildung eines SHC-Metallkomplexes und

stattdessen wurde stets das Tetrathiaethylen-Derivat als Produkt der Dimerisierung zweier SHCs nahezu instantan erhalten.

Obgleich das primäre Ziel, die Koordination eines postulierten, intermediär gebildeten SHCs auf Distannan-Basis an Übergangsmetallen zu untersuchen, nicht erreicht werden konnte, blieb die Möglichkeit das SHC an einer geeigneten CS<sub>2</sub>-Metallvorstufe selbst zu bilden. Diverse Beispiele von SHC-koordinierten Übergangsmetallkomplexen konnten bereits auf diesem Weg durch die Reaktion von [M]CS<sub>2</sub>-Komplexen (M = Mn, Fe, Ni, Nb, Rh, W) mit Alkinen dargestellt werden.<sup>[235-242]</sup> Als geeigneter Präkursor für die Reaktion mit dem Distannen wurde der (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCS<sub>2</sub> ausgewählt, welcher aus der Reaktion des Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit CS<sub>2</sub> in Form eines orange-gelben, kristallinen Feststoffs erhalten werden kann.<sup>[243]</sup>

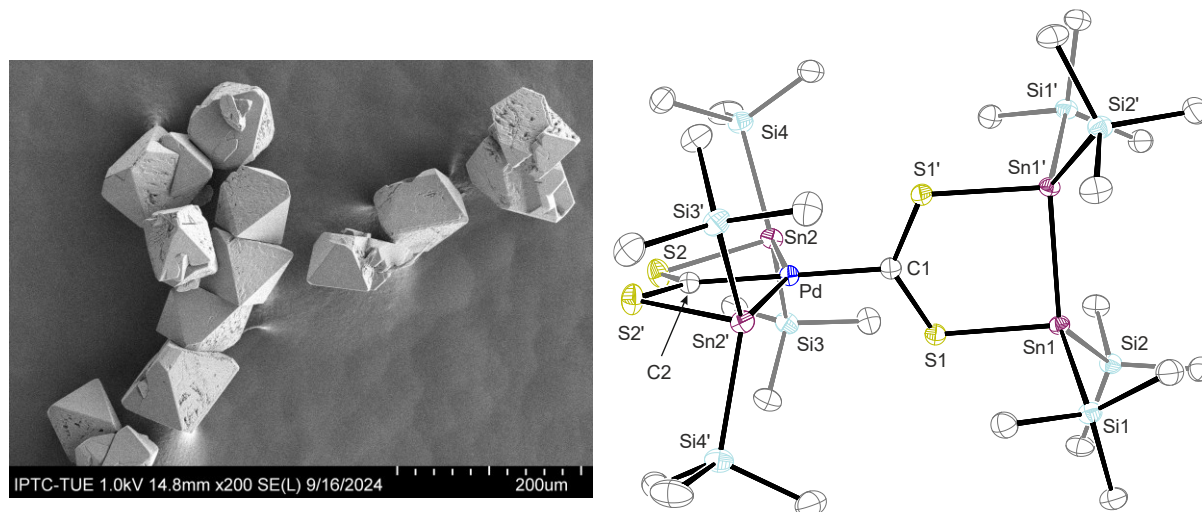
Dieser (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCS<sub>2</sub>-Komplex ist nur mäßig in Et<sub>2</sub>O, aliphatischen und aromatischen Lösemitteln löslich, weswegen bei der Reaktion des Komplexes mit dem Distannen auf THF zurückgegriffen wurde. In den initialen Experimenten wurden beide Edukte gelöst und schließlich die Distannen-Lösung zur Lösung des Pd-Komplexes tropfenweise zugegeben. Jedoch wurde im Laufe der Experimente festgestellt, dass sich der Pd-Komplex in THF innerhalb weniger Minuten unter einer Farbveränderung von gelb-orange über grün zu braun zersetzt, weswegen bei späteren Experimenten beide Edukte miteinander vermengt und bei Raumtemperatur mit THF versetzt wurden, ohne die Edukte initial vollständig zu lösen. Direkt nach der Zugabe des Lösemittels liegt eine rot-braune Lösung vor, aus der innerhalb von zwei Stunden kleine, dunkelrote oktaedrische Kristalle in einer Ausbeute von 8 % erhalten werden. NMR-spektroskopisch kann neben der Bildung von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (welche auch kristallographisch durch das Messen farbloser Kristalle in der Reaktionslösung bestätigt wurde) bereits nach fünf Minuten ein vollständiger Reaktionsumsatz beobachtet werden. Eine Untersuchung der für die röntgenkristallographische Untersuchung geeigneten, dunkelroten Kristalle ergibt in der Molekülstruktur ein planar koordiniertes Palladium, welches statt der Phosphan-Liganden nun von zwei Schwefel-substituierten formalen Carbenen koordiniert wird (Schema 25).



**Schema 25:** Die Reaktion des Distannens mit (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCS<sub>2</sub> in THF bei Raumtemperatur.

Aufgrund einer nicht festzustellenden Löslichkeit der Kristalle von **5** in aliphatischen, aromatischen, halogenierten und etherischen Lösemitteln, sowie in Aceton und Pyridin konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung von **5** in Lösung erfolgen. Der Komplex ist lediglich in CS<sub>2</sub> löslich,

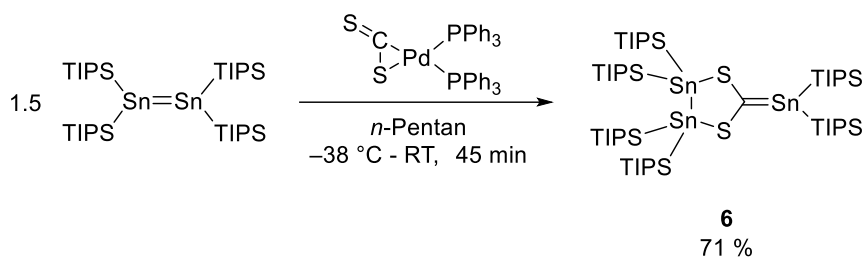
zersetzt sich jedoch innerhalb weniger Minuten darin und eine Mischung aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt zu einem NMR-Spektrum, welches keine sinnvolle Interpretation zulässt. Um neben der Molekülstruktur, einem UV/Vis-Spektrum und einer Elementaranalyse die Verbindung **5** weiter untersuchen zu können, wurde eine EDX-Analyse (EDX = *energy dispersive X-ray spectroscopy*) vorgenommen, wofür zuvor mit einem Rasterelektronenmikroskop (kurz: REM) verschiedene Aufnahmen der Kristalle erhalten werden. Eine der REM-Aufnahmen ist neben der Molekülstruktur des Pd-SHC-Komplexes **5** in der folgenden Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** REM-Bild der oktaedrischen Kristalle des Pd-SHC-Komplexes **5** (links), sowie dessen ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur in monokliner Raumgruppe  $I2/a$  (rechts). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.  $\text{Pr}$ -Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Sn1-Sn1' 2.81773(18), Sn1-S1 2.5172(4), Sn1-Si1 2.6407(4), Sn1-Si2 2.6473(4), S1-C1 1.6985(10), C1-Pd 2.044(2), Sn2-Pd 2.64113(10), Sn2-S2 2.5513(4), Sn2-Si3 2.6312(4), Sn2-Si4 2.6361(4), S2-C2 1.6990(12), S1-C1-Pd 116.58(6), S1-C1-S1' 126.85(13), Sn2-Pd-C1 103.876(4), Sn2-Pd-Sn2' 152.247(7), C1-Pd-C2 180.0, Sn2-Pd-C2 76.124(4).

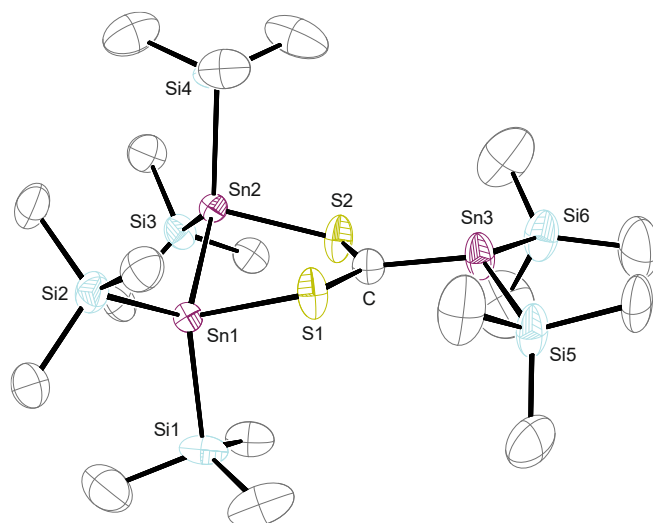
Die Molekülstruktur von **5** zeigt die erfolgreiche Bildung eines Pd-SHC-Komplexes, welcher aber nun keine Phosphan-Liganden mehr trägt. Stattdessen ist das Pd an ein zweites, carbenoides Kohlenstoffatom C2 gebunden, welches selbst über die Schwefelatome S2 und S2' mit zwei Stannyleneinheiten ( $\text{SnTIPS}_2$ ) verbunden ist. Beide Stannylene sind wiederum an das Pd-Atom gebunden, unter Ausbildung eines Bicyclus mit den zwei verbrückenden Atomen Pd und C2. Der C1-Pd-C2 Winkel von  $180.0^\circ$  ergibt in Kombination mit dem Sn2-Pd-Sn' Winkel von  $152.247(7)^\circ$  eine verzerrte, quadratisch planare Koordinationsumgebung am Pd-Atom. Der Komplex **5** kann als eine SHC und Stannylanion-stabilisierte Pd(II)-Verbindung betrachtet werden, was in guter Übereinstimmung mit der Koordinationsumgebung des Pd ist. Gleichzeitig kann der Bicyclus auch als ein Pd(II)-Zentrum, stabilisiert durch einen SnCSn-Pincer betrachtet werden. Pd-Pincer-Systeme bilden die Grundlage vieler gut untersuchter katalytischer Umsetzungen in unzähligen Reaktionen. Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit von **5** in Kombination mit der niedrigen Ausbeute von 8 % wurde auf eine weiterführende Untersuchung katalytischer Eigenschaften jedoch verzichtet.

Die geringe Ausbeute von **5** indiziert eine komplexe Reaktion mit vielen verschiedenen, unbekanntenen Nebenreaktionen, welche unter anderem durch die Zersetzung des Reaktanden  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCS}_2$  nach dem Lösen in THF (*vide supra*) bedingt werden könnten. Um dieser Zersetzung unter Einfluss von THF vorzubeugen, wurde die Reaktion des Distannens mit dem  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCS}_2$ -Komplex in kaltem *n*-Pentan wiederholt. Hierfür wurde Pd-Komplex in  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  kaltem *n*-Pentan suspendiert und tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten Lösung des Distannens in *n*-Pentan versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur liegt eine dunkelviolette Reaktionsmischung vor, aus der nach Aufarbeitung Verbindung **6** in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden kann (Schema 26).



**Schema 26:** Synthese des Stannaethens **6** durch die Reaktion des Distannens mit  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCS}_2$  in *n*-Pentan bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$ .

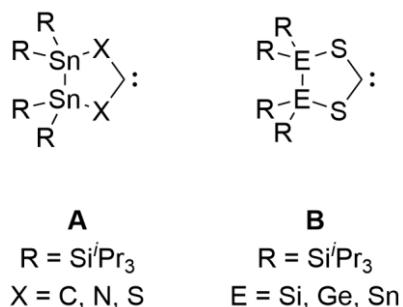
Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, violett-schwarze Einkristalle von **6** können aus einer gesättigten *n*-Pentan Lösung bei Raumtemperatur über Nacht erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in der folgenden Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Stannaethens **6** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. <sup>t</sup>Pr-Gruppen sind als Methylgruppen vereinfacht und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 2.8185(3), Sn1-S1 2.4772(9), Sn1-Si1 2.6323(10), Sn1-Si2 2.6416(10), Sn2-S2 2.4784(9), Sn2-Si3 2.6418(10), Sn2-Si4 2.6304(10), S1-C 1.742(3), S2-C 1.741(3), Sn3-C 2.073(3), Sn3-Si5 2.560(6), Sn3-Si6 2.627(7), Sn1-Sn2-S2 89.21(2), Sn2-Sn1-S1 89.23(2), Sn1-S1-C 109.13(11), Sn2-S2-C 109.12(11), S1-C-S2 125.9(2), S1-C-Sn3 116.40(17), S2-C-Sn3 117.26(17), C-Sn3-Si5 113.57(17), C-Sn3-Si6 110.3(2), Si5-Sn3-Si6 128.0(2).

In der Molekülstruktur von **6** ist eine neu gebildete C–Sn-Bindung zu erkennen, während weder ein Palladium-Atom noch Phosphan-Liganden vorhanden sind. Über  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen kann die Bildung von Pd-Phosphan-Spezies nachgewiesen werden, wobei jedoch das exakte stöchiometrische Verhältnis von Metall zu Ligand nicht näher bestimmt werden konnte. Die gesamte Struktur kann als SHC-Addukt von  $\text{Sn}(\text{TIPS})_2$  verstanden werden, wobei das *in situ* gebildete SHC folglich unter Spaltung der Sn–Sn-Bindung mit einem weiteren Äquivalent Distannen reagiert hat. Im Vergleich zu dem Stannylen-NHC-Addukt **1** (*vide supra*) ist das Sn3-Atom der Stannylen-Einheit im SHC-Addukt **6** deutlich weniger pyramidalisiert ( $\Sigma$  Winkel um Sn-Atom in Stannylen-Einheit: bei **1** ca.  $309^\circ$ ; bei **6** ca.  $352^\circ$ ). In Kombination mit dem im Vergleich zu Sn-C-Einfachbindungen (vgl. **1**: 2.3018(11) Å) kurzen interatomaren Abstand zwischen Sn3–C von 2.073(3) Å, deutet dies auf eine  $\pi$ -Bindung zwischen diesen Elementen hin. Bestätigt wird diese Vermutung durch die ähnlichen interatomaren Abstände in bereits publizierten Stannaethenen (2.003(5) – 2.032(5) Å).<sup>[244-248]</sup> Die strukturellen Unterschiede zwischen dem NHC-Stannylen **1** und dem SHC-Stannylen **6** können auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Carbene zurückgeführt werden. Im Fall von **6** scheint die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit im Vergleich zu **1** deutlich erhöht zu sein, was in der Bildung einer Sn=C-Doppelbindung resultiert.

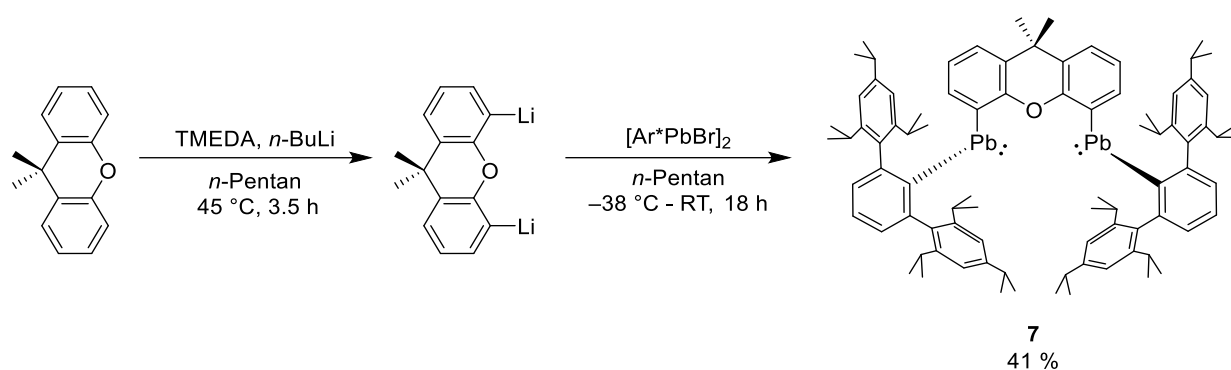
Genauere Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der nicht koordinierten SHC- und NHC-Carbene in **1** und **6** (Schema 27) über DFT-Berechnungen auf dem BP86-def2SVP//PBE0-def2TZVP-Theorieniveau führten diese bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit im SHC auf zwei verschiedene Einflüsse zurück. Zum einen führt der Austausch eines Stickstoffatoms durch Kohlenstoff oder Schwefel in **A** zu einer erheblichen Verringerung der Energie des carbenlokalisierten p-Orbitals (Einfluss 1), zum anderen hat der Fünfring im Rückgrat des Carbens einen maßgeblichen Einfluss auf die HOMO und LUMO-Energien der Carbene selbst. Wird das Tetrelatom E im Fünfring von **B** durch ein Gruppe 14-Element der höheren Periode ersetzt, nehmen sowohl die HOMO- als auch die LUMO-Energie mit steigender Periode deutlich zu (Einfluss 2). Folglich kann ein theoretisches Si-SHC als ein schlechterer  $\sigma$ -Donor, aber ein besserer  $\pi$ -Akzeptor als ein Ge-SHC oder ein Sn-SHC aufgefasst werden. Der Einfluss 1 der verbesserten  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit überwiegt an dieser Stelle gegenüber dem Einfluss 2, sodass die Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung möglich wird. Darüber hinaus konnte die Absorptionsbande der intensiv violett gefärbten Kristalle des Stannaethens **6** bei 518 nm mittels TDDFT (*Time-dependent density-functional theory*)-Berechnungen dem HOMO-LUMO-, genauer dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, zugeordnet werden. Mit der Synthese von **5** und **6** konnte somit gezeigt werden, dass das *in situ* erzeugte SHC aus der Reaktion des Distannens mit  $\text{CS}_2$  prinzipiell als Ligand für Übergangsmetalle sowie Tetrylenverbindungen verwendet werden kann.



## 3.2 Bis(tetrylene) und ihre Reaktivität

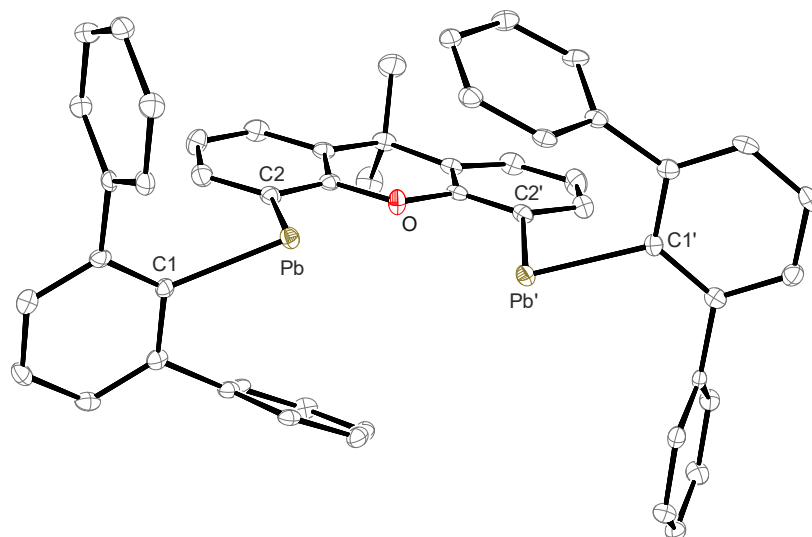
### 3.2.1 Synthese eines Bis(plumbylens)

Die Synthese und Isolation rein kinetisch stabilisierter Bis(tetrylene) stellt bis heute eine große Herausforderung dar. Ergänzend zu den in der Einleitung (Kapitel 2.2) bereits erwähnten, wenigen Beispielen in der Reihe dieser Bis(tetrylene), konnte das Bis(plumbylen) **7** mit Xanthen-Rückgrat über eine zweifache Lithiierung des 9,9-Dimethylxanthenes und anschließender Salzmetathese mit  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  in *n*-Pentan in einer Ausbeute von 41 % erhalten werden (Schema 28).



**Schema 27:** Synthese des Bis(plumbylens) **7**.

**Kristallstrukturanalyse:** Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, rote Kristalle von **7** konnten im Zuge der Aufreinigung des Rohprodukts aus einer Lösung dessen in *n*-Pentan bei Raumtemperatur über Nacht erhalten werden. Die Molekülstruktur des Bis(plumbylens) **7** in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_32_12$  ist in Abbildung 8 dargestellt und beinhaltet dasselbe Strukturmotiv wie das ebenfalls auf dem Xanthen-Rückgrat basierende, literaturbekannte Bis(stannylen) und Bis(germylen).<sup>[4, 96]</sup> Im Festkörper zeichnet sich das Bis(plumbylen) **7** durch ein Inversionszentrum aus, wodurch eine Hälfte des in Abbildung 8 dargestellten Moleküls durch eine Symmetrieoperation erzeugt wurde. Die beiden Bleiatome sind etwas aus der Xanthen-Ebene gedreht und ihr interatomarer Abstand beträgt im Festkörper 4.200 Å. Damit liegt dieser sowohl knapp über der Summe ihrer Van-der-Waals-Radii von 4.04 Å, sowie deutlich über den interatomaren Abständen zweier Bleiatome mit einer Einfachbindung (2.839(4) – 2.9448(6) Å).<sup>[249-252]</sup> Zudem ist der Pb-Pb-Abstand größer als in dimerisierten Plumbylenen mit einer schwachen Pb-Pb-Wechselwirkung (3.0640(8) – 3.537(1) Å), weshalb im Festkörper von zwei separierten Bleiatomen ohne Wechselwirkung ausgegangen werden kann.<sup>[70, 253]</sup>



**Abbildung 8:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bis(plumbylens) **7** in tetragonaler Raumgruppe  $P4_32_12$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sowie 'Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] und interatomare Abstände (ausgelesen aus ORTEP-3 v2020.1): Pb-Pb' 4.200, Pb-C1 2.299(3), Pb-C2 2.272(3), C1-Pb-C2 92.23(10)

**NMR-Spektroskopie:** Die chemischen Verschiebungen für zweiwertige, analoge Zinn- und Bleiverbindungen in den  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -Spektren stehen über die folgende Gleichung miteinander in Zusammenhang:<sup>[254]</sup>

$$\delta(^{207}\text{Pb}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 2336$$

Für das Bis(plumbylen) **7** ist eine  $^{207}\text{Pb}\{\text{H}\}$ -Resonanz bei 6461 ppm zu beobachten, welche mit der für das analoge Bis(stannylen) bestimmten chemischen Verschiebung im  $^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 1390 ppm für die Sn-Atome korreliert.<sup>[96]</sup> Denkbar wäre, dass in Lösung die Flexibilität des Xanthens zu einer Annäherung und Wechselwirkung der beiden Bleiatome führt und somit ein Gleichgewicht zwischen einem Bis(plumbylen) **7** und einem Diplumben vorliegt. Bei zwei chemisch und magnetisch äquivalenten Bleiatomen in einem Diplumben liegt jedoch ein  $A_2$ -Spinsystem vor, welches aufgrund ihres einzigen NMR-aktiven  $^{207}\text{Pb}$ -Isotops und fehlendem Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung keinerlei Aussage über die Wechselwirkung beider Bleiatome miteinander zulässt. Die bleigebundenen Kohlenstoffatome zeigen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei ungewöhnlich hohen Frequenzen von 248.7 ppm und 259.1 ppm, welche auf den SO-HALA-Effekt (*spin-orbit heavy-atom effect on the light atom shielding*) zurückzuführen sind.<sup>[255-257]</sup> Dieser Effekt beschreibt die Entschirmung der Leichtatome und damit die Verschiebung der Resonanzen zu höheren Frequenzen, induziert durch die Spin-Bahn-Kopplung benachbarter Schweratome.<sup>[255-257]</sup>

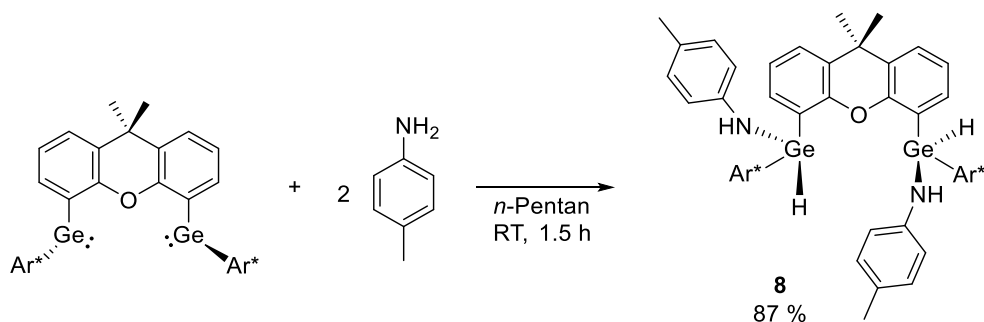
Das Bis(plumbylen) **7** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur langsam, bei Lichteinwirkung zügig unter Ausbildung eines Bleispiegels und sollte daher als Feststoff lichtgeschützt bei  $-38\text{ °C}$  gelagert werden.

### 3.2.2 Reaktionen des Bis(germylens) mit Aminen

Die Aktivierung von kleinen Molekülen durch Metallkomplexe, ein Bereich der Chemie, der primär mit Übergangsmetallsystemen assoziiert wird, bildet in jüngster Zeit auch in der Hauptgruppenchemie ein Teilgebiet von hohem Interesse.<sup>[258-261]</sup> Im Allgemeinen ist die Umwandlung von ubiquitären und thermodynamisch stabilen Molekülen in nützliche Bausteine für die Synthese eines der wichtigsten Themengebiete der Chemie. Um Alternativen für teure Übergangsmetalle zu schaffen, rücken unter anderem die schweren Gruppe 14-Elemente immer weiter in den Vordergrund der Forschung auf diesem Gebiet.<sup>[262-263]</sup>

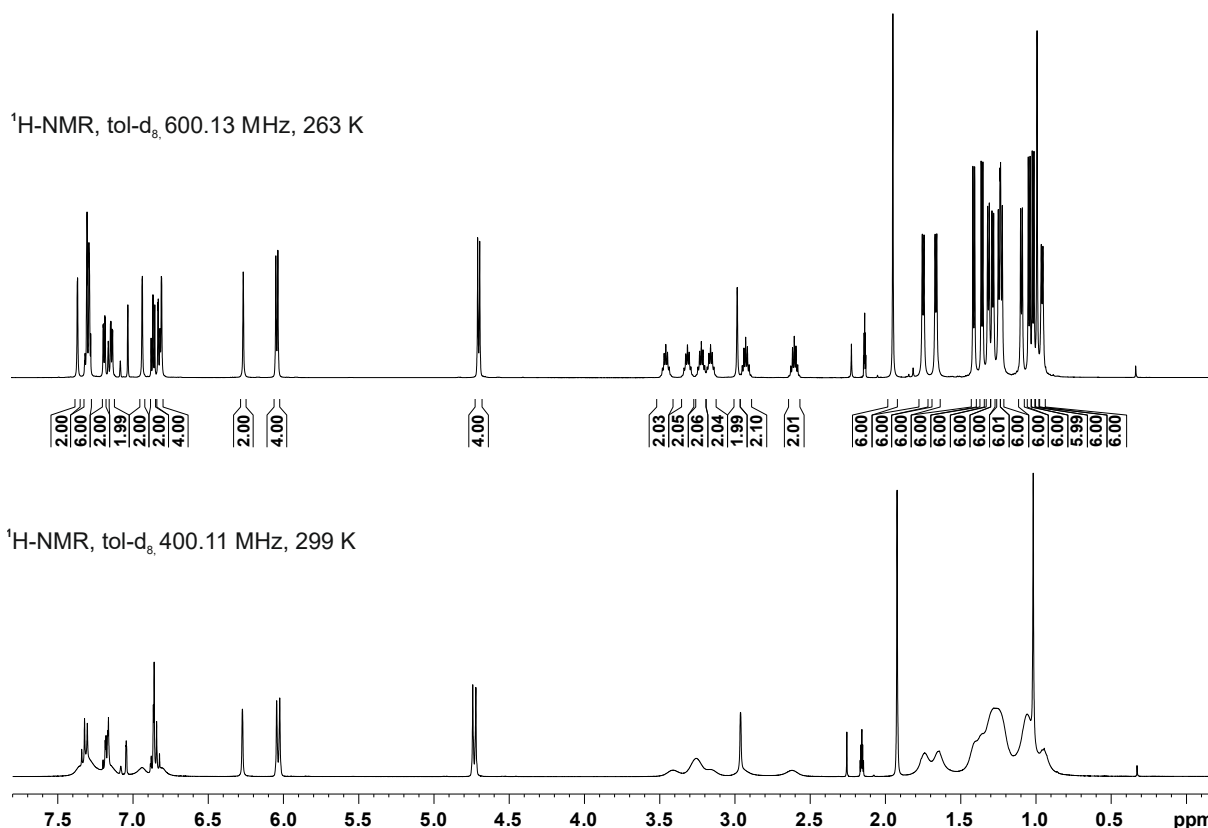
In Anlehnung an Untersuchungen aus der Literatur zur Aktivierung von N–H-Bindungen bei Ammoniak, Hydrazin und Aminen, wurde auch das vom Autor synthetisierte Bis(germylen) auf Xanthen-Basis mit Ammoniak bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht.<sup>[264-267]</sup> Nach dem Begasen einer Lösung des Bis(germylens) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit NH<sub>3</sub> (1 atm) bei Raumtemperatur tritt eine sofortige Entfärbung der zuvor orangen Reaktionslösung ein und eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt einen vollständigen Umsatz des Bis(germylens). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist jedoch eine extreme Verbreiterung der Signale zu erkennen, die zum einen auf eine Zersetzung des Edukts, zum anderen auf eine starke Dynamik innerhalb der potenziell neuen Verbindung hindeuten kann. Ohne Erfolg wurde durch verschiedene Tieftemperatur-NMR-Messungen versucht diese potenzielle Dynamik auszufrieren. Eine Kristallisation gelang ebenfalls nicht, sodass keine Aussage über ein eventuell gebildetes Produkt oder eine mögliche N–H-Bindungsaktivierung getroffen werden kann.

Um die Reaktivität des Bis(germylens) gegenüber N–H-Bindungen verstehen zu können, wird der Einfluss von anderen Substituenten untersucht. Mit dem Ziel, die Geschwindigkeit der Reaktion durch eine mutmaßlich höhere kinetische Barriere zu verlangsamen, wird ein sterisch anspruchsvollerer Aryl-Ligand im Gegensatz zum Proton verwendet. Hierfür wird *p*-Toluidin äquimolar mit dem Bis(germylen) umgesetzt. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt einen selektiven, aber unvollständigen Umsatz des Bis(germylens), während das *p*-Toluidin vollständig verbraucht wurde. Erst nach Zugabe eines zweiten Äquivalents des Amins ist eine Entfärbung der zuvor orangen Reaktionslösung und ein vollständiger Umsatz beider Edukte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten (Schema 29).



**Schema 28:** Umsetzung des Bis(germylens) mit *p*-Toluidin.

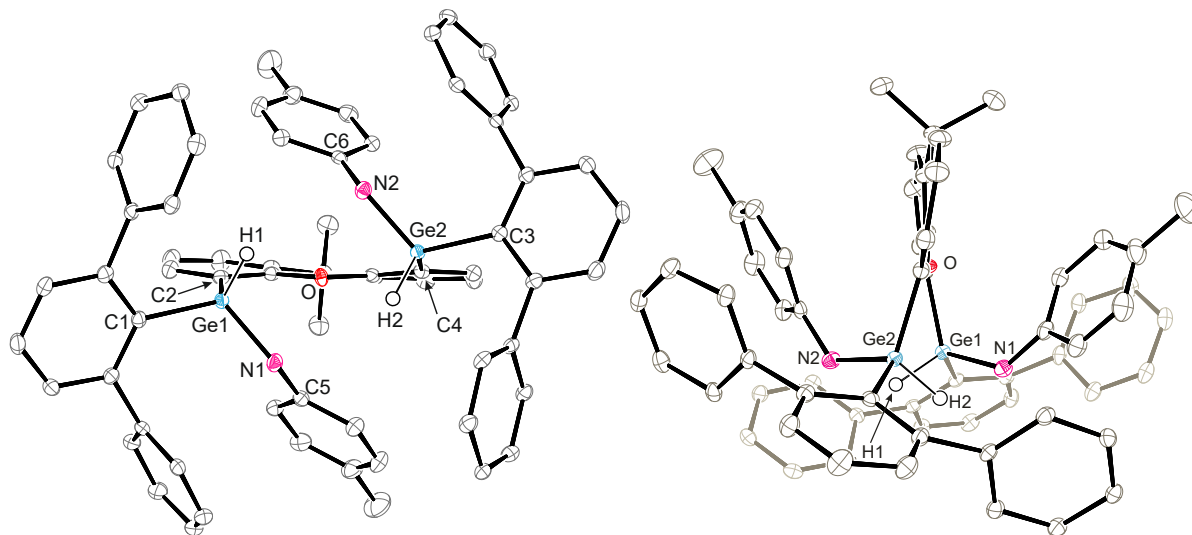
In der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Reaktionskontrolle ist, ähnlich wie bei der Reaktion mit  $\text{NH}_3$ , eine starke Verbreiterung der Signale zu erkennen, die erneut einen Hinweis auf eine hohe Dynamik beziehungsweise einen schnellen chemischen Austausch auf der NMR-Zeitskala, innerhalb des Produktes hindeuten. Durch eine Messung bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  kann diese Dynamik ausgefroren / der chemische Austausch verlangsamt werden, wodurch eine Interpretation der Feinstruktur der Signale im Spektrum und eine Zuordnung von ihnen über zweidimensionale NMR-Spektroskopie möglich wird. Der Unterschied der NMR-Spektren bei den verschiedenen Temperaturen wird in Abbildung 9 deutlich.



**Abbildung 9:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung des Bis(germylens) mit *p*-Toluidin bei verschiedenen Temperaturen und Messfrequenzen in deuteriertem Toluol.

**Anmerkung:** Im Laufe dieser Arbeit werden einige Verbindungen diskutiert, die eine vergleichbare Dynamik innerhalb der Verbindung besitzen und eine damit verbundene, starke Verbreiterung der Signale in den NMR-Spektren zu beobachten ist. Die Messtemperatur, bei der die beste Auflösung der Feinstruktur erreicht wird, variiert je nach Verbindung stark; die Verbesserung ist aber vergleichbar mit den in Abbildung 9 dargestellten Spektren. Da die Verbindungen aufgrund von einer meist niedrigen Symmetrie Spektren mit vielen verschiedenen, teils unübersichtlichen Signalsätzen ergeben, ist mit einer Abbildung dieser nur ein geringer Informationsgewinn verbunden. Daher wird im Folgenden auf die Darstellung der Spektren bei verschiedenen Temperaturen verzichtet, mit dem Verweis, die Temperaturabhängigkeit der diskutierten / analysierten Spektren im Experimententeil dieser Arbeit zu beachten.

Wird die Reaktionsmischung des Rohproduktes in *n*-Pentan filtriert und die Konzentration des Produktes durch teilweise Evaporation des Lösemittels erhöht, kristallisiert das Bis(aminogerman) **8** bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen in einer Ausbeute von 87 % in Form farbloser Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 10 dargestellt.

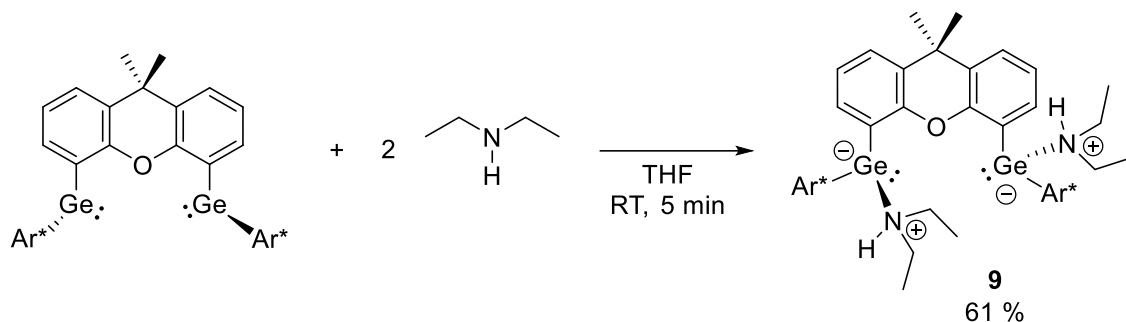


**Abbildung 10:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bis(aminogermans) **8** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, *i*Pr-Gruppen und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9795(15), Ge1-C2 1.9524(15), Ge1-H1 1.420(17), Ge1-N1 1.8519(13), Ge2-C3 1.9758(15), Ge2-C4 1.9427(15), Ge2-H2 1.445(17), Ge2-N2 1.8458(13), N1-C5 1.408(2), N2-C6 1.398(2), Ge1-N1-C5 126.67(11), Ge2-N2-C6 129.62(11), N1-Ge1-H1 102.8(7), N1-Ge1-C1 113.63(6), N1-Ge1-C2 108.09(6), C1-Ge1-C2 110.41(6), N2-Ge2-H2 101.6(7), N2-Ge2-C3 112.99(6), N2-Ge2-C4 111.13(6), C3-Ge2-C4 110.37(6).

In der Molekülstruktur ist die zweifache, formale oxidative Addition je einer N–H-Bindung eines *p*-Toluidins an jeweils eines der Germaniumatome erkennbar. Daraus resultieren zwei Germaniumhydride, deren Schwingung im IR-Spektrum, ähnlich wie bei literaturbekannten Ge(IV)–H-Schwingungen, bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen sind.<sup>[265, 268-269]</sup> Beide Germaniumatome sind deutlich aus der Ebene des Xanthen-Rückgrats gedreht und beide *p*-Tolyl-substituierten Amine sind, vermutlich aus sterischen Gründen, auf gegenüberliegenden Seiten der Xanthen-Ebene lokalisiert. Die interatomaren Ge–N-Abstände liegen mit  $1.8519(13)\text{ Å}$  und  $1.8458(13)\text{ Å}$  im Bereich literaturbekannter Ge–N-Einfachbindungen ( $1.8476(13)\text{ Å}$  –  $1.866(1)\text{ Å}$ ).<sup>[265, 268-270]</sup> Beispiele für die oxidative Additionen einer N–H-Bindung an ein einziges Germaniumzentrum sind literaturbekannt, aber im Vergleich zu der N–H-Bindungsaktivierung mit Übergangsmetallen nach wie vor selten zu finden, weswegen diese Art der Aktivierung weiterhin Gegenstand aktueller Forschung ist.<sup>[264-265, 271-272]</sup>

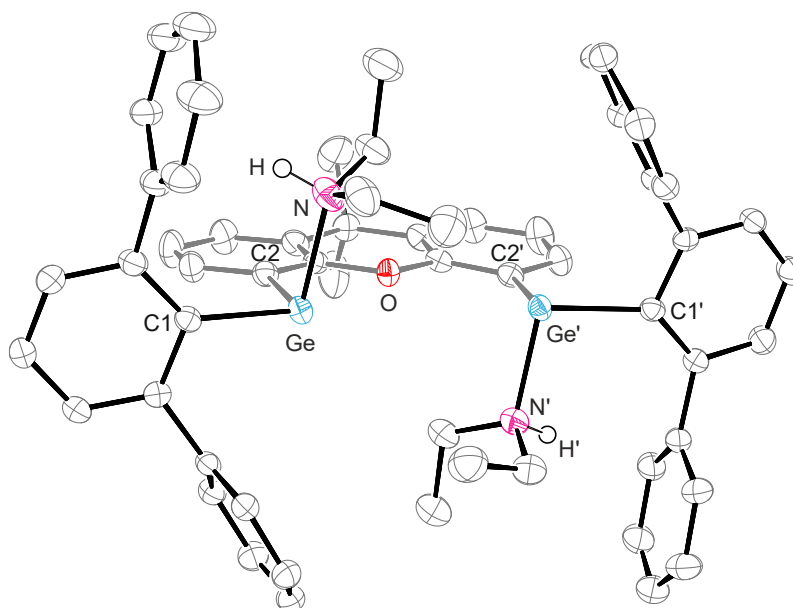
Um den Einfluss der Substituenten am Amin weiter zu untersuchen, wird die Reaktion mit einem sekundären Alkylamin statt eines primären Arylamins untersucht. Hierfür wird eine orange Lösung des Bis(germylens) in THF mit einem Überschuss an Diethylamin bei Raumtemperatur versetzt. Nach fünf

Minuten Reaktionszeit liegt eine hellere, gelbe Reaktionslösung vor und es kann NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz des Bis(germylens) zu einem neuen Produkt **9** detektiert werden (Schema 30).



**Schema 29:** Umsetzung des Bis(germylens) mit Diethylamin.

Wird das Lösemittel unter vermindertem Druck teilweise evaporiert und so die Konzentration des Produkts in Lösung erhöht, werden nach drei Tagen bei Raumtemperatur große, blassgelbe Kristalle der Verbindung **9** erhalten, deren Molekülstruktur in Abbildung 11 zu sehen ist.



**Abbildung 11:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bis(amin) koordinierten Bis(germylens) **9** in monokliner Raumgruppe  $C2/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome,  $t$ Pr-Gruppen und cokrystallisiertes THF sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-N 2.156(2), Ge-C1 2.081(2), Ge-C2 2.042(2), N-H 0.91(4), N-Ge-C1 98.85(9), N-Ge-C2 93.19(9), C1-Ge-C2 94.47(9), Ge-N-H 106(2).

Eine Hälfte der Molekülstruktur in Abbildung 11 wurde durch eine Symmetrieoperation erzeugt. Die Molekülstruktur zeigt, dass die Koordination eines Diethylamins an je eines der Germylen-Zentren ohne eine N–H-Bindungsaktivierung erfolgt ist. Das Xanthen-Rückgrat ist nicht verdreht und die Substituenten an den Germaniumatomen sind trigonal pyramidal angeordnet, was im Einklang mit der Überlegung eines freien Elektronenpaares an den Germaniumatomen steht. Auch ist der interatomare Ge–N-Abstand mit 2.156(2) Å im Vergleich zu dem Bis(aminogerman) **8** deutlich vergrößert, was

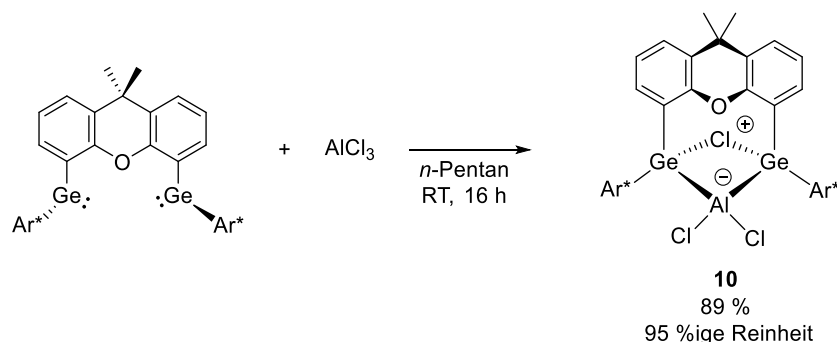
ebenfalls für ein reines *Lewis*-Säure-Base-Addukt spricht.<sup>[192, 271]</sup> Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den Reaktionen des *p*-Toluidins und Diethylamins mit dem Bis(germylen), könnte das  $\pi$ -System des Arylamins liefern. Wird das Wasserstoffatom im Zuge dieser Aktivierung als Proton abgespalten, ist das  $\pi$ -System in der Lage die entstehende negative Ladung durch Delokalisierung zu stabilisieren. Das Arylamin ist folglich azider als das Alkylamin, was die beiden unterschiedlichen Reaktionsprodukte erklären könnte.

In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **9** ist, wie bei den NMR-Spektren der anderen Umsetzungen des Bis(germylens) mit Aminen bzw. N–H-Bindungen, eine deutliche Verbreiterung der Signale erkennbar. Es wurde versucht diese Verbreiterung, welche auf eine hohe Dynamik oder einen schnellen chemischen Austausch der Verbindung in Lösung hindeutet, durch Messung der NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zu verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine Messmethode eruiert werden, die eine Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale ermöglicht. Darüber hinaus sind die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffe stark verbreitert, weshalb neben einer Molekülstruktur und Elementaranalyse lediglich die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzen angegeben werden, ohne Zuordnung dieser zu einzelnen Positionen im Molekül. Interessanterweise weist Verbindung **9** in kristalliner Form kaum eine, oder wenn nur eine blassgelbe Färbung auf, nimmt aber in Lösung eine dunkelgelbe bis orange Farbe an. Um eine eventuelle Reversibilität der Koordination des Amins zu untersuchen, wurden Kristalle von Verbindung **9** in verschiedenen Lösemitteln gelöst und das Lösemittel, sowie mutmaßlich freies Diethylamin, im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Darüber hinaus wurde die Verbindung unter vermindertem Druck für 24 h auf 80 °C erwärmt, wobei die Rückbildung des orangen Bis(germylens) im Zuge einer Dissoziation des Ethylamins jedoch nicht beobachtet werden konnte.

### 3.2.3 Reaktion der Bis(tetrylene) mit Elementhalogeniden der Gruppe 13

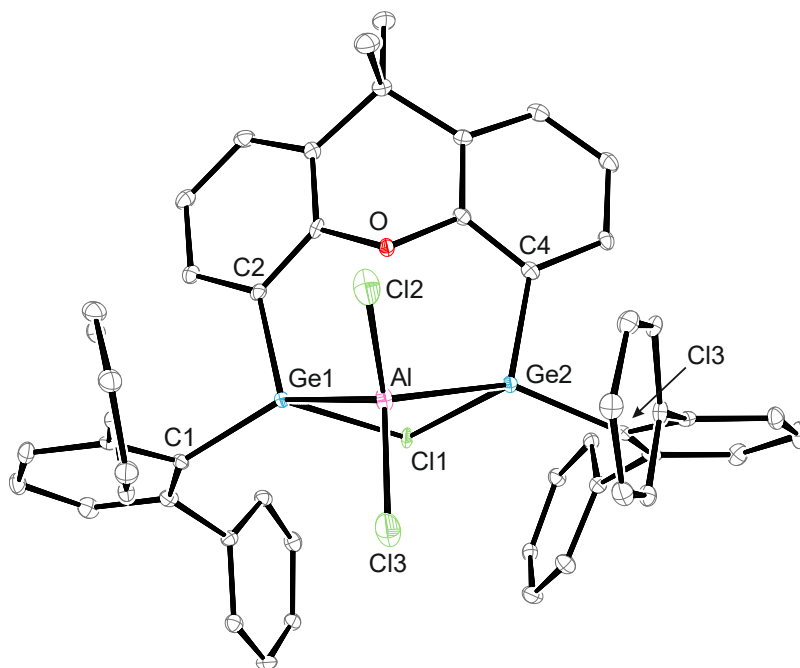
#### 3.2.3.1 Reaktion des Bis(germylens) mit AlCl<sub>3</sub>

In Anlehnung an die in der Masterarbeit des Autors untersuchte Reaktion des Bis(germylens) mit BCl<sub>3</sub> · SME<sub>2</sub>, wurde von *Schneider* im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums untersucht, ob auch andere Elementhalogenide der Gruppe 13 vergleichbar reagieren.<sup>[3-4, 9]</sup> Hierfür wird AlCl<sub>3</sub> mit dem Bis(germylen) vermengt und bei Raumtemperatur in *n*-Pentan suspendiert. Nach einer Reaktionszeit von 16 h liegt eine gelbe Suspension vor, aus welcher nach Filtration und Kristallisation die in Schema 31 gezeigte Verbindung **10** isoliert werden kann.



**Schema 30:** Reaktion des Bis(germylens) mit  $\text{AlCl}_3$ .

Gelbe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können in einer Ausbeute von 89 % und 95 %iger Reinheit bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung des Rohprodukts nach einer Nacht erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **10** ist in Abbildung 12 dargestellt und ist isostrukturell zu der analogen Borverbindung  $\text{Bis}(\text{g})\text{BCl}_3$ , welche nach Reaktion des Bis(germylens) mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  erhalten wurde.<sup>[3-4]</sup>

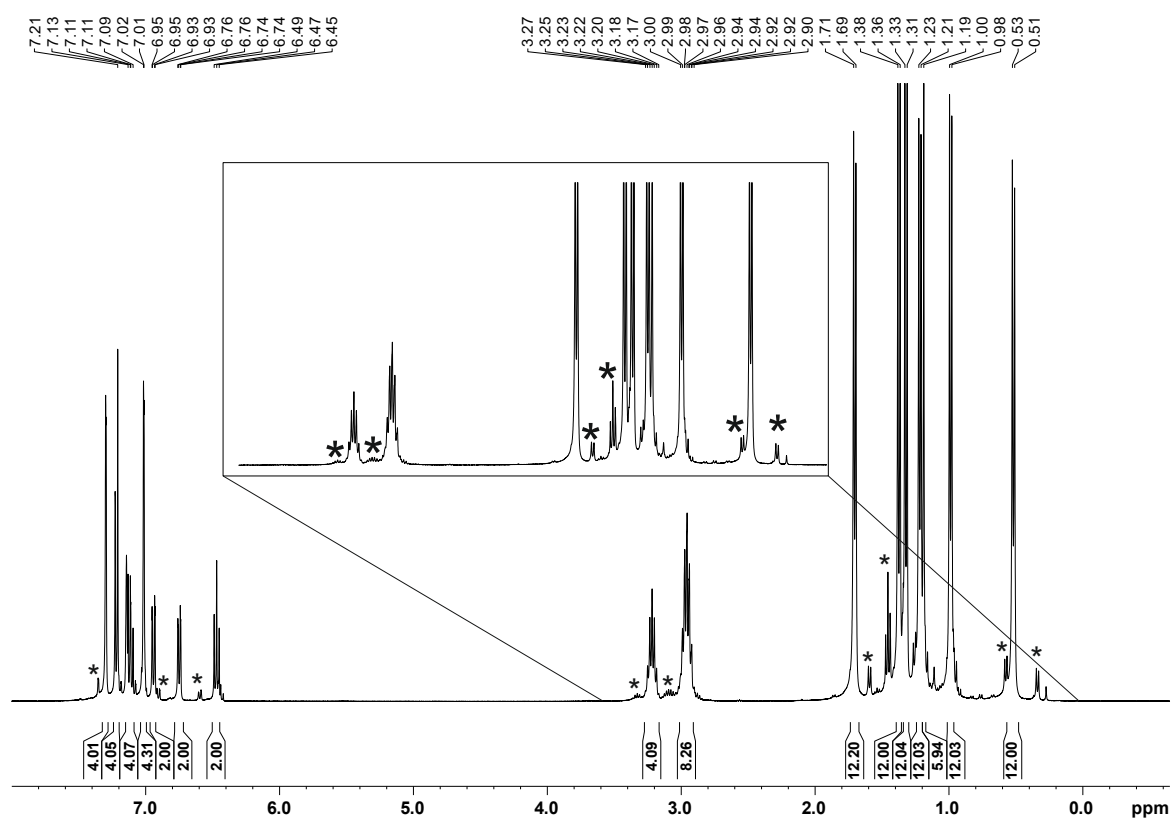


**Abbildung 12:** ORTEP-Darstellung von einer der beiden unabhängigen Molekülstrukturen des  $\text{Bis}(\text{g})\text{AlCl}_3$  **10** in monokliner Raumgruppe  $P2_1$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und *i*Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.974(4), Ge1-C2 1.975(4), Ge1-Al 2.5181(12), Ge1-Cl1 2.4786(9), Ge2-C3 1.971(3), Ge2-C4 1.974(4), Ge2-Al 2.5276(11), Ge2-Cl1 2.4942(9), Al-Cl2 2.1139(16), Al-Cl3 2.1174(16), Ge1-Al-Ge2 90.58(4), Ge1-Cl1-Ge2 92.29(3), Cl2-Al-Cl3 114.19(7).

Das Aluminium-Atom ist tetravalent gebunden und wird symmetrisch von den beiden Germanium-Atomen koordiniert. Eine vergleichbare Koordination zweier Germanium- an einem Aluminium-Atom ist ein in der Literatur weniger bekanntes Bindungsmotiv, welches nur in einem kationischen Germanium-Aluminium-Cluster und zwei Germylaluminaten beschrieben wurde.<sup>[273-275]</sup> Die beiden Germanium-Atome werden durch ein Chlorid miteinander verbrückt und diese  $\mu_2$ -Koordination des

Chlor-Atoms ist gekennzeichnet durch einen, im Vergleich zu Ge–Cl-Einfachbindungen verlängerten interatomaren Ge–Cl-Abstand, welcher mit 2.4786(9) Å und 2.4942(9) Å im kurzen Bereich für vergleichbare Struktur motive liegt (2.457(1) – 2.604(2) Å).<sup>[276-278]</sup> Die interatomaren Ge–Al-Abstände befinden sich mit 2.5181(12) Å und 2.5276(11) Å im Bereich langer Einfachbindungen zwischen diesen Elementen (2.4851(5) – 2.563(6) Å).<sup>[92, 279-280]</sup> Die Bildung des Ge–Al–Cl–Ge-Vierlings kann, wie einleitend in Kapitel 2.2 für das analoge BCl<sub>3</sub>-Additionsprodukt erwähnt, als Resultat einer initialen oxidativen Addition der Al–Cl-Bindung an eines der Germylenzentren, gefolgt von einer Adduktbildung des anderen Germylens mit dem AlCl<sub>2</sub>-Fragment, verstanden werden. Aufgrund des vakanten p-Orbitals an dem adduktbildenden Germylenzentrum ist eine weitere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung möglich, womit der verbrückende Chlorido-Ligand den Vierring vervollständigt.

Das Insertionsprodukt **10** kristallisiert exzellent in *n*-Pentan und kann auch ohne großen Produktverlust mehrmals umkristallisiert werden. Jedoch ist selbst nach wiederholter Kristallisation NMR-spektroskopisch eine unbekannte Verunreinigung erkennbar, die nie vollständig abgetrennt werden konnte. Aufgrund der Resonanzen und ihrer Feinstruktur, die sowohl im aliphatischen als auch aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums erkennbar sind, liegt aufgrund der eingesetzten Edukte nahe, dass eine Terphenyl-haltige Verunreinigung vorliegt (Abbildung 10).

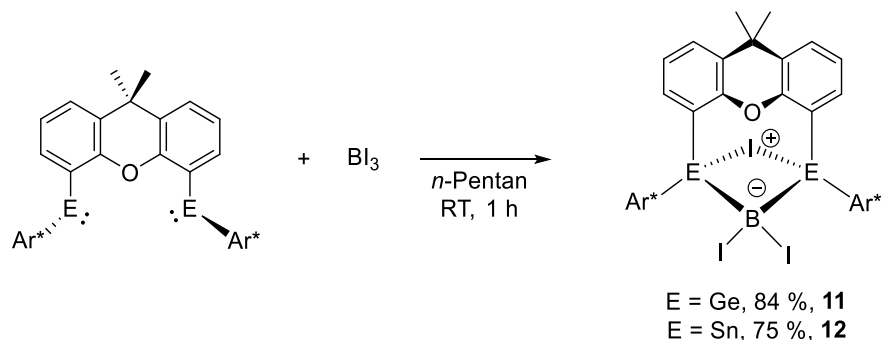


**Abbildung 13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der gelösten Kristalle von Bis(g)AlCl<sub>3</sub> **10**. Die mit Stern markierten Resonanzen kennzeichnen eine unbekannte Verunreinigung, welche im hervorgehobenen, aliphatischen Bereich gut zu erkennen ist.

Im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte in Lösung trotz Unterdrückung des Hintergrundsignals keine Aluminiumresonanz gefunden werden. Dies liegt vermutlich an der starken Verbreiterung der Resonanz, wie sie häufig bei molekularen Aluminiumverbindungen beobachtet werden. Begründet wird dies oft mit einer schnellen Relaxation des Aluminium-Quadrupolkerns mit einem Kernspin von  $I = 5/2$ , welche in einer großen Linienbreite resultiert.<sup>[281]</sup>

### 3.2.3.2 Reaktion des Bis(germylens) und Bis(stannylens) mit $\text{BI}_3$

Im Zuge der Masterarbeit des Autors konnte ein Additionsprodukt nach der Reaktion des Bis(germylens) mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  erhalten werden.<sup>[3-4]</sup> Wird jedoch dieselbe Reaktion mit der analogen Zinnverbindung durchgeführt, wird ungeachtet des Lösemittels und der Reaktionstemperatur stets ein Bindungsbruch zwischen dem Zinn-Atom und dem Kohlenstoff-Atom des Xanthen-Rückgrats beobachtet unter Bildung des korrespondierenden Stannylens  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ . Auch bei Versuchen mit  $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ,  $(\text{tmp})\text{BBR}_2$  ( $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidin}$ ) und  $\text{BH}_3$  als Maßlösung in THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  konnten entweder keine oder keine selektiven Umsetzungen zu den entsprechenden Additionsprodukten beobachtet werden. Wird jedoch das Bis(germylen) oder Bis(stannylen) bei Raumtemperatur mit  $\text{BI}_3$  vermengt und in *n*-Pentan gelöst, ist noch während des Lösens der Edukte eine rapide Farbveränderung zu erkennen. Um einen vollständigen Umsatz der Edukte zu gewährleisten, wird die Reaktionsmischung für insgesamt eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Sowohl die Reaktion des orangen Bis(germylens) als auch des roten Bis(stannylens) mit  $\text{BI}_3$  resultieren in gelben Reaktionsmischungen, aus welchen nach Filtration und Kristallisation die Additionsprodukte **11** und **12** erhalten werden können (Schema 32).

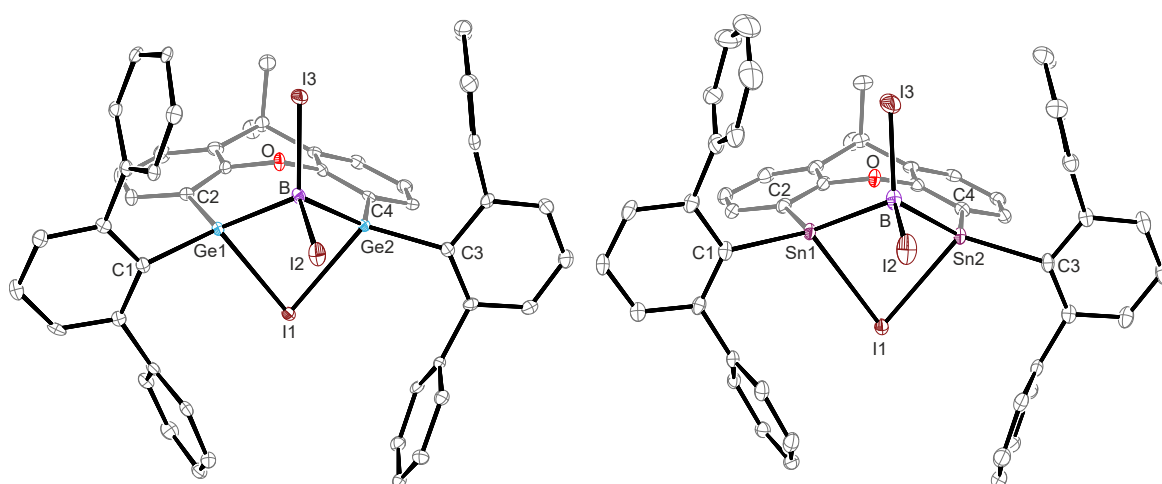


**Schema 31:** Reaktionen des Bis(germylens) und Bis(stannylens) mit  $\text{BI}_3$ .

Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle von **11** können aus *n*-Pentan und von **12** aus Benzol nach zwei Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Die beiden isostrukturellen Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 14 dargestellt. Erkennbar ist das, zu der Umsetzung des Bis(germylens) mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ , analoge Strukturmotiv, dessen Bildung mit derselben Erklärung wie in Kapitel 3.2.3.1 plausibilisiert werden kann.

Zwei Germanium-Atome, welche über einen Iodo-Liganden miteinander verbrückt sind, sind kristallographisch in verschiedenen Perowskiten und einem Cluster bekannt, nicht jedoch in

metallorganischen Molekülstrukturen.<sup>[282-285]</sup> Ein direkter Vergleich der interatomaren Abstände zwischen Iod und Germanium in **11** ist an dieser Stelle mit Vorsicht zu betrachten. Allerdings kann im Vergleich zu literaturbekannten Ge–I-Einfachbindungen (2.5299(13) – 2.610(1) Å) eine Verlängerung des interatomaren Ge–I-Abstandes mit 2.7500(3) Å und 2.7274(3) Å innerhalb des  $\mu_2$ -verbrückten Ge–I–Ge-Fragments beobachtet werden.<sup>[286-288]</sup> Die Ge–B-Abstände in **11** sind mit 2.105(3) Å und 2.112(3) Å im Bereich kurzer vergleichbarer, publizierter Verbindungen (2.117(2) – 2.160(3) Å).<sup>[3-4, 289]</sup> Die interatomaren Sn–I-Abstände in **12** (2.8925(2) Å und 3.0000(2) Å) befinden sich im Bereich literaturbekannter Abstände für Iod-verbrückte Sn-Atome (2.7700(5) – 3.1227(5) Å).<sup>[290-291]</sup> Die interatomaren Sn–B-Abstände in **12** entsprechen denen von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen.



**Abbildung 14:** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Additionsprodukte Bis(g)BI<sub>3</sub> **11** (links) und Bis(s)BI<sub>3</sub> **12** (rechts) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und <sup>t</sup>Pr-Gruppen, sowie im Fall der Verbindung **12** kokristallisiertes Benzol, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Von Verbindung **12** ist nur eine der beiden unabhängigen Molekülstrukturen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **11**: Ge1–C1 1.985(3), Ge1–C2 1.972(3), Ge1–B 2.112(3), Ge1–I1 2.7500(3), Ge2–C3 1.984(3), Ge2–C4 1.981(3), Ge2–B 2.105(3), Ge2–I1 2.7274(3), B–I2 2.241(3), B–I3 2.202(3), Ge1–B–Ge2 105.55(14), Ge1–I1–Ge2 75.629(10), I2–B–I3 114.72(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **12**: Sn1–C1 2.172(2), Sn1–C2 2.162(2), Sn1–B 2.269(2), Sn1–I1 3.0000(2), Sn2–C3 2.170(2), Sn2–C4 2.166(2), Sn2–B 2.277(3), Sn2–I1 2.8925(2), B–I2 2.239(3), B–I3 2.204(3), Sn1–B–Sn2 104.26(10), Sn1–I1–Sn2 75.003(5), I2–B–I3 114.91(11).

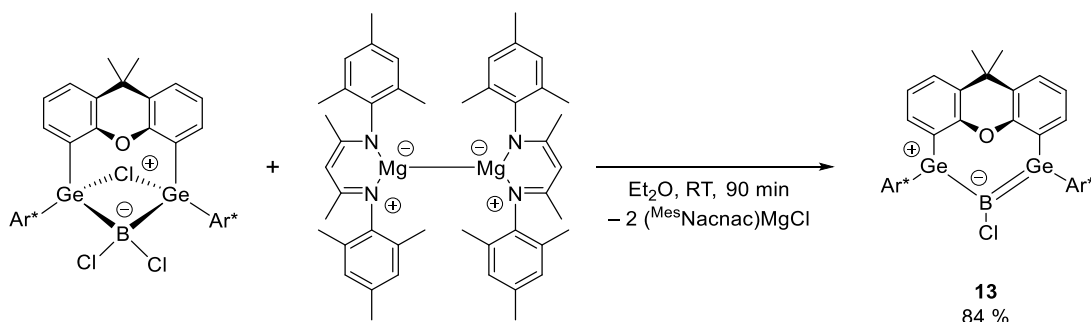
Die <sup>11</sup>B-Resonanzen der Additionsprodukte **11** und **12** befinden sich mit –26.0 ppm (für **11**) und –32.4 ppm (für **12**) im Bereich niedriger Frequenzen im Vergleich zu dem isostrukturellen Bis(g)BCl<sub>3</sub> Additionsprodukt (vgl. 12.8 ppm) aus der Masterarbeit des Autors.<sup>[3]</sup> Im Falle von Verbindung **12** können im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zudem Sn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>I19/I17Sn-11B</sub> = 930 Hz, sowie ein nicht binomialverteiltes 1:1:1:1 Quartett im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum bei –150 ppm (<sup>1</sup>J<sub>I19Sn-11B</sub> = 930 Hz) detektiert werden, welche an dieser Stelle im Einklang mit der  $\sigma$ -Bindung zwischen Zinn und Bor steht.

### 3.3 Synthese und Reaktivität eines Boradigermaallyls

Teile der Kapitel 3.3.1 – 3.3.3 wurden bereits im Journal *Angewandte Chemie International Edition* in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Bettinger veröffentlicht<sup>[4]</sup> sowie bei dem Journal *Chemical Science* eingereicht,<sup>[8]</sup> während die in Kapitel 3.3.6 aufgeführten Ergebnisse im Journal *Chemical Communications* veröffentlicht wurden.<sup>[7]</sup> Das in den Publikationen enthaltene Bildmaterial wird in dieser Dissertation in angepasster Form wiederverwendet.

#### 3.3.1 Das Boradigermaallyl

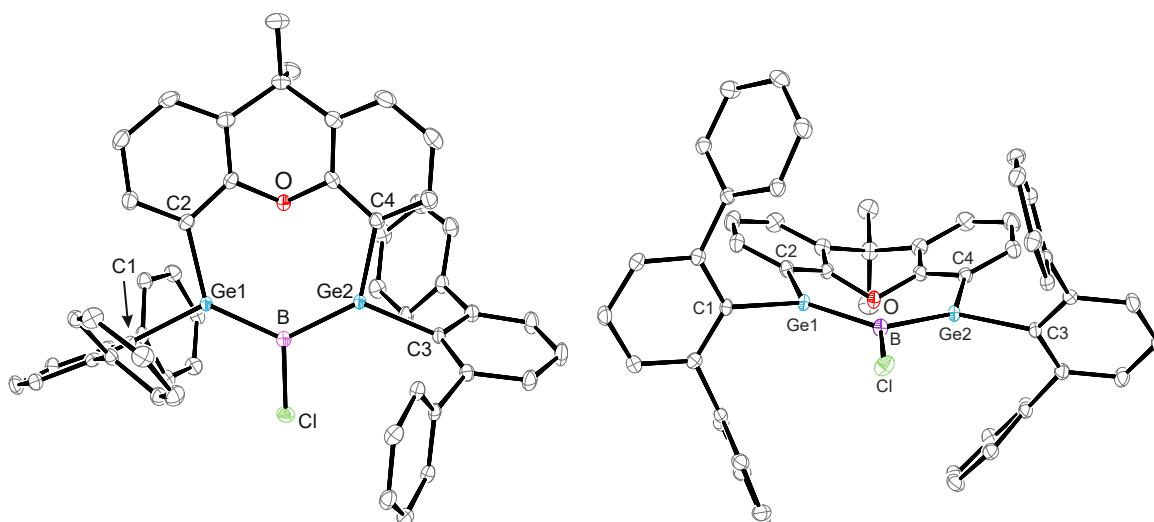
Reagiert das Bis(germylen) mit  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , wird ein Additionsprodukt erhalten, in welchem die beiden Germaniumatome über einen Dichloroboryl- und einen Chlorido-Substituenten miteinander verbrückt werden (Schema 33, links). Wird dieses Additionsprodukt bei Raumtemperatur mit dem durch Jones etablierten Mg(I)-Reagenz ( $\text{Mg(I)} = \{(\text{Mes}^*\text{NacNac})\text{Mg}\}_2$ , [ $\text{Mes}^*\text{NacNac} = \{[(\text{Mes})\text{NC}(\text{Me})]_2\text{CH}\}^-$ ]) in  $\text{Et}_2\text{O}$  reduziert, ist neben dem Ausfallen eines farblosen Feststoffs ein zügiger Farbumschlag von gelb, nach grün und schlussendlich intensiv türkis beobachtbar.<sup>[292-293]</sup> Nach dem Extrahieren des Rohprodukts **13** aus der Reaktionsmischung mit kaltem ( $-38\text{ }^\circ\text{C}$ ) *n*-Pentan, verbleibt dieses in Form eines intensiv türkisen Feststoffs (Schema 33).



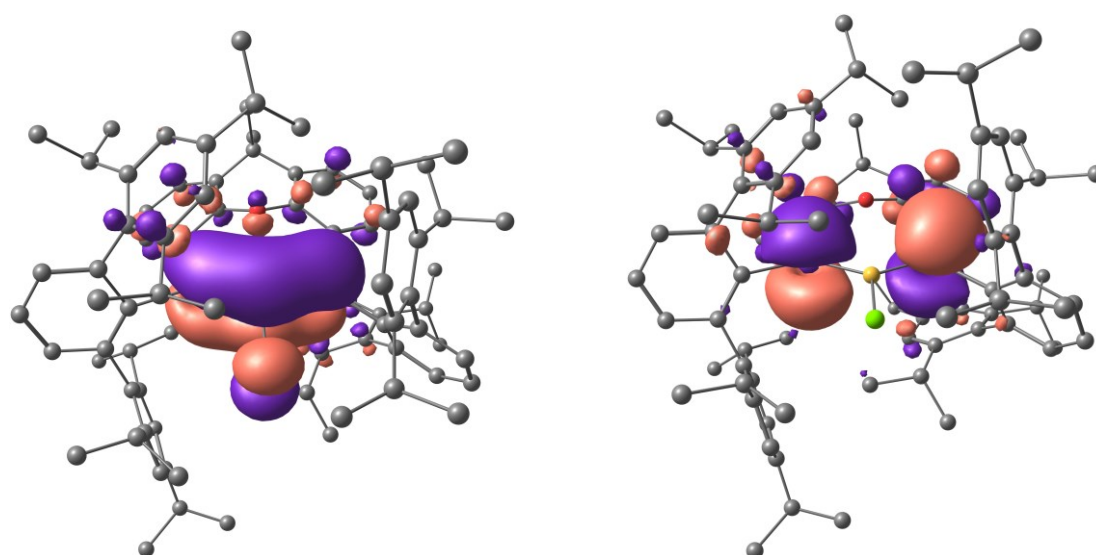
**Schema 32:** Synthese des Boradigermaallyls **13** mit  $\{(\text{Mes}^*\text{NacNac})\text{Mg}\}_2$ , [ $\text{Mes}^*\text{NacNac} = \{[(\text{Mes})\text{NC}(\text{Me})]_2\text{CH}\}^-$ ].

Die Reduktion führt zu einer subvalenten B–Cl-Einheit, welche durch zwei Germylene stabilisiert wird. Intensiv türkis gefärbte, für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, Kristalle von Verbindung **13** können in einer Ausbeute von 84 % durch Lagerung einer konzentrierten Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. In der Molekülstruktur von **13** (Abbildung 15) ist neben einer Verzerrung des zuvor planaren Xanthen-Rückgrats eine trigonal planare Koordination des Bor-Atoms erkennbar ( $\Sigma$  Winkel:  $359.9^\circ$ ), welches symmetrisch von den beiden Germylen-Fragmenten koordiniert wird. Die interatomaren Ge–B-Abstände betragen  $1.9620(17)\text{ \AA}$  und  $1.9598(17)\text{ \AA}$  und befinden sich damit am oberen Ende der literaturbekannten, in Kapitel 2.3 erwähnten, Ge=B-Abständen in Germaborenen ( $1.886(2)\text{ \AA} - 1.967(4)\text{ \AA}$ ), sind jedoch deutlich kürzer als die Abstände in Ge–B-Einfachbindungen (siehe Kapitel 3.2.3.2).<sup>[123-124]</sup>

Die Verwendung zweier Germylene, mit jeweils einem vakanten p-Orbital, ermöglicht die Delokalisation der durch die Reduktion erhaltenen zwei Elektronen. Eine Analyse der Molekülorbitale mit Hilfe von computergestützten Methoden bestätigt für das HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) von **13** ein delokalisiertes Ge–B–Ge-Orbital, während das LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) auf den beiden Germanium-Atomen lokalisiert ist (*vide infra*).<sup>[294-296]</sup>



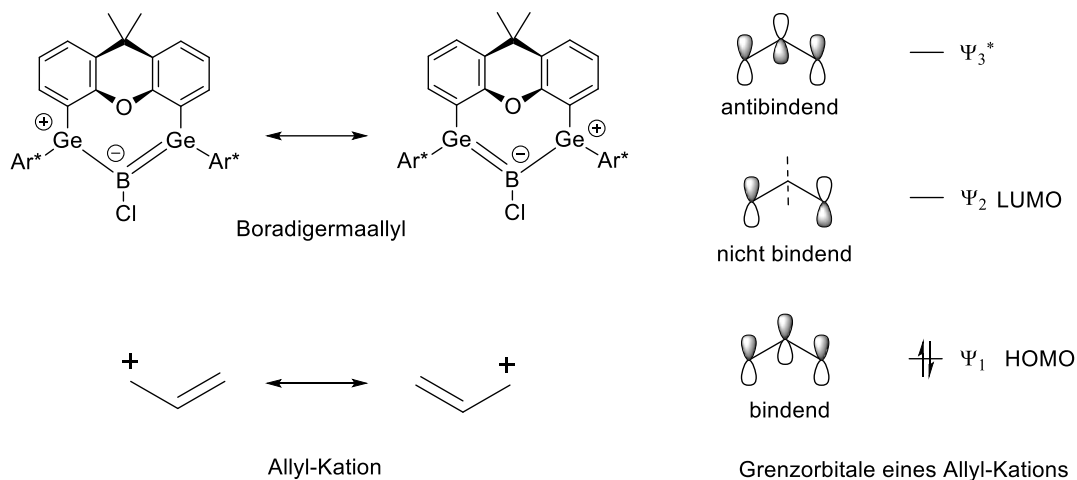
**Abbildung 15:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Boradigermaallyls **13** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>1</sup>Pr-Gruppen und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-B 1.9620(17), Ge2-B 1.9598(17), B-Cl 1.8065(17), Ge1-C1 1.9727(14), Ge1-C2 1.9364(15), Ge2-C3 1.9655(14), Ge2-C4 1.9491(15), Ge1-B-Ge2 126.65(9), Ge1-B-Cl 117.05(9), Ge2-B-Cl 116.17(9), C1-Ge1-C2 104.30(6), C1-Ge1-B 127.49(6), C2-Ge1-B 128.21(7), C3-Ge2-C4 101.49(6), C3-Ge2-B 129.80(6), C4-Ge2-B 128.58(7).



**Abbildung 16:** HOMO (links) und LUMO (rechts) (B3LYP/def2TZVP//r<sup>2</sup>SCAN-3c/SMD(benzene)) von **13**.

Die beiden in Abbildung 16 abgebildeten Molekülorbitale weisen die Eigenschaften eines Allyl-Kations auf, weswegen das delokalisierte, Bis(germylen)-stabilisierte Chloroborylen in direkter

Konsequenz als Boradigermaallyl betrachtet werden kann (Schema 34).<sup>[297-301]</sup> Wird ein UV/Vis-Spektrum des türkisen Boradigermaallyls **13** in Lösung aufgenommen, ist eine Absorptionsbande bei 659 nm ( $17600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) erkennbar, welche mit Hilfe von TDDFT-Rechnungen dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden konnte.



**Schema 33:** Die Analogie zwischen dem Boradigermaallyl und dem Allyl-Kation, sowie die Grenzorbitale eines Allyl-Kations.

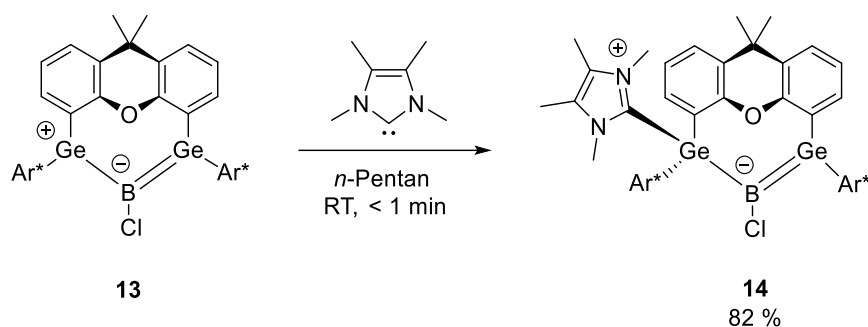
Des Weiteren konnte für Verbindung **13** eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz in deuteriertem Cyclohexan bei 42.4 ppm nachgewiesen werden, was im Vergleich zu anderen, zweifach *Lewis*-Base-stabilisierten borylenoiden Verbindungen eine ungewöhnlich hohe Frequenz darstellt. Borverbindungen mit einer vergleichbaren elektronischen Situation, die mit Hilfe von CAACs, NHCs, Isonitrilen oder CO stabilisiert werden, zeigen üblicherweise Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR bei niedrigeren Frequenzen ( $-32.2 \text{ ppm}$  bis  $23.7 \text{ ppm}$ ).<sup>[130, 167, 175, 302-303]</sup> In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass trivalente Bor-*Lewis*-Base-Addukte mit  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen bei hohen Frequenzen tendenziell eine erhöhte Reaktivität in Boryltransfer- und Borylinsertionsreaktionen aufweisen.<sup>[130, 167, 175, 302-303]</sup> Wie in Kapitel 2.5.2 erwähnt, ist die Wahl der stabilisierenden *Lewis*-Basen bei subvalenten Borverbindungen von entscheidender Bedeutung für den Erhalt von borylenoiden Eigenschaften. Die Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz zu hohen Frequenzen gibt einen Hinweis darauf, dass durch die Verwendung von zwei Germylen-Liganden das subvalente, borylenoide Fragment in Verbindung **13** vergleichsweise schwach koordiniert wird, wodurch eine borylenoide Reaktivität der B–Cl-Einheit potenziell präserviert wurde. Im Folgenden soll diese aufgestellte Hypothese durch eine detaillierte Betrachtung der Reaktivität des Boradigermaallyls **13** genauer beleuchtet werden.

Das Boradigermaallyl **13** geht bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur zügig, eine Folgereaktion ein, auf die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher eingegangen wird, und sollte daher bei  $-38 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden.

### 3.3.2 Reaktivität des Boradigermaallyls mit Kohlenstoff-Nukleophilen

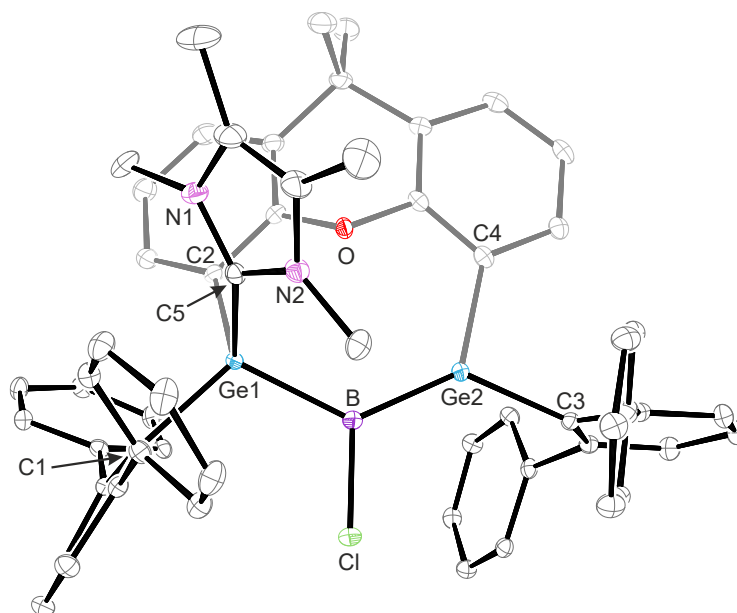
#### 3.3.2.1 Reaktion mit einem NHC

Um die vermutete, hohe *Lewis*-Azidität des Boradigermaallyls **13** zu überprüfen, wurde dieses im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums von *Schneider* mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>NHC) umgesetzt.<sup>[9]</sup> Hierfür werden beide Edukte miteinander vermengt und bei Raumtemperatur mit *n*-Pentan versetzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag von türkis nach intensiv orange zu beobachten ist (Schema 35).



**Schema 34:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit <sup>Me</sup>NHC.

Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck und Kristallisation in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur, werden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, intensiv orange Kristalle von Verbindung **14** erhalten (Abbildung 17).



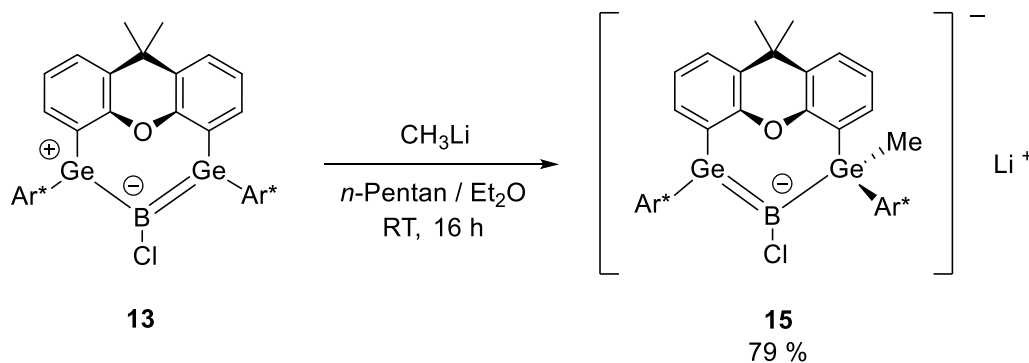
**Abbildung 17:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des *Lewis*-Säure-Base-Addukts **14** in trikliner Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>i</sup>Pr-Gruppen und kokristallisierter Et<sub>2</sub>O sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 2.0181(13), Ge1-C2 1.9942(13), Ge1-C5 2.0399(13), Ge1-B 2.0843(15), Ge2-C3 1.9806(13), Ge2-C4 1.9499(13), Ge2-B 1.9185(15), B-Cl 1.8397(15), C5-N1 1.3569(18), C5-N2 1.3514(17), Ge1-B-Ge2 129.68(8), Ge1-B-Cl 113.89(7), Ge2-B-Cl 116.36(8).

In der Molekülstruktur von **14** ist die Adduktbildung des NHCs mit einem der Germaniumatome des Boradigermaallyls zu erkennen. Infolgedessen wird das zuvor vakante p-Orbital durch die *Lewis*-Base abgesättigt und das delokalisierte Elektronenpaar ist nun in einer  $\pi$ -Bindung zwischen dem Bor und dem zweiten Germaniumatom lokalisiert, wodurch Verbindung **14** als Germaboren verstanden werden kann. Gut zu erkennen ist das an den veränderten interatomaren Abständen zwischen den Germanium-Atomen und dem Bor-Atom. Der Abstand des NHC-koodinierten Ge-Atoms zum B-Atom (Ge1–B) hat sich von 1.9620(17) Å bzw. 1.9598(17) Å auf 2.0843(15) Å verlängert, während der Abstand des zweiten Germanium-Atoms zum Bor (Ge2–B) auf 1.9185(15) Å verkürzt wurde. Die ermittelten Abstände stehen im Einklang mit den in Schema 35 skizzierten Bindungsordnungen, sowie den in der Literatur dokumentierten Daten für Ge–B-Einfach- und Ge=B-Doppelbindungen.<sup>[123-124, 126-127, 304-305]</sup> Zudem ist das Bor-Atom in Übereinstimmung mit der lokalisierten Doppelbindung nahezu perfekt trigonal planar koordiniert ( $\Sigma$  Winkel: 359.9°) und zeigt in Lösung eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei 37.3 ppm.

Trotz der Reaktionsführung sowie Kristallisation bei Raumtemperatur, sollte Verbindung **14** bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden, da über einen Zeitraum von mehreren Wochen hinweg bei höheren Temperaturen eine unspezifische Zersetzung des NHC-Addukts zu beobachten ist. Denkbar wäre, dass ein Überschuss des eingesetzten NHCs zu einer Verdrängung der Germylen-Liganden an dem B–Cl-Fragment unter Ausbildung eines (Bis)NHC-stabilisierten Chloroborylens führen könnte. Jedoch ist bei Zugabe eines weiteren Äquivalent  $\text{M}^{\text{c}}\text{NHC}$  keine weitere Reaktion beobachtbar, auch nicht bei erhöhter Temperatur.

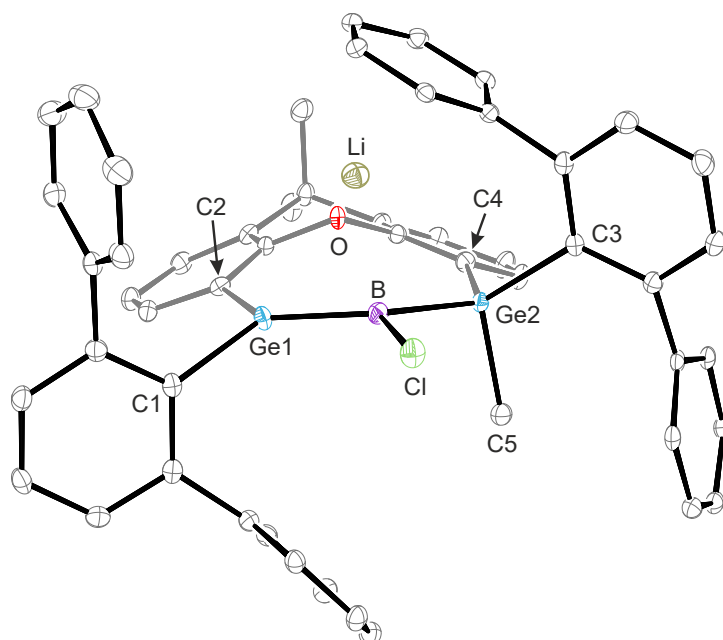
### 3.3.2.2 Reaktion mit Methyllithium

Auf zu Kapitel 3.3.2.1 analoge Art und Weise wird die Reaktivität des Boradigermaallyls **13** gegenüber Methyllithium untersucht, mit dem Unterschied, dass hier neben der Adduktbildung des Kohlenstoff-Nukleophils auch die Alkylierung des Bors im Zuge einer Salzmetathese denkbar wäre. Für die Reaktion werden beide Edukte miteinander vermengt und bei Raumtemperatur mit *n*-Pentan und  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt (Schema 36).



**Schema 35:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Methyllithium.

Nach Rühren über Nacht liegt eine orange-gelbe Reaktionsmischung vor, aus der nach Aufarbeitung und Kristallisation in *n*-Pentan bei Raumtemperatur orange, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Kristalle erhalten werden können. Die Molekülstruktur von **15** ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des anionischen Germaborens **15** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>t</sup>Pr-Gruppen und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9778(17), Ge1-C2 1.9665(18), Ge1-B 1.923(2), Ge2-C3 2.0164(17), Ge2-C4 1.9827(18), Ge2-C5 1.9643(18), Ge2-B 2.078(2), B-Cl 1.830(2), Li-O 1.928(3), Li-B 2.447(4), Li-Ge1 2.836(3), Li-Ge2 2.976(3), Ge1-B-Ge2 134.33(11), Ge1-B-Cl 116.59(11), Ge2-B-Cl 107.02(10).

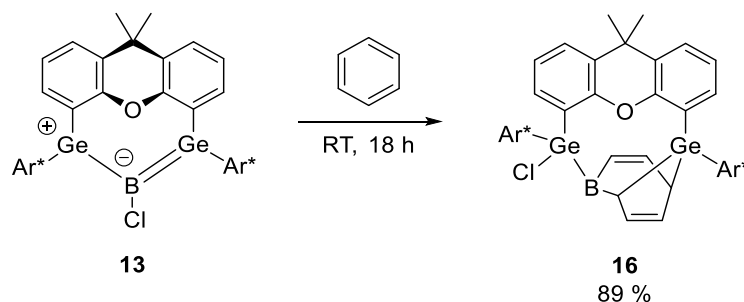
In der Molekülstruktur von **15** ist erneut eine Adduktbildung mit dem Nukleophil erkennbar und zudem, vergleichbar mit dem zuvor erwähnten Germaboren **14** (*vide supra*), eine nahezu trigonal planare Koordination des Bors ( $\Sigma$  Winkel:  $357.9^\circ$ ), dessen leichte Pyramidalisierung auf eine gewisse Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation hindeutet. Neben einem, im Vergleich zum Edukt, verkürzten interatomaren Ge1=B Abstand von 1.923(2) Å (vgl. Boradigermaallyl: 1.9620(17) Å und 1.9598(17) Å), ist eine Verlängerung der Ge2-B-Bindung mit 2.078(2) Å erkennbar. Die ermittelten Abstände zwischen Ge1=B und Ge2-B liegen im Bereich literaturbekannter Daten für Doppel- und Einfachbindungen zwischen den genannten Elementen.<sup>[123-124, 126-127, 304-305]</sup> Die Adduktbildung führt demnach, ähnlich wie bei der Reaktion mit <sup>Me</sup>NHC, zu einer lokalisierten Ge=B-Doppelbindung.

Das anionische Germaboren **15** kristallisiert in Form von intensiv orangen Kristallen, während es in Lösung eine hellgelbe Färbung aufweist. Ähnlich wie Verbindung **14** sollte auch **15** trotz der Reaktionsführung sowie Kristallisation bei Raumtemperatur, bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert werden, da über einen Zeitraum von mehreren Wochen hinweg bei höheren Temperaturen eine unspezifische Zersetzung der Verbindung **15** zu beobachten ist.

### 3.3.3 Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen

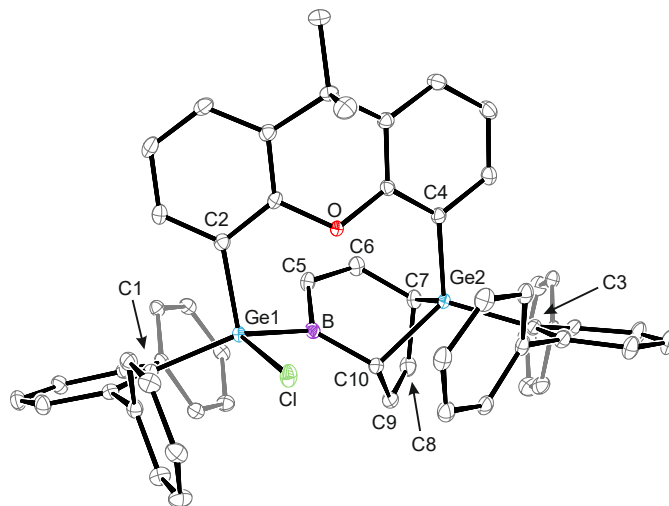
#### 3.3.3.1 Reaktion des Boradigermaallyls mit Benzol und Toluol

Wird eine NMR-Messung des Boradigermaallyls **13** in (deutertem) Benzol durchgeführt, ist über einen Zeitraum von 18 h hinweg neben der Entfärbung der zuvor intensiv türkisfarbenen Lösung eine deutliche Veränderung der Signale im Protonenspektrum zu beobachten. Neben einer erhöhten Anzahl an Signalsätzen, welche auf eine Symmetrierniedrigung im Produkt hinweisen, ist zudem keine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz mehr in Lösung erkennbar. Das Boradigermaallyl **13** reagiert demnach überraschenderweise mit Benzol bei Raumtemperatur. Das dabei gebildete Produkt **16** kann in einer Ausbeute von 89 % kristallin isoliert werden (Schema 37).



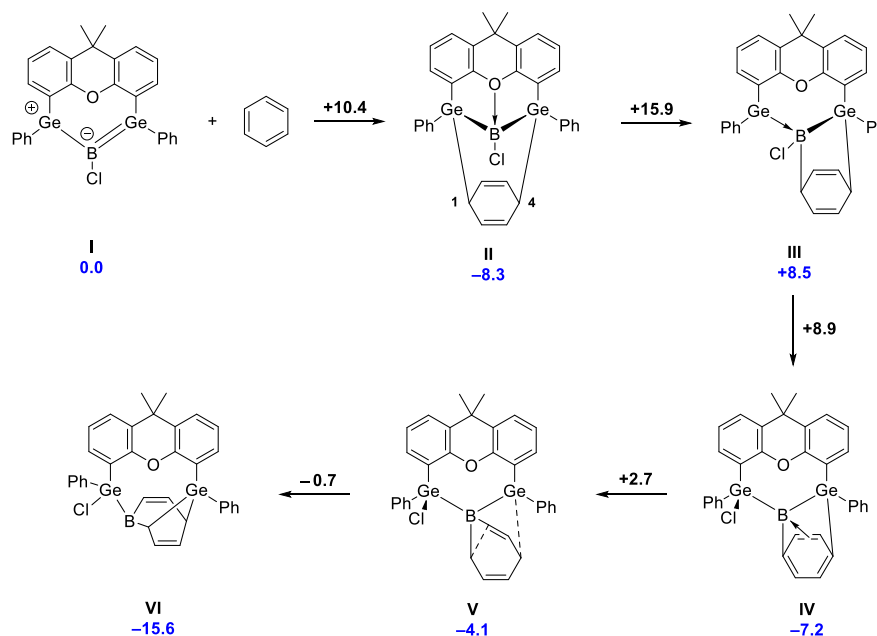
**Schema 36:** Die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol.

Farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach Lagerung einer konzentrierten Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan bei Raumtemperatur nach drei Tagen erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **16** ist in Abbildung 19 dargestellt



**Abbildung 19:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Borepin-Derivats **16** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome,  $^i\text{Pr}$ -Gruppen und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-B 2.0751(12), Ge-Cl 2.1888(3), Ge1-C1 1.9791(10), Ge1-C2 1.9593(10), Ge2-C3 1.9937(10), Ge2-C4 1.9656(10), Ge2-C7 2.0293(11), Ge2-C10 2.0076(10), B-C5 1.5338(16), B-C10 1.5646(15), C5-C6 1.3544(15), C6-C7 1.4856(15), C7-C8 1.5099(15), C8-C9 1.3294(17), C9-C10 1.5172(15), Ge1-B-C5 117.44(8), Ge1-B-C10 120.52(8), C5-B-C10 120.44(9).

Die Molekülstruktur offenbart eine komplexe strukturelle Veränderung, welche durch eine Insertion des Bor-Atoms in den Benzolring sowie der Übertragung des Chlor-Substituenten auf eines der Germanium-Atome erklärt werden kann. Darüber hinaus lässt sich eine formale Cycloaddition des anderen Germaniumzentrums beobachten, welche zur Bildung eines siebengliedrigen, ungesättigten Heterocyclus führt. Im weitesten Sinn kann **16** als ein Borepin-Derivat bezeichnet werden. Das Bor-Atom in **16** ist nahezu trigonal planar koordiniert ( $\Sigma$  Winkel:  $358.4^\circ$ ) und der Ge–B-Abstand befindet sich mit  $2.0751(12)$  Å im Bereich von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen.<sup>[123, 127]</sup> Der interatomare Abstand zwischen B–C10 ( $1.5646(15)$  Å) kann mit Einfachbindungen zwischen diesen Elementen verglichen werden, während der B–C5-Abstand mit  $1.5338(16)$  Å, ähnlich wie in Vinyl-Boranen, leicht verkürzt ist.<sup>[306-308]</sup> Da in Lösung, vermutlich aufgrund einer schnellen Quadrupolrelaxation, kein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **16** detektiert werden konnte, wurde ein  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR (MAS = *Magic angle spinning*) des Feststoffs gemessen. Computergestützte Berechnungen der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz und die Simulation des Spektrums bestätigen die durch die Messung erhaltene isotrope chemische Verschiebung von 68.9 ppm (siehe Anhang, Kapitel 6.2). In Übereinstimmung mit der trigonal planaren Koordination des Bors wurde eine große  $^{11}\text{B}$ -Quadrupolkopplungskonstante von  $\chi = 3.95$  MHz ermittelt, was in Kombination mit der schnellen Quadrupolrelaxation zu einem in Lösung nicht detektierbaren Signal führt.<sup>[309-310]</sup> Um ein Verständnis über diese Reaktion zu erlangen, wurde der Mechanismus von Prof. Dr. H. Bettinger im Zuge einer Kooperation über DFT Rechnungen genauer untersucht (Schema 38).



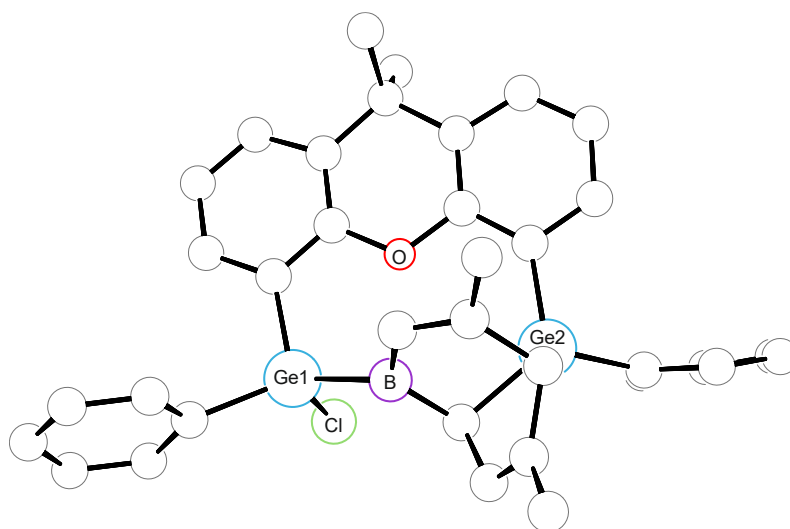
**Schema 37:** Mechanismus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol, berechnet auf dem revDSD-PBEP86/-D4/def2-QZVPP/SMD(benzene)//r<sup>2</sup>SCAN-3c/SMD(benzene) Theorieniveau. Die freie Enthalpie  $\Delta G^0$  (blau markiert, in kcal · mol<sup>-1</sup>, T = 298.15 K) ist in Bezug auf die separierten Reaktanden angegeben. Die vier Triisopropylphenylgruppen der Ar\*-Liganden wurden in der DFT-Rechnung aus Gründen der Effizienz durch Wasserstoffatome ersetzt (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Die Werte oberhalb der Pfeile geben die Barriere in Bezug auf die separierten Reaktanden an.

Die Reaktion ist insgesamt nur leicht exergonisch ( $-15.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und startet, gemäß dem berechneten Mechanismus, über eine konzertierte  $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloaddition zwischen den beiden Germanium-Atomen und den 1- und 4-Positionen des Benzolmoleküls (Schema 38, **II**). Diese Reaktion kann auch als (4+3)-Cycloaddition beschrieben werden, dessen Übergangszustand eine für pericyclische Reaktionen typische  $C_s$  Symmetrie aufweist und mit  $10.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine überraschend geringe Barriere aufweist. Die für diese Reaktion niedrige Barriere ist äußerst bemerkenswert, da Benzol in Cycloadditionsreaktionen ein unreaktives Dien darstellt und selbst gegenüber dem hochreaktiven, transienten *ortho*-Benzin (1,2-Didehydrobenzol) in einer *Diels-Alder*-Reaktion eine Reaktionsbarriere von  $\Delta G^\ddagger (298.15 \text{ K}) = 21.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  aufweist.<sup>[311-317]</sup> Darüber hinaus reagieren Allyl-Kationen, welche zu dem Boradigermaallyl **13** valenz-isoelektronische Verbindungen darstellen, ebenfalls in (4+3)-Cycloadditionsreaktionen, allerdings nicht mit Benzol.<sup>[318-319]</sup> Die Verbindung **13** kann als 1,3-Dipol beschrieben werden, welche jedoch im Gegensatz zu den klassischen 1,3-Dipolen keine vier, sondern lediglich zwei  $\pi$ -Elektronen bereitstellt.

Der zweite Schritt des in Schema 38 dargestellten Mechanismus, ist der *Shift* des C1-Atoms des ehemaligen Benzolmoleküls von dem Germanium- auf das Bor-Atom unter Bildung von **III**. Dieser Schritt erfordert die Überwindung der höchsten Barriere innerhalb des Mechanismus mit  $15.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  in Bezug auf die separierten Reaktanden. Nach diesem *Shift* folgt die Übertragung des Chlor-Atoms vom Bor auf das Germanium und die Ringöffnung des Benzols unter Insertion des Bor-Atoms, bei dem die Teilschritte vergleichsweise niedrige Barrieren aufweisen (*vide supra*). In ihrer Gesamtheit lässt sich diese Reaktion als eine durch die Liganden unterstützte Borylen-Insertion in Benzol beschreiben, was eine borylenoide Reaktivität des Boradigermaallyls **13** indiziert. Unter Berücksichtigung dieser Reaktion könnte somit das durch die beiden Germylen-Liganden stabilisierte, subvalente Borfragment im Extremfall als „maskiertes“ Borylen bezeichnet werden. Diese Insertion von Bor in Benzol erinnert an die Reaktionen des vermuteten, *in situ* erzeugten Aminoborylens von *Meller* mit diversen, aromatischen Verbindungen.<sup>[147-149]</sup> Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass hierfür  $X_2\text{BN}(\textit{i}Pr)_2$ -Verbindungen ( $X = \text{Cl}, \text{F}$ ) über einer Na/K-Legierung in aromatischen Lösemitteln für mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt wurden und die Insertionsprodukte nach Vakuumsdestillation nur in geringen Ausbeuten isoliert werden konnten. Dem gegenüber kann die hier beschriebene, Liganden-unterstützte Insertion des Bors in Benzol unter deutlich mildereren Reaktionsbedingungen, sowie in höheren Ausbeuten realisiert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses aliphatischer Substituenten auf die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Aromaten, wird eine Lösung von **13** in deuteriertem Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Analog zu der Reaktion mit Benzol ist eine langsame Entfärbung der zuvor türkisfarbenen Lösung zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt und nach ungefähr 72 h ist kein Boradigermaallyl **13** mehr nachweisbar, was auf eine vollständige Reaktion hindeutet. Eine Analyse der Anzahl der Signalsätze und Integrale im Protonenspektrum legt jedoch die Vermutung nahe, dass zwei verschiedene Spezies gebildet wurden. Zudem kann, in Analogie zur

Reaktion von **13** mit Benzol, erneut keine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz in Lösung detektiert werden. Um die Reaktionsprodukte zu charakterisieren, wird das Rohprodukt nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck in *n*-Hexan gelöst und anschließend bei Raumtemperatur kristallisiert. Für einen rudimentären Strukturbeweis geeignete Einkristalle konnten auf diesem Weg nach drei Tagen erhalten werden, deren Molekülstruktur in Abbildung 20 dargestellt ist.



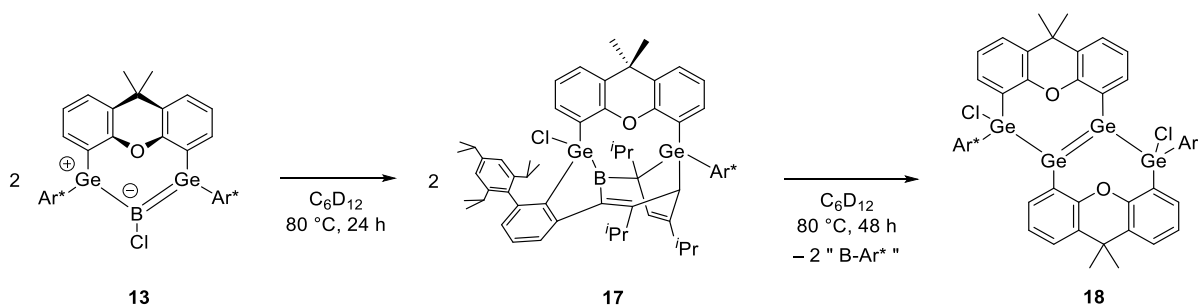
**Abbildung 20:** PLUTO-Darstellung der rudimentären Molekülstruktur aus der Umsetzung des Boradigermaallyls **13** mit Toluol. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Trip-Reste und kokristallisiertes *n*-Hexan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Aufgrund der schlechten Messparameter und der Fehlordnung des Toluols wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden und eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet. Die Darstellung dient lediglich als Konnektivitätsbeweis.

In der rudimentären Molekülstruktur aus der Umsetzung des Boradigermaallyls **13** mit Toluol ist, vergleichbar mit der Reaktion von **13** mit Benzol, eine Ringerweiterung und Dearomatisierung des Aromaten zu erkennen. Hierbei sind zwei verschiedener Diastereomere in der Molekülstruktur zu erkennen, die sich lediglich in der Ausrichtung des Methylsubstituenten voneinander unterscheiden. Das Bor-Atom ist in eine C–C-Bindung des Toluols inseriert, der Chlor-Substituent wurde auf ein Germanium-Atom übertragen und das verbliebene Germylenzentrum hat in Zuge einer formalen Cycloaddition unter Bildung eines siebengliedrigen Heterocyclus reagiert. Neben der deutlich längeren Reaktionszeit ist bei der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Toluol im Gegensatz zu der Reaktion mit Benzol die Bildung von zwei verschiedenen Diastereomeren zu beobachten. Diese konnten, unter anderem wegen ihrer sehr ähnlichen Löslichkeit, weder durch Kristallisation noch durch Extraktion voneinander getrennt werden, weshalb eine ausführliche Auswertung der NMR-Spektren und Zuordnung der Protonensignale an dieser Stelle nicht möglich war. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Angabe der Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Diastereomere verzichtet.

Erwähnenswert ist zudem, dass das Boradigermaallyl **13** auch mit *o*-DFB über einen Zeitraum von drei Tagen bei Raumtemperatur eine unspezifische Reaktion eingeht, deren Produkt(e) jedoch nie charakterisiert werden konnten.

### 3.3.3.2 Das Boradigermaallyl nach Erwärmen

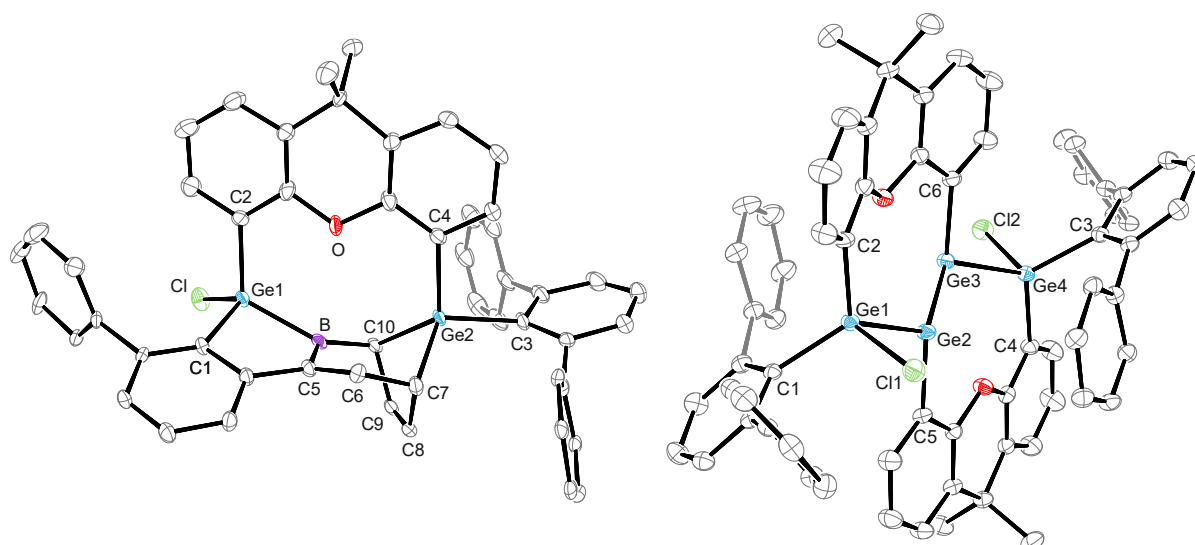
Wird das Boradigermaallyl **13** in Lösung über ein bis zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert oder in einem NMR-Röhrchen direkt erwärmt, ist eine stetige Farbveränderung der Lösung von türkis über grün nach gelb zu erkennen. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle indiziert einen vollständigen Reaktionsumsatz nach etwa 24 h bei 80 °C und die Bildung eines Hauptprodukts. Das weitere Erwärmen dieses gelben Reaktionsprodukts, führt zu einem zusätzlichen Farbumschlag von gelb nach orange-rot, sowie zur Bildung eines zweiten Produkts, welches im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden kann (Schema 39). Wie bei den Reaktionen zuvor ist nach Erwärmen des Boradigermaallyls **13** keine <sup>11</sup>B-Resonanz mehr in Lösung detektierbar.



**Schema 38:** Insertion des Bors in den Ar\*-Liganden nach Erwärmen von **13** und anschließender Bildung des (*E*)-Tetragermabut-2-ens **18**.

Wird nach der ersten Heizperiode eine konzentrierte *o*-DFB Lösung des gelben Rückstands bei Raumtemperatur gelagert, können gelbe Kristalle des Produkts **17** isoliert werden, dessen Molekülstruktur in Abbildung 21 dargestellt ist. Deutlich erkennbar ist die Insertion des Bor-Atoms in eine C–C-Bindung des aromatischen  $\pi$ -Systems im Trip-Rest am Ar\*-Liganden unter Ausbildung eines siebengliedrigen Heterocyclus, vergleichbar mit der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol oder Toluol. Erneut ist der Chlor-Substituent vom Bor auf eines der Germanium-Atome übertragen worden, während das verbliebene Germanium im Zuge einer Cycloaddition die Bildung der in Abbildung 21 (mitte) dargestellten Struktur vervollständigt. Die interatomaren Abstände des aktivierten Liganden sind vergleichbar mit denen im Borepin-Derivat **16**. Die Notwendigkeit einer höheren Temperatur bei dieser Reaktion kann durch den deutlich höheren sterischen Anspruch des Liganden im Vergleich zu Benzol erklärt werden.

Eine weitere Farbveränderung von gelb nach orange-rot wird beobachtet, wenn entweder das gelbe Insertionsprodukt **17** erneut für weitere mindestens 48 h auf 80 °C, oder aber das Boradigermaallyl **13** von Anfang an länger erwärmt wird. Letzteres führt zur Bildung von orangen, rautenförmigen Kristallen bei 80 °C in deuteriertem Cyclohexan in dem NMR-Röhrchen, mit welchem eine stete Reaktionskontrolle durchgeführt wurde. Die Kristalle sind für eine röntgenkristallographische Strukturanalyse geeignet und die so erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Insertionsprodukts **17** nach Erwärmen des Boradigermaallyls **13** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und <sup>1</sup>Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-B 2.081(6), Ge1-Cl 2.1895(15), Ge-C1 1.965(5), Ge1-C2 1.939(5), Ge2-C3 2.037(5), Ge2-C4 2.004(5), Ge2-C7 2.031(6), Ge2-C10 2.060(5), B-C5 1.526(8), B-C10 1.578(8), C5-C6 1.381(7), C6-C7 1.498(7), C7-C8 1.527(8), C8-C9 1.337(8), C9-C10 1.531(8), Ge1-B-C5 98.0(4), Ge1-B-C10 135.9(4), C5-B-C-10 126.0(5). Rechts: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des (*E*)-Tetragermabut-2-ens **18** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>1</sup>Pr-Gruppen und cokristallisiertes Cyclohexan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 2.4409(4), Ge1-C1 1.982(3), Ge1-C2 1.946(3), Ge1-Cl1 2.2158(8), Ge2-Ge3 2.3367(4), Ge2-C5 1.958(3), Ge3-C6 1.965(3), Ge4-Ge3 2.4577(4), Ge4-C3 1.993(3), Ge4-C4 1.956(3), Ge4-Cl2 2.2180(8), Ge1-Ge2-Ge3 125.490(16), Ge1-Ge2-C5 105.30(8), Ge3-Ge2-C5 118.80(8), Ge2-Ge3-C6 115.63(8), Ge2-Ge3-Ge4 120.619(16), Ge4-Ge3-C6 104.92(8).

In der Molekülstruktur von **18** ist eine fundamentale Veränderung der vorherigen Verbindung **17** erkennbar. Zu sehen ist eine aus vier Germanium-Atomen bestehende Kette, bei denen nur noch die zwei äußeren, vierfach koordinierten Germanium-Atome an einen Ar\*-Liganden gebunden sind. Zusätzlich sind jeweils zwei nicht benachbarten Germanium-Atome durch ein Xanthen-Rückgrat miteinander verbrückt. Ge1 und Ge4 sind tetraedrisch koordiniert, während die in der Kette innenliegenden Germanium-Atome Ge2 und Ge3 eine trigonal planare Koordinationsumgebung aufweisen. Die Koordinationsumgebung von Ge2 und Ge3, sowie die interatomaren Abstände zwischen diesen Germanium-Zentren mit 2.3367(4) Å, stehen in Einklang mit der Überlegung einer Ge=Ge-Doppelbindung. Demgegenüber deuten die Geometrien um Ge1 und Ge4, gemeinsam mit den für Ge–Ge-Einfachbindungen typischen interatomaren Abständen zwischen Ge1 und Ge2 (2.4409(4) Å), sowie Ge3 und Ge4 (2.4577(4) Å) auf  $\sigma$ -Bindungen zwischen diesen Elementen hin.<sup>[320-324]</sup> In diesem Zusammenhang kann die Verbindung **18** als (*E*)-Tetragermabut-2-en bezeichnet werden, mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, welches sich in eine sehr übersichtliche Anzahl an vergleichbaren Verbindungen einordnen lässt. Neben cyclischen, ungesättigten

Germaniumverbindungen von verschiedenen Autoren hat lediglich *Aldridge* ein weiteres, offenkettiges Tetragermabut-2-en durch Reduktion einer Ge(II)-Vorstufe mit dem in Kapitel 3.3.1 erwähnten Mg(I)-Salz erhalten (*vide supra*).<sup>[321-324]</sup>

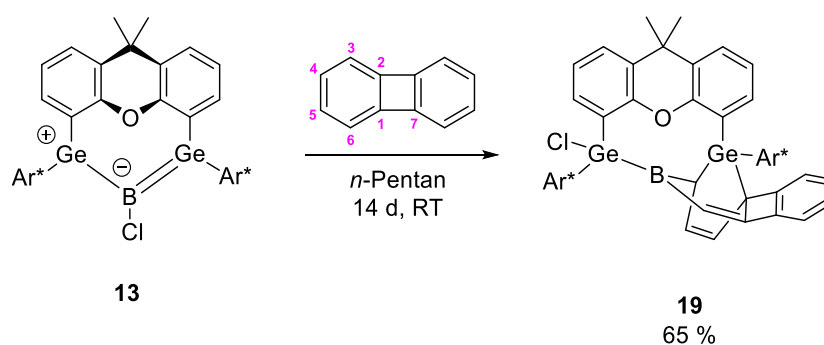
Plausibilisiert werden kann die Bildung von Verbindung **18** durch die formale Abspaltung des, durch die Borinsertion aktivierten, Ar\*-Liganden und einer darauffolgenden Dimerisierung von zwei verbleibenden Xanthen(ClGeAr\*)(Ge)-Fragmenten. Ungeachtet dessen, dass die Verbindungen **17** und **18** in unterschiedlichen Lösemitteln kristallisieren, ist eine vollständige Trennung der beiden Spezies im Rahmen dieser Dissertation nie vollständig gelungen. Aufgrund der komplexen NMR-Spektren konnte zudem keine eindeutige Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Angabe der Ausbeute und Reinheit der Verbindungen verzichtet.

### 3.3.3.3 Reaktion des Boradigermaallyls mit Biphenylen

Eine Einordnung der Reaktivität von niedervalenten Hauptgruppenelementen gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie die Kontextualisierung anhand literaturbekannter Verbindungen kann durch Vergleichsuntersuchungen mit Biphenylen als aufschlussreiches Substrat erfolgen.<sup>[325-326]</sup> Neben einer durch ein Diazadiborinin vermittelten [4+2]-Cycloaddition mit der C4 und C5 Position im Biphenylen, beschreibt *Kinjo* in diesem Zusammenhang zusätzlich die oxidative Addition eines cyclischen Al(I)-Anions in die schwächste C–C-Bindung des Biphenylens, der verbrückenden Bindung zwischen C1 und C7 (beachte Schema 40 für die Nummerierung).<sup>[327-328]</sup> Bei Reaktionen von Biphenylen mit Übergangsmetallkomplexen wurde diese Art der oxidativen Addition dieser C–C-Bindung an ein Übergangsmetall bereits häufig beobachtet.<sup>[329-333]</sup> Außerdem publizierte *Kinjo* kurz darauf die Reduktion von Biphenylen durch ein dianionisches Dialan, wodurch nach einem C1–C2-Bindungsbruch ein Di-Al-substituiertes Benzo[8]annulen erhalten wurde.<sup>[334]</sup> Eine Insertion von Aluminium in einen der aromatischen Ringe des Biphenylens dokumentierte *Crimmin*. Hierbei reagiert die Al(I)-Verbindung [ $\{HC(CMeNAr)_2\}Al$ ] (Ar = 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) initial im Zuge einer (1+4)-Cycloaddition über einen Zeitraum von sieben Tagen zu einer Zwischenstufe, welche im Anschluss in einer Thermolyse bei 100 °C zu einem Produktgemisch umgesetzt wurde. In beiden charakterisierten Produkten konnte eine zweifache Insertion der Al(I)-Verbindung in einen der Phenyl-Ringe des Biphenylens beobachtet werden.<sup>[335]</sup> Ebenfalls bei 100 °C berichtete darüber hinaus *Liu* von einer Insertion eines Aluminylen-NHC-Addukts in eine C–C-Bindung des aromatische  $\pi$ -Systems im Biphenylens.<sup>[336]</sup>

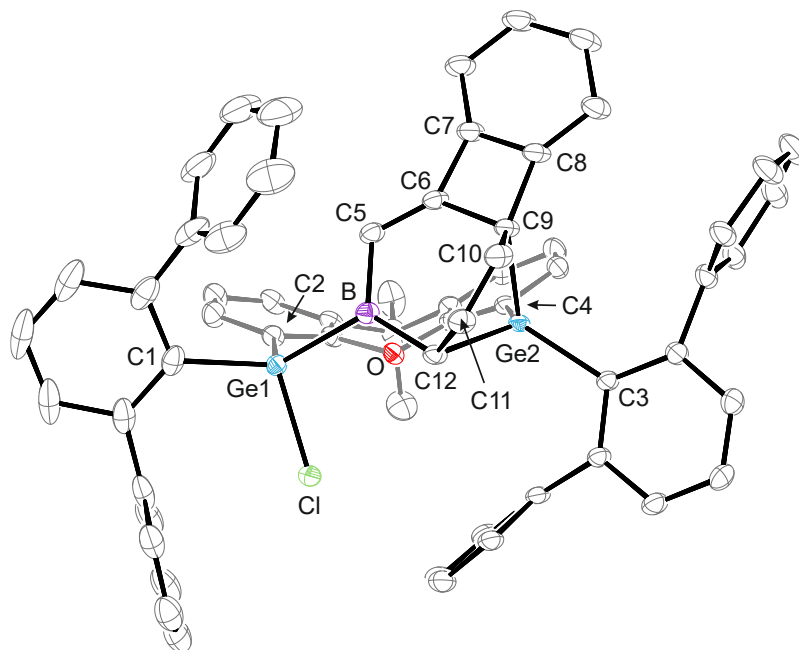
Wird das Boradigermaallyl **13**, gelöst in *n*-Pentan, bei Raumtemperatur äquimolar mit Biphenylen versetzt, ist über einen Zeitraum von zwei Wochen ein langsamer Farbwechsel von türkis nach grün und schlussendlich orange zu erkennen. Ein vollständiger Umsatz der Edukte konnte nach dieser Reaktionszeit trotz einer erneut fehlenden <sup>11</sup>B-Resonanz in Lösung anhand des Protonenspektrums festgestellt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass bei erhöhter Temperatur ein schnellerer Umsatz

der Reaktanden zur Verbindung **19** erfolgt. Diese Eventualität wurde aufgrund der Folgereaktion des Boradigermaallyls **13** bei diesen Reaktionsbedingungen, auf die im vorherigen Kapitel bereits hingewiesen wurde (*vide supra*), jedoch nicht näher untersucht. Mit Hilfe einer Festkörper-NMR-Messung konnte die isotrope chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei 71.0 ppm gefunden sowie die erneut große  $^{11}\text{B}$ -Quadrupolkopplungskonstante von  $\chi = 4.00$  MHz bestimmt werden (vergleiche Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol:  $\chi = 3.95$  MHz). Die Feinstruktur der bei Raumtemperatur verbreiterten Signale der aliphatischen Protonen ist mit Hilfe einer Messung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in deuteriertem Toluol klar zu erkennen. Nach Aufarbeitung und Kristallisation kann Verbindung **19** in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden (Schema 40).



**Schema 39:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Biphenylen.

Gelbe, für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle des Bor-Insertionsprodukts **19**, können aus einer *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur nach drei Tagen erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in der folgenden Abbildung 22 dargestellt. Wird die Molekülstruktur betrachtet, ist, vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Verbindung **16** und **17**, die Insertion des Bor-Atoms in einen der Phenyl-Ringe, in diesem Fall in einen des Biphenylens, erkennbar. Denkbar ist, dass die Bildung des Produkts **19** durch eine ähnliche Abfolge an Teilschritten wie bei der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol erfolgt (siehe Kapitel 3.3.3.1). Demnach wird diese Insertion des Bor-Atoms gefolgt von der Übertragung des Chlor-Substituenten vom Bor auf eines der Germaniumatome, sowie die [4+2]-Cycloaddition mit dem bis dahin unbeteiligten Germylen. Erneut ist das Bor-Atom annähernd trigonal planar koordiniert ( $\Sigma$  Winkel:  $359.1^\circ$ ), was die starke Verbreiterung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz durch eine schnelle Quadrupolrelaxation erklärt. Bemerkenswerterweise reagiert das Boradigermaallyl **13** nicht mit der schwachen C1–C7-Bindung des Vierrings im Biphenylen, sondern wie bei der Reaktion mit Benzol mit dem aromatischen  $\pi$ -System der Phenyleinheit. Die Insertion des Bor-Atoms erfolgt in die C3–C4-Bindung, vergleichbar mit der Aluminium-Insertion, welche von *Liu* publiziert wurde.<sup>[336]</sup> Die Bindungslängen innerhalb des siebengliedrigen Heterocyclus in **19** sind mit dem Produkt der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol vergleichbar (*vide supra*).



**Abbildung 22:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Insertionsprodukts **19** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und <sup>i</sup>Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9880(19), Ge1-C2 1.9593(18), Ge1-B 2.081(2), Ge1-Cl 2.1798(5), Ge2-C3 2.0104(17), Ge2-C4 1.9593(17), Ge2-C9 2.0099(18), Ge2-C12 2.0105(19), B-C5 1.533(3), B-C12 1.574(3), C5-C6 1.339(3), C6-C7 1.471(3), C6-C9 1.551(2), C7-C8 1.403(3), C8-C9 1.539(3), C9-C10 1.508(3), C10-C11 1.339(3), C11-C12 1.522(2), Ge1-B-C5 115.40(13), Ge1-B-C12 122.68(13), C5-B-C12 120.98(16).

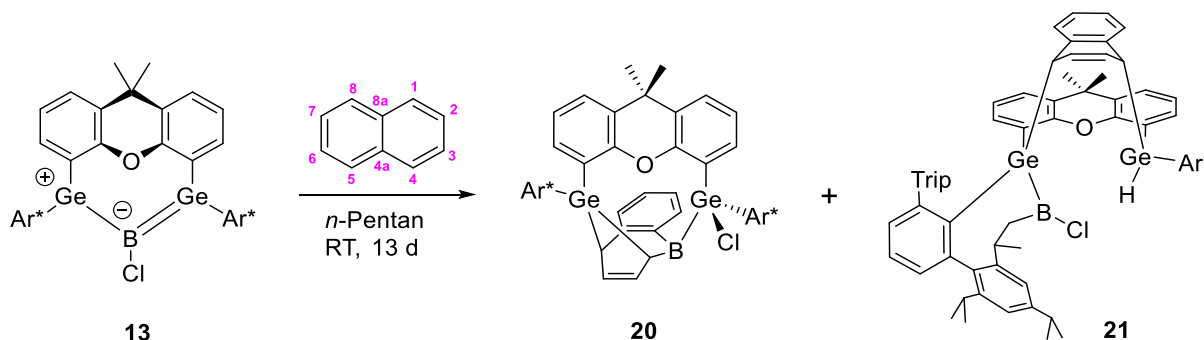
### 3.3.3.4 Reaktionen mit polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen

Wie bereits in Kapitel 3.3.3.1 beschrieben, weist das Boradigermaallyl **13** eine bemerkenswerte Reaktivität mit Benzol auf. Die Untersuchung dieser Reaktion mittels DFT-Rechnungen legt eine [4+2]-Cycloaddition, eine formale *Diels-Alder*-Reaktion, als initialen Schritt nahe. Eine Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems in aromatischen Verbindungen, wie sie in Acenen erreicht wird, führt in der Regel mit steigender Anzahl an anellierten Ringen zu einer Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands.<sup>[337-339]</sup> Die Reaktivität von Acenen in Cycloadditionsreaktionen nimmt folglich mit einer steigenden Anzahl an anellierten Ringen in der Regel schnell zu, was *Schmidt* durch Untersuchungen der Geschwindigkeitskonstanten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in *Diels-Alder*-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid quantifizieren konnte.<sup>[340]</sup>

#### Reaktion mit Naphthalin:

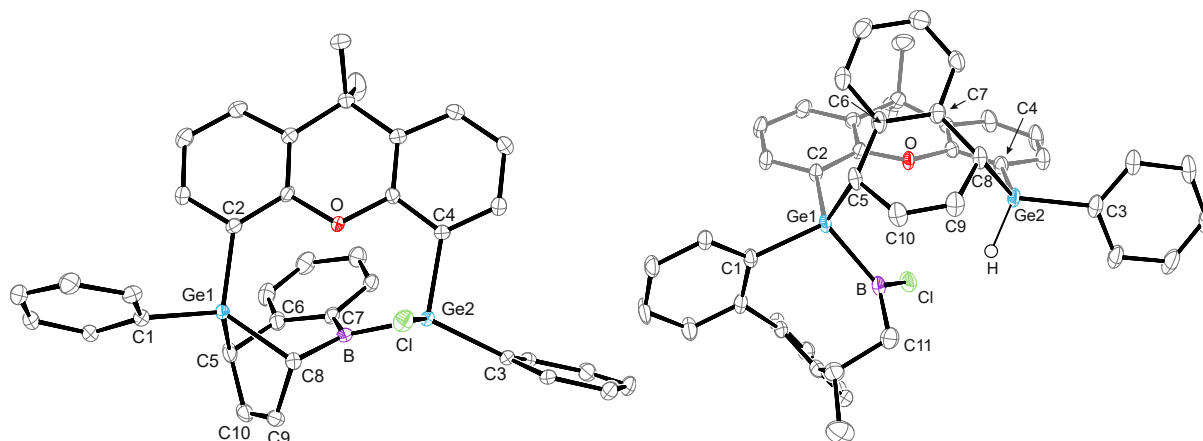
Obgleich der Effekt der Reaktivitätssteigerung bei lediglich einem zusätzlichen anellierten aromatischen Ring als geringfügig zu erachten ist, erweist sich Naphthalin an dieser Stelle als geeignetes Vergleichssubstrat. Hierfür wird das Boradigermaallyl **13** mit Naphthalin vermischt und bei Raumtemperatur in *n*-Pentan gelöst. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt einen langsamen Umsatz der Edukte zu einem oder mehreren Produkten mit niedriger Symmetrie. Eine

potenzielle Beschleunigung der Reaktion hätte durch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden können, was jedoch aufgrund der in Kapitel 3.3.3.2 beschriebenen Reaktionen nicht näher untersucht wurde. Neben einer kontinuierlichen Aufhellung der zu Beginn türkisfarbenen Reaktionslösung, ist nach 13 Tagen NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz der Edukte beobachtbar. Eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz ist in Lösung erneut nicht mehr detektierbar und das Protonenspektrum deutet auf mehrere Reaktionsprodukte niedriger Symmetrie hin. Die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit aromatischen Verbindungen ist durch eine Dearomatisierung im Zuge einer *Diels-Alder*-Reaktion gekennzeichnet. Dabei können typischerweise  $^1\text{H}$ -Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung im Bereich olefinischer Protonen nachgewiesen werden. Auch bei der Reaktion mit Naphthalin deuten Signale zwischen vier und sechs ppm auf eine Reaktion mit dem aromatischen  $\pi$ -System des Naphthalins hin. Nach Aufarbeitung und Kristallisation können die beiden Verbindungen **20** und **21** isoliert werden (Schema 41).



**Schema 40:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Naphthalin.

Farblose Einkristalle, geeignet für die röntgenkristallographische Untersuchung, können durch Kristallisation der Rohprodukte in *o*-DFB bei RT oder  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Beide erhaltenen Verbindungen kristallisieren dabei aus derselben Reaktionslösung. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **20** und **21** sind in der folgenden Abbildung 23 dargestellt. Ähnlich wie bei den Insertionsprodukten **16**, **17** und **19**, ist in der Molekülstruktur von **20** die Insertion des Bor-Atoms in eine C–C-Bindung des bicyclischen, aromatischen  $\pi$ -Systems, genauer, in die C4–C4a-Bindung zu erkennen (beachte Nummerierung in Schema 41). Darüber hinaus wurde der Chlor-Substituent der B–Cl-Einheit auf ein Germanium-Atom übertragen, während das zweite Germanium-Atom mit einer formalen Cycloaddition den anellierten, siebengliedrigen Heterocyclus vervollständigt. Neben der trigonal planaren Koordinationsumgebung des Bors gleichen auch die interatomaren Abstände von **20** denen der zuvor diskutierten Insertionsprodukte.



**Abbildung 23: Links:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Trip-Reste und cokrystallisiertes *o*-DFB sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.993(2), Ge1-C2 1.969(2), Ge1-C5 2.017(2), Ge1-C8 1.997(2), Ge2-C3 1.998(2), Ge2-C4 1.957(2), Ge2-B 2.107(2), Ge2-Cl 2.1966(6), C5-C6 1.504(3), C6-C7 1.425(3), C7-B 1.556(3), B-C8 1.576(3), C8-C9 1.516(3), C9-C10 1.329(4), C10-C5 1.504(3), Ge2-B-C7 122.58(15), Ge2-B-C8 115.96(15), C7-B-C8 120.90(18). **Rechts:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, nicht beteiligte Trip-Reste und cokrystallisiertes *o*-DFB sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 2.009(3), Ge1-C2 1.965(3), Ge1-C5 2.031(3), Ge1-B 2.089(3), Ge2-C3 1.988(3), Ge2-C4 1.963(3), Ge2-C8 2.012(3), Ge2-H 1.422(17), B-Cl 1.761(3), B-C11 1.575(4), C5-C6 1.518(4), C6-C7 1.401(4), C7-C8 1.504(4), C8-C9 1.496(4), C9-C10 1.337(4), C10-C5 1.492(4), Ge1-B-Cl 118.55(18), Ge1-B-C11 121.3(2), Cl-B-C11 120.1(2).

Bemerkenswerterweise wird bei der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Naphthalin ein weiteres Reaktionsprodukt **21** erhalten, dessen Molekülstruktur auf eine (4+3)-Cycloaddition der beiden Germaniumatome mit der 1,4-Position im  $\pi$ -System des Naphthalins hinweist (beachte Nummerierung in Schema 41). Die finale Bildung von **21** kann durch eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese zwischen der Ge-B-Bindung und der C-H-Bindung rationalisiert werden. Dieses Reaktionsprodukt kann als unterstützendes Argument für den in Kapitel 3.3.3.1 postulierten Mechanismus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol angesehen werden.

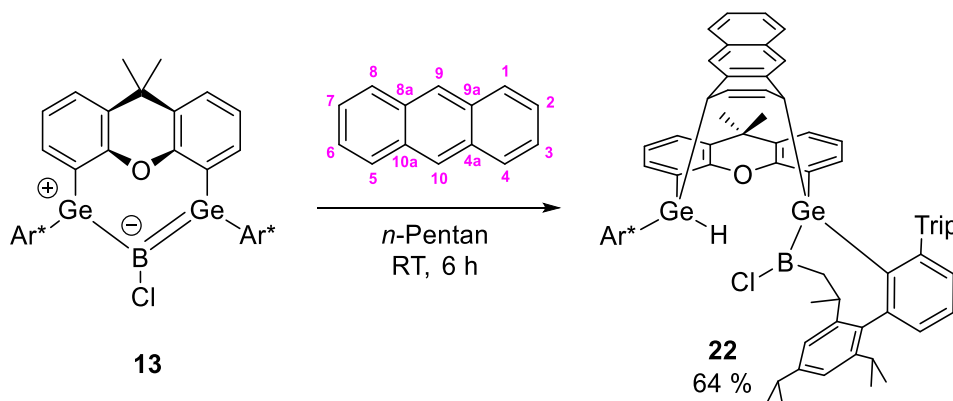
Die Beobachtung, dass keine Insertion des Bor-Atoms in eine der C=C-Bindungen Naphthalins in **21** erfolgen konnte, könnte durch die anspruchsvolle Sterik im Produkt **20** erklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass die beiden  $Ar^*$ -Liganden eine Anordnung, wie sie im Insertionsprodukt **20** vorliegt, zum Teil beeinträchtigen. Da bei derselben Reaktionsführung zwei Produkte gebildet werden, liegen die energetischen Barrieren für die Insertion des Bor-Atoms in **20** und die C-H-Aktivierung in **21** vermutlich sehr nahe beieinander. Auch bei Verbindung **21** verhindert die trigonal planare Anordnung des Bors ( $\Sigma$  Winkel:  $360^\circ$ ) das Detektieren einer  $^{11}B$ -Resonanz, mutmaßlich aufgrund einer schnellen Quadrupolrelaxation. Die Asymmetrie in den Verbindungen **20** und **21** wird neben der unterschiedlichen Konnektivität der beiden Germaniumatome auch durch den sterischen Anspruch der beiden Terphenyl-Liganden verursacht. Beide Ge-C( $sp^3$ )-Bindungen zwischen Ge1-C5 (2.031(3) Å) und Ge2-C8

(2.012(3) Å) in **21** entsprechen Einfachbindungen zwischen diesen Elementen. Verbindung **21** kann mit der Addition des von *Liu* publizierten Aluminyle-NHC-Addukts an Naphthalin verglichen werden.<sup>[336]</sup> Die interatomaren Abstände zwischen C9=C10 (1.337(4) Å) in dem dearomatisierten Ring von **21**, sowie die längeren C–C-Einfachbindungen entsprechen den Daten, wie sie auch von *Liu* bei der Reaktion der Al(I)-Spezies mit Naphthalin erhoben wurden.

Weitere Cycloadditionen subvalenter Gruppe 13- und 14-Elemente, allerdings stets in C1- und C2-Position im Naphthalin, wurden bereits von verschiedensten Arbeitsgruppen untersucht, sind an dieser Stelle jedoch nur bedingt vergleichbar.<sup>[164-165, 328, 341-343]</sup>

### Reaktion mit Anthracen:

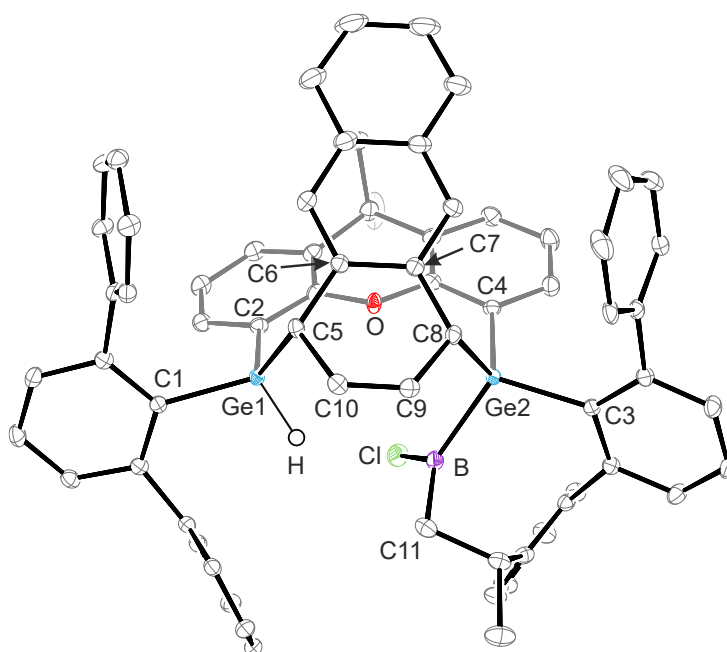
Um die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit einem größeren, aromatischen und konjugierten  $\pi$ -System zu untersuchen, wurde im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums von *Schneider* eine Lösung von **13** mit Anthracen bei Raumtemperatur umgesetzt.<sup>[9]</sup> Dabei ist neben einer Entfärbung der zuvor türkisen Lösung NMR-spektroskopisch bereits nach sechs Stunden eine vollständige, selektive Umsetzung der Edukte zu beobachten. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann Verbindung **22** als Produkt einer initialen (4+3)-Cycloaddition, gefolgt von einer C–H-Aktivierung erhalten werden (Schema 42). Ähnlich wie in den zuvor erwähnten Reaktionen des Boradigermaallyls **13** mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, ist nach dieser Umsetzung erneut keine <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz in Lösung nachweisbar.



**Schema 41:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen.

Für die röntgenkristallographische Strukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung des Rohprodukts in *o*-DFB bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 64 % erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **22** ist in der folgenden Abbildung 24 dargestellt. Vergleichbar zu Verbindung **21** aus dem vorangegangenen Abschnitt wird erneut ein Produkt erhalten, welches eine initiale *Diels-Alder*-Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen indiziert. Dabei reagieren die beiden Germanium-Atome von **13** mit der 1,4-Position, also am weniger reaktiven Ring im Anthracen. In der Regel werden *Diels-Alder*-Reaktionen mit Anthracen an der 9,10-Position unter Erhalt zweier isolierter, aromatischer Ringe mit sechs  $\pi$ -Elektronen beobachtet.<sup>[344]</sup> Allerdings scheint

die Reaktionsbarriere aufgrund des sterischen Anspruchs von Anthracen zu hoch zu sein, um diese Reaktion zu ermöglichen. Ähnlich wie das Reaktionsprodukt **21** aus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Naphthalin, kann das Cycloadditionsprodukt **22** als unterstützendes Ergebnis für den in Kapitel 3.3.3.1 postulierten Mechanismus angesehen werden. Die finale Bildung von **22** kann wieder mit der C–H-Aktivierung, vergleichbar mit der Naphthalin-Reaktion, begründet werden. Insgesamt führt die Reaktion bei Raumtemperatur im Vergleich zu der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Naphthalin deutlich schneller zu einem sehr vergleichbaren Produkt, was durch den in Kapitel 3.3.3 einleitend erwähnten verringerten energetischen Abstand der Grenzorbitale begründet werden kann.



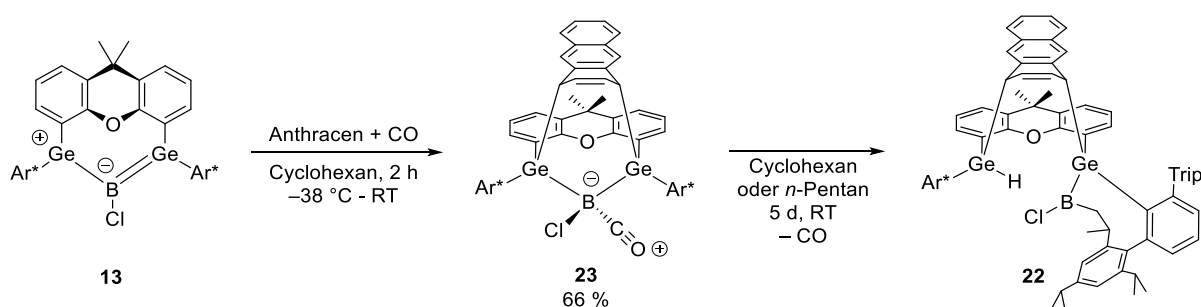
**Abbildung 24:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cycloadditionsprodukts **22** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, nicht an der Reaktion beteiligte  $i$ Pr-Gruppen und cokrystallisiertes *o*-DFB sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1–C1 1.9795(17), Ge1–C2 1.9588(17), Ge1–C5 2.0071(17), Ge1–H 1.41(2), Ge2–C3 2.0077(17), Ge2–C4 1.9554(17), Ge2–C8 2.0319(17), Ge2–B 2.085(2), B–Cl 1.762(2), B–C11 1.580(3), C5–C6 1.506(2), C6–C7 1.427(2), C7–C8 1.508(2), C8–C9 1.494(2), C9–C10 1.331(2), C10–C5 1.501(2), Ge2–B–C11 121.72(13), Ge2–B–Cl 117.99(11), C11–B–Cl 120.28(14).

Das Bor-Atom in **22** ist trigonal planar korrdiniert ( $\Sigma$  Winkel:  $360^\circ$ ) und die interatomaren Abstände Ge1–C5 (2.0071(17) Å) und Ge2–C8 (2.0319(17) Å) sind im Einklang mit dem Abstand bei Einfachbindungen zwischen diesen Elementen (*vide supra*).<sup>[123]</sup> Zusätzlich zu der Molekülstruktur kann das Hydrid an Ge1 auch durch die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** erkennbare Resonanz bei 5.14 ppm in Form eines Dubletts nachgewiesen werden. Verglichen werden kann die Molekülstruktur von **22** mit der Addition des Al(I)-Reagenz  $[\{\text{ArNCMe}_2\text{CH}\}\text{Al}]$  (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) von *Crimmin* an Anthracen, der vergleichbare interatomare Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des dearomatisierten Rings des ehemaligen Anthracens dokumentiert hat.<sup>[345]</sup>

### 3.3.4 Abfangen von *Lewis*-aziden Zwischenprodukten

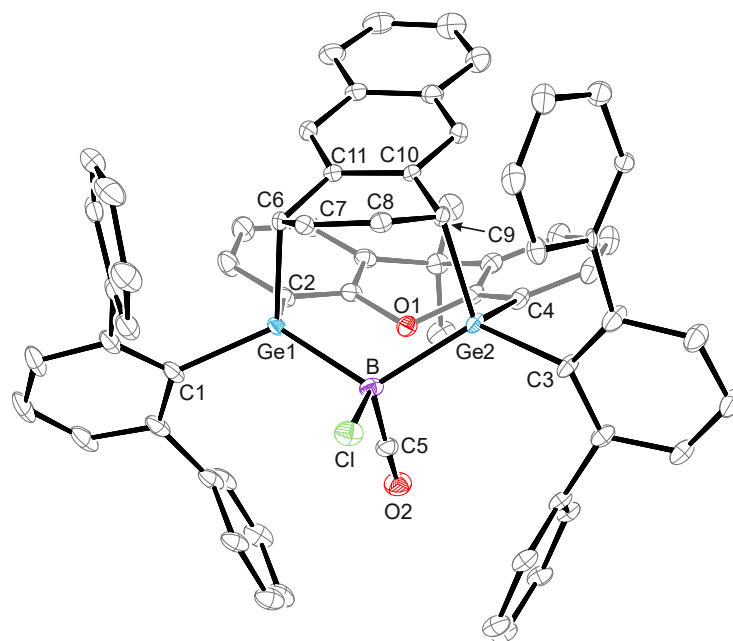
#### 3.3.4.1 Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen unter einer CO-Atmosphäre

Basierend auf den Cycloadditionsprodukten **21** und **22** besteht die Annahme, dass nach der Addition der polycyclischen Aromaten an das Boradigermaallyl **13** eine dreifach koordinierte, elektrophile Borspezies ursächlich für die anschließende  $\sigma$ -Bindungsmetathese zwischen einer Ge–B-Bindung und der C–H-Bindung ist. Durch eine Absenkung dieser Elektrophilie der intermediär gebildeten Borspezies könnte diese ungewollte Folgereaktion unterbunden werden, was durch die Zugabe einer *Lewis*-Base während der Reaktion möglich wäre. Die Anforderungen an solch eine *Lewis*-Base sind, dass diese nicht selbst mit dem Boradigermaallyl **13** reagiert (wie bspw.  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ , siehe Kapitel 3.3.2.2), am besten zugunsten der Statistik im Überschuss eingesetzt werden kann und zudem nach der Reaktion wieder leicht abzutrennen ist. Die Wahl ist auf die schwache *Lewis*-Base CO gefallen, die, wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit (Kapitel 2.6) erwähnt, oftmals Addukte mit elektrophilen Bor-Verbindungen bildet und zudem sowohl im Überschuss verwendet als auch aufgrund seiner Eigenschaften als gasförmiges Reagenz gut im Anschluss an die Reaktion abgetrennt werden kann. Für die Reaktion selbst wurde im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums von *Weber* eine türkise Lösung des Boradigermaallyls **13** in Cyclohexan bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren und mit einer dünnen Pufferschicht Cyclohexan überschichtet, welche dann ebenfalls eingefroren wird.<sup>[10]</sup> Im nächsten Schritt wird eine Suspension von Anthracen in Cyclohexan hinzugegeben, eingefroren und im Anschluss die Argonatmosphäre durch 1 Bar CO ersetzt. Zuletzt wird die gesamte, gefrorene Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt, wonach, neben einem Farbumschlag nach hellgrün, NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz der Edukte zu beobachten ist. Nach Aufarbeitung kann die Bor-Carbonyl-Verbindung **23** in einer Ausbeute von 66 % erhalten werden (Schema 43). Wird dieses Produkt für mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert, ist eine stetige Folgereaktion zu dem Produkt **22** NMR-spektroskopisch nachweisbar.



**Schema 42:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen unter einer CO-Atmosphäre und die anschließende Folgereaktion zu Verbindung **22**.

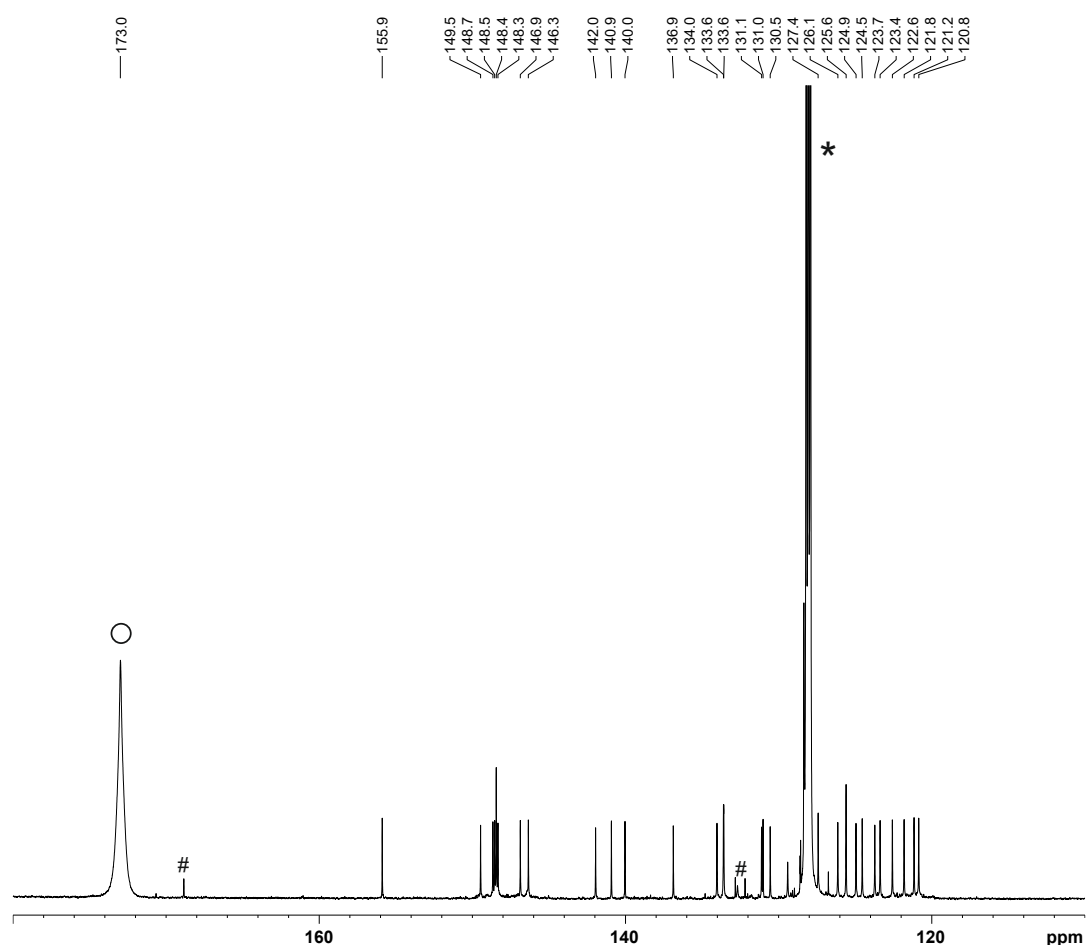
Farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle werden über Nacht aus einer konzentrierten Lösung von **23** in *n*-Pentan erhalten, deren Molekülstruktur in Abbildung 25 dargestellt ist.



**Abbildung 25:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bor-Carbonyls **23** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome,  $\text{Pr}$ -Gruppen und kokristallisiertes  $n$ -Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 2.0066(19), Ge1-C2 1.970(2), Ge1-C6 2.0247(19), Ge1-B 2.145(2), Ge2-C3 2.0084(18), Ge2-C4 1.968(2), Ge2-C9 2.0243(18), Ge2-B 2.137(2), B-C5 1.538(3), B-Cl 1.842(2), C5-O2 1.125(2), C6-C7 1.494(3), C7-C8 1.335(3), C8-C9 1.496(3), C9-C10 1.507(3), C10-C11 1.428(3), C11-C6 1.509(3), Ge1-B-Ge2 115.39(9), Ge1-B-Cl 110.80(11), Ge1-B-C5 104.52(13), Ge2-B-Cl 109.02(10), Ge2-B-C5, C5-B-Cl 111.56(14), B-C5-O2 173.8(2).

In der Molekülstruktur von **23** ist die verzerrt tetraedrische Koordination des Bors deutlich zu erkennen, die aus einer Adduktbildung des Carbonyls an dem Germyl-stabilisierten B–Cl-Fragment resultiert. Die interatomaren Ge–C-Abstände der Bindungen zwischen dem dearomatisierten Anthracen und den Germanium-Atomen sind mit 2.0247(19) Å und 2.0243(18) Å etwas länger als die zwischen den Germanium-Atomen und den *ipso*-Kohlenstoffen der  $\text{Ar}^*$ -Liganden (1.970(2) – 2.0084(18) Å). Der B–C-Abstand befindet sich mit 1.538(3) Å im kurzen Bereich für vergleichbare, bereits publizierte tetravalente Bor-Carbonyl-Addukte (1.522(5) – 1.69(2) Å).<sup>[142, 180, 182-184, 346]</sup> In Lösung kann zudem eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei –21.4 ppm detektiert werden, die sich damit bei etwas niedrigeren Frequenzen als die chemischen Verschiebungen vergleichbarer, tetravalenter Bor-Carbonyl-Addukte befindet, wie sie bereits in der Literatur dokumentiert wurden (–16.6 bis –18.8 ppm).<sup>[180, 182-184]</sup> Um zudem die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Kohlenstoffs im Carbonylfragment nachweisen zu können, wurde die Reaktion mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem CO wiederholt. Diese ist aufgrund des quartären, Bor-gebundenen Kohlenstoffs mit nicht markiertem CO nicht eindeutig nachweisbar. Nach der Markierung ist die Resonanz bei 173.0 ppm detektierbar und unterliegt einer deutlichen Verbreiterung, wie es bei einer Kopplung zu dem NMR-aktiven Quadrupolkern des Bors zu erwarten ist. Diese chemische Verschiebung ist im Vergleich

zu Beispielen aus der Literatur bei höheren Frequenzen zu finden.<sup>[142, 180, 182-184, 346]</sup> Ein Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 26 dargestellt.

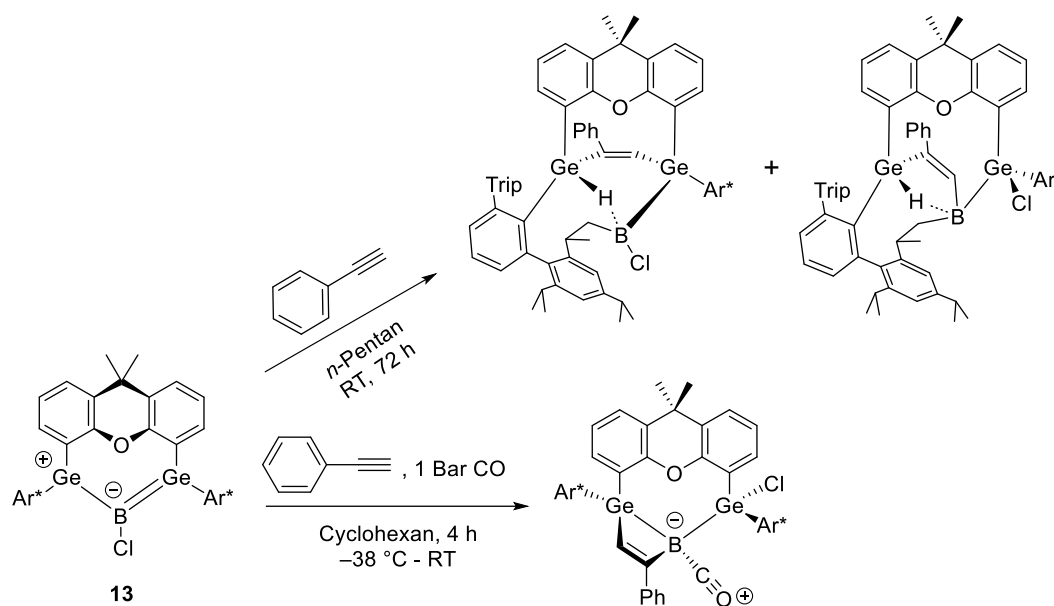


**Abbildung 26:** Ausschnitt (110 – 180 ppm) aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen und  $^{13}\text{CO}$  in Benzol- $d_6$  nach 2 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Der Stern markiert die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von  $\text{C}_6\text{D}_6$ , der Kreis die des borgebundenen Carbonyls und die Raute geringfügige Verunreinigungen im Reaktionsgemisch.

Der kurze B–C-Abstand deutet in Kombination mit der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei niedrigen Frequenzen und dem  $^{13}\text{C}$ -Signal bei hohen Frequenzen auf einen größeren  $\pi$ -Rückbindungsanteil vom Bor zum Carbonyl-Fragment hin als in vergleichbaren, literaturbekannten Bor-Carbonylkomplexen. Bestärkt wird diese Überlegung durch eine Bande der C–O-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei vergleichsweise kleinen Wellenzahlen ( $2115\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[142, 180, 182-184, 346]</sup> Die Adduktbildung des CO mit dem Borhalogenid-Fragment verläuft reversibel, wobei das Folgeprodukt **22** mit der C–H-Aktivierung entweder nach Lagerung von **23** über mehrere Tage bei Raumtemperatur oder zügig nach Erwärmen von **23** quantitativ erhalten wird. Insgesamt demonstriert die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen unter Anwesenheit von CO die Möglichkeit eine ungewünschte C–H-Aktivierung zu unterbinden und bildet zusammen mit der Reversibilität der Adduktbildung eine interessante Möglichkeit die Reaktivität von sehr *Lewis*-aziden Borverbindungen zu kontrollieren.

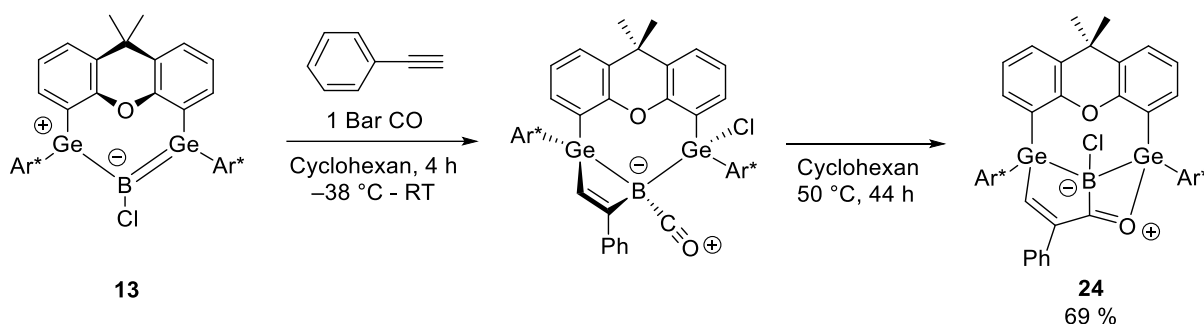
### 3.3.4.2 Reaktion mit Phenylacetylen und CO

Im Zuge einer durch den Autor dieser Dissertation betreuten Masterarbeit von *Hiller* wurde die Reaktivität des Boradigermaallyls **13** gegenüber verschiedensten C–C-Mehrfachbindungen untersucht.<sup>[14]</sup> Bei der Reaktion mit Phenylacetylen wurden zwei verschiedene, sehr schwer voneinander trennbare Verbindungen isoliert. Die röntgenkristallographische Untersuchung hat ergeben, dass beide isolierten Verbindungen Produkte einer formalen Cycloaddition der C≡C-Bindung mit dem Boradigermaallyl **13** sind, gefolgt von einer C–H-Aktivierung des Liganden (vergleiche Reaktion von **13** mit Naphthalin und Anthracen). Die Cycloadditionen mit der C≡C-Bindung erfolgen hierbei einerseits mit den beiden Germanium-Atomen andererseits mit der B–Ge-Einheit (siehe Schema 44). Ähnlich wie bei der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Anthracen wurde auch hier die Bildung einer dreifach koordinierten elektrophilen Borspezies postuliert, welche durch eine schwache *Lewis*-Base stabilisiert werden könnte. Eine Durchführung der Reaktion mit Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre führte an dieser Stelle zu der selektiven Bildung eines B–CO-Addukts, welches sich in die übersichtliche Anzahl an publizierten Bor-Carbonyl-Verbindungen einreicht (siehe Kapitel 2.6).



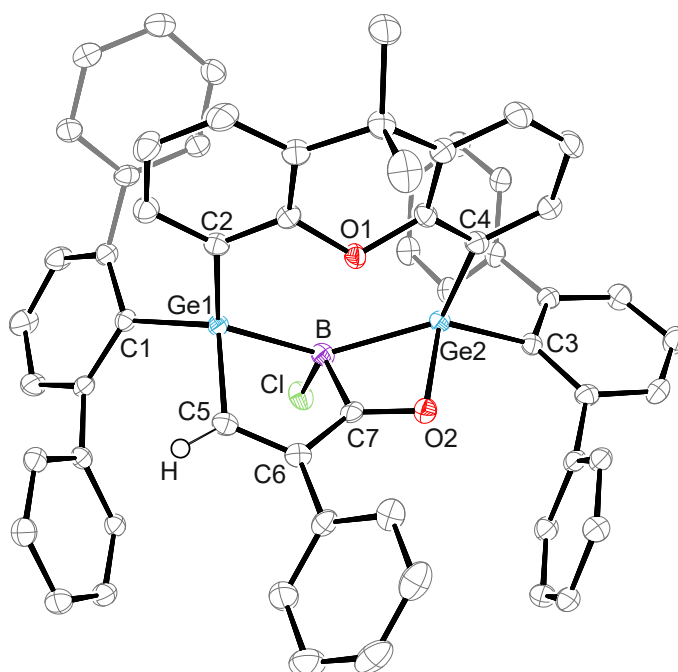
**Schema 43:** Die von *Hiller* untersuchte Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Phenylacetylen unter Argon (oben) und unter einer CO-Atmosphäre (unten).<sup>[14]</sup>

Wird das in Schema 44 dargestellte Bor-Carbonyl jedoch bei Raumtemperatur gelagert, ist die langsame Bildung einer neuen Verbindung NMR-spektroskopisch nachweisbar. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist das Verschwinden des (für solche Bor-Carbonyle) sehr charakteristischen Signals bei –23.2 ppm zu erkennen, während eine neue Resonanz bei 10.1 ppm sichtbar wird. Um diese Folgereaktion zu beschleunigen, wird das in Cyclohexan gelöste Bor-Carbonyl für 44 h auf 50 °C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von farblos zu orange erfolgt. Nach Aufarbeitung kann Produkt **24** in einer kristallinen Ausbeute von 69 % erhalten werden (Schema 45).



**Schema 44:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre und die anschließende Folgereaktion durch Erwärmen des Bor-Carbonyls.

Gelbe, für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, Einkristalle werden aus einer konzentrierten *n*-Pentan Lösung von **24** nach einer Nacht der Kristallisation bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von **24** ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Acylborans **24** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>1</sup>Pr-Gruppen und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9865(17), Ge1-C2 1.9582(17), Ge1-B 2.133(2), Ge1-C5 1.9802(19), Ge2-C3 1.9961(17), Ge2-C4 1.9581(17), Ge2-O2 2.0098(13), Ge2-B 2.159(2), B-Cl 1.8396(19), B-C7 1.605(3), C5-H 0.9500, C5-C6 1.350(3), C6-C7 1.466(2), C7-O2 1.275(2), Ge1-B-Ge2 136.63(9), Ge1-B-Cl 108.96(9), Ge2-B-Cl 111.78(9), Ge1-B-C7 94.82(11), Ge2-B-C7 79.87(10), Cl-B-C7 116.75(13), Ge1-C5-C6 114.46(13), Ge2-O2-C7 93.93(11), C5-C6-C7 112.56(16), C6-C7-O2 122.49(16), B-C7-C6 122.26(15), B-C7-O2 114.51(15).

In der Molekülstruktur von **24** ist die Insertion des CO-Fragments in die vinyliche B–C-Bindung unter Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Acylborans zu erkennen, während der Chlor-Substituent vom Germanium auf das Bor-Atom übertragen wurde. Die interatomaren Abstände innerhalb der Acylbor-Einheit (B–C7 1.605(3), C7-O2 1.275(2), C6-C7 1.466(2) und C5-C6 1.350(3) Å) sind

ähnlich wie die in publizierten Acylboranen.<sup>[347-348]</sup> Der O2–Ge2-Abstand von 2.0098(13) Å ist vergleichbar mit dokumentierten Abständen dieser Elemente bei der Koordination von Acetamid (2.0145(14) Å)<sup>[349]</sup> und Carboxylaten (2.045(1) und 2.043(1) Å)<sup>[350-351]</sup> an Germanium. Das Boratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und die interatomaren Ge–B-Abstände (2.133(2) Å und 2.159(2) Å) in **24** befinden sich im Bereich von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen, welche bereits mehrfach dokumentiert wurden (*vide supra*).

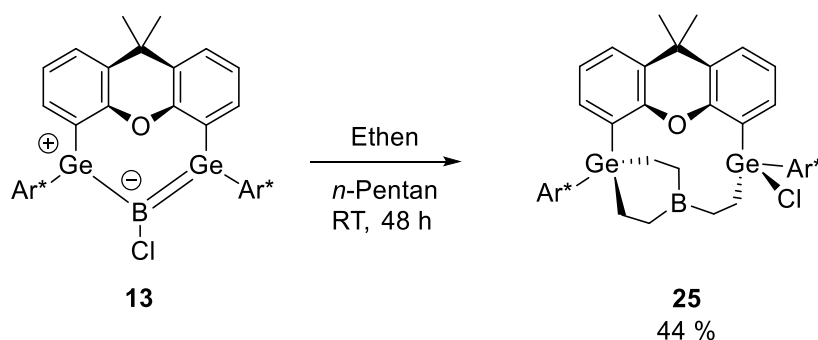
Diese CO-Insertion in eine B–C-Bindung ausgehend von einem Bor-Carbonyl kann mit den Ergebnissen von *Piers* verglichen werden, der die Reaktion des Pentaphenylborols mit CO untersuchte. Bei –78 °C konnte er spektroskopisch die Bildung eines Bor-Carbonyls nachweisen, welches dann bei –10 °C im Zuge einer Insertion des CO-Fragments in eine B–C-Bindung des Borols unter Bildung eines Borinin-Derivats weiterreagiert.<sup>[183]</sup> Hervorzuheben ist, dass *Piers* bei der analogen Reaktion des Perfluoropentaphenylborols mit CO zwar das CO-Addukt isolieren konnte, jedoch keine Folgereaktion beobachtet hat. Carbonylierungen von Organoboranen sind seit langem bekannte und in der organischen Synthese bedeutsame Reaktionen, deren Produkte zumeist mit einer Wanderung der Alkylgruppe am Bor-Atom auf das Kohlenstoffatom des koordinierten CO-Fragments erklärt werden.<sup>[352-354]</sup> CO-Insertionen in B–C-Bindungen ohne Nachweis von intermediär gebildeten CO-Addukten wurden bereits zuvor beobachtet. So wurden beispielsweise Carbonylierungen von Borverbindungen mit CO ausgehend von  $\alpha$ -borylierten Phosphoryliden<sup>[355]</sup>, zwitterionischen Titan<sup>[356]</sup>- und Platinborat-Komplexen<sup>[357]</sup> dokumentiert. Frustrierte *Lewis*-Paare (kurz: FLP) zeigen unter diesen Bedingungen eine vergleichbare Reaktivität. So führt die Reaktion von 2-Boryl-phenyl-guanidin mit CO zu einem Acylboran<sup>[358]</sup> und Reaktionen von  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  mit CO zu Formylboranen, letztere vermutlich durch die Insertion von CO in B–H-Bindungen.<sup>[359-361]</sup> Darüber hinaus entwickelte die Arbeitsgruppe um *Aldridge* eine Möglichkeit CO mit Hilfe eines Bis(boran)-FLPs und  $t\text{Bu}_3\text{P}$  in den Komplex einzubauen. Im Zuge dieser Untersuchung konnte die reversible Aufnahme von CO und die reversible Wanderung einer Arylgruppe zwischen Bor und dem CO-Kohlenstoffatom nachgewiesen werden.<sup>[362]</sup> Obgleich Acylborane wichtige Zielverbindungen in der organischen Synthese darstellen und bereits eine Reihe an Synthesewegen entwickelt wurden,<sup>[363-365]</sup> konnte die stufenweise Koordination von CO und anschließende Insertion des CO-Fragments in eine B-C-Bindung, wie sie für das Acylboran **24** präsentiert wurde, in der Literatur so bisher nicht als präparativer Weg für die Synthese von Acylboranen etabliert werden.

### 3.3.5 Reaktivität des Boradigermaallyls gegenüber kleinen Molekülen

#### 3.3.5.1 Reaktion mit Ethen

In den vergangenen Jahren konnte durch eine Vielzahl von Untersuchungen von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen mit kleinen Molekülen gezeigt werden, dass subvalente Hauptgruppenelemente eine ähnliche Reaktivität wie Übergangsmetalle aufweisen können, was unter anderem bei der Aktivierung von Ethylen und anderen Olefinen eindrucksvoll demonstriert wurde.<sup>[262, 366-369]</sup> Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehören zu den intensiv untersuchten und gut aufgeklärten Reaktionen der organischen Chemie.<sup>[370]</sup> In Analogie zu diesen bekannten Cycloadditionsreaktionen können die Reaktionen von Olefinen und Alkinen mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen verwendet werden, um einen Vergleich der Reaktivität mit C–C-Mehrfachbindungen zu schaffen und ein tieferes Verständnis über die Bindungssituation zu erlangen.<sup>[371]</sup>

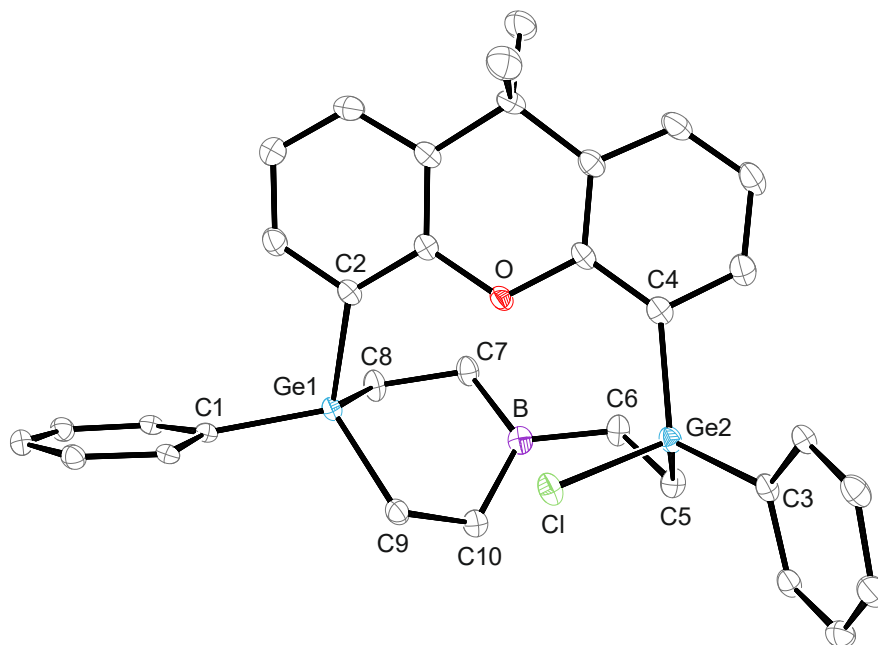
Um die Reaktion neben Phenylacetylen (*vide supra*) mit weiteren ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, wird eine Probe des Boradigermaallyls **13** mit Ethen umgesetzt. Hierfür wird zunächst eine unter Argon in Cyclohexan oder *n*-Pentan gelöste Probe von **13** mit Hilfe eines *freeze-pump-thaw*-Zyklus entgast und anschließend mit Ethen (1 atm) begast. Obgleich bereits nach ungefähr 60 Minuten eine Entfärbung der zuvor türkisfarbenen Lösung erkennbar ist, lässt sich NMR-spektroskopisch die selektive Bildung von nur einem einzigen Produkt bei Raumtemperatur erst nach zwei Tagen Reaktionszeit nachweisen (Schema 46).



**Schema 45:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Ethen.

Die Protonen-Resonanzen der neuen Verbindung **25** sind bei Raumtemperatur stark verbreitert, sodass eine Messung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erforderlich ist, um die Feinstruktur der Signale hinreichend analysieren zu können. Nach Aufarbeitung kann Verbindung **25** in Form farbloser Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, über einen Zeitraum von einer Woche aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Die mit 44 % relativ geringe, kristalline Ausbeute der Verbindung **25** kann auf Schwierigkeiten bei der Realisierung idealer Kristallisationsbedingungen zurückgeführt werden. Eine sorgfältige Kristallisation ist erforderlich, um **25** sauber zu isolieren, allerdings führen bereits leichte Veränderungen der Konzentration von **25** in  $\text{Et}_2\text{O}$  dazu, dass **25** entweder gar nicht

kristallisiert oder aber im Beisein von Verunreinigungen. In Abbildung 28 ist die Molekülstruktur von **25** dargestellt.



**Abbildung 28:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **25** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Trip-Reste und kokristallisierter  $\text{Et}_2\text{O}$  sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9942(15), Ge1-C2 1.9884(17), Ge1-C8 1.9659(16), Ge1-C9 1.9447(17), Ge2-C3 1.9943(16), Ge2-C4 1.9451(17), Ge2-C5 1.9556(17), Ge2-Cl 2.1725(4), B-C6 1.573(2), B-C7 1.578(3), B-C10 1.573(3), C5-C6 1.538(2), C7-C8 1.542(2), C9-C10 1.550(2), C6-B-C7 118.18(15), C6-B-C10 122.24(16), C7-B-C10 119.15(15).

Zu erkennen ist unter anderem ein gesättigter, sechsgliedriger Heterocyclus, ein 1,4-Germaborinan-Derivat. Formal erklärt werden kann dieses durch die dreifache [2+2]-Cycloaddition des Ethens mit dem Boradigermaallyl **13**, begleitet durch einen Chlorid-Transfer vom Bor- auf ein Germanium-Atom. Infolge dieser Reaktion wurden alle Bindungen zwischen dem Bor und seinen Substituenten gebrochen. Die interatomaren B–C-Abstände (1.573(2) Å – 1.578(3) Å) können mit denen von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen verglichen werden und sind sehr ähnlich wie die in der Molekülstruktur von  $\text{BET}_3$ .<sup>[372]</sup> Eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz konnte, so wie auch in zuvor beschriebenen Reaktionen, nicht beobachtet werden, vermutlich aufgrund einer starken Verbreiterung des Signals durch die nahezu trigonal planare Koordination des Bors ( $\Sigma$  Winkel: 359.6°).

Diese trigonal planare Geometrie legt die Annahme eines vakanten p-Orbitals nahe, wodurch Verbindung **25** theoretisch als *Lewis*-Supersäure fungieren könnte, wie es schon bei anderen trivalenten Borverbindungen mit Kohlenstoffsubstituenten gezeigt wurde.<sup>[373-375]</sup> Um diese Theorie zu überprüfen, wird Verbindung **25** im Sinne der *Gutmann-Beckett*-Methode mit  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  umgesetzt und die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz analysiert.<sup>[376-377]</sup> Allerdings ist selbst nach Lagerung des Reaktionsgemisches über mehrere Wochen bei Raumtemperatur sowie nach Erwärmen auf 50 °C keine Reaktion NMR-spektroskopisch nachweisbar. An dieser Stelle kann somit die Theorie einer *Lewis*-

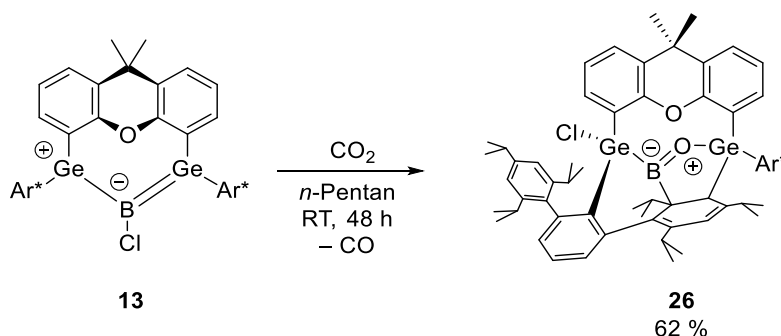
Supersäure, ausgehend von der trigonal planaren Geometrie des Bors nicht bestätigt werden. Darüber hinaus ist bei der Umsetzung von Verbindung **25** mit CO über einen Zeitraum von sechs Tagen lediglich eine unspezifische Zersetzung zu beobachten.

Mehrfache Additionen von Ethylen an Hauptgruppenmetall-Komplexen wurden bereits in einer ganzen Reihe an Publikationen dokumentiert, unter anderem mit einem Alumanyl-Samarium-Komplex,<sup>[378]</sup> einem Digallen,<sup>[379]</sup> Gallylgermylen,<sup>[380]</sup> Silylsilylen,<sup>[381]</sup> Diaryldisilin,<sup>[382]</sup> verschiedenen Digerminen<sup>[383-385]</sup> und einem Distannin<sup>[386]</sup>. Eine dreifache Addition von Ethen an eine niedervalenten Borverbindungen konnte nach ausgiebiger Recherche in der Literatur nicht gefunden werden.

### 3.3.5.2 Reaktion mit Kohlenstoffdioxid

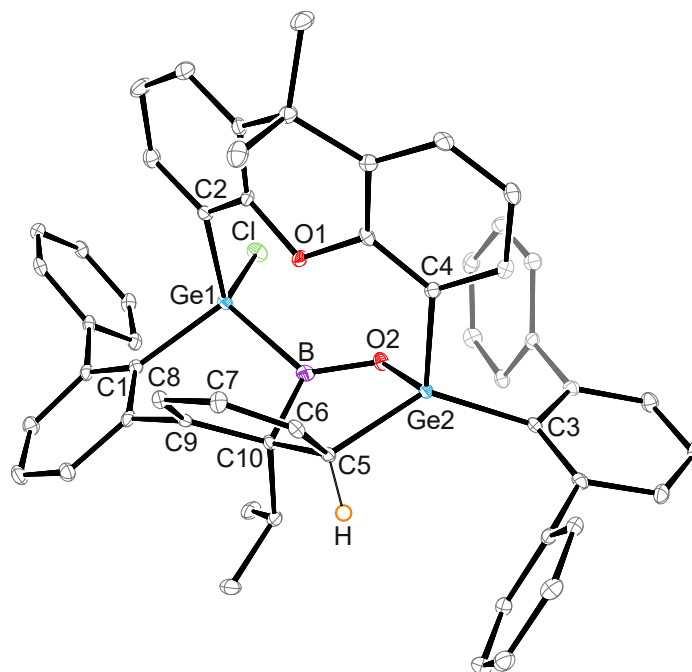
Die Aktivierung von ubiquitären, thermodynamisch beständigen kleinen Molekülen ist oft mit der Überwindung erheblicher kinetischer und thermodynamischer Barrieren verbunden. Häufig ist diese Aktivierung zur Darstellung komplexer, synthetisch nützlicher Reagenzien mit dem Einsatz teurer und gesundheitlich bedenklicher Übergangsmetalle verbunden, weshalb derzeit ein starkes Interesse an der Verwendung von Hauptgruppenelementen anstelle von Übergangsmetallen in der Molekularkatalyse besteht.<sup>[129, 387-388]</sup> Bewährt haben sich bei Untersuchungen zur Aktivierung von Kohlenstoffdioxid niedervalente Hauptgruppenelemente, wie beispielweise Alkenanaloge mit homo- oder heteroatomaren Doppelbindungen.<sup>[366]</sup> Beispiele wie Germaborene,<sup>[126]</sup> Diborene,<sup>[389-392]</sup> Dialumene<sup>[393]</sup> und Disilene<sup>[214]</sup> reagieren in diesem Zusammenhang oft im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung von viergliedrigen  $\beta$ -Lacton-Derivaten. Inspiriert durch diese Ergebnisse, insbesondere der Reaktion von subvalenten Germanium- und Borverbindungen, soll auch die Reaktivität des Boradigermaallyls **13** mit CO<sub>2</sub> untersucht werden.

Hierfür wurde im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums von *Schneider* eine unter Argon gelöste Probe von **13** in *n*-Pentan ähnlich wie bei der Reaktion mit Ethen (siehe Kapitel 3.3.5.1) mit Hilfe eines *freeze-pump-thaw*-Zyklus entgast und im Anschluss mit CO<sub>2</sub> (1 atm) begast.<sup>[9]</sup> Über einen Zeitraum von zwei Tagen tritt nach Begasen eine langsame Entfärbung der zuvor türkisfarbenen Reaktionslösung ein. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ist die selektive Bildung eines einzigen, neuen Produkts zu beobachten, während zugleich nach Abschluss der Reaktion keine <sup>11</sup>B-Resonanz mehr detektierbar ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 5.26 ppm im Verschiebungsbereich olefinischer Protonen zu erkennen und gibt, in Kombination mit einem im Vergleich zum Edukt doppelten Signalsatz, einen Hinweis auf ein Produkt niedriger Symmetrie. Die Kombination aus Resonanzen in einem Bereich der chemischen Verschiebung von drei bis sechs ppm und einer niedrigen Symmetrie im Produkt, deutet bei Reaktionen des Boradigermaallyls **13** oftmals auf eine Dearomatisierung von einem der verwendeten Reaktanden hin (*vide supra*). Nach Aufarbeitung kann das Produkt **26** in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden (Schema 47).



**Schema 46:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit  $\text{CO}_2$ .

Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, farblose Einkristalle von **26** können aus einer Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan nach drei Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **26** ist in Abbildung 29 dargestellt.

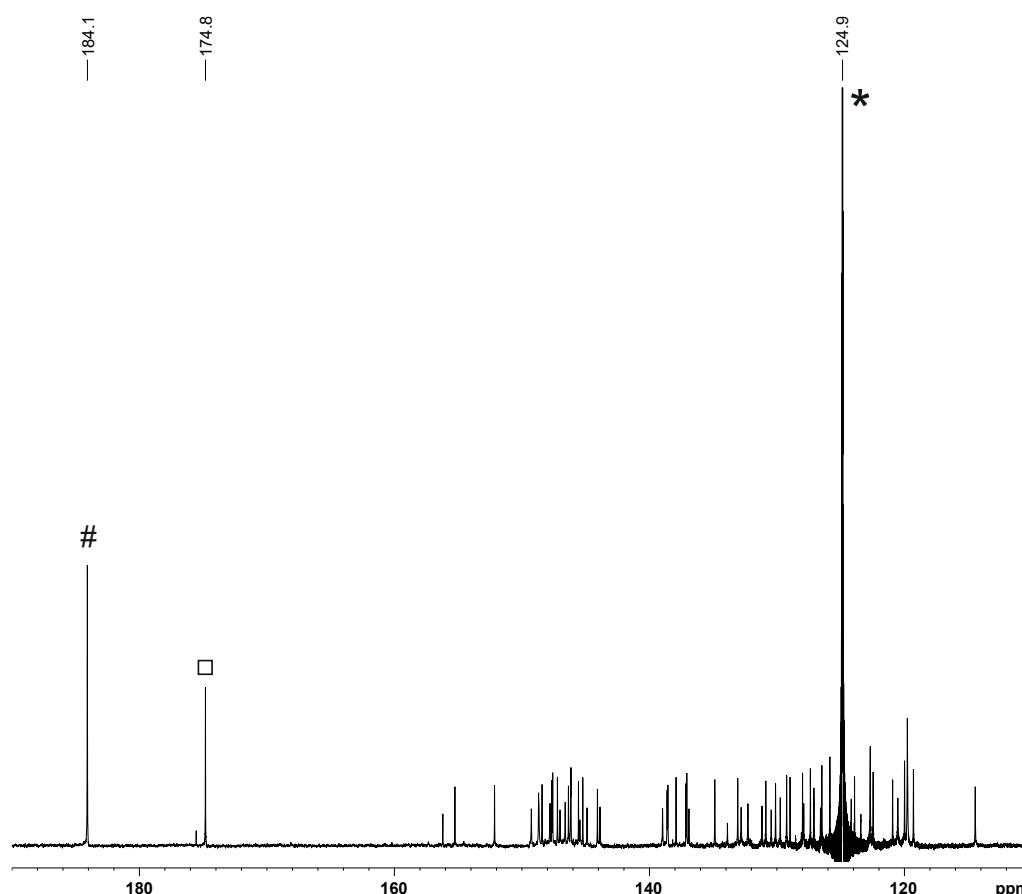


**Abbildung 29:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des **26** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome und nicht an der Reaktion beteiligte *i*Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.967(2), Ge1-C2 1.947(2), Ge1-B 2.054(3), Ge1-Cl 2.1723(6), Ge2-C3 1.980(2), Ge2-C4 1.953(2), Ge2-C5 2.032(2), Ge2-O2 1.8250(16), B-O2 1.334(3), B-C10 1.608(4), C5-C6 1.506(3), C6-C7 1.335(3), C7-C8 1.467(3), C8-C9 1.350(3), C9-C10 1.535(3), C5-H 1.0000, Ge1-B-O2 125.86(19), Ge1-B-C10 113.73(18), O2-B-C10 119.7(2).

Die Analyse der Molekülstruktur zeigt eine signifikante Veränderung des Edukts hin zu einer polycyclischen Verbindung. Ein Sauerstoff verbrückt nun ein Germanium-Atom mit dem Bor und die neue B–O–Ge-Einheit bildet mit einem aktivierten Trip-Substituenten intramolekular ein Borol-Derivat. Wie bei vorherigen Reaktionen wurde der Chlor-Substituent vom Bor auf das bis dahin nicht beteiligte Germanium-Atom übertragen. Die interatomaren Abstände des nahezu trigonal planar koordinieren Bor-Atoms ( $\Sigma$  Winkel:  $359.3^\circ$ ) zu Ge1 mit 2.054(3) Å und C10 mit 1.608(4) Å befinden

sich im Bereich von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen.<sup>[123, 126-127]</sup> Im Gegensatz dazu liegt der interatomare B–O<sub>2</sub>-Abstand mit 1.334(3) Å vielmehr im Bereich von Doppelbindungen (1.256(3) Å – 1.365(7) Å)<sup>[394-396]</sup> als im Bereich von Einfachbindungen (1.458(4) Å – 1.538(3) Å)<sup>[392, 397-398]</sup> zwischen diesen Elementen. Eine Analyse der Molekülorbitale bestätigt einen  $\pi$ -Anteil dieser Bindung im HOMO – 17 (berechnet auf dem BP86/D3BJ, def2-TZVP(Ge, B)-Theorieniveau).

In der Atombilanz von **26** fehlen nach der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit CO<sub>2</sub> ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom, woraus die Fragestellung erwächst, ob CO<sub>2</sub> im Verlauf der Reaktion zu CO reduziert wurde. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, wird die Reaktion mit <sup>13</sup>C-markiertem CO<sub>2</sub> wiederholt und verschiedene <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten gemessen. Die Bildung von Kohlenstoffmonoxid kann bereits direkt zu Anfang, jedoch am besten nach einer Reaktionszeit von 8.5 Stunden, durch die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 184.1 ppm nachgewiesen werden (Abbildung 30).<sup>[399]</sup> Neben den <sup>13</sup>C-Resonanzen von **26** und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ist zusätzlich ein Signal bei 174.8 ppm zu erkennen, welches aufgrund der Intensität mutmaßlich einer ebenfalls <sup>13</sup>C-markierten Spezies zuzuordnen ist.



**Abbildung 30:** Ausschnitt (110 – 190 ppm) aus dem <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (150.93 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>) der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> nach 8.5 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Der Stern markiert die <sup>13</sup>C-Resonanz des verwendeten <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, die Raute die des gebildeten <sup>13</sup>CO und das Quadrat eine gasförmige, unbekannte <sup>13</sup>C-Verunreinigung bzw. ein gasförmiges Intermediat mit einer <sup>13</sup>C-Markierung.

Werden im Zuge der Aufarbeitung von **26** flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung durch verminderten Druck entfernt, sind im Anschluss keine der in Abbildung 30 markierten Resonanzen mehr detektierbar. Es handelt sich somit bei der unbekanntem  $^{13}\text{C}$ -markierten Spezies um ein gasförmiges Intermediat oder Addukt von  $^{13}\text{CO}_2$  oder  $^{13}\text{CO}$  an einer Zwischenstufe der Reaktion oder an **26** selbst. Bis zuletzt konnte dieses gasförmige Intermediat mit einer Resonanz bei 174.8 ppm keiner Verbindung zugeordnet werden.

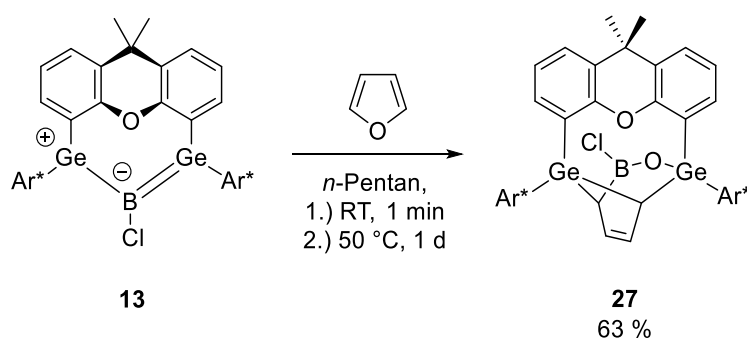
Aufgrund des in **26** vorliegenden, fünfgliedrigen Heterocyclus besteht die Vermutung einer Cycloaddition der B–O–Ge-Einheit mit dem Trip-Substituenten des Liganden. Dieser Cycloaddition würde in der Theorie ein Mehrfachbindungsanteil in dem intermediär erhaltenen Ge–B $\approx$ O–Ge-Fragment ( $\approx$  markiert postulierte, intermediär gebildete Bindung höherer Ordnung zwischen diesen Elementen) zugrundeliegen, welcher darüber hinaus auch nach der Reaktion noch besteht (*vide supra*). Dieses postulierte, zweifach-koordinierte Gernyl(oxo)boran-Derivat, welches vor der Cycloaddition vorliegen würde, gliedert sich in die sehr ungewöhnliche Substanzklasse der Oxoborane mit der allgemeinen Summenformel RBO ein. Im Allgemeinen sind Oxoborane äußerst kurzlebige Verbindungen, welche sich durch eine ausgeprägte Tendenz zur Oligomerisierung auszeichnen. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist es in laborüblichen Bedingungen nicht gelungen, diese Verbindungen monomer zu isolieren. Jedoch konnten im Rahmen der Untersuchungen von *Paetzold* durch Thermolyse von Dioxaborolandion-Derivaten cyclische Boroxin-Derivate erhalten werden, die erstmals auf die intermediäre Bildung von Oxoborane schließen ließen.<sup>[400-403]</sup> *Bettinger* untersuchte diese Bildung der Boroxine zudem sowohl theoretisch als auch experimentell und konnte eine Reversibilität der Trimerisierung von Boroxinen in einer Argon-Matrix bei <20 K nachweisen.<sup>[404-405]</sup> Um Oxoborane monomer zu isolieren, bedarf es einer Art der Stabilisierung, die unter anderem in der Peripherie von Übergangsmetallen erfolgen kann, wie es bereits *Braunschweig* zeigen konnte.<sup>[406]</sup> Zudem besteht die Möglichkeit, Oxoborane in Form von Addukten mit Lewis-Basen oder Lewis-Säuren zu isolieren.<sup>[407-408]</sup> Das Produkt **26** aus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit  $\text{CO}_2$  könnte somit als Folgeprodukt eines intermediär gebildeten, Gernyl-stabilisierten Oxoborans angesehen werden.

Das Oxagermaborol-Derivat **26** reiht sich in die interessante Klasse der ungesättigten Bor-X-Heterocyclen ein (X = Chalkogen, Pnictogen), welche im nächsten Kapitel von zentraler Bedeutung sind.

### 3.3.6 Das Boradigermaallyl in Reaktionen mit heteroaromatischen Verbindungen

#### 3.3.6.1 Reaktion mit Furan

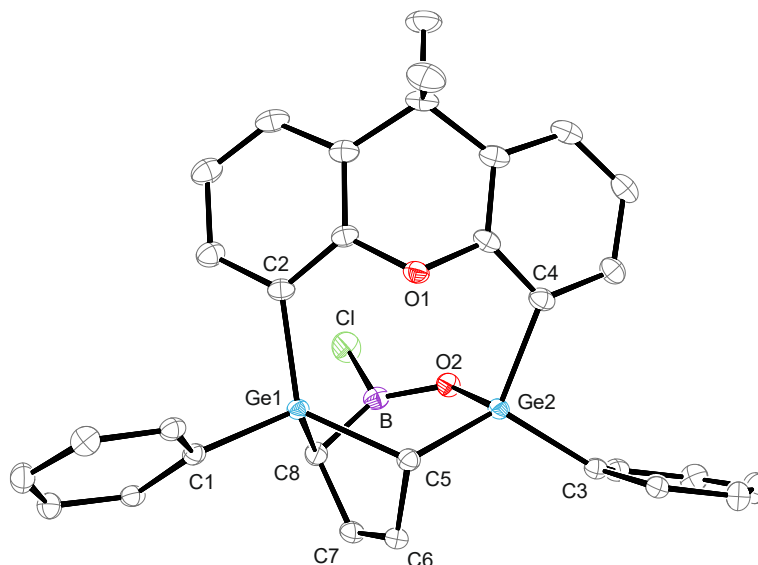
Um die Reaktivität des Boradigermaallyls **13** gegenüber heteroaromatischen Verbindungen zu untersuchen, wurde eine Lösung von **13** in *n*-Pentan, im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums, von *Saidi* bei Raumtemperatur mit Furan umgesetzt.<sup>[11]</sup> Ein sofortiger Farbwechsel von türkis nach gelb indiziert neben einem Hauptprodukt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen vollständigen Umsatz der Edukte, jedoch reagiert dieses neu gebildete Hauptprodukt bei Raumtemperatur im Laufe von mehreren Tagen unspezifisch zu einem Gemisch von Folgeprodukten weiter. Wird das initial gebildete Produkt jedoch für 24 h auf 50 °C erwärmt, kann selektiv die bei Raumtemperatur persistente Verbindung **27** erhalten werden. Eine <sup>11</sup>B-Resonanz kann in Lösung vermutlich aufgrund einer großen Quadrupolkopplungskonstante sowie schnellen Relaxation nicht detektiert werden. Bei Lagerung einer gelben Lösung des Rohprodukts von **27** in *n*-Pentan bei –38 °C, fällt dieses in Form eines farblos bis blassgelben Feststoffes aus und kann so in einer Ausbeute von 63 % isoliert werden (Schema 48).



**Schema 47:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Furan.

Farblose, für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, Einkristalle werden aus einer Lösung des Rohprodukts von **27** in *n*-Pentan bei Raumtemperatur nach einer Nacht erhalten. In der Molekülstruktur von **27**, dargestellt in Abbildung 31, ist eine Insertion der B–Cl-Einheit in den Furanring sowie eine oxidative Addition der C–O-Bindung im Furan an eines der Germylen-Zentren zu erkennen. Zudem ist das Ergebnis einer Cycloaddition zwischen dem Furan-Fragment und dem verbliebenen Germylen zu erkennen, ähnlich wie bei der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit anderen Aromaten (*vide supra*). Das Resultat ist ein siebengliedriger Heterocyclus, welcher als Oxagermaborepin-Derivat bezeichnet werden kann. Im weitesten Sinne kann Verbindung **27** als das Ergebnis eines formalen Borylentransfers angesehen werden, bei dem das Bis(germylen)-stabilisierte Chloroborylen als Borylentransferreagenz fungiert. Betont werden soll jedoch an dieser Stelle, dass ein intermediär vorliegendes Chloroborylen äußerst unwahrscheinlich ist und die Reaktion vermutlich einem anderen Mechanismus unterliegt. Um einen präziseren Einblick in die Reaktion zu erlangen, wäre eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus unter Zuhilfenahme computergestützter Methoden

erforderlich, wobei zu beachten ist, dass dies aufgrund der Komplexität der Reaktion sowie Größe des Boradigermaallyls **13** als nicht trivial einzustufen ist.



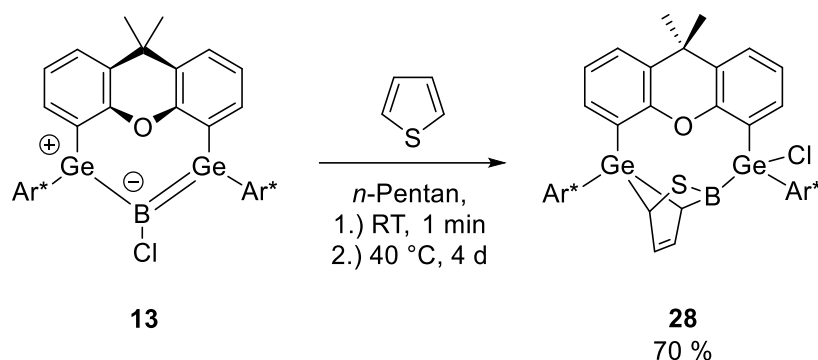
**Abbildung 31:** ORTEP-Darstellung von einer der beiden unabhängigen Molekülstrukturen des Oxagermaborepins **27** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Trip-Reste und kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.9938(17), Ge1-C2 1.9673(16), Ge1-C5 2.0222(16), Ge1-C8 2.0014(17), Ge2-C3 1.9741(17), Ge2-C4 1.9584(17), Ge2-Cl 1.9708(17), Ge2-O2 1.8191(12), B-C8 1.563(3), B-O2 1.334(2), B-Cl 1.799(2), C5-C6 1.514(2), C6-C7 1.335(3), C7-C8 1.508(2), Ge2-O2-B 129.17(12), O2-B-C8 125.70(16), O2-B-Cl 116.05(14), C8-B-Cl 118.20(13).

Der interatomare Ge2–O2-Abstand in **27** von 1.8191(12) Å ist vergleichbar mit den von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen (1.8168(17) – 1.8631(12) Å).<sup>[409-411]</sup> Das Bor-Atom ist trigonal planar koordiniert ( $\Sigma$  Winkel: 360°) und der B–O2-Abstand mit 1.334(2) Å etwas kürzer als die Abstände in publizierten Oxaborininen und Oxaborepinen (1.354(4) – 1.380(2) Å).<sup>[412-415]</sup> Die photoinduzierte Insertion von Bor in einen Benzofuryl-Substituenten bei einer chiralen Organobor-Verbindung dokumentierte bereits 2018 die Arbeitsgruppe um *Wang*. Dabei wird laut DFT-Rechnungen zuerst ein 1,2-Oxaborinin-Derivat gebildet, welches im Anschluss in einer elektrozyklischen Reaktion mit dem Liganden selbst weiterreagiert.<sup>[416]</sup> Ferner wurde die Synthese von 1,2-Oxaborinen durch die Insertion von Sauerstoff mit *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid in Borole von *Martin*,<sup>[413]</sup> durch die Reaktion von BCl<sub>3</sub> mit 2-Methoxy-3,3'-Bithiophen von *Wagner*,<sup>[417]</sup> sowie durch die carbenoide Ringerweiterung ausgehend von 1,2-Oxaborol von *Ashe, III* realisiert.<sup>[412]</sup> Die Darstellung von Oxaborepinen erfolgte in der Vergangenheit unter anderem durch die Reaktion von 9-Borafluoren mit Ketonen, Aldehyden (*Finze*)<sup>[418]</sup> und 4-Methoxyphenylisocyanat (*Martin*),<sup>[419]</sup> sowie durch die Reaktion von Borolen mit 4-Methoxyphenylisocyanat, Ketonen, Aldehyden und Ketenen (*Martin*).<sup>[414-415, 419]</sup> Eine direkte Reaktion subvalenter Borspezies mit Furan unter Ringerweiterung wurde in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Von Interesse ist, inwieweit sich die Reaktivität des Boradigermaallyls **13** bei Austausch des Heteroatoms in den Heterocyclen verändert.

### 3.3.6.2 Reaktion mit Thiophen

Der Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom im Furan führt zu der cyclischen Verbindung Thiophen. Wie sich der weniger stark ausgeprägte aromatische Charakter des Thiophens gegenüber Furan auf dessen Reaktivität mit dem Boradigermaallyl **13** auswirkt, soll im Folgenden untersucht werden.

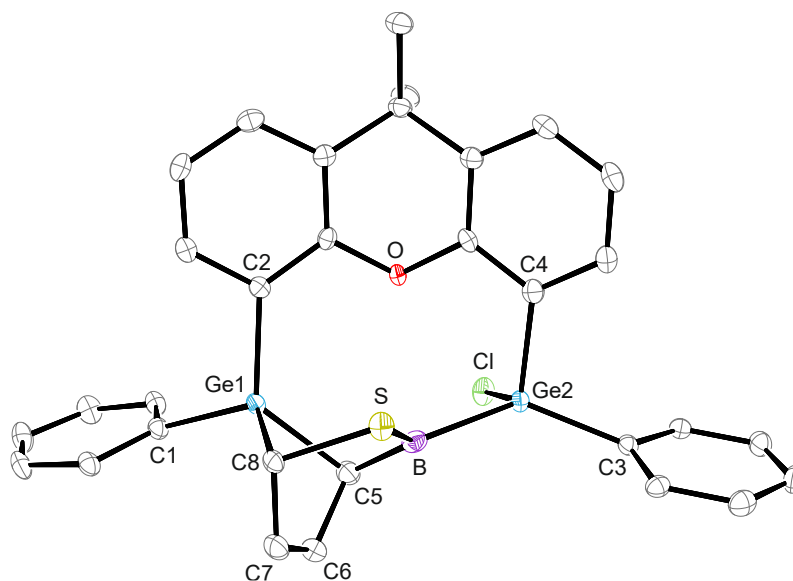
Hierfür wurde im Zuge einer vom Autor dieser Dissertation betreuten Bachelorarbeit von *Schmiedel* eine türkise Lösung des Boradigermaallyls **13** bei Raumtemperatur mit Thiophen versetzt, wobei eine rasche Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten ist.<sup>[12]</sup> NMR-spektroskopisch ist der vollständige, selektive Umsatz zu einem neuen Produkt nachweisbar, dessen Struktur jedoch nie röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte. Stattdessen konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch über mehrere Wochen hinweg die Bildung eines Folgeproduktes in der stetig gelber werdenden Reaktionsmischung beobachtet werden. Beschleunigt werden kann diese Reaktion durch Erhitzen der ursprünglichen Reaktionslösung für vier Tage auf 40 °C, wonach durch Ausfällen des Rohprodukts in einer *n*-Pentanlösung bei -38 °C das Produkt **28** in einer Ausbeute von 70 % in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden kann (Schema 49).



**Schema 48:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Thiophen.

Farblose Einkristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, können durch Lagerung einer konzentrierten Lösung von **28** in THF bei Raumtemperatur nach mehreren Wochen erhalten werden. Die Molekülstruktur, welche in Abbildung 32 dargestellt ist, zeigt das Produkt der Insertion von Bor in eine C–S-Bindung des ehemaligen Thiophens. Begleitet wird diese Insertion von der oxidativen Addition der B–Cl-Bindung an eines der beiden Germylene, sowie einer Cycloaddition der übrigen Dien-Einheit und dem verbliebenen Germyle. Im Gegensatz zu der Reaktion mit Furan ist hier weder eine Insertion der B–Cl-Einheit in den Heteroaromaten noch eine oxidative Addition der C–S-Bindung an ein Germyle erfolgt. Der vorliegende sechsgliedrige Heterocyclus in **28** kann als ein Thiaborinin-Derivat beschrieben werden, wie es bereits in der Literatur an anderer Stelle synthetisiert wurde. Analog zu der in Kapitel 3.3.6.1 genannten Reaktion untersuchte *Wang* ebenfalls die photochemisch induzierte Insertion von Bor in einen Benzothieryl-Substituenten und konnte daraufhin ein 1,2-Benzothiaborinin isolieren.<sup>[416]</sup> Vergleichbar mit der Synthese von 1,2-Oxaborinen (siehe Kapitel 3.3.6.1) konnte *Ashe, III* mit Hilfe einer carbenoiden Ringerweiterung von

2,5-Dihydro-1,2-thiaborol auch das 2*H*-1,2-Thiaborinin isolieren.<sup>[412, 420]</sup> Darüber hinaus wurden Thiaborinine mit subvalenten Bor-Verbindungen vor allem durch die Insertion von elementarem Schwefel in (dimere) Borole bei erhöhten Temperaturen von *Martin*<sup>[414, 421]</sup> oder durch die photochemisch induzierte Insertion von Schwefel in 9-Borfluorenen von *Finze*<sup>[422]</sup> synthetisiert. Verglichen werden kann der interatomare B–S-Abstand von 1.778(3) Å mit den eben genannten Beispielen an Thiaborininen, welche über einen gewissen B=S-Doppelbindungscharakter verfügen. Der interatomare Ge–B-Abstand ist mit 2.060(3) Å ähnlich zu Abständen von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen.<sup>[4, 123, 126]</sup>

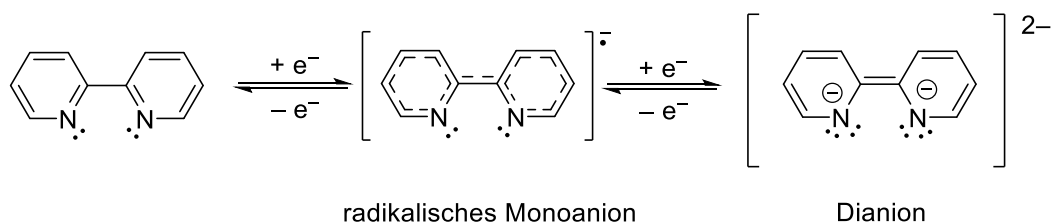


**Abbildung 32:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Thiaborinin-Derivats **28** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Trip-Reste und kokristallisiertes THF sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.989(2), Ge1-C2 1.964(2), Ge1-C5 2.015(2), Ge1-C8 2.028(2), Ge2-C3 1.972(2), Ge2-C4 1.950(2), Ge2-Cl 2.1896(6), Ge2-B 2.060(3), B-S 1.778(3), B-C5 1.572(3), C5-C6 1.512(3), C6-C7 1.338(3), C7-C8 1.498(3), C8-S 1.857(2), Ge2-B-S 123.79(14), Ge2-B-C5 121.13(17), S-B-C5 114.03(17).

Eine direkte Ringerweiterung von Thiophen durch eine subvalente Bor-Spezies wurde so bisher noch nicht in der Literatur dokumentiert. Jedoch konnte *Crimmin* bereits mit dem subvalenten Al(I)-Komplex [ $\{HC(CMeNAr)_2\}Al$ ] (mit Ar = Mes und Dipp) bei erhöhter Temperatur die Insertion von einem und zwei Aluminium-Fragmenten in Thiophen, sowie die Desulfurierung von Thiophen dokumentieren.<sup>[423-424]</sup> Die bei **28** beschriebene Insertion des Bors in Thiophen bei Raumtemperatur, verursacht durch die hohe Reaktivität des Boradigermaallyls **13** gegenüber (hetero)aromatischen Kohlenwasserstoffen, hebt sich an dieser Stelle von den literaturbekannten Beispielen ab. In Lösung ist für das Thiaborinin-Derivat **28** im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein sehr breites Signal bei 82.9 ppm zu beobachten und kann mit den Resonanzen der Thiaborinine von *Martin* verglichen werden, die aufgrund der elektronischen Delokalisierung einer benachbarten Doppelbindung bei deutlich niedrigeren Frequenzen (49.8 – 51.1 ppm) beobachtbar sind.<sup>[414, 421]</sup>

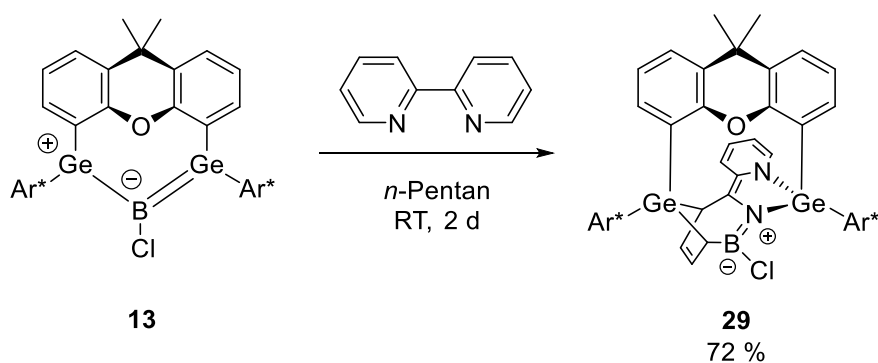
### 3.3.6.3 Reaktion mit 2,2'-Bipyridin

Für die Übertragung von Borylen-Fragmenten auf andere Moleküle wurden in der Vergangenheit fast ausschließlich Übergangsmetall-Borylen-Komplexe verwendet.<sup>[129, 425-427]</sup> Eine Möglichkeit übergangsmetallfrei ein Borylen zu übertragen bietet das von *Wesemann* etablierte Germaboren, welches mit organischen Aziden unter Ausbildung von Iminoboranen reagiert.<sup>[127]</sup> Zusätzlich können Borylen-Fragmente sowohl von Diboranen als auch von Übergangsmetall-Borylenen in Reaktionen mit 2,2'-Bipyridin (kurz: Bipy) abstrahiert werden, unter Ausbildung von zwei B–N-Bindungen und eines Diazaborol-Derivats.<sup>[428]</sup> Sehr ähnliche Verbindungen können zudem durch Reduktion von Borhalogeniden in Anwesenheit von Bipy isoliert werden.<sup>[429-431]</sup> Bemerkenswerterweise entsprechen diese Reaktionen einer Reduktion des Bipys selbst, entweder unter Ausbildung eines radikalischen Monoanions, oder eines Dianions (Schema 49). Die resultierenden Verbindungen zeichnen sich aufgrund des reduzierten Bipys zumeist durch eine intensive Färbung, sowie einen verkürzten interatomaren C–C-Abstand zwischen den zwei Pyridin-Ringen aus.



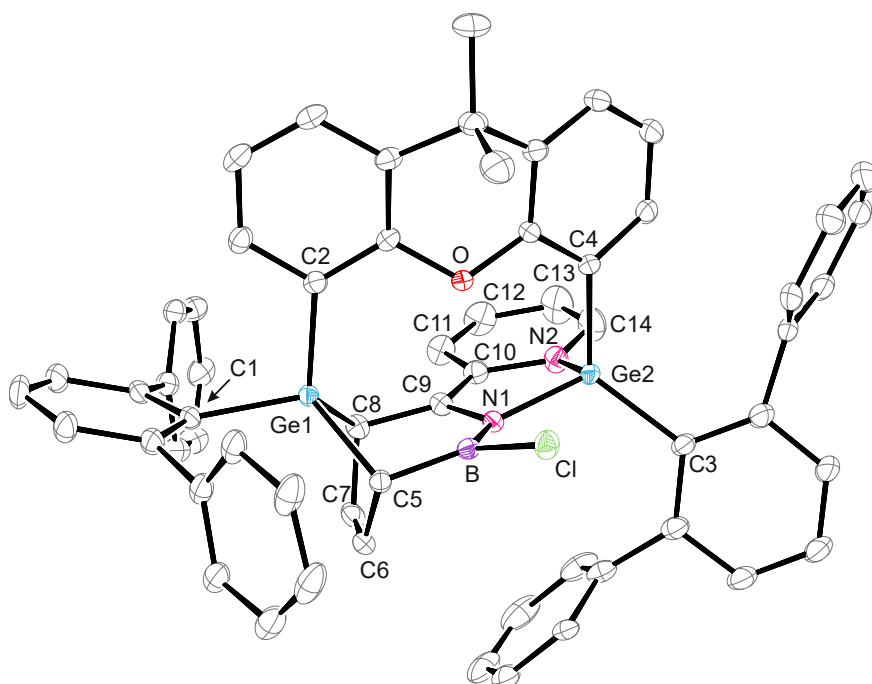
**Schema 49:** Reduktionsstufen von 2,2'-Bipyridin.<sup>[428, 432-433]</sup>

Mit dem Ziel eine B–Cl-Einheit aus dem Boradigermaallyl **13** auf das 2,2'-Bipyridin zu übertragen, wurde im Zuge eines durch den Autor dieser Dissertation betreuten Modulpraktikums von *Schneider* eine türkise Lösung von **13** in *n*-Pentan mit Bipy bei Raumtemperatur umgesetzt.<sup>[9]</sup> Neben einem vollständigen Umsatz der Edukte, welcher über <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Messungen bestätigt werden kann, ist ein Farbumschlag nach intensiv rot bis lila beobachtbar. Nach Aufarbeitung und Kristallisation des Rohprodukts bei Raumtemperatur in *n*-Hexan kann das Produkt **29** in einer Ausbeute von 72 % kristallin erhalten werden (Schema 51).



**Schema 50:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit 2,2'-Bipyridin.

Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, intensiv rot bis lila gefärbte Einkristalle werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Et<sub>2</sub>O-Lösung von **29** bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Azaborepin-Derivats **29** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und <sup>t</sup>Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.987(2), Ge1-C2 1.975(2), Ge1-C5 1.9902(19), Ge1-C8 2.0064(19), Ge2-C3 1.984(2), Ge2-C4 1.963(2), Ge2-N1 1.8455(16), Ge2-N2 1.8721(18), B-N1 1.402(3), B-Cl 1.804(2), B-C5 1.558(3), C5-C6 1.521(3), C6-C7 1.330(3), C7-C8 1.520(3), C8-C9 1.496(3), C9-N1 1.437(3), C9-C10 1.361(3), C10-N2 1.429(3), C10-C11 1.448(3), C11-C12 1.349(3), C12-C13 1.444(4), C13-C14 1.343(4), C14-N2 1.373(3), N1-B-Cl 116.19(15), N1-B-C5 122.88(18), Cl-B-C5 120.93(15).

In der Molekülstruktur von **29** ist die Insertion der B–Cl-Einheit in eine C–N-Bindung des Bipyridins unter Ausbildung eines ungesättigten B–N-Siebenrings zu erkennen, welcher als ein Derivat von Azaborepin beschrieben werden kann. Der korrespondierende interatomare B–N-Abstand liegt mit 1.402(3) Å im Bereich von B–N-Bindungen, die in Konjugation mit ungesättigten organischen Bindungen stehen.<sup>[434]</sup> Zudem wird im Zuge einer [4+2]-Cycloaddition des Azaborepins mit einem der Germanium-Zentren (Ge1) ein fünfgliedriger Heterocyclus gebildet, dessen interatomare Ge–C-Abstände mit 1.9902(19) Å und 2.0064(19) Å im Bereich von Einfachbindungen zwischen diesen Elementen liegen (*vide supra*). Zuletzt vervollständigen zwei Ge–N-Bindungen unter Ausbildung eines Diazagermols die in Abbildung 33 dargestellte Molekülstruktur. Die interatomaren Ge–N-Abstände von 1.8455(16) Å und 1.8721(18) Å können mit denen, die bei der Koordination von anionischen Amiden an Germanium bereits dokumentiert wurden, verglichen werden.<sup>[270, 435]</sup> Der Abstand zwischen C9 und C10 ist mit 1.361(3) Å deutlich verkürzt im Vergleich zu freiem 2,2'-Bipyridin (1.4881(13) Å)<sup>[436]</sup> und liegt im Bereich von Doppelbindungen zwischen diesen

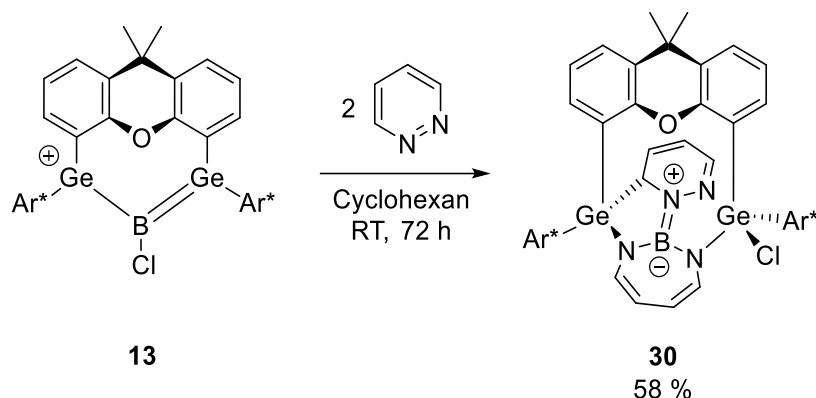
Elementen, vergleichbar mit dem Abstand dieser Pyridin-verknüpfenden Kohlenstoffe nach der zweifachen Reduktion von Bipy, wie sie einleitend zu diesem Unterkapitel erwähnt wurden.<sup>[428-431]</sup> Dieser verkleinerte, interatomare C9=C10-Abstand kann nicht in der Molekülstruktur eines GeCl<sub>2</sub>-Fragments gefunden werden, welches durch Bipyridin koordiniert wird und auch die Ge–N-Abstände sind in dem literaturbekannten BipyGeCl<sub>2</sub>-Addukt mit 2.0673(15) Å und 2.0738(16) Å deutlich länger als in dem Azaborepin-Derivat **29**.<sup>[437]</sup> Auch sind die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen des sechsgliedrigen C<sub>5</sub>N-Rings in **29** bei deutlich niedrigeren Frequenzen (5.21 – 5.59 ppm) zu finden als im BipyGeCl<sub>2</sub>-Addukt (7.51 – 8.84 ppm). Möglich wäre, dass die Reduktion des Bipys durch die Diarylgermylen-Einheit Ge<sub>2</sub> induziert wird, wodurch es selbst die günstige, vierwertige Oxidationsstufe einnimmt. Bemerkenswerterweise reagiert das Bis(germylen) ohne B–Cl-Einheit selbst nicht mit Bipy, auch nicht bei erhöhter Temperatur.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ist durch eine starke Verbreiterung der Signalsätze geprägt, welche auch bei niedrigen Temperaturen (bis –80 °C) nicht vollständig aufgelöst werden konnten. Eine Zuordnung der Kohlenstoff- und Protonenresonanzen konnte erst bei erhöhter Temperatur (68 °C) erfolgen. Die <sup>11</sup>B-Resonanz bei 40.9 ppm, ebenfalls gemessen bei erhöhter Temperatur, liegt im Bereich der im weitesten Sinne strukturell vergleichbaren Verbindung PhBCl[N(H)Dipp] (40 ppm).<sup>[438]</sup> Insgesamt kann das Azaborepin **29** als Resultat einer ligandenunterstützten Borylen-Insertion in das aromatische Gerüst des Bipyridins und gleichzeitiger Reduktion von diesem durch ein Diarylgermylen verstanden werden.

#### 3.3.6.4 Reaktion mit Pyridazin

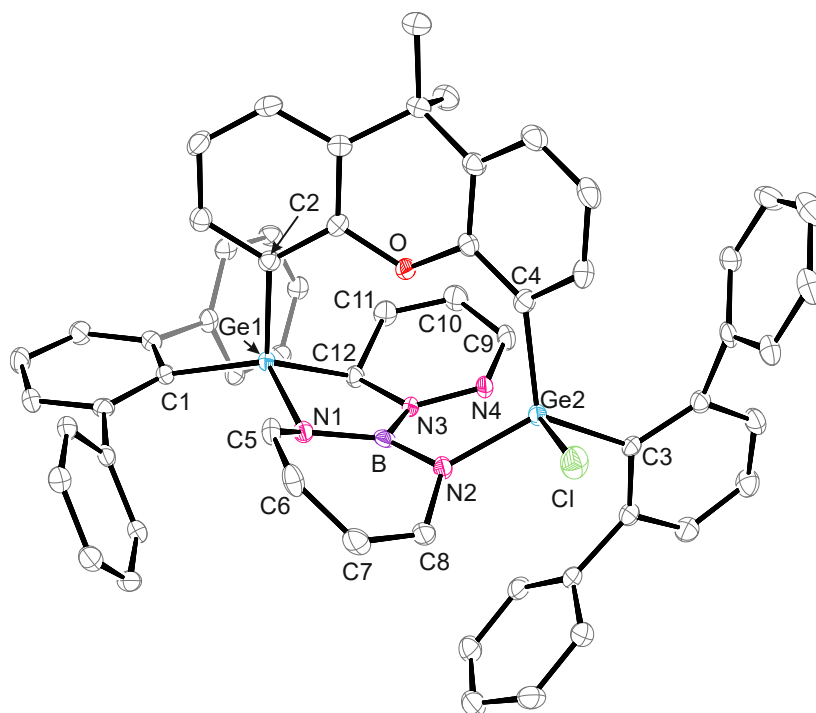
Um die Regioselektivität der bisher häufig beobachteten Insertion von Bor oder einer Bor-Halogenid-Einheit in Heteroaromaten (*vide supra*) weiter zu verstehen, wird die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit einem cyclischen Diazen, dem Pyridazin untersucht. Hierfür wird eine türkise Lösung von **13** in deuteriertem Cyclohexan bei Raumtemperatur mit Pyridazin versetzt und der Reaktionsfortschritt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 15 Minuten, in denen eine gewisse Farbveränderung zu einer Mischfarbe zu beobachten ist, zeigt die spektroskopische Reaktionskontrolle einen selektiven, aber unvollständigen Umsatz des Boradigermaallyls **13**, während das Pyridazin selbst verbraucht wurde. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Pyridazin und drei Tagen Reaktionszeit ist neben einer orange-rot Färbung der Lösung der vollständige Umsatz beider Edukte NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit aromatischen Verbindungen ist oftmals durch eine Dearomatisierung gekennzeichnet, die unter anderem im Zuge einer *Diels-Alder*-Reaktion erfolgt. Typischerweise werden <sup>1</sup>H-Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung im Bereich olefinischer Protonen nachgewiesen. Auch bei dieser Reaktion weisen Signale zwischen 3.33 ppm und 6.08 ppm auf eine Reaktion mit dem aromatischen π-System des Pyridazins hin. In Lösung konnte aufgrund einer starken Verbreiterung keine <sup>11</sup>B-Resonanz gefunden werden. Nach

Aufarbeitung und Kristallisation des Rohprodukts in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur, kann das Produkt **30** in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden (Schema 52).



**Schema 51:** Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit zwei Äquivalenten Pyridazin.

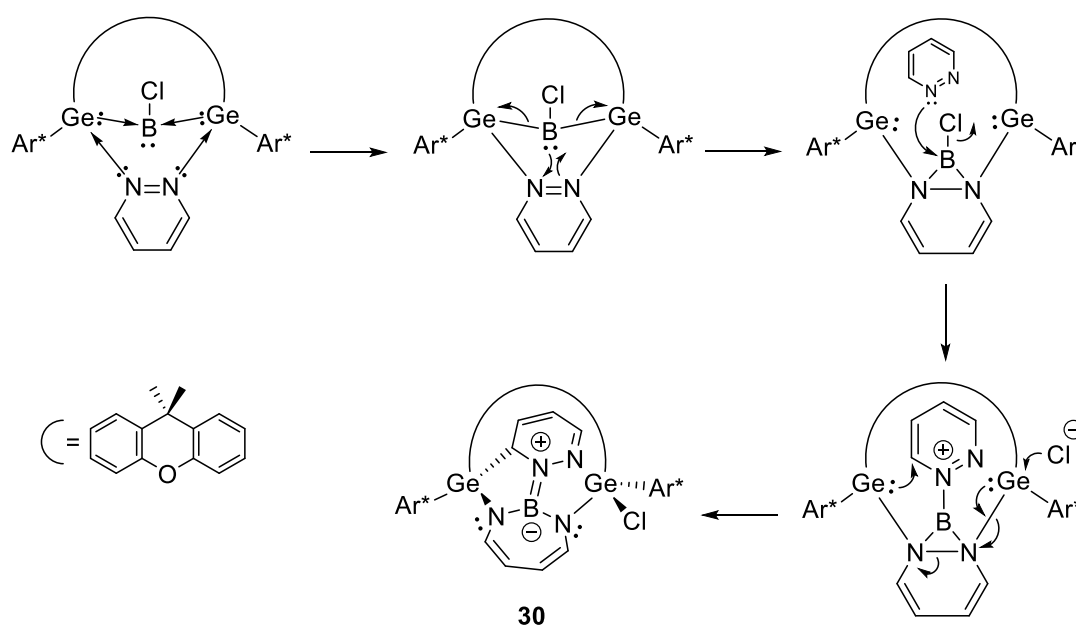
Hellgelbe Einkristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, werden nach einer Woche aus einer konzentrierten Lösung des Produkts **30** in Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von **30** ist in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Diazaborepin-Derivats **30** in monokliner Raumgruppe *P2/c*. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, <sup>i</sup>Pr-Gruppen und cokrystallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-C1 1.979(2), Ge1-C2 1.946(2), Ge1-C12 1.991(2), Ge1-N1 1.8715(18), Ge2-C3 2.010(2), Ge2-C4 1.992(2), Ge2-Cl 2.2436(6), Ge2-N2 1.8527(17), B-N1 1.434(3), B-N2 1.424(3), B-N3 1.443(3), N1-C5 1.421(3), C5-C6 1.331(3), C6-C7 1.457(3), C7-C8 1.329(3), C8-N2 1.427(3), N3-N4 1.368(2), N4-C9 1.293(3), C9-C10 1.447(3), C10-C11 1.328(3), C11-C12 1.492(3), C12-N3 1.488(3), N1-B-N2 128.0(2), N1-B-N3 114.54(19), N2-B-N3 117.26(19), Ge1-N1-B 108.20(14), Ge1-N1-C5 118.59(14), B-N1-C5 119.35(18), Ge2-N2-B 118.55(14), Ge2-N2-C8 118.67(18), B-N2-C8 122.53(14), B-N3-N4 113.71(17), B-N3-C12 119.33(17), N4-N3-C12 123.55(17).

In der Molekülstruktur von **30** wird das Resultat der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit zwei Äquivalenten Pyridazin deutlich. Zu erkennen ist die Insertion von Bor zwischen zwei Stickstoff-Atome in einem der Pyridazin-Ringe und eine weitere B–N-Bindung mit dem zweiten Pyridazin-Ring, woraus die trigonal planare Koordination des Bors ( $\Sigma$  Winkel:  $360^\circ$ ) mit insgesamt drei B–N-Bindungen und interatomaren Abständen von  $1.424(3) - 1.443(3)$  Å resultiert. Dabei sind die interatomaren Abstände vergleichbar mit denen in  $\text{BN}_3$ -Strukturmotiven, die über eine Delokalisierung von Elektronenpaaren der Stickstoff-Atome in das freie p-Orbital des Bors verfügen.<sup>[439-441]</sup> Die borgebundenen Stickstoffatome sind unterschiedlich stark verzerrt trigonal pyramidalisiert ( $\Sigma$  Winkel: N1  $346.1^\circ$ , N2  $359.8^\circ$ , N3  $356.6^\circ$ ) und der gebildete  $\text{C}_4\text{N}_2\text{B}$ -Siebenring kann als ein Diazaborepin-Derivat beschrieben werden, der über zwei Ge–N-Bindungen mit interatomaren Abständen von  $1.8527(17)$  Å und  $1.8715(18)$  Å verfügt. Die Abstände sind dabei vergleichbar sind mit denen im Azaborepin-Derivat **29** und Ge–N-Bindungen bei Koordinationsverbindungen von anionischen Amiden an Germanium.<sup>[270, 435]</sup>

Um einen Erklärungsansatz für die Bildung des Diazaborepin-Derivats **30** zu schaffen, kann ein Reaktionsmechanismus (Schema 53) postuliert werden, welcher eine initiale Adduktbildung zwischen den Stickstoff-Atomen des Pyridazins mit den Germanium-Atomen des Boradigermaallyls **13** beinhaltet. Aufgrund des gebildeten Addukts wäre das Elektronenpaar des Bis(germylen) stabilisierten Chloroborylens etwas mehr auf dem Bor-Atom lokalisiert und die dadurch erhöhte Reaktivität könnte dann zur intermediären Bildung eines Diazaboriridins führen, einem NBN-Dreiring.<sup>[442]</sup> Im nächsten Schritt würde das Chlorid durch ein weiteres Äquivalent Pyridazin substituiert werden, gefolgt von der Bildung einer Ge–Cl-Bindung. Die N–N-Bindung öffnet sich und das andere Germanium-Atom reagiert als Nukleophil mit dem Kohlenstoffatom des koordinierten, benachbarten Pyridazins und bildet eine Ge–C-Bindung.



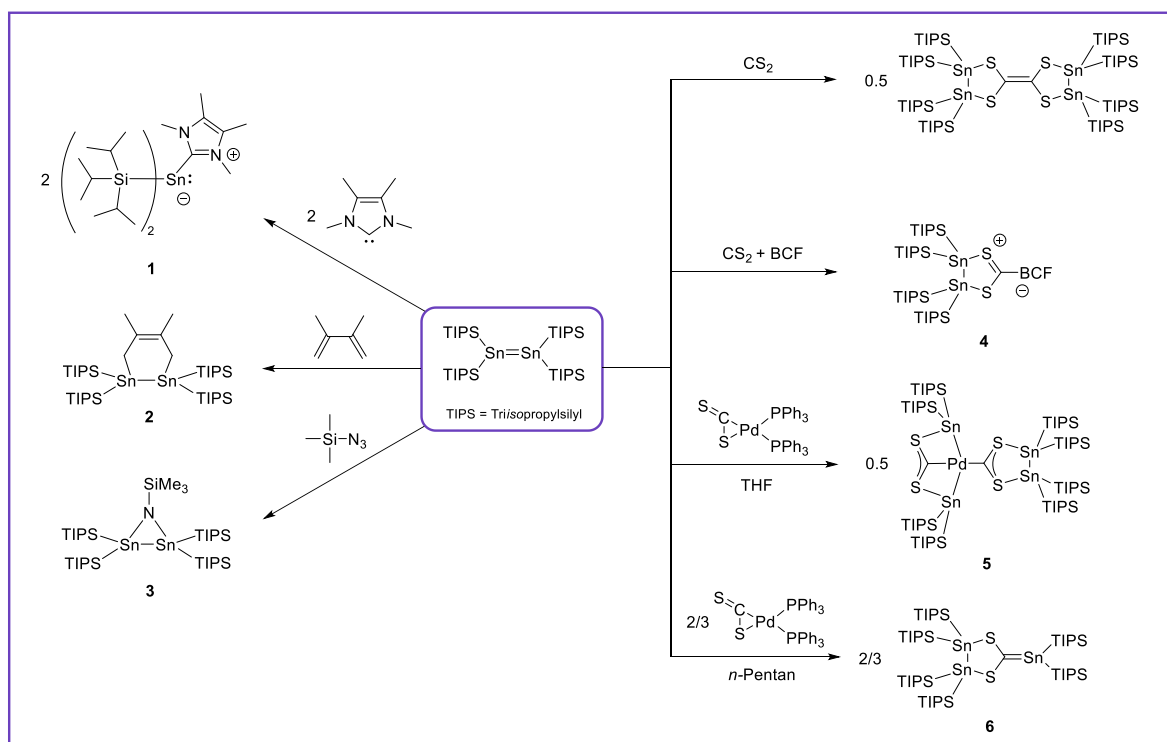
**Schema 52:** Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Diazaborepin-Derivats **30**.

Betont werden soll an dieser Stelle, dass der in Schema 53 dargestellte mögliche Reaktionsmechanismus lediglich zum Verständnis dienen soll und keineswegs durch isolierte oder spektroskopisch charakterisierte Zwischenstufen belegt werden kann. Um einen präziseren Einblick in die Reaktion zu erlangen, wäre eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus unter Zuhilfenahme computergestützter Methoden erforderlich, wobei zu beachten ist, dass dies aufgrund der Komplexität der Reaktion sowie Größe des Boradigermaallyls **13** als nicht trivial einzustufen ist.

Die Struktur des Diazaborepin-Derivats **30** kann mit den von *Martin* publizierten Diazaborepinen nach der Reaktion von Pentaphenylborol mit (cyclischen) Diazenen verglichen werden, der die photolytische Spaltung der N=N-Bindung dokumentierte.<sup>[443]</sup> Interessanterweise beobachtete *Martin* bei der Reaktion des unsubstituierten Pyridazins mit Pentaphenylborol lediglich die Bildung eines B–N-Addukts. Darüber hinaus untersuchte *Yamashita* die Reaktion von Pyridazin mit einem sehr *Lewis*-aziden Diboran(4) (pinB–BMes<sub>2</sub>, pin = Pinakolato) in Anwesenheit von Xyl-NC (Xyl = 2,6-Dimethylphenyl) und isolierte verschiedene B–N-Addukte.<sup>[444]</sup> Bei Verwendung von Tetra(*o*-tolyl)diboran(4) konnte er neben B–N-Addukten mit Pyridazin zudem auch einen N=N-Bindungsbruch nach der Reaktion mit Phthalazin nachweisen.<sup>[445]</sup> Die Reaktionen von *o*-Phenylbisborat mit Benzo(*c*)cinnolin die *Wegner* untersuchte,<sup>[446-447]</sup> führten wie die von *Wagner* durchgeführten Reaktionen von 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen mit Pyridazin erneut zu B–N-Addukten.<sup>[448]</sup> Einen N=N-Bindungsbruch nach der Reaktion einer subvalente Borverbindung mit „freiem“ Pyridazin konnte vom Autor dieser Arbeit nach eingehender Recherche nicht in der Literatur gefunden werden.

## 4 Zusammenfassung

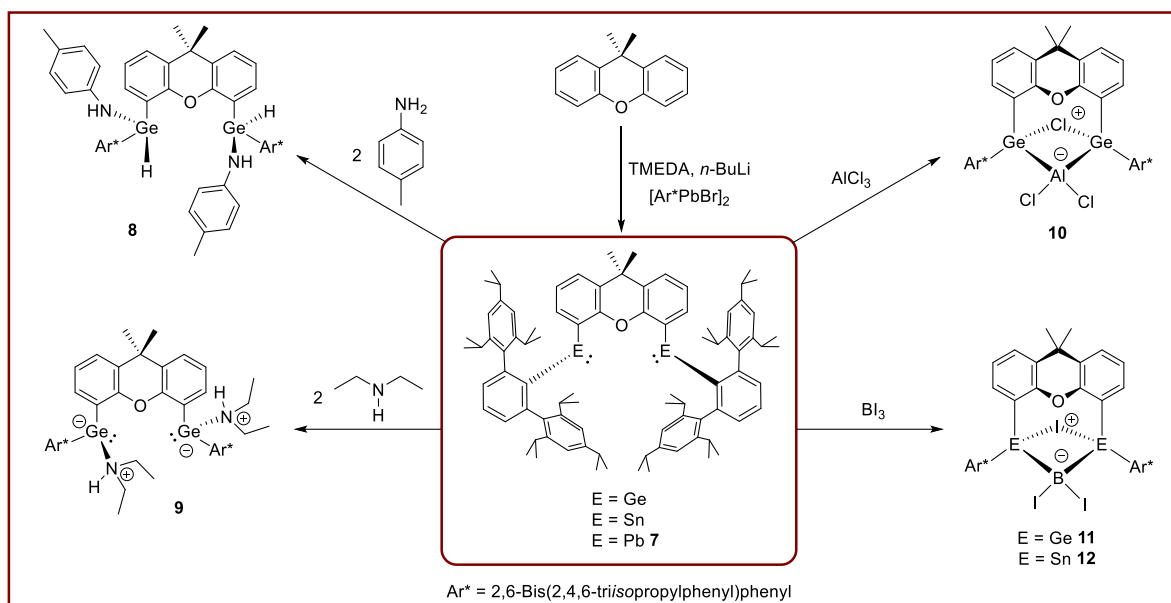
Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde die Reaktivität des planaren, nicht verdrehten Distannens  $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  von *Kimmich* gegenüber  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ , Dimethylbutadien und Trimethylsilylazid untersucht. Hierbei wurde das Distannen in ein NHC-stabilisiertes Stannylen **1** überführt und ein Distannacyclohexen **2** sowie ein Azadistannacyclopropan **3** isoliert (Schema 54, links).<sup>[5]</sup> Auf Basis eines isolierten Tetrathiaethylen-Derivats nach Reaktion des Distannens mit dem Heterokumulen  $\text{CS}_2$  wurde die intermediäre Bildung eines *S*-Heterocyclischen Carbens (SHC) postuliert (Schema 54, rechts oben), welches indirekt als BCF-SHC-Addukt **4** nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion des *in situ* gebildeten SHCs mit dem  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCS}_2$ -Komplex führte je nach Lösemittel zu der Bildung des Pd-Komplexes **5**, welcher als SHC und  $\text{SnCSn}$ -Pincer stabilisiertes Pd(II) verstanden werden kann, und des Stannaethens **6** (Schema 54, rechts). Zudem wurden über computergestützte Methoden die elektronischen Eigenschaften des SHCs mit NHCs verglichen und eine erhöhte  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des SHCs festgestellt, welche die  $\text{Sn}=\text{C}$ - $\pi$ -Bindung in **6** plausibilisiert.<sup>[6]</sup>



**Schema 53:** Übersicht der untersuchten Reaktivität des Distannens (links) und Reaktionen eines *in situ* gebildeten SHCs mit BCF und  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCS}_2$  (rechts).

Ergänzend zu dem Bis(stannylen) und Bis(germylen) wurde erstmals ein kinetisch stabilisiertes Bis(plumbylen) **7** synthetisiert (Schema 55, mitte). Reaktionen des Bis(germylens) mit Aminen führten sowohl zu einer N–H-Aktivierung unter Erhalt des Bis(aminogermans) **8** als auch zu dem Bis(diethylamin) koordinierten Bis(germylen) **9** (Schema 55, links). Die Umsetzungen des Bis(germylens) und Bis(stannylens) mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{BI}_3$  resultierten in der Insertion eines Tetrylen-

Zentrums in eine Al–Cl- bzw. B–I-Bindung mit anschließender Adduktbildung des verbleibenden Tetrylen-Zentrums, wonach die Insertionsprodukte **10** - **12** erhalten wurden (Schema 55, rechts).

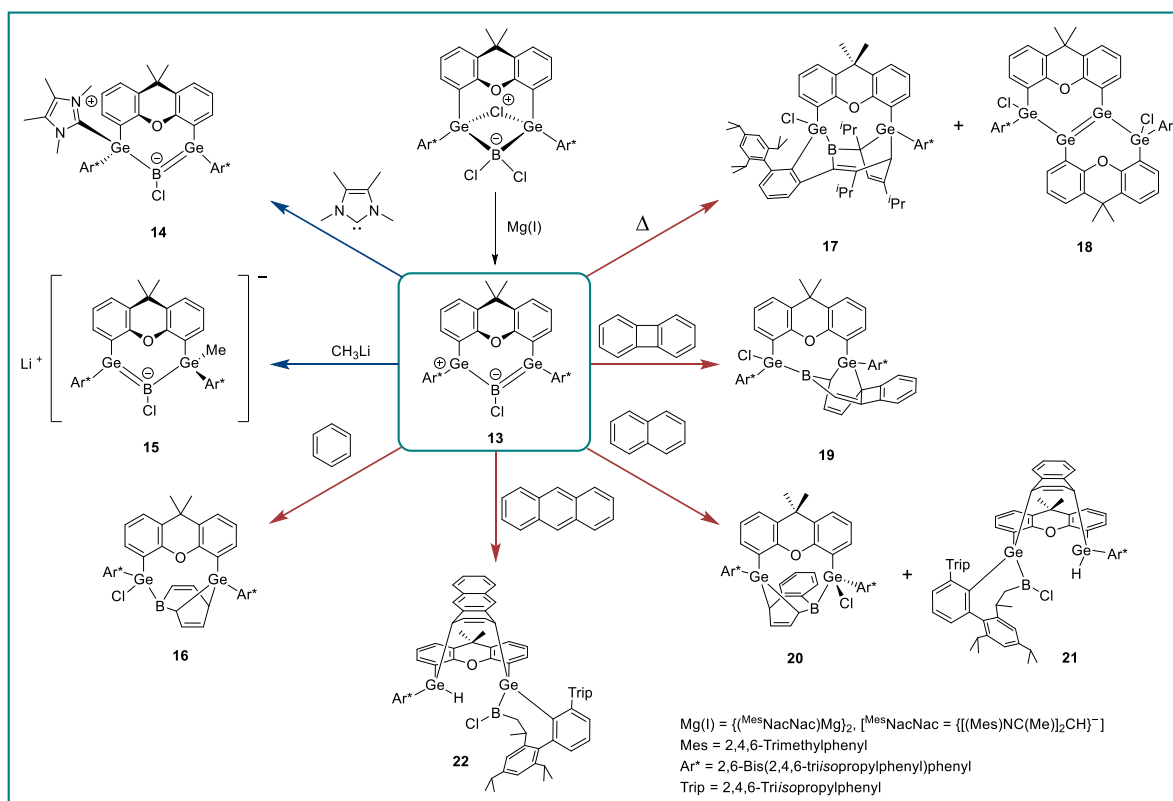


**Schema 54:** Synthese des Bis(plumbylens) **7** und Folgereaktivitäten von Bis(tetrylenen) mit Aminen und Gruppe 13-Elementhalogenid-Verbindungen.<sup>[5-6]</sup>

Zentraler Bestandteil dieser Arbeit war die Reduktion des Insertionsprodukts Bis(g)BCl<sub>3</sub> (Schema 56, mitte oben) aus der Masterarbeit des Autors dieser Dissertation. Hierbei wurde ein Bis(germylen)-stabilisiertes Chloroborylen erhalten, welches aufgrund einer delokalisierten  $\pi$ -Bindung im HOMO als Boradigermaallyl **13** verstanden werden kann (Schema 56, mitte).<sup>[4]</sup> Das LUMO des Boradigermaallyls **13**, lokalisiert auf den Germanium-Atomen, reagiert bereitwillig mit den Kohlenstoffnucleophilen Me<sup>n</sup>NHC und MeLi zu den Verbindungen **14** und **15** (Schema 56, blaue Pfeile). Die Reaktion von **13** mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Schema 56, rote Pfeile) führte im Fall des Benzols zur Insertion von Bor in eine C–C-Bindung des aromatische  $\pi$ -Systems von Benzol, einer Chlorid-Übertragung vom Bor- auf ein Germanium-Atom und einer intramolekularen formalen Cycloaddition mit dem zweiten Germanium-Zentrum unter Bildung von **16**. Dabei postulierte *Bettinger* nach DFT-Rechnungen einen Reaktionsmechanismus, welcher durch weitere Reaktionsprodukte mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen unterstützt wurde.<sup>[4]</sup> Neben einer Insertion des Bors in Naphthalin und Biphenylen wurde nach initialer Cycloaddition von Naphthalin und Anthracen mit den Germanium-Zentren in **13** auch die C–H-Aktivierung einer <sup>i</sup>Pr-Gruppe des Ar\*-Liganden beobachtet und die Verbindungen **21** und **22** erhalten. Zudem konnte nach Erwärmen des Boradigermaallyls **13** sowohl die Insertion von Bor in den Trip-Substituenten als auch die anschließende Bildung eines Tetragermabuten-Derivats nachgewiesen werden.

Durch die Verwendung einer CO-Atmosphäre bei den Reaktionen von **13** mit Anthracen und Phenylacetylen konnte die C–H-Aktivierung einer <sup>i</sup>Pr-Gruppe des Ar\*-Liganden, verursacht durch eine intermediär auftretende, sehr *Lewis*-azide Borspezies, unter Bildung von Bor-Carbonylen unterbunden

werden (Schema 57, blaue Pfeile).<sup>[8]</sup> Im Fall des Anthracens verlief die Bildung des Bor-Carbonyls **23** reversibel und bietet eine interessante Möglichkeit die Reaktivität von sehr *Lewis*-aziden Borverbindungen zu kontrollieren. Nach der Reaktion von **13** mit Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre konnte die Insertion des Carbonyls in eine B–C-Bindung unter Erhalt eines Acylborans **24** dokumentiert werden.<sup>[8]</sup>

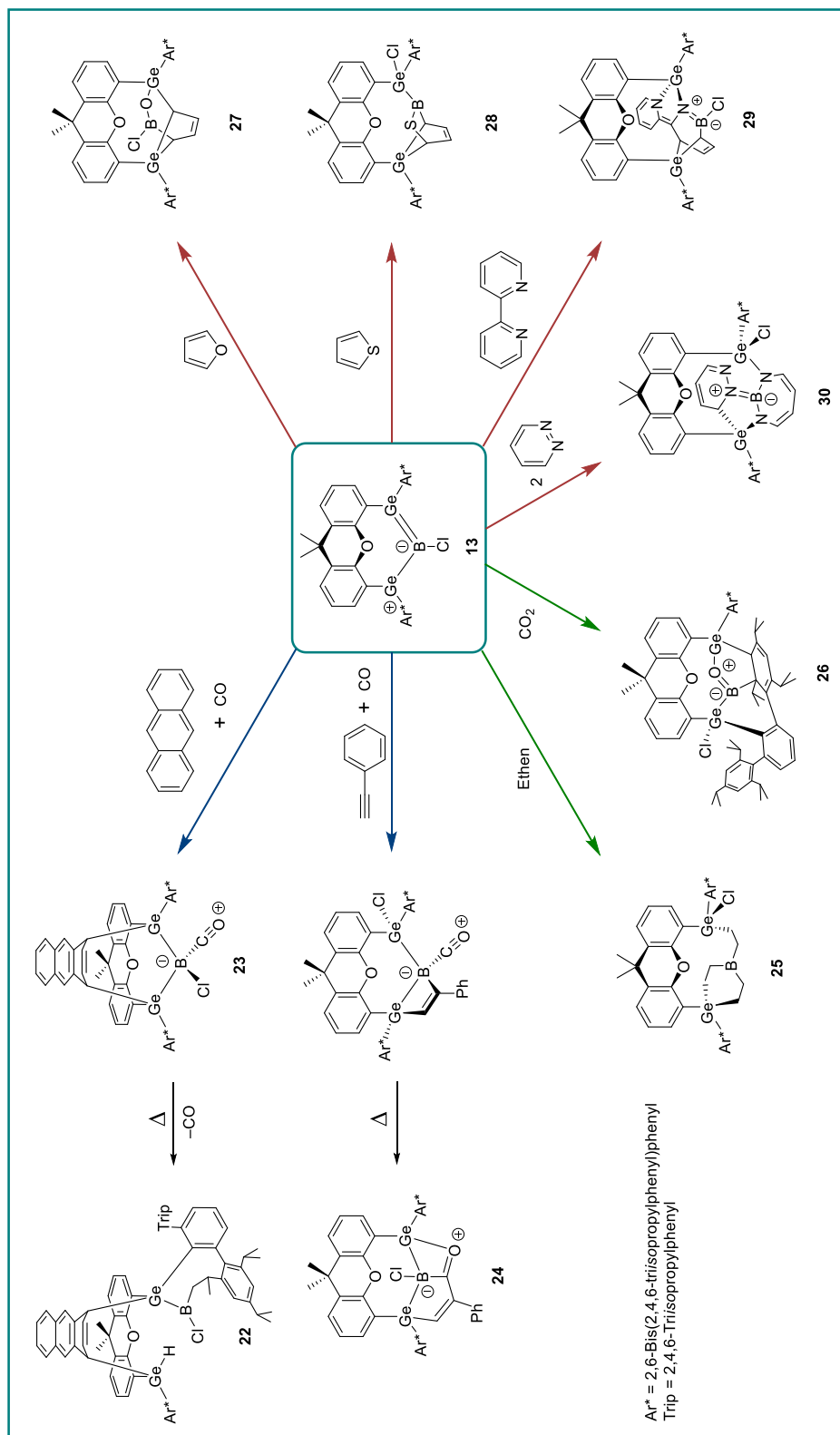


**Schema 55:** Synthese des Boradigermaallyls **13** und die Reaktionen mit Kohlenstoffnucleophilen (blaue Pfeile) und aromatischen Kohlenwasserstoffen (rote Pfeile).<sup>[4, 8]</sup>

In Reaktionen von **13** mit Gasen (Schema 57, grüne Pfeile) führte die Umsetzung mit Ethen zu einer dreifachen [2+2]-Cycloaddition unter Bildung des 1,4-Germaborinan-Derivats **25**, während  $CO_2$  von **13** zu CO reduziert wurde.<sup>[8]</sup> Im Zuge einer Aktivierung des Trip-Substituenten im Ar\*-Ligand durch ein intermediär auftretendes Oxoboran wurde das Oxagermaborol-Derivat **26** erhalten.

In Reaktionen des Boradigermaallyls **13** mit heteroaromatischen Verbindungen (Schema 57, rote Pfeile) wurden stets neue Bor-haltige Heterocyclen erhalten.<sup>[7]</sup> Die Beteiligung der niedervalenten Germylen-Einheiten führte zu oxidativen Additionen von B–O- und B–Cl-Bindungen sowie (1+4)-Cycloadditionen organischer Diene an diese Germylen-Zentren. Im Fall des Furans und 2,2'-Bipyridins wurde die Insertion eines B–Cl-Fragments in das aromatische System des Stickstoff- bzw. Sauerstoff-haltigen Heterocyclen beobachtet, während bei den Reaktionen mit Thiophen und Pyridazin jeweils die Chlorid-Übertragung vom Bor auf eines der Germanium-Atome nachgewiesen werden konnte. Nach der Reaktion von **13** mit Pyridazin wurde durch Insertion des Bors in eine N–N-Bindung das Diazaborepin-Derivat **30** erhalten, während nach der Umsetzung mit 2,2'-Bipyridin neben

einer Insertion in eine C–N-Bindung eine bisher unbekannte Redoxreaktion mit einem Diarylgermylen unter Erhalt des Azaborepin-Derivats **29** beobachtet wurde.<sup>[7]</sup>



**Schema 56:** Übersicht über die Reaktionen des Boradigermylyls **13** mit Anthracen und Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre und die resultierenden Folgeprodukte (blaue Pfeile), die Reaktionen von **13** mit Ethen und CO<sub>2</sub> (grüne Pfeile) sowie zusammenfassend die Reaktionen von **13** mit heteroaromatischen Verbindungen (rote Pfeile).<sup>[7-8]</sup>

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Sämtliche Reaktionen wurden mit Hilfe einer Argon-Schutzgasatmosphäre (Argon, *Westfalen AG*, 99.999 %) unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Um dies zu realisieren, wurde sich entweder der gängigen Schlenktechnik, bei der das verwendete Argon zusätzlich über Phosphor(V)oxid getrocknet wurde, oder einer *MBraun* Glovebox bedient. Die Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung wie im Folgenden beschrieben getrocknet, durch dreimaliges „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast und inert gelagert. Benzol und *o*-DFB wurden über ausgeheiztem, aktiviertem Aluminiumoxid von Restfeuchtigkeit befreit, während *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran unter Verwendung eines *MBraun Solvent Purification System* (SPS) getrocknet wurden. Die Lösemittel Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über das Trocknen mit der SPS-Anlage hinaus zusätzlich über einer NaK-Legierung destilliert, um restliche Wasserrückstände zu entfernen. Die Aufreinigung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin erfolgte durch eine Vakuumdestillation über *n*-Butyllithium.<sup>[449]</sup> Die Reaktivgase wurden im Fall von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> in einer Reinheit von 5.0 (99.999 %), im Fall von Ethen in der Reinheit 2.5 (99.5 %) und im Fall von CO in einer Reinheit von 3.7 (99.97 %) von der Firma *Westfalen AG* bezogen. Für die Reaktionen mit isotopenmarkierten Reaktivgasen wurde <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (Isotopenverteilung von 99.0 % <sup>13</sup>C und <3 % <sup>18</sup>O) und <sup>13</sup>CO (Isotopenverteilung von 99.0 % <sup>13</sup>C und 12 % <sup>18</sup>O) von der Firma *Sigma-Aldrich* verwendet. Alle Reaktivgase wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Sonstige kommerziell erworbene Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet, lediglich im Falle von Flüssigkeiten noch zusätzlich entgast. Die Bezeichnungen Pentan oder Hexan beziehen sich stets auf die *n*-Alkanisomere. Weitere Chemikalien wurden aus dem Bestand des Arbeitskreis Wesemann verwendet.

Filtrationen erfolgten mit Hilfe von Spritzenfiltern des Typs CROMAFIL® Xtra PTFE (Porengröße 0.20 µ) der Firma *Macherey-Nagel* oder unter Verwendung handelsüblicher Glasfritten (P3 und P4). Um besonders feinen Feststoff abzufiltrieren, wurde zusätzlich Celite® Standard Super Cel® der Firma *ROTH* verwendet.

Die Verbindungen Ar\*I,<sup>[186]</sup> Ar\*Li(OEt)<sub>2</sub>,<sup>[186]</sup> [Ar\*GeCl]<sub>2</sub>,<sup>[55]</sup> [Ar\*SnCl]<sub>2</sub>,<sup>[290]</sup> [Ar\*PbBr]<sub>2</sub>,<sup>[450]</sup> {[<sup>Mes</sup>NacNac)Mg]<sub>2</sub>}<sup>[293, 451]</sup> und die auf dem 9,9-Dimethylxanthen basierenden Verbindungen Bis(germylen),<sup>[3-4]</sup> Bis(g)BCl<sub>3</sub>,<sup>[3-4]</sup> und Bis(stannylen)<sup>[96]</sup> wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt und unter inerten Bedingungen gelagert. Die Synthese des Distannens Sn<sub>2</sub>(TIPS)<sub>4</sub> erfolgte durch *Kimmich*.<sup>[5, 185]</sup>

### 5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Einkristalle wurden in der *MBraun* Glovebox in ein chemisch inertes, hoch viskoses Perfluoroalkylether-Öl der Firma *abcr* (Viskosität 500 cSt) überführt und so zügig wie möglich vermessen. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse wurden an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung und eines Graphit-Monochromators erfasst und mit den folgenden Programmen zur Datenprozessierung verarbeitet: *Bruker* APEX2v2011.8-0 mit SAINT zur Datenreduktion, SADABS zur Absorptionskorrektur und SHELXS zur Strukturlösung.<sup>[452-454]</sup> Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem WinGX 1.70.01 Programmpaket oder dem GUI ShelXle mit SHELXL.<sup>[455-460]</sup> Nicht modellierbare und stark fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurden, wenn nötig, mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[461-462]</sup> Für die Aufarbeitung der Molekülstrukturen sowie Ermittlung weiterer, nicht in der .cif-Datei enthaltenden, Strukturinformationen wurde das Programm ORTEP-3 v2020.1 verwendet und für die graphische Darstellung das Programm „CorelDraw Version 24.3.1.576“ der Firma *Corel*.<sup>[456]</sup>

### 5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektroskopische Messungen erfolgten in handelsüblichen *J.Young*-NMR Röhren ( $\emptyset$  5 mm) an einem *Bruker* Avance III HD 300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO ATM Probenkopf), einem *Bruker* AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf oder 5 mm BBFO ATM Probenkopf), einem *Bruker* AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO oder 5 mm BBO ATM Probenkopf), einem *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer (5 mm Prodigy BBO-Cryo-Probenkopf) oder einem *Bruker* Avance III HDX 700 Spektrometer (5 mm TXI-Probenkopf). Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 25 °C (500 MHz, 600 MHz und 700 MHz Spektrometer) und 26 °C (300 MHz und 400 MHz Spektrometer) durchgeführt und stets in deuterierten Lösemitteln erhoben. Die deuterierten Lösemittel Benzol-d<sub>6</sub>, Toluol-d<sub>8</sub>, Cyclohexan-d<sub>12</sub>, und Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> wurden vor ihrer Verwendung über eine NaK-Legierung destilliert, dreimal per „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast und inert gelagert.

Die vom Magnetfeld des Spektrometers unabhängigen chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in *parts per million* (ppm) relativ zu einem externen Standard angegeben (siehe Tabelle 1) und die Spektren über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösemittel referenziert.<sup>[463]</sup> Konnten die Spektrometer diese Referenzierung nicht automatisch durchführen, wurden die Spektren mit Hilfe der Restprotonensignale der deuterierten Lösemitteln referenziert.<sup>[464]</sup> Ferner werden die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) und der Form  ${}^nJ_{AX-AX}$  aufgeführt ( $n \in \mathbb{N}$ ; A = Massenzahl des Isotops, X = koppelndes Element). Die für die Analyse wichtige Beschreibung der Feinstruktur wird wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Dublett vom Dublett = dd, Triplett = t, Quartett = q, Septett = sept, Multiplett / nicht aufgelöste Signale = m und in Einzelfällen der Zusatz „br“ für verbreiterte Signale. Die Multipletts in den  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren des BCF-SHC-Addukts **4**, welche

den Pentafluorophenylsubstituenten zugeordnet werden können, werden von den Isotopomeren der  $^{13}\text{C-AA'BB'C}$  Spinsysteme verursacht.<sup>[465]</sup> Die Bestimmung der Kopplungskonstanten von Multipletts höherer Ordnung erfordert eine detaillierte Analyse, sofern eine ausreichende Anzahl von Übergängen beobachtet werden kann. In vielen Fällen kann nur der Abstand  $N$  zwischen den Bestandteilen des Hauptdupletts, welches 50 % der Intensität des Multipletts ausmacht, ermittelt werden.<sup>[466]</sup> Diese Aufspaltung entspricht der Summe der Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{A,C-13}}$  und  $^nJ_{\text{A',C-13}}$ .

Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale erfolgte auf Basis folgender ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente:  $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms „Topspin 3.6.5“ der Firma Bruker.

**Tabelle 1:** Gemessene NMR-aktive Kerne und ihre natürlichen Häufigkeiten, Frequenzverhältnisse und Referenzsysteme, sowie die verwendeten Spektrometerfrequenzen.<sup>[463]</sup>

Kern	Natürliche Häufigkeit [%] (Kernspin $I$ )	Spektrometer-Frequenz [MHz]					Externer Standard	Frequenzverhältnis $\Xi$ / [%]
		300	400	500	600	700		
$^1\text{H}$	99.9885 ( $1/2$ )	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29	$\text{SiMe}_4$	100
$^7\text{Li}$	92.41 ( $3/2$ )	116.64	155.50				$\text{LiCl}$	38.863797
$^{11}\text{B}$	80.1 ( $3/2$ )	96.29	128.37		192.55		$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	32.083974
$^{13}\text{C}$	1.07 ( $1/2$ )	75.47	100.61	125.76	150.90	176.09	$\text{SiMe}_4$	25.145020
$^{19}\text{F}$	100 ( $1/2$ )	282.40	376.48		564.69	658.85	$\text{FCCl}_3$	94.094011
$^{29}\text{Si}$	4.6832 ( $1/2$ )	59.63	79.49	99.36	119.23		$\text{SiMe}_4$	19.867187
$^{119}\text{Sn}$	8.59 ( $1/2$ )	111.92	149.20		223.79		$\text{SnMe}_4$	37.290632
$^{207}\text{Pb}$	22.1 ( $1/2$ )	62.79			125.55		$\text{PbMe}_4$	20.920599

Die Festkörper-NMR-Spektren ( $^{11}\text{B}$ ) wurden von Herrn *Dr. Klaus Eichele* am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen, mit Hilfe eines Bruker Avance III HD wide-bore NMR-Spektrometers ( $B_0 = 7.05$  T) bei 300.13 ( $^1\text{H}$ ) und 96.29 MHz ( $^{11}\text{B}$ ) MHz, aufgenommen und ausgewertet. Hierfür wurden die pulverförmigen Proben unter der Inertgasatmosphäre einer Glovebox in  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren mit einem Außendurchmesser von 4 mm gepackt. Die Spektren konnten durch Rotation der Rotoren um den magischen Winkel (MAS = *magic-angle spinning*) mit Rotationsfrequenzen zwischen 5 – 10 kHz und *high-power proton decoupling* (hpdec)

nach einem 1  $\mu$ s Puls (30° Pulswinkel) erhalten werden. Die Referenzierung gegen  $\Xi = 32.083974$  % ( $^{11}\text{B}$ )<sup>[463]</sup> wurde durch die Substitutionsmethode erreicht: eine externe Probe von  $\text{CHCl}_3$  in Aceton wurde in einem  $\text{ZrO}_2$ -Rotor mit einer Frequenz von 1.5 kHz rotiert und das externe Magnetfeld so eingestellt, dass die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische chemische Verschiebung von  $\text{CHCl}_3$  mit einer vorgegebenen chemischen Verschiebung einer 1%igen Lösung von Tetramethylsilan in  $\text{CHCl}_3$  übereinstimmte. Im Falle der  $^{11}\text{B}$ -Messung erzeugte der Probenkopf ein starkes Hintergrundsignal, welches durch eine Messung des leeren Rotors und anschließender Subtraktion des Spektrums eliminiert wurde. Die Simulation der Festkörper-NMR-Spektren wurde mit dem Sola-Modul von *Bruker TopSpin 4.1.4* durchgeführt.

#### 5.1.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen UV/Vis-Spektren erfolgten an einem *PerkinElmer Lambda 35* Zweistrahlenspektrometer in Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* ( $d = 1$  cm), die mit Teflonstopfen oder teflonbeschichteten Schraubkappen verschlossen wurden. Die Probenpräparation selbst erfolgte unter den inerten Bedingungen einer Glovebox. Vor Verwendung wurden diese Küvetten zuvor mit absolutiertem *n*-Pentan eingeweicht und ausgespült, um an der Glasoberfläche adsorbierte Wasserrückstände zu entfernen. Die Referenzmessung wurde mit Hilfe baugleicher Quarzglasküvetten und absolutiertem *n*-Pentan durchgeführt. Um im Rahmen des Lambert-Beer'schen Gesetz sinnvolle Extinktionskoeffizienten zu erhalten, wurden die Proben auf eine Konzentration von ca.  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  eingestellt und zügig vermessen. Die Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm „Spectragryph v1.2.16.1“.

#### 5.1.5 IR-Spektroskopie

Proben für die IR-Spektroskopie wurden eingebettet in KBr-Presslingen an einem Vertex 70 Spektrometer der Firma *Bruker* gemessen. Die Vorbereitung der Presslinge erfolgte unter der Argon-Schutzatmosphäre einer Glovebox, das Pressen und die Messung selbst wurde an Luft durchgeführt. In manchen Fällen wurde sich außerdem einer ATR-Einheit (*attenuated total reflection*) bedient.

#### 5.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen von Herrn Mohammad Ghani unter Verwendung eines vario MICRO Cube der Firma *Elementar* durchgeführt.

### 5.1.7 DFT-Rechnungen

Für die Berechnung der Molekülorbitale bei Verbindung **26**, aus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit CO<sub>2</sub>, wurde von *Prof. Dr. Lars Wesemann* zuerst eine Strukturoptimierung auf Basis der experimentell bestimmten Molekülstrukturen im Festkörper durchgeführt. Hierfür wurde die Software ORCA5.0.3<sup>[294-296]</sup> mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz def2-TZVP (für Germanium und Bor) verwendet. Die Berechnungen wurden am JUSTUS 2 Cluster der Universität Ulm durchgeführt.

Die Berechnung des Mechanismus der Reaktion des Boradigermaallyls **13** mit Benzol wurde von Herrn *Prof. Dr. Holger F. Bettinger* am Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen mit dem Programm ORCA 5.0.1 und ORCA 5.0.4 durchgeführt (revDSD-PBEP86/-D4/def2-QZVPP/SMD(benzene)//r<sup>2</sup>SCAN-3c/SMD(benzene)).<sup>[4, 467-468]</sup> Der Mechanismus wurde für ein vereinfachtes Modellsystem berechnet, bei dem die *Trisopropylphenyl*-Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Für die Berechnung wurde die Methodik der zusammengesetzten elektronischen Struktur, genannt „das Schweizer Taschenmesser der Computerchemie“ oder auch r<sup>2</sup>SCAN-3c, angewendet.<sup>[467]</sup> Dabei verwendet die Methode das r<sup>2</sup>SCAN meta-GGA (*meta-generalized-gradient approximation*, kurz GGA) Funktional<sup>[469-470]</sup>, welches einen maßgeschneiderten triple- $\zeta$  Gaussian Basissatz (def2-mTZVPP), eine D4 Korrektur für die London-Dispersion<sup>[471-472]</sup> und eine geometrische *counter-poise* (CP) Korrektur für den *basis set superposition error* (BSSE) beinhaltet.<sup>[473]</sup> Der Einfluss des Lösungsmittels (Benzol) wurde unter Verwendung des Kontinuums-Lösungsmodells basierend auf der Dichte (*solvation model based on density*, kurz SMD) berücksichtigt.<sup>[474]</sup>

Zur Berechnung der elektronischen Energien wurden anschließend Einzelenergiepunktberechnungen unter Verwendung des revDSD-PBEP86-D4-Doppelhybridfunktionals<sup>[468]</sup> zusammen mit def2-QZVPP und geeigneten angepassten Basissätzen (def2-QZVPP/C und def2-JK) für die RI-Approximationen (*resolution of identity*, kurz RI) durchgeführt.<sup>[475-477]</sup> Auch hier wurde der Einfluss des Lösungsmittels (Benzol) unter Verwendung des SMD-Modells berücksichtigt.<sup>[474]</sup> Die elektronische revDSD-PBEP86-D4-Energie gemeinsam mit der Korrektur der freien Gibbs-Energie, die aus den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen auf dem r<sup>2</sup>SCAN-3c Niveau erhalten wurden, ergeben die im Mechanismus angegebenen Gibbs-Energien bei T = 298.15 K.<sup>[478]</sup>

Die Festkörperstruktur des Boradigermaallyls **13** wurde für die Konformerensuche im Sinne von *Grimme et al.* genutzt. Hierfür wurde das Programm CREST<sup>[479]</sup> verwendet, mit Hilfe dessen die Konformerensuche auf dem GFN2-xTB<sup>[480]</sup> Niveau durchgeführt wurde, unter Anwendung des analytischen, linearisierten Poisson-Boltzmann (ALPB)<sup>[481]</sup> Kontinuum-Solvationsmodell für Benzol als Lösungsmittel und des XTB<sup>[482]</sup>-Programms. Die erhaltenen Konformere wurden für die anschließende Verfeinerung mit dem CENSO-Skript, welches ORCA 5.0.3 betreibt, verwendet.<sup>[483]</sup> Das Vorscreening wurde unter Verwendung der B97-D3(0)/def2-SV(P)-Methode mit geometrischer Gegengewichtskorrektur bei den GFN2-xTB-Geometrien durchgeführt. Solvatationseffekte wurden mittels ALPB(GFN2-xTB) berücksichtigt, wobei eine Schwelle der freien Energie von 4.0 kcal·mol<sup>-1</sup>

für die Sortierung verwendet wurde. Weitere Verfeinerungen wurden unter Verwendung der GFN2-xTB-Geometrien auf dem r<sup>2</sup>SCAN-3c Niveau durchgeführt, wobei die Solvation durch SMD berücksichtigt und ein Schwellenwert von 3.5 kcal·mol<sup>-1</sup> für die Sortierung und Einstufung verwendet wurde. Thermostatistische Beiträge für G<sub>mRRHO</sub> wurden auf dem GFN2-xTB/ALPB Niveau berechnet. Die Strukturen der übrigen Konformer wurden für G<sub>mRRHO</sub> mit r<sup>2</sup>SCAN-3c/SMD und GFN2-xTB/ALPB optimiert.

Für die TDDFT Berechnungen der Spektren für die angeregten Zustände, wurde das B3LYP<sup>[484-485]</sup> Funktional, wie es im Gaussian-Programm implementiert ist, in Verbindung mit den def2-TZVP<sup>[475]</sup> und RIJCOSX<sup>[486]</sup> Basissätzen unter Verwendung von ORCA 5.0.3 berechnet.

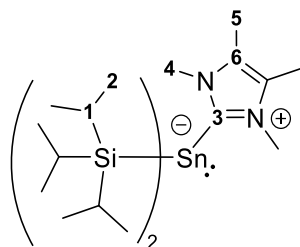
Die Energien  $\Delta E_d^\ddagger$  der verzerrten Strukturen im Übergangszustand der (4+3)-Cycloaddition im Reaktionsmechanismus, wurden auf dem r<sup>2</sup>SCAN-3c/SMD(Benzol) Niveau berechnet. Sie ergeben sich aus der Differenz der Energien der vollständig relaxierten Reaktanden (dem Boradigermaallyl **13** mit Ph statt Ar\* Liganden und Benzol) und der Energie der individuellen Fragmente mit Geometrien wie im (4+3)-Übergangszustand nach *Ess* und *Houk* berechnet.<sup>[487-488]</sup>

### 5.1.8 REM Aufnahmen und EDX Messungen

Die REM Aufnahmen, sowie EDX-Messungen wurden von *Elke Nadler* des Instituts der physikalischen und theoretischen Chemie der Universität Tübingen mit Hilfe eines Hitachi SU 8030 *scanning electron microscope* durchgeführt und durch den Vertrag INST 37/820-1 FUGG mit der DFG finanziert. Für die Messung wurden die Kristalle unter der Argonatmosphäre einer *MBraun* Glovebox auf einem Kohlenstoffsubstrat positioniert und im Anschluss in das Elektronenmikroskop überführt.

## 5.2 Synthesevorschriften

### 5.2.1 Stannylene-NHC-Addukt (1): Reaktion des Distannens mit <sup>Me</sup>NHC



Das  $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (40.0 mg, 46.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zusammen mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>NHC) (11.5 mg, 92.3  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) eingewogen und bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan (3.00 mL) versetzt. Unmittelbar nach Zugabe des Lösungsmittels ist ein Farbumschlag von dunkelviolett nach gelb zu beobachten. Die Reaktionslösung wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2.00 mL) gelöst, die Konzentration des Produkts **1** in Lösung durch teilweise Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck erhöht und bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Über Nacht werden orangegelbe, für die röntgenkristallografische Untersuchung geeignete Kristalle des Produkts **1** erhalten (41.9 mg, 75.1  $\mu\text{mol}$ , 81 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.06 (s, br, 18H, H-2), 1.15 (s, br, 18H, H-2), 1.20 – 1.30, m, 6H, H-1), 2.13 (s, 6H, H-5), 3.99 (s, 6H, H-4).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.6 (C-5), 15.9 (C-1), 20.1 (C-2), 20.6 (C-2), 38.4 (C-4), 124.9 (C-6), 171.2 (C-3).

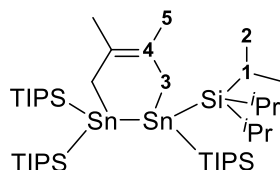
<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-110.0$  (s).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-465.5$  (s).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.072\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 414 (3500), 349 (5600).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ : C 53.85, H 9.76, N 5.02; gefunden: C 54.03, H 8.93, N 5.04.

### 5.2.2 Distannacyclohexen (2): Reaktion des Distannens mit Dimethylbutadien



$\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (40.0 mg, 46.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Pentan (5.00 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (31.2  $\mu\text{L}$ , 277  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äq.) versetzt. Es tritt ein

Farbwechsel von dunkelviolett zu farblos ein und das Lösemittel wird nach einer Stunde Reaktionszeit unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in THF (2.00 mL) aufgenommen, filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck konzentriert und bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Nach drei Tagen Kristallisation kann das Produkt **2** in Form farbloser Kristalle erhalten werden, welche für die röntgenkristallografische Untersuchung geeignet sind (43.7 mg, 46.1  $\mu\text{mol}$ , 100 %). Das Produkt sollte bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert werden, um der formalen Retro-*Diels-Alder*-Reaktion entgegenzuwirken.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.27 (d, 36H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , H-2), 1.30 (d, 36H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , H-2), 1.53 (sept, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , H-1), 1.97 (s, 6H, H-5), 2.31 (s, 4H, H-3).

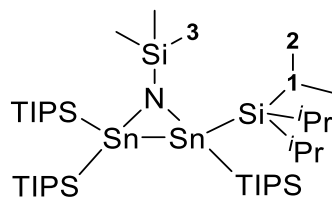
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 17.3 (s, C-1), 18.5 (s, C-3), 20.7 (s, C-2), 21.3 (s, C-2), 22.9 (s, C-5), 125.0 (s, C-4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 24.7 (s).

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-346.2$  (s).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{94}\text{Si}_4\text{Sn}_2$ : C 53.16, H 9.98; gefunden: C 53.55, H 9.97.

### 5.2.3 Azadistannacyclopropan (**3**): Reaktion des Distannens mit TMS- $\text{N}_3$



$\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (50.0 mg, 57.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Pentan (2.00 mL) gelöst und mit Trimethylsilylazid (8.42  $\mu\text{L}$ , 63.5  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) bei Raumtemperatur versetzt. Unter Gasentwicklung (Stickstoff) tritt ein sofortiger Farbwechsel von dunkelviolett zu gelb ein und die Reaktionsmischung wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Feine Schwebstoffe werden abfiltriert und die gelbe Lösung unter vermindertem Druck konzentriert. Eine Kristallisation des Produkts **3** in Pentan bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  über zwei Tage hinweg führt zu gelben Kristallen, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (40.2 mg, 42.1  $\mu\text{mol}$ , 73 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.47 (s, 9H, H-3), 1.31 – 1.39 (m, 72 H, H-2), 1.49 – 1.65 (m, 12H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.9 (s, C-3), 16.9 (s, C-1), 20.9 (s, C-2), 21.3 (s, C-2).

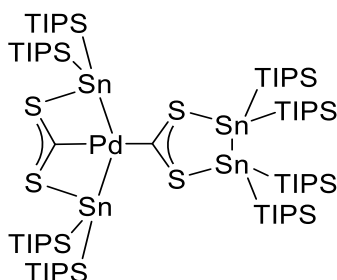
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.3 (s,  $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_3)_4$ ), 29.0 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-406.5$  (s).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{93}\text{NSi}_5\text{Sn}_2$ : C 49.1, H 9.83, N 1.47; gefunden: C 49.57, H 9.66, N 1.55.



### 5.2.5 Pd-SHC-Komplex (5): Reaktion des Distannens mit $\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ in THF



$\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  (32.6 mg, 46.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird mit  $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (40.0 mg, 46.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vermengt und ohne Rühren bei Raumtemperatur mit THF (0.15 mL) versetzt. Aus der resultierenden, dunkelbraun-orangefarbenen Lösung werden innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur kleine, oktaedrische, intensiv rot bis violett gefärbte Kristalle des Produkts **5** erhalten. Die Kristalle sind für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet und können aufgrund einer sehr geringen Löslichkeit mit nahezu allen gängigen Lösemitteln gewaschen werden. Um Produkt **5** in einer für die Elementaranalyse geeigneten Reinheit zu erhalten, werden die Kristalle mit THF (5 x 1.00 mL) gewaschen (3.80 mg, 2.31  $\mu\text{mol}$ , 8 %).

**Tabelle 2:** Ergebnisse der EDX-Messung an den Kristallen von **5** am Punkt 118 (siehe Anhang, Kapitel 6.3) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Kippwinkel von 30°.

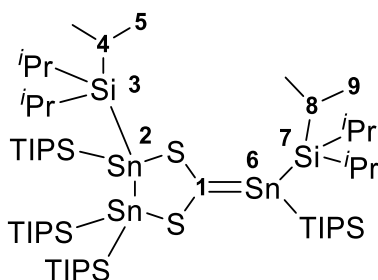
Element	Norm Wt. %	Norm Wt. % berechnet	Norm At. %	Norm At. % berechnet	Error (Wt % 3 $\sigma$ )
Schwefel	13.99	13.73	23.89	23.52	0.62
Zinn	50.51	50.83	23.30	23.52	1.97
Palladium	11.44	11.39	5.89	5.88	9.57
Silizium	24.07	24.05	46.93	47.06	1.05

**NMR-Spektroskopie:** Aufgrund einer nicht NMR-spektroskopisch nachweisbaren Löslichkeit der Kristalle von **5** in aliphatischen, aromatischen, halogenierten und etherischen Lösemitteln, sowie in Aceton und Pyridin konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung erfolgen. Wird der Pd-Komplex **5** in  $\text{CS}_2$  gelöst, ist innerhalb von Minuten eine Verfärbung der initial rot-violetten Lösung nach gelb zu beobachten. Eine  $^1\text{H}$ -NMR-Messung führt zu einem nicht interpretierbaren Spektrum, welches auf eine vollständige Zersetzung von **5** hindeutet.

**UV/Vis ( $\text{CS}_2$ ):**  $\lambda$  [nm]: 497 (Aufgrund zügiger Zersetzung des Pd-Komplexes in  $\text{CS}_2$  kann weder eine genaue Konzentration von **5** noch der molare Extinktionskoeffizient bestimmt werden).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{74}\text{H}_{168}\text{PdS}_4\text{Si}_8\text{Sn}_4$ : C 44.61, H 8.50, S 6.44; gefunden: C 44.56, H 8.70, S 6.63.

### 5.2.6 Stannaethen (6): Reaktion des Distannens mit $\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ in Pentan



Der Pd-Komplex  $\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  (27.2 mg, 38.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Pentan (10.0 mL) suspendiert und ebenso wie eine Lösung des Distannens  $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$  (50.0 mg, 57.7  $\mu\text{mol}$ , 1.50 Äq.) in Pentan (5.00 mL) auf  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei Raumtemperatur wird die kalte Lösung des Distannens über einen Zeitraum von fünf Minuten zu der kalten  $\text{CS}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -Suspension getropft, wonach eine intensiv violette Suspension erhalten wird. Diese wird für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wird im nächsten Schritt unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **6** mit Pentan (3.00 mL) aus dem violetten Rückstand extrahiert, wobei schlechter lösliche Pd-Phosphan-Spezies im Reaktionsgefäß verbleiben. Das Pentanextrakt wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Dieser Extraktionsschritt wird so oft wiederholt, bis sich der Rückstand nahezu instantan vollständig in Pentan (3.00 mL) löst. Im letzten Schritt wird die Konzentration des Stannaethens **6** durch teilweise Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck erhöht und dieses so bei Raumtemperatur über Nacht kristallisiert. Verbindung **6** wird in Form von schwarz-violetten Kristallen, welche für die röntgenkristallografische Untersuchung geeignet sind, erhalten (37.3 mg, 27.1  $\mu\text{mol}$ , 71 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.23 – 1.31 (m, 108H, H-5 + H-9), 1.54 (sept, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-4), 1.75 (sept, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.6 (C-8), 16.7 (C-4), 20.0 (C-5 or C-9), 20.4 (C-5 oder C-9), 20.8 (C-5 oder C-9), 200.1 (C-1).

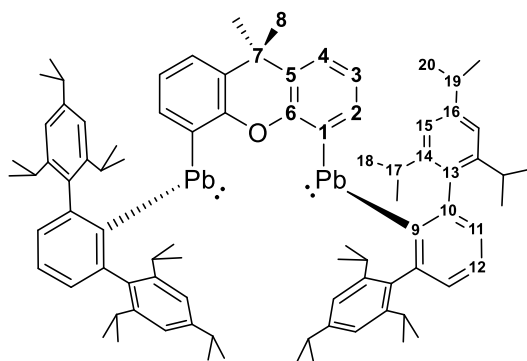
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 31.3 (s, Si-3), 39.7 (s, Si-7).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223.79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-199.3$  (s, Sn-2), 111.7 (s, Sn-6).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.029\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 518 (15200), 299 (24400).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{55}\text{H}_{126}\text{S}_2\text{Si}_6\text{Sn}_3 + \text{C}_5\text{H}_{12}$  (*n*-Pentan, co-kristallisiert): C 49.75, H 9.60, S 4.43; gefunden: C 49.63, H 9.52, S 4.44.

### 5.2.7 Bis(plumbylen) (7)



Während der Synthese werden alle Reaktionsgefäße, in denen eine Bleiverbindung vorliegt durch das Verwenden von Aluminiumfolie vor Licht geschützt, um einer Zersetzung des Produkts vorzubeugen.

9,9-Dimethylxanthen (34.2 mg, 163  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und TMEDA (61.6  $\mu\text{L}$ , 406  $\mu\text{mol}$ , 2.50 Äq.) werden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5.00 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit *n*-BuLi (203  $\mu\text{L}$ , 1.6 M in Hexan, 325  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) auf einmal versetzt. Die resultierende Reaktionslösung wird für vier Stunden auf 45 °C erwärmt, wonach eine blassgelbe Lösung vorliegt, und im Anschluss auf –38 °C gekühlt. Diese Lösung wird langsam zu einer vorgekühlten (–38 °C) Suspension des  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  (250 mg, 163  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15.0 mL) getropft, wobei ein Farbumschlag von orange nach rot zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die hellrote Suspension wird filtriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der rote Rückstand wird in Pentan (6.00 mL) suspendiert, die Reaktionsmischung filtriert und das Volumen des Filtrats unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation reduziert. Eine Kristallisation in Pentan bei –38 °C für 48 h führt zu roten Kristallen des Bis(plumbylens) 7 (106 mg, 66.7  $\mu\text{mol}$ , 41 %). Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle werden aus einer Lösung des Produkts in Pentan über Nacht bei Raumtemperatur erhalten.

Das Produkt zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur langsam sowie unter Lichteinwirkung zügig und sollte daher als Feststoff lichtgeschützt bei –38 °C gelagert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.83 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, H-18), 0.97 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-20), 1.04 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-20), 1.13 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-18), 1.20 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, H-18), 1.46 (s, 6H, H-8), 1.69 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, H-18), 2.62 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-19), 3.19 – 3.30 (m, 4H, H-17), 3.52 – 3.64 (m, 4H, H-17), 7.00 (s, br, 4H, H-15), 7.14 – 7.19 (m, 6H, H-4 (2H) + H-15 (4H), überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.43 – 7.51 (m, 4H, H-3 (2H) + H-12 (2H)), 7.86 – 7.89 (m, 4H, H-11), 9.36 (dd, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.4 (C-18), 22.8 (C-20), 23.2 (C-20), 23.3 (C-18), 25.3 (C-18), 26.4 (C-18), 30.0 (C-17), 30.3 (C-17), 31.0 (C-8), 33.4 (C-19), 35.2 (C-7), 120.1 (C-15), 120.7

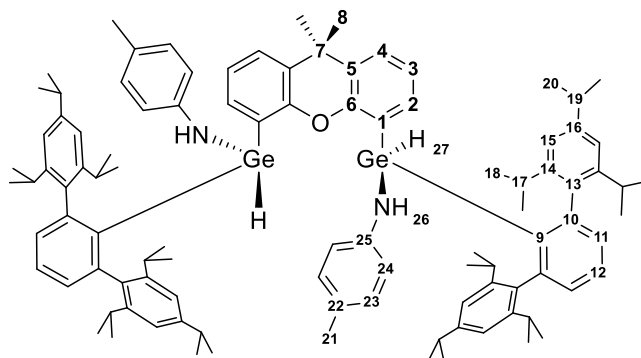
(C-15), 123.6 (C-12), 124.7 (C-4), 128.7 (C-3), 130.0 (C-5), 133.2 (C-13), 136.6 (C-11), 138.0 (C-2), 145.1 (C-10), 145.5 (C-14), 146.9 (C-14), 147.6 (C-16), 153.2 (C-6), 248.7 (C-1), 259.1 (C-9).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.55 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 6462 (s).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 465 (5000), 326 (14900).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{87}\text{H}_{110}\text{OPb}_2$ : C 65.88, H 6.99; gefunden: C 65.97, H 6.72.

## 5.2.8 Bis(aminogerman) (8): Reaktion des Bis(germylens) mit *p*-Toluidin



Zu einer Mischung des Bis(germylens) (150 mg, 114  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und *p*-Toluidin (24.4 mg, 228  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wird Pentan (10.0 mL) bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionsmischung für 90 Minuten gerührt. Dabei tritt eine Entfärbung der orangen Reaktionsmischung ein. Im nächsten Schritt werden Schwebstoffe abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck teilweise evaporiert, bis das Produkt anfängt auszukristallisieren. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur für drei Tage, wird das Produkt **8** in Form farbloser Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, erhalten (153 mg, 99.6  $\mu\text{mol}$ , 87 %).

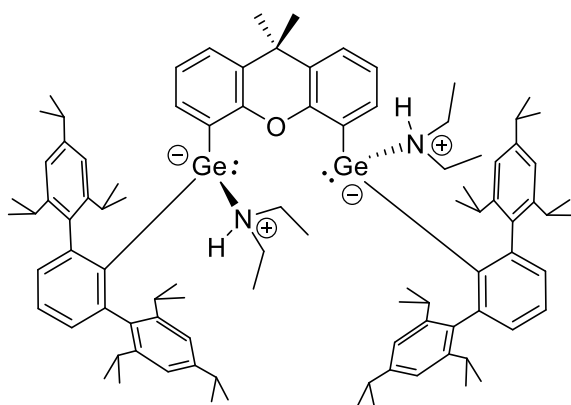
$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz,  $\text{tol-d}_8$ , 263 K):  $\delta$  [ppm] = 0.95 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-18), 0.98 (s, 6H, H-8), 1.01 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-20), 1.04 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-20), 1.09 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-18), 1.22 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-18), 1.24 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-18), 1.28 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-18), 1.31 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-18), 1.35 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-20), 1.40 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-20), 1.66 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-18), 1.74 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-18), 1.94 (s, 6H, H-21), 2.60 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-19), 2.92 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , H-19), 2.98 (s, br, 2H, H-26), 3.15 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-17), 3.21 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-17), 3.31 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-17), 3.45 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , H-17), 4.69 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , H-24), 6.03 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , H-23), 6.26 (s, br, 2H, H-27), 6.79 – 6.83 (m, 4H, H-4 (2H) + H-15 (2H)), 6.84 – 6.87 (m, 2H, H-3), 6.93 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , H-15), 7.13 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ , H-11), 7.18 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , H-2), 7.27 – 7.32 (m, 6H, H-11 (2H) + H-12 (2H) + H-15 (2H)), 7.36 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , H-15).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz,  $\text{tol-d}_8$ , 263 K):  $\delta$  [ppm] = 20.4 (C-21, überlagert durch das Lösemittelsignal), 22.7 (C-18), 23.6 (C-18), 23.7 (C-20), 24.1 (C-18), 24.2 (C-20), 24.5 (C-20), 24.5 (C-18), 24.8 (C-20), 25.0 (C-18), 25.5 (C-18), 26.6 (C-18), 27.2 (C-18), 31.2 (C-17), 31.4 (C-17), 31.5 (C-17), 32.3 (C-17), 33.1 (C-7), 33.6 (C-8), 34.7 (C-19), 35.1 (C-19), 116.7 (C-24), 119.3 (C-15), 120.0 (C-1), 120.3 (C-15), 121.5 (C-15), 122.7 (C-3), 122.9 (C-15), 123.4 (C-22), 127.3 (C-23), 127.6 (C-5), 128.2 (C-12), 128.9 (C-4, überlagert durch das Lösemittelsignal), 131.0 (C-11), 132.8 (C-11), 134.5 (C-2), 135.1 (C-9), 137.0 (C-13), 137.5 (C-13), 144.9 (C-25), 145.4 (C-14), 146.5 (C-14), 146.6 (C-14), 147.1 (C-14), 148.1 (C-10), 148.2 (C-10), 148.3 (C-16), 149.0 (C-16), 152.1 (C-6).

IR (KBR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2093 ( $\nu_{\text{Ge-H}}$ ), 3383 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{128}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ : C 79.22, H 8.43, N 1.83; gefunden: C 79.64, H 8.38, N 1.66.

### 5.2.9 Bis(diethylamin) koordiniertes Bis(germylen) (9)



Eine orange Lösung des Bis(germylens) (100 mg, 75.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) THF (5.00 mL) wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit Diethylamin (39.3  $\mu\text{L}$ , 380  $\mu\text{mol}$ , 5.00 Äq.) versetzt. Nach Rühren für fünf Minuten liegt eine gelbe Reaktionslösung vor, deren Volumen anschließend unter vermindertem Druck auf ca. 2.00 mL reduziert wird. Die gelb-orange Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für drei Tage kristallisiert, wonach blassgelbe Kristalle des Produkts **9**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, erhalten werden (67.9 mg, 46.2  $\mu\text{mol}$ , 61 %). Nach Lösen der blassgelben Kristalle von **9** in Benzol, THF, Pentan oder  $\text{Et}_2\text{O}$  liegt eine orange Lösung vor. Eine Reversibilität der Koordination des Amins unter Rückbildung des orangen Bis(germylens) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, weswegen diese Farbveränderung mit einer Solvatochromie plausibilisiert wird.

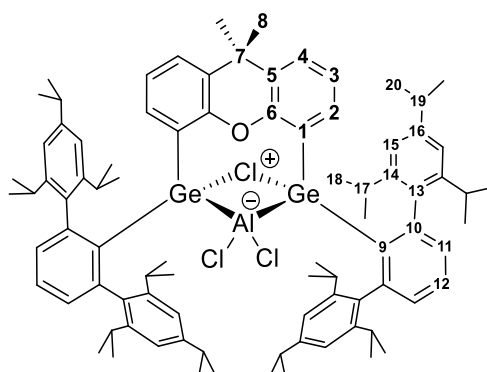
**NMR-Spektroskopie:** Im Rahmen der Promotion konnte keine Messmethode eruiert werden, die eine vollständige Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale ermöglicht. NMR-Messungen von **9** in deuteriertem THF und Toluol bei Temperaturen zwischen  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+80\text{ }^\circ\text{C}$  oder Benzol bei

Raumtemperatur bis +80 °C führten stets zu  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit stark verbreiterten Resonanzen. Die chemische Verschiebung der sichtbaren Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden im Folgenden angegeben. Zu bemerken ist, dass trotz mutmaßlich sauberer Verbindung (die Umkristallisation von **9** ist problemlos ohne nennenswerten Produktverlust in THF möglich) die Integrale der angegebenen Signalsätze in Summe nicht mit der Gesamtzahl der Protonen, welche aus der Molekülstruktur bestimmt wurden, übereinstimmen. Die bestmögliche Auflösung der Feinstruktur wurde in deuteriertem Toluol bei 5 °C erreicht.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz,  $\text{tol-d}_8$ , 278 K):  $\delta$  [ppm] = 0.37 (d, br, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz), 0.70 – 0.79 (m, 9H), 0.80 – 0.90 (m, 4H), 0.93 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 0.97 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz), 1.01 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.03 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.13 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz), 1.19 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 1.23 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.24 – 1.33 (m, 17H), 1.34 – 1.39 (m, 6H), 1.41 (s, br, 3H), 1.46 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz), 1.72 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.30 – 2.49 (m, 3H), 2.55 (sept, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.73 – 2.85 (m, 2H), 2.93 – 3.06 (m, 3H), 3.10 (sept, br, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz), 3.58 – 3.70 (m, 4H), 6.68 – 6.73 (m, 1H), 6.80 – 6.85 (m, 2H), 6.88 (s, br, 1H), 6.91 (s, br, 2H), 6.92 – 6.96 (m, 1H), 6.97 – 6.99 (m, 2H), 7.02 – 7.03 (m, 2H), 7.04 – 7.07 (m, 3H), 7.07 – 7.09 (m, 2H), 7.10 – 7.13 (m, 3H), 7.14 – 7.18 (m, 1H), 7.27 – 7.31 (m, 3H), 7.33 – 7.37 (m, 1H).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{95}\text{H}_{132}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ : C 77.97, H 9.09, N 1.91; gefunden: C 78.36, H 8.68, N 1.53.

### 5.2.10 Bis(g)AlCl<sub>3</sub> (**10**): Reaktion des Bis(germylens) mit AlCl<sub>3</sub>



Ein Gemisch des Bis(germylens) (200 mg, 152  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{AlCl}_3$  (22.3 mg, 167  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan (12.0 mL) versetzt, woraufhin eine orange-gelbe Suspension vorliegt. Nach Rühren über Nacht liegt eine gelbe Suspension vor, welche im nächsten Schritt filtriert wird. Das gelbe Filtrat wird anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Der gelbe Rückstand wird in Pentan (2.00 mL) gelöst und das Volumen der Lösung unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation reduziert. Das Produkt **10** verbleibt in Form

gelber Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (195 mg, 134  $\mu\text{mol}$ , 89 %, 95 %ige Reinheit).

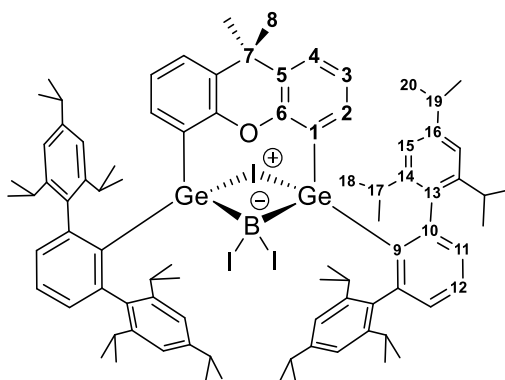
$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.52 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.99 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.19 (s, 6H, H-8), 1.22 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.32 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.37 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.70 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 2.90 – 3.03 (m, 8H, H-17 (4H) + H-19 (4H)), 3.22 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 6.47 (m, 2H, H-3), 6.75 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, H-2), 6.94 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-4), 7.01 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15), 7.09 – 7.14 (m, 2H, H-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.20 – 7.24 (m, 4H, H-11), 7.30 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.3 (C-18), 23.1 (C-18), 23.9 (C-20), 24.2 (C-20), 25.8 (C-18), 26.7 (C-18), 30.9 (C-17), 31.0 (C-8 + C-17), 34.0 (C-7), 34.3 (C-19), 121.5 (C-15), 122.5 (C-15), 122.8 (C-3), 127.6 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 129.0 (C-4), 129.3 (C-5), 131.0 (C-11), 133.5 (C-2), 135.1 (C-1), 136.0 (C-13), 145.6 (C-9), 146.0 (C-14), 146.3 (C-10), 147.1 (C-14), 149.0 (C-16), 153.9 (C-6).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : In Lösung konnte keine  $^{27}\text{Al}$ -Resonanz gefunden werden.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{87}\text{H}_{110}\text{AlCl}_3\text{Ge}_2\text{O}$ : C 72.04, H 7.64; gefunden: C 70.32, H 7.49.

### 5.2.11 Bis(g)BI<sub>3</sub> (11): Reaktion des Bis(germylens) mit BI<sub>3</sub>



Bis(germylen) (200 mg, 152  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Bortriiodid (59.5 mg, 152  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden miteinander vermengt und bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan (25.0 mL) versetzt. Unmittelbar nach Zugabe des Lösemittels ist ein Farbumschlag von orange zu hellgelb zu erkennen. Die Reaktionslösung wird für 60 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Unter vermindertem Druck wird das Lösemittel auf ein Volumen von etwa 4.00 mL reduziert und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur kristallisiert. Das Produkt **11** wird nach zwei Tagen in Form hellgelber Kristalle erhalten, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (217 mg, 127  $\mu\text{mol}$ , 84 %).

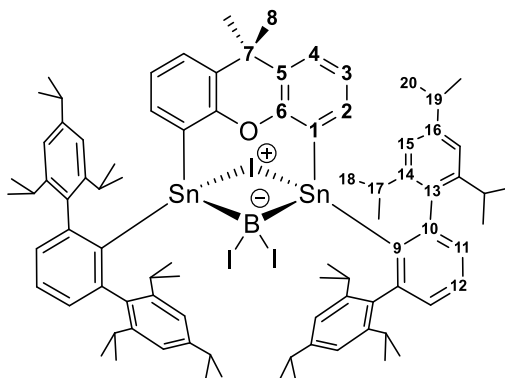
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 0.53 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.92 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.19 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.26 (s, 6H, H-8), 1.36 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.43 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.76 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 2.90 – 3.05 (m, 8H, H-19 (4H) + H-17 (4H)), 3.58 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 6.43 – 6.51 (m, 4H, H-2 (2H) + H-3 (2H)), 6.90 – 6.97 (m, 4H, H-4 (2H) + H-12 (2H)), 7.03 (d, 4H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H-15), 7.08 – 7.11 (m, 4H, H-11), 7.24 (d, 4H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H-15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 22.5 (C-18), 23.8 (C-20), 24.5 (C-18), 24.6 (C-20), 25.2 (C-18), 26.3 (C-18), 27.6 (C-8), 30.6 (C-17), 31.1 (C-17), 34.2 (C-19), 35.7 (C-7), 121.4 (C-15), 122.0 (C-15), 122.6 (C-3), 126.6 (C-4 + C-12), 130.1 (C-1), 131.1 (C-5), 132.5 (C-11), 134.4 (C-2), 138.1 (C-13), 139.9 (C-9), 146.0 (C-10), 146.1 (C-14), 148.5 (C-14), 148.7 (C-16), 155.4 (C-6).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.37 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -26.0.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für C<sub>87</sub>H<sub>110</sub>BGe<sub>2</sub>I<sub>3</sub>O: C 61.16, H 6.49; gefunden: C 61.62, H 6.51.

### 5.2.12 Bis(s)BI<sub>3</sub> (12): Reaktion des Bis(stannylens) mit BI<sub>3</sub>



Zu einem Gemisch des Bis(stannylens) (200 mg, 142 μmol, 1.00 Äq.) und Bortriiodid (61.1 mg, 156 μmol, 1.10 Äq.) wird bei Raumtemperatur unter Rühren Pentan (15.0 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 60 Minuten bei gerührt, wobei ein Farbumschlag von rot-braun nach gelb zu beobachten ist, und anschließend filtriert. Das Volumen des Filtrats wird unter vermindertem Druck verringert und die Reaktionslösung anschließend für 2 Tage bei Raumtemperatur kristallisiert. Das Produkt **12** wird in Form hellgelber Kristalle erhalten (191 mg, 106 μmol, 75 %). Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle werden bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung des Produkts **12** in Benzol erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 0.56 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.95 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.22 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.28 (s, 6H, H-8), 1.36 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.43 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.77 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 2.98 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 3.08 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 3.41 (sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 6.51 – 6.58 (m, 2H, H-3), 6.75 – 6.85 (m, 2H, H-2), 6.96 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, H-4),

6.99 – 7.04 (m, 2H, H-12), 7.05 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.15 – 7.22 (m, 4H, H-11), 7.28 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15).

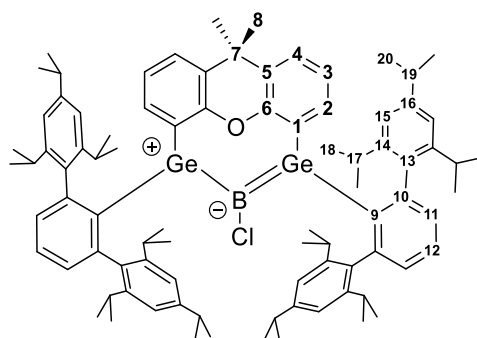
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.7 (C-18), 23.8 (C-20), 24.0 (C-18), 24.5 (C-20), 25.3 (C-18), 26.5 (C-18), 29.2 (C-8), 30.4 (C-17), 31.0 (C-17), 34.3 (C-19), 35.3 (C-7), 121.8 (C-15), 122.2 (C-15), 123.2 (C-3), 126.6 (C-4), 127.1 (C-12), 130.0 (C-5), 131.3 (C-11), 134.1 (C-1), 135.0 (C-2), 138.1 (C-13), 145.8 (C-14), 147.3 (C-10), 148.2 (C-14 + C-9), 148.8 (C-16), 155.0 (C-6).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -32.4 (s + Satelliten,  $^1J_{119/117\text{Sn}-11\text{B}} = 930$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -150 (1:1:1:1 q,  $^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 930$  Hz).

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{87}\text{H}_{110}\text{BI}_3\text{OSn}_2$ : C 58.03, H 6.16; gefunden: C 58.37, H 6.16.

### 5.2.13 Boradigermaallyl (13)



Bis(g)BCl<sub>3</sub> (400 mg, 279  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\{(\text{Mes})\text{Nacnac}\}\text{Mg}\}_2$  (220 mg, 307  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) werden vermengt und bei Raumtemperatur mit Et<sub>2</sub>O (20.0 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 90 Minuten gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb über grün zu dunkeltürkis zu erkennen ist. Im nächsten Schritt wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Anschließend wird das Produkt mit kaltem (-38 °C) Pentan (3.00 mL) aus dem türkisfarbigen Rückstand extrahiert, das Extrakt filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Dieser Extraktionsschritt wird so oft wiederholt, bis sich der Rückstand nahezu instantan und vollständig in kaltem Pentan (3.00 mL) löst. Im letzten Schritt wird die Produktlösung durch teilweise Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Nach Kristallisation für zwei Tage bei -38 °C wird das Boradigermaallyl **13** in Form türkiser Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, erhalten (321 mg, 235  $\mu\text{mol}$ , 84 %).

Das Produkt geht bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur zügig, eine Folgereaktion zu den Produkten **17** und **18** ein (*vide infra*) und sollte bei -38 °C gelagert werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.36 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.80 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.03 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.11 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.26 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.26 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.35 (s, 6H, H-8), 2.85 (sept, 4H,

$^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.88 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.97 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 6.57 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, H-2), 6.72 – 6.77 (m, 2H, H-3), 6.78 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 6.90 (d, 4H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.02 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, H-4), 7.15 – 7.18 (m, 4H, H-11), 7.30 – 7.35 (m, 2H, H-12).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.3 (C-18), 22.8 (C-18), 23.5 (C-20), 23.5 (C-20), 25.2 (C-18), 25.8 (C-18), 26.7 (C-8), 30.1 (C-17), 30.3 (C-17), 34.0 (C-19), 35.5 (C-7), 119.7 (C-15), 120.9 (C-15), 123.4 (C-3), 124.1 (C-4), 126.6 (C-12), 130.1 (C-11), 130.4 (C-2), 131.1 (C-5), 133.9 (C-1), 137.1 (C-13), 145.4 (C-9), 145.5 (C-14), 146.3 (C-10), 147.6 (C-16), 148.4 (C-14), 156.2 (C-6).

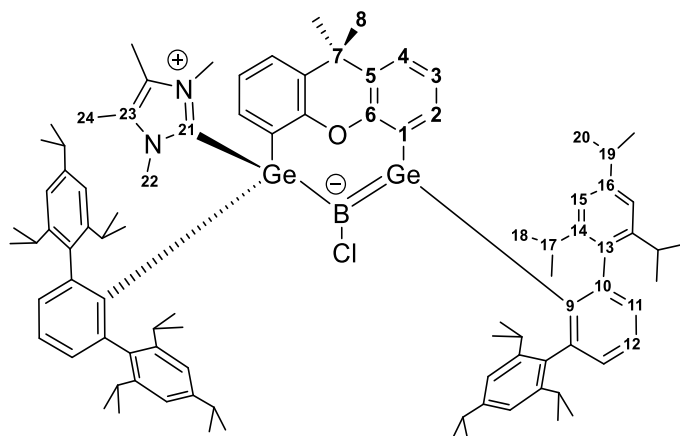
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 42.4 (s).

$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR (96.29 MHz):  $\delta$  [ppm] = 41.5.

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.029$  mmol·L<sup>-1</sup>):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): 659 (17600), 367 (6400).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{87}\text{H}_{110}\text{BClGe}_2\text{O}$ : C 76.65, H 8.13; gefunden: C 76.62, H 8.40.

#### 5.2.14 Germaboren (14): Reaktion des Boradigermaallyls mit <sup>Me</sup>NHC



Boradigermaallyl **13** (80.0 mg, 58.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zusammen mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>NHC) (7.29 mg, 58.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) eingewogen und unter Rühren bei Raumtemperatur in Pentan (5.00 mL) gelöst, woraufhin ein sofortiger Farbwechsel von dunkeltürkis zu neonorange zu erkennen ist. Die Reaktionslösung wird für 30 Sekunden gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3.00 mL) gelöst und die Konzentration des Produkts durch teilweise Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck erhöht. Nach Kristallisation bei Raumtemperatur werden über Nacht neonorange Kristalle des Germaborens **14** erhalten, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind. (71.5 mg, 48.1  $\mu\text{mol}$ , 82 %).

Die Verbindung zersetzt sich im Laufe mehrerer Wochen bei Raumtemperatur und sollte bei  $-38$  °C gelagert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.20 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, H-18), 0.42 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz, H-18), 0.57 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.68 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, H-18), 0.72 (s, 3H, H-8), 0.75 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.99 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.13 (s, 3H, H-24), 1.16 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.18 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.20 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18 (3H) + H-20 (3H)), 1.27 – 1.32 (m, 12H, H-20 (3H) + H-18 (9H)), 1.32 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-18), 1.34 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.37 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-18), 1.39 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.42 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.46 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.47 (s, 3H, H-8), 1.49 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.54 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, H-18), 1.56 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, H-18), 1.56 (s, 3H, H-24), 1.75 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18), 2.04 (s, 3H, H-22), 2.42 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.70 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.85 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.92 – 3.02 (m, 3H, H-19 (2H) + H-17 (1H)), 3.14 (s, 3H, H-22), 3.14 – 3.21 (m, 2H, H-17), 3.59 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-17), 3.66 – 3.75 (m, 2H, H-17), 3.91 – 3.98 (m, 1H, H-17), 6.04 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H-2), 6.32 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-2), 6.39 (s, br, 1H, H-15), 6.50 – 6.53 (m, 1H, H-3), 6.54 – 6.57 (m, 1H, H-3), 6.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, H-4), 6.87 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, H-4), 7.02 – 7.05 (m, 2H, H-12 + H-15), 7.07 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.09 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-15), 7.09 – 7.12 (m, 1H, H-12), 7.13 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-11), 7.14 – 7.15 (m, 1H, H-11, überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.18 – 7.20 (m, 2H, H-11 + H-15), 7.23 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.24 – 7.26 (m, 2H, H-15 + H-11), 7.29 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-15).

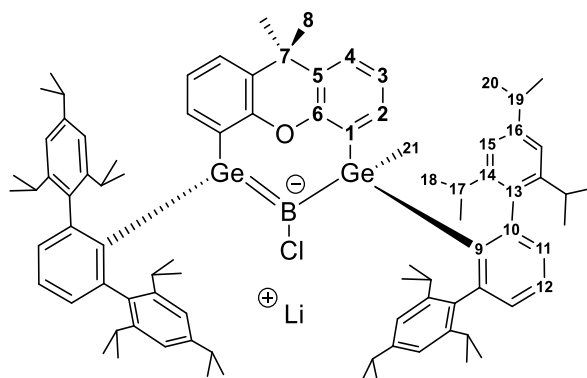
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.2 (C-24), 8.9 (C-24), 22.5 (C-18), 22.7 (C-8 + C-18), 23.5 (C-18), 23.6 (C-18), 23.6 (C-20), 24.1 (C-18), 24.1 (C-20), 24.2 (C-18), 24.5 (C-18), 24.6 (C-18), 24.7 (2 x C-20), 24.7 (C-20), 24.9 (2 x C-20), 25.0 (C-20), 25.3 (C-18), 25.4 (C-18), 25.7 (C-18), 26.2 (2 x C-18), 26.6 (C-18), 26.9 (C-18), 28.7 (C-18), 30.3 (C-17), 30.5 (C-8 + C-17), 30.6 (C-17), 30.8 (C-17), 30.8 (C-17), 31.3 (C-17), 31.5 (C-17), 31.6 (C-17), 34.0 (C-19), 34.5 (C-19), 34.7 (C-22), 34.8 (C-19), 34.9 (C-19), 35.7 (C-7), 41.4 (C-22), 117.9 (C-15), 118.9 (C-4), 119.9 (C-15), 120.6 (C-15), 121.1 (C-15), 121.4 (C-15), 121.5 (C-15), 121.7 (C-3), 122.3 (C-15), 122.6 (C-15), 123.0 (C-4), 123.1 (C-3), 124.8 (C-23), 125.6 (C-23), 126.1 (C-12), 126.4 (C-12), 128.6 (C-11), 130.9 (C-5), 131.1 (C-2), 131.5 (C-11), 132.3 (C-11), 132.5 (C-5), 133.6 (C-11), 134.7 (C-2), 134.7 (C-1), 139.3 (C-1), 140.6 (C-9), 140.9 (C-13), 141.9 (C-13), 142.0 (C-13), 142.6 (C-13), 145.8 (C-10), 145.9 (C-16), 146.1 (C-14), 146.5 (C-16), 146.8 (C-16), 147.0 (C-14), 147.3 (C-14), 147.6 (C-9), 147.8 (C-14), 148.4 (C-10), 148.5 (C-14), 148.9 (C-14), 149.0 (C-16 + C-14), 149.3 (C-10), 149.6 (C-14), 150.0 (C-10), 155.5 (C-6), 158.3 (C-6), 158.8 (C-21).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta$  [ppm] = 37.3 (s).

**UV/Vis** (*n*-Pentan,  $c = 0.027$  mmol·L<sup>-1</sup>):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>): 475 (7400), 345(4300).

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{95}\text{H}_{122}\text{BClGe}_2\text{N}_2\text{O}$ : C 75.90, H 8.27, N 1.88; gefunden: C 76.07, H 9.23, N 1.73.

### 5.2.15 Anionisches Germaboren (15): Reaktion des Boradigermaallyls mit MeLi



Boradigermaallyl **13** (50.0 mg, 36.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zusammen mit Methyllithium (0.81 mg, 36.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vermengt und bei Raumtemperatur mit Pentan (2.00 mL) und Et<sub>2</sub>O (0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkeltürkis zu orange-gelb zu beobachten ist. Im nächsten Schritt wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan (2.00 mL) aufgenommen und die Produktkonzentration in Lösung durch teilweise Evaporation des Lösemittels erhöht. Nach 2 Tagen Kristallisation bei Raumtemperatur konnten intensiv orange, für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete, Kristalle des Produkts **15** erhalten werden (40.3 mg, 29.1  $\mu\text{mol}$ , 79 %). In Lösung ist das Produkt hellgelb.

Die Verbindung zersetzt sich im Laufe mehrerer Wochen bei Raumtemperatur und sollte bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (700.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] =  $-0.44$  (s, 3H, H-21),  $-0.09$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $0.03$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $0.61$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18),  $0.68$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.04 - 1.10$  (m, 12H, H-18 (6H) + H-20 (6H)),  $1.11$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18),  $1.13 - 1.16$  (m, 6H, H-18 (6H)),  $1.18$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.25$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.27$  (s, br, 3H, H-8),  $1.29$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.35$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.36$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.41$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.41$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.45$  (s, br, 3H, H-8),  $1.47$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.49$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.61$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18 (6H)),  $1.66$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18),  $1.76$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $2.56$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $2.73$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19),  $2.78 - 2.86$  (m, 2H, H-17 (1H) + H-19 (1H)),  $2.96 - 3.05$  (m, 2H, H-19 (2H)),  $3.12$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $3.15$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $3.19$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $3.32$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $3.46 - 3.53$  (m, 2H, H-17 (2H)),  $6.42 - 6.47$  (m, 2H, H-3 (1H) + H-2 (1H)),  $6.67$  (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, H-4),  $6.72$  (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15),  $6.92 - 6.94$  (m, 3H, H-3 (1H) + H-4 (1H) + H-15 (1H)),  $7.07 - 7.09$  (m, 1H, H-11),  $7.10$  (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15),  $7.13 - 7.16$  (m, 2H, H-12 (2H), überlagert durch das Lösemittelsignal),  $7.17$  (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15),  $7.19$  (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15),  $7.23$  (d, 1H,

$^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.29 – 7.31 (m, 4H, H-15 (2H) + H-11 (2H)), 7.35 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-11), 7.46 – 7.49 (m, 1H, H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.8 (C-21), 19.2 (C-18), 21.4 (C-18), 23.0 (C-8), 23.3 (C-18), 23.4 (C-20), 23.4 (C-18), 23.8 (C-18), 24.0 (C-18), 24.3 (C-20), 24.4 (C-18), 24.5 (C-20), 24.5 (C-20), 24.9 (C-20 (2C)), 25.0 (C-20), 25.1 (C-20), 25.8 (C-18), 25.8 (C-18), 26.1 (C-18), 26.4 (C-18), 26.5 (C-18), 26.6 (C-18), 26.7 (C-18), 26.8 (C-18), 27.2 (C-18), 30.5 (C-8), 30.9 (C-17 (2C)), 30.9 (C-17), 31.0 (C-17), 31.2 (C-17), 31.4 (C-17), 31.5 (C-17), 32.3 (C-17), 34.2 (C-19), 34.6 (C-19), 34.8 (C-19), 34.9 (C-19), 36.9 (C-7), 119.9 (C-15), 120.0 (C-15), 120.1 (C-15), 120.5 (C-15), 120.5 (C-4), 120.6 (C-15), 121.5 (C-15), 121.6 (C-15), 122.0 (C-15), 123.8 (C-4), 124.6 (C-3), 125.2 (C-12 + C-3), 126.6 (C-12), 129.6 (C-11), 130.5 (C-11), 131.2 (C-11), 132.0 (C-2), 133.8 (C-11), 133.8 (C-5), 134.2 (C-1), 135.4 (C-5), 135.7 (C-2), 137.4 (C-1), 139.5 (C-13), 140.8 (C-13), 141.0 (C-13), 141.4 (C-13), 141.7 (C-9), 143.8 (C-10), 144.6 (C-9), 146.1 (C-14), 146.6 (C-14), 146.7 (C-14), 146.8 (C-16), 147.0 (C-16), 147.7 (C-14), 147.9 (C-14), 148.4 (C-16), 148.8 (C-14), 149.1 (C-10), 149.3 (C-10), 150.3 (C-16), 150.5 (C-10), 151.7 (C-14), 151.8 (C-14), 156.6 (C-6), 156.9 (C-6).

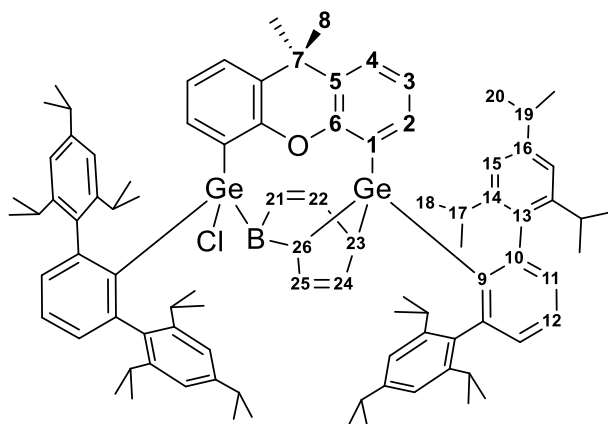
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 41.0.

$^7\text{Li}$ -NMR (155.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -2.4.

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.035$  mmol·L $^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L·mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]): 444 (6300), 320 (3800).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{88}\text{H}_{113}\text{BClGe}_2\text{LiO}$ : C 76.30, H 8.22; gefunden: C 76.52, H 8.55.

### 5.2.16 Borepin-Derivat (16): Reaktion des Boradigermaallyls mit Benzol



Das Boradigermaallyl **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (3.00 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Entfärbung der zuvor dunkeltürkisen Lösung ein und das Lösemittel wird im nächsten Schritt unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird in Pentan (10.0 mL) gelöst, die Konzentration des Produkts in Lösung durch teilweise Evaporiation des Lösemittels mit Hilfe von vermindertem Druck erhöht und die Lösung bei Raumtemperatur kristallisiert. Das Produkt **16** wird nach 3 Tagen der Kristallisation in Form von farblosen Kristallen

erhalten, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (93.2 mg, 65.3  $\mu\text{mol}$ , 89 %).

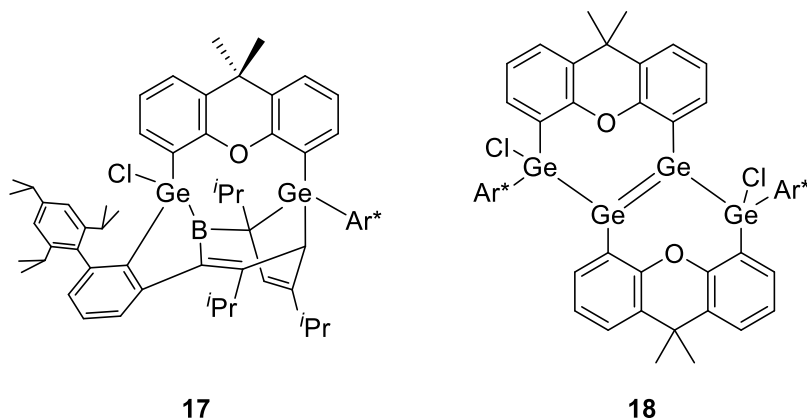
**$^1\text{H-NMR}$**  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.16 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.44 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, H-18), 0.81 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.90 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.99 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.02 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.04 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.06 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-18), 1.12 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.17 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.18 – 1.22 (m, 12H, H-8 (6H) + H-18 (3H) + H-20 (3H)), 1.23 – 1.26 (m, 6H, H-18), 1.28 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, H-19), 1.29 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 1.32 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, H-20), 1.37 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.49 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-20 (3H) + H-18 (3H)), 1.52 – 1.56 (m, 6H, H-20 (3H) + H-18 (3H)), 1.69 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18), 1.76 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 2.01 – 2.04 (m, 1H, H-23), 2.27 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.59 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.76 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-17), 2.83 – 2.99 (m, 4H, H-17 (2H) + H-19 (2H)), 3.09 – 3.20 (m, 2H, H-19 + H-17), 3.37 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 3.47 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 3.62 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-17), 3.83 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, H-26), 4.59 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz, H-21), 5.74 – 5.77 (m, 1H, H-24), 6.09 – 6.12 (m, 1H, H-25), 6.57 – 6.61 (m, 1H, H-3), 6.61 – 6.67 (m, 2H, H-3 + H-22), 6.77 (s, br, 1H, H-15), 6.90 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-4), 6.93 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-2), 6.95 – 6.98 (m, 3H, H-4 + H-15 (2H)), 7.03 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-2), 7.06 – 7.12 (m, 3H, H-11 + H-12 (2H)), 7.13 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.17 – 7.19 (m, 2H, H-15 + H-11), 7.20 – 7.22 (m, 1H, H-11), 7.23 – 7.26 (m, 3H, H-15 (2H) + H-11), 7.33 (s, br, 1H, H-15).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.8 (C-18), 21.8 (C-18), 22.7 (C-18), 22.7 (C-18), 22.8 (C-20), 23.7 (C-20), 24.0 (C-18), 24.1 (C-18), 24.2 (C-20), 24.5 (2x C-20), 24.5 (C-18), 24.7 (C-18), 24.8 (C-20), 25.0 (C-20), 25.0 (C-18), 25.1 (C-18), 25.3 (C-18), 26.1 (C-18), 26.2 (C-20), 26.7 (2x C-18), 27.0 (C-18), 27.6 (C-18), 30.5 (C-17), 30.8 (C-17), 31.0 (C-17), 31.3 (C-17), 31.4 (C-8), 31.8 (C-17), 31.8 (C-17), 31.9 (C-17), 31.9 (C-17), 34.2 (C-7), 34.4 (C-19), 34.5 (C-19), 34.5 (C-19), 34.9 (C-19), 35.4 (C-8), 46.1 (C-26), 48.1 (C-23), 120.0 (C-15), 120.4 (C-15), 120.5 (C-15), 121.0 (C-15), 121.4 (C-15), 122.2 (2 x C-15), 122.8 (C-3), 123.0 (C-3 + C-15), 127.3 (C-12), 127.5 (C-1), 127.8 (C-4), 127.9 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.4 (C-5), 128.5 (C-25), 128.9 (C-4), 129.6 (C-5), 130.4 (C-1), 131.0 (C-11), 131.0 (C-11), 131.8 (C-21), 132.5 (C-11), 133.0 (C-11), 133.8 (C-2), 134.6 (C-2), 136.3 (C-24), 136.4 (C-13), 139.3 (C-13), 139.4 (C-13), 139.5 (C-13), 139.9 (C-9), 143.9 (C-9), 145.7 (C-14), 145.8 (C-14), 146.0 (C-14), 146.2 (2x C-14), 146.5 (C-10), 147.2 (C-14), 147.4 (C-10), 147.4 (C-16), 147.6 (C-14), 147.9 (C-10), 149.1 (C-16 + C-14), 149.4 (C-16), 149.7 (C-16), 149.9 (C-10), 151.9 (C-6), 153.3 (C-6), 157.3 (C-22).

**$^{11}\text{B-MAS-NMR}$**  (96.29 MHz):  $\delta$  [ppm] = 68.9.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{93}\text{H}_{116}\text{BClGe}_2\text{O}$ : C 77.49, H 8.11; gefunden: C 77.45, H 8.24.

### 5.2.17 Insertionsprodukts (**17**) und (*E*)-Tetragermabut-2-ens (**18**): Produkte nach Erwärmen des Boradigermaallyls



Das Boradigermaallyl **13** (30.0 mg, 22.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird über einen Zeitraum von etwa 24 h in (deutertem) Cyclohexan auf 80 °C erwärmt, bis kein Edukt mehr NMR-spektroskopisch mehr nachweisbar ist. Die inzwischen grünlich-gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck von dem Lösemittel befreit und der gelbe Rückstand in *o*-DFB (1.00 mL) gelöst. Die Konzentration der Lösung wird durch teilweise Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck erhöht und das Produkt **17** nach Kristallisation bei Raumtemperatur in Form gelber Kristalle, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, erhalten.

Wird das Insertionsprodukt **17** für einen weiteren Tag auf 80 °C (oder das Boradigermaallyl **13** selbst für zwei Tage auf 80 °C) in Cyclohexan erwärmt, wird ein Farbumschlag nach rot-orange beobachtet. Einkristalle des (*E*)-Tetragermabut-2-ens **18**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, können direkt aus der 80 °C warmen Cyclohexanlösung im Laufe des Erwärmungsprozesses erhalten werden.

Trotz der unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen der Verbindungen **17** und **18** konnten diese im Laufe der Untersuchungen nicht vollständig voneinander getrennt werden. Aufgrund der komplexen NMR-Spektren und dem unklaren Verhältnis beider Verbindungen im Produktgemisch wird auf die Angabe spektroskopischer Daten und einer Ausbeute verzichtet.



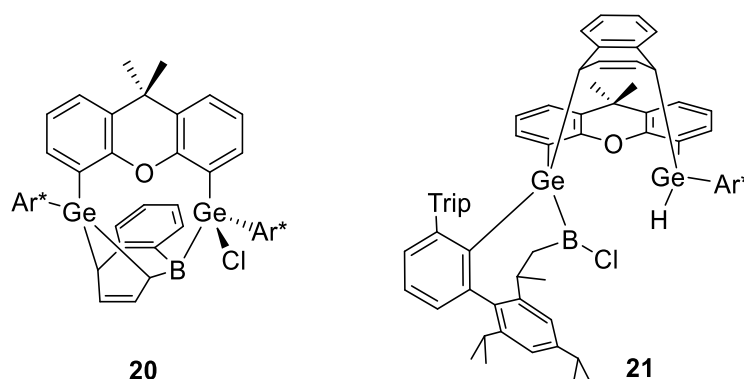
überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.04 – 7.06 (m, 1H, H-2), 7.08 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-12), 7.14 – 7.16 (m, 1H, H-11), 7.19 – 7.21 (m, 3H, H-15 (3H)), 7.34 (s, br, 1H, H-15), 7.38 (s, br, 1H, H-15).  $^{13}\text{C-NMR}$  (176.07 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>, 253 K):  $\delta$  [ppm] = 22.0 (C-18), 22.2 (C-20), 22.4 (C-20), 22.5 (C-18), 22.6 (C-18), 23.0 (C-18), 23.6 (C-20), 23.9 (C-18), 24.1 (C-18), 24.2 (C-20), 24.8 (C-20), 25.0 (C-18), 25.1 (C-18), 25.2 (C-18), 25.3 (C-20), 25.3 (C-20), 25.4 (C-18), 25.6 (C-18), 25.9 (C-18), 25.9 (C-18), 26.2 (C-18), 26.6 (C-20), 26.9 (C-18), 27.1 (C-18), 30.5 (C-17), 30.8 (C-17), 30.9 (C-17), 31.7 (C-17), 31.8 (C-17), 31.9 (2 x C-17), 32.1 (C-17), 33.1 (C-8), 33.7 (C-19), 33.8 (C-19), 33.9 (C-8), 34.1 (C-7), 34.2 (C-19), 35.0 (C-19), 43.2 (C-21), 69.0 (C-24), 118.1 (C-32), 119.0 (C-29), 119.4 (C-15), 120.0 (C-15), 121.2 (2 x C-15), 121.7 (C-15), 122.6 (C-15), 122.8 (C-3), 122.9 (C-3), 123.0 (C-15), 123.4 (C-15), 124.1 (C-26), 126.7 (C-28), 126.8 (C-12), 127.1 (C-1), 128.0 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.0 (C-4, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.2 (C-5), 128.4 (C-4), 129.3 (C-5), 130.2 (C-1), 130.4 (C-27), 130.9 (C-11), 131.9 (C-22), 132.5 (C-11), 133.1 (C-23), 133.7 (C-2 + C-11), 133.9 (C-2), 134.1 (C-11), 137.0 (C-13), 139.2 (C-13), 139.6 (C-13), 139.8 (C-9), 141.5 (C-9), 142.0 (C-13), 142.2 (C-30), 145.3 (C-14), 145.6 (C-14), 145.8 (C-14), 145.9 (C-14), 146.2 (C-10), 146.7 (C-10), 146.9 (C-16), 146.9 (C-14), 147.0 (C-14), 147.4 (C-14), 147.6 (C-10), 148.5 (C-16), 148.5 (C-25), 148.6 (C-14), 149.1 (C-16), 149.5 (C-14), 149.6 (C-10), 151.7 (C-6), 152.1 (C-6), 168.2 (C-31).

$^{11}\text{B-MAS-NMR}$  (96.29 MHz):  $\delta$  [ppm] = 71.0

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.048$  mmol·L<sup>-1</sup>):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 345 (11800), 320 (16400).

Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>99</sub>H<sub>118</sub>BClGe<sub>2</sub>O: C 78.46, H 7.85; gefunden: C 79.09, H 7.73.

### 5.2.19 Insertionsprodukt (20) und Cycloadditionsprodukt (21): Reaktion des Boradigermaallyls mit Naphthalin

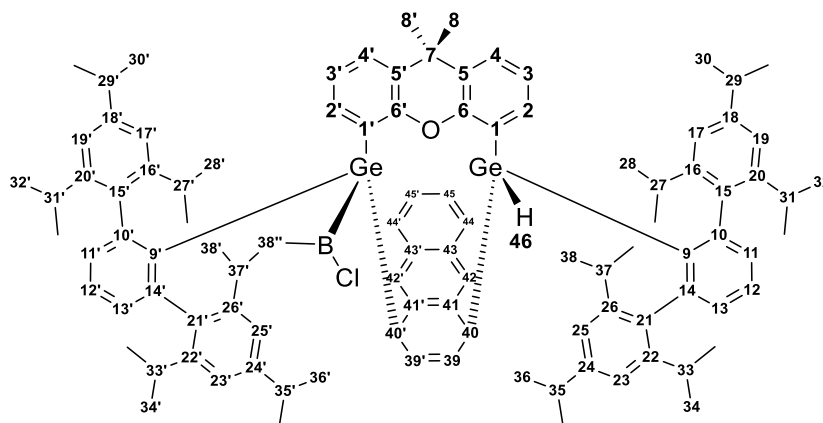


Das Boradigermaallyl **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zusammen mit Naphthalin (9.50 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) vermengt und unter Rühren bei Raumtemperatur mit Pentan (6.00 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für insgesamt 13 Tage gerührt, bis der vollständige Umsatz der Edukte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Die im Anschluss vorliegende grüne

Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und der Rückstand in *o*-DFB (8.00 mL). Feine Schwebstoffe werden durch Filtration abgetrennt und das Volumen der resultierenden Lösung unter vermindertem Druck verringert. Eine Kristallisation bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  für drei Tage führt zu farblosen Kristallen der Verbindungen **20** und **21**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind.

Eine Trennung der beiden Verbindungen **20** und **21** ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich gewesen. Aufgrund der komplexen NMR-Spektren und dem unklaren Verhältnis beider Verbindungen im Produktgemisch wird auf die Angabe spektroskopischer Daten und einer Ausbeute verzichtet. Eine Reaktionsoptimierung, um das Produktverhältnis zu Gunsten einer der Verbindungen zu verschieben, wurde nicht durchgeführt.

### 5.2.20 Cycloadditionsprodukt (**22**): Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen



Eine Mischung des Boradigermaallyls **13** (70.0 mg, 51.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Anthracen (9.15 mg, 51.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan versetzt (10.0 mL). Nach 6 h hat sich die zuvor dunkeltürkise Lösung fast vollständig entfärbt und das Lösemittel wird im nächsten Schritt unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in *o*-DFB gelöst und das Volumen der erhaltenen Lösung unter vermindertem Druck verringert. Farblose Kristalle des Produkts **22**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, werden nach fünf Tagen der Kristallisation bei Raumtemperatur erhalten (50.9 mg, 33.0  $\mu\text{mol}$ , 64 %).

$^1\text{H-NMR}$  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.04 (s, 3H, H-8'), 0.52 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-34), 0.84 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-34'), 0.92 – 0.94 (m, 9H, H-30' (6H) + H-32 (3H)), 0.95 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-28), 1.03 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-30), 1.05 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-30), 1.08 – 1.10 (m, 6H, H-8 (3H) + H-38 (3H)), 1.11 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-28'), 1.15 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-34'), 1.20 – 1.24 (m, 9H, H-36' (6H) + H-32' (3H)), 1.30 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-34), 1.41 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-32), 1.44 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-28'), 1.48 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-28), 1.50 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-32'), 1.52 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-36), 1.56 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-38'), 1.56 – 1.60 (m, 1H, H-38''),

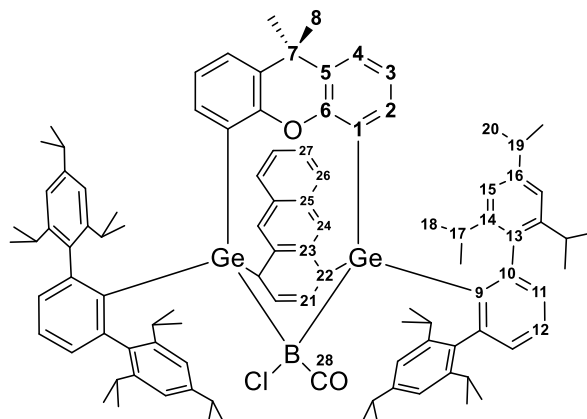
1.64 – 1.67 (m, 6H, H-36 (3H) + H-38 (3H)), 2.50 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-29'), 2.58 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-29), 2.64 – 2.68 (m, 1H, H-38''), 2.77 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-33'), 2.87 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-35'), 3.01 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-33), 3.23 – 3.34 (m, 3H, H-27' + H-35 + H-37), 3.35 – 3.42 (m, 2H, H-27 + H-31), 3.47 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-31'), 3.94 – 3.97 (m, 1H, H-40), 3.94 – 3.97 (m, 1H, H-40), 4.07 – 4.14 (m, 1H, H-37'), 4.42 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, H-40'), 4.42 (d, br, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz, H-40'), 5.14 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, H-46), 5.79 (s, 1H, H-42), 6.00 (s, 1H, H-42'), 6.21 – 6.25 (m, 1H, H-39), 6.40 – 6.44 (m, 1H, H-39'), 6.50 – 6.54 (m, 1H, H-3), 6.80 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-4), 6.83 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-2), 6.85 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-4'), 6.88 – 6.90 (m, 1H, H-3'), 6.92 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-17'), 6.94 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-23'), 6.96 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-17), 7.01 – 7.07 (m, 3H, H-13' + H-45 + H-45'), 7.12 – 7.15 (m, 2H, H-25' + H-12'), 7.17 – 7.21 (m, 3H, H-12 + H-13 + H-23), 7.26 (d, br, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-44'), 7.31 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-11), 7.32 – 7.36 (m, 4H, H-11' + H-44 + H-2' + H-25), 7.38 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-19'), 7.46 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.3 (C-28), 22.8 (C-38'), 23.2 (C-38), 23.3 (C-28'), 23.6 (C-34), 23.7 (C-30'), 23.8 (C-30), 24.2 (C-36), 24.3 (C-36'), 24.5 (C-30'), 24.5 (C-32'), 24.6 (C-32), 24.6 (C-34' + C-36'), 24.7 (C-30), 25.1 (C-36), 25.2 (C-28), 25.3 (C-38), 26.3 (C-28'), 26.4 (C-34), 26.5 (C-34'), 27.3 (C-32' + C-32), 28.7 (C-8), 31.0 (C-37), 31.3 (C-27), 31.4 (C-31'), 31.5 (C-33), 31.5 (C-31), 31.5 (C-33'), 31.8 (C-27'), 33.7 (C-37'), 34.0 (C-7), 34.1 (C-35), 34.5 (C-29'), 34.6 (C-29), 34.9 (C-8'), 35.1 (C-35'), 35.4 (C-40), 35.6 (C-40'), 44.6 (C-38''), 120.0 (C-25), 120.2 (C-1), 121.3 (C-17), 121.3 (C-19'), 121.4 (C-17'), 121.7 (C-25'), 122.1 (C-23'), 122.2 (C-19), 122.4 (C-23), 122.6 (C-3), 123.4 (C-1'), 123.5 (C-3'), 123.6 (C-45'), 123.7 (C-45), 124.0 (C-42), 125.0 (C-42'), 125.6 (C-39), 126.6 (C-44), 126.7 (C-39' + C-4'), 126.9 (C-12'), 126.9 (C-44'), 127.3 (C-4), 127.9 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.4 (C-5'), 128.6 (C-5), 131.2 (C-13), 131.4 (C-13'), 131.8 (C-43), 131.8 (C-43'), 132.3 (C-11), 133.5 (C-11'), 134.8 (C-2'), 134.9 (C-2), 135.7 (C-41), 136.0 (C-41'), 137.8 (C-21'), 138.7 (C-9), 139.0 (C-15), 139.2 (C-21), 139.5 (C-15'), 143.0 (C-9'), 144.2 (C-26'), 145.9 (C-26), 146.6 (C-22), 147.2 (C-20), 147.3 (C-20' + C-24), 147.5 (C-16'), 147.8 (C-10), 148.0 (C-16), 148.1 (C-10'), 149.4 (C-22'), 149.5 (C-14'), 149.6 (C-18'), 149.7 (C-14), 149.8 (C-18), 150.8 (C-24'), 153.1 (C-6'), 153.8 (C-6).

$^{11}\text{B}$ -NMR: Eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz in Lösung konnte aufgrund starker Verbreiterung nicht detektiert werden.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{101}\text{H}_{120}\text{BClGe}_2\text{O}$ : C 78.69, H 7.85; gefunden: C 78.99, H 7.81.

### 5.2.21 Bor-Carbonylkomplex (23): Reaktion des Boradigermaallyls mit Anthracen unter einer CO-Atmosphäre



Eine türkise Lösung des Boradigermaallyls **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq) in Cyclohexan (2.00 mL) wird bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Schlenkrohr mit einem Volumen von ca. 20 mL eingefroren. Zur Vermeidung des frühzeitigen Kontakts mit dem nächsten Reaktanden wird die gefrorene Lösung mit Cyclohexan (1.00 mL) überschichtet und letzteres ebenfalls bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren. Im nächsten Schritt wird eine Suspension von Anthracen (13.1 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Cyclohexan (5.00 mL) hinzugegeben, eingefroren und im Anschluss die Argonatmosphäre des Schlenkrohrs gegen CO (1 atm CO) ausgetauscht. Gefolgt davon wird der Inhalt des Schlenkrohrs auf Raumtemperatur gebracht und die gesamte türkise Reaktionsmischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel nach hellgrün zu beobachten ist. Flüchtige Bestandteile werden im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan (10.0 mL) gelöst und das Volumen der erhaltenen grünen Lösung unter vermindertem Druck bis zur eintretenden Kristallisation verringert. Nach einer Kristallisation über Nacht bei Raumtemperatur werden farblose Kristalle des Produkts **23** erhalten, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (76.1 mg, 48.5  $\mu\text{mol}$ , 66 %).

Bei Raumtemperatur reagiert das Produkt **23** im Laufe einiger Stunden langsam im Zuge einer Folgereaktion / Decarbonylierung zur Verbindung **22**, weshalb es bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden sollte.

$^1\text{H-NMR}$  (700.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 283 K):  $\delta$  [ppm] = 0.23 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-18), 0.72 (s, 3H, H-8), 0.79 (s, 3H, H-8), 0.91 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ , H-18), 1.05 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-18), 1.15 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-18), 1.27 – 1.30 (m, 18H, H-20), 1.46 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , H-18), 1.47 – 1.50 (m, 12H, H-18 (6H) + H-20 (6H)), 1.65 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ , H-18), 1.81 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-18), 2.79 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-17), 2.86 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , H-19), 3.07 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , H-19), 3.14 – 3.18 (m, 2H, H-22), 3.32 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ , H-17), 3.58 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-17), 3.80 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , H-17), 4.93 – 4.97 (m, 2H, H-21), 5.91 (s, 2H, H-24), 6.55 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$ , H-4), 6.70 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ , H-3), 6.83 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$ , H-2), 6.86 – 6.89 (m, 2H, H-26), 6.90 – 6.93 (m, 2H, H-27), 7.04 – 7.07 (m, 4H,

H-12 (2H) + H-15 (2H)), 7.11 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-11), 7.14 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-15), 7.25 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15), 7.32 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-11), 7.40 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-15).

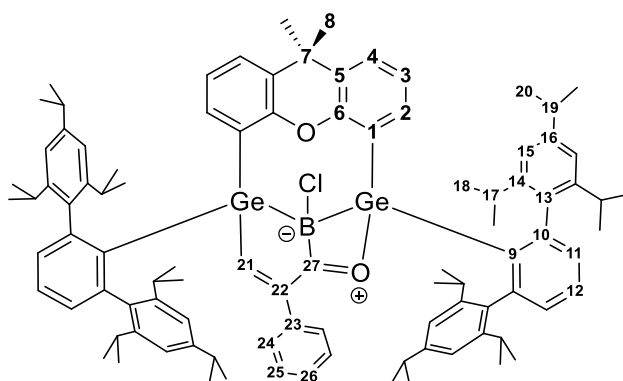
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.07 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 283 K):  $\delta$  [ppm] = 21.4 (C-8), 22.2 (C-18), 23.5 (C-20), 23.6 (C-18), 24.2 (C-18), 24.2 (C-20), 24.4 (C-18), 24.8 (C-20), 25.2 (C-20), 25.7 (C-18), 26.5 (C-18), 27.4 (C-18), 27.7 (C-18), 30.9 (C-17), 30.9 (C-17), 32.0 (C-17), 32.2 (C-17), 32.3 (C-8), 34.2 (C-19), 35.0 (C-19), 35.5 (C-7), 43.0 (C-22), 120.8 (C-15), 121.2 (C-15), 121.8 (C-15), 122.6 (C-15), 123.4 (C-27), 123.7 (C-3), 124.5 (C-24), 124.9 (C-4), 125.6 (C-21), 126.1 (C-12), 127.4 (C-26), 130.5 (C-25), 131.0 (C-5), 131.1 (C-1), 133.6 (C-2), 133.6 (C-11), 134.0 (C-11), 136.9 (C-23), 140.0 (C-13), 140.9 (C-13), 141.9 (C-9), 146.3 (C-14), 146.9 (C-14), 148.3 (C-16), 148.4 (C-10), 148.5 (C-14), 148.7 (C-14), 149.5 (C-16), 155.9 (C-6), 173.0 (br, C-28).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.55 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -21.1.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2115 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{102}\text{H}_{120}\text{BClGe}_2\text{O}_2$ : C 78.06, H 7.71; gefunden: C 78.88, H 7.74.

### 5.2.2 Acylboran (24): Reaktion des Boradigermaallyls mit Phenylacetylen unter einer CO-Atmosphäre nach Erwärmen



Eine türkise Lösung des Boradigermaallyls **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq) in Cyclohexan (3.00 mL) wird bei  $-38$  °C in einem Schlenkrohr mit einem Volumen von ca. 50 mL eingefroren. Zur Vermeidung des frühzeitigen Kontakts mit dem nächsten Reaktanden, wird die gefrorene Lösung mit Cyclohexan (1.00 mL) überschichtet und letzteres ebenfalls bei  $-38$  °C eingefroren. Im nächsten Schritt wird eine Maßlösung des Phenylacetylen (200  $\mu\text{L}$ , 0.37 M in Cyclohexan, 73.4  $\mu\text{mol}$  1.00 Äq.) hinzugegeben, eingefroren und die Argonatmosphäre des Schlenkrohrs gegen CO (1 atm CO) ausgetauscht. Nach Reaktionsgemisch wird zuerst auf Raumtemperatur aufgewärmt und darauffolgend für 44 Stunden auf 50 °C erwärmt, wobei ein Farbwechsel von türkis zu gelb und schließlich orange zu beobachten ist. (*Es sei darauf hingewiesen, dass Verbindung 25 auch durch Erhitzen des Carbonyl-Zwischenprodukts selbst erhalten werden kann und der Schritt des Erwärmens nicht zwingend unter*

einer CO-Atmosphäre durchgeführt werden muss.) Im Anschluss daran wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit Pentan (10.0 mL) extrahiert. Feine Schwebeteilchen werden abfiltriert und das Volumen des Filtrats durch teilweise Evaporation des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verringert. Die Kristallisation über Nacht bei Raumtemperatur führt zu gelben Kristallen des Produkts **24**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (75.2 mg, 50.4  $\mu\text{mol}$ , 69 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (700.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.51 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.56 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.78 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-18), 0.90 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-18), 0.96 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-18 (3H) + H-20 (3H)), 0.99 – 1.01 (m, 6H, H-8 (3H) + H-18 (3H)), 1.01 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.05 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.18 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.19 – 1.21 (m, 6H, H-18), 1.23 – 1.29 (m, 12H, H-8 (3H) + H-18 (3H) + H-20 (6H)), 1.31 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.33 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.36 – 1.39 (m, 6H, H-18 (3H) + H-20 (3H)), 1.42 – 1.45 (m, 6H, H-18), 1.46 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.57 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.63 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 2.50 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.56 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.60 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.84 – 2.91 (m, 2H, H-19), 3.11 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 3.42 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-17), 3.54 – 3.64 (m, 3H, H-17), 3.68 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-17), 3.84 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 6.36 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, H-3), 6.70 – 6.73 (m, 4H, H-3 (1H) + H-15 (1H) + H-24 (2H)), 6.82 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-4), 6.90 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-15), 6.97 – 7.02 (m, 7H, H-2 (1H) + H-4 (1H) + H-11 (1H) + H-15 (1H) + H-25 (2H) + H-26 (1H)), 7.03 – 7.05 (m, 2H, H-12 (1H) + H-15 (1H)), 7.12 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H-15), 7.13 – 7.15 (m, 2H, H-11 (1H) + H-21 (1H)), 7.16 – 7.20 (m, 3H, H-2 (1H) + H-11 (1H) + H-12 (1H), überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.21 (s, br, 2H, H-15), 7.27 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, H-15), 7.32 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, H-11).

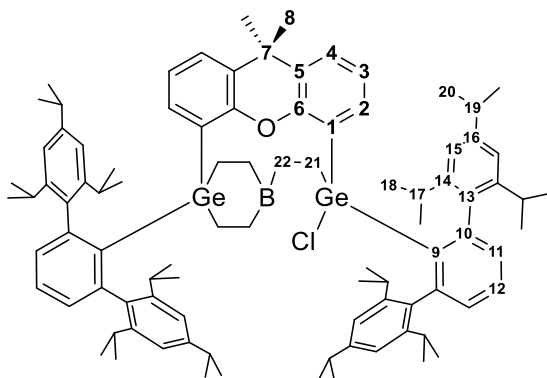
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.07 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.5 (C-18), 22.2 (C-20), 22.9 (C-18), 23.0 (C-18), 23.4 (C-18), 23.4 (C-20), 23.6 (C-18), 23.8 (C-18 + C-20), 23.9 (C-18), 24.1 (C-20), 24.3 (C-20), 24.6 (C-20), 24.9 (C-20), 25.1 (C-18), 25.5 (C-18), 25.6 (C-18), 25.7 (C-18), 25.8 (C-20), 26.2 (C-18), 26.2 (C-18), 26.4 (C-18), 27.4 (C-18), 27.9 (C-18), 30.0 (C-8), 30.4 (C-17), 30.5 (C-17), 30.9 (2x C-17), 30.9 (C-8), 31.0 (C-17), 31.3 (C-17), 31.8 (C-17), 31.8 (C-17), 33.9 (C-19), 34.3 (C-19), 34.4 (2x C-19), 34.8 (C-7), 119.1 (C-15), 119.5 (C-15), 120.1 (C-15), 120.8 (C-15), 122.4 (C-15), 122.6 (C-15), 122.8 (C-15), 122.9 (C-3 + C-15), 123.0 (C-3), 125.1 (C-4), 125.4 (C-22), 127.1 (C-12), 127.5 (C-26), 127.7 (2x C-24), 127.8 (2x C-25), 127.9 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.5 (C-4), 128.6 (C-1), 128.8 (C-1), 128.9 (C-5), 130.6 (C-5), 130.9 (C-11), 131.7 (C-11), 132.7 (C-11), 132.8 (C-11), 134.5 (C-2), 135.1 (C-23), 135.9 (C-2), 138.4 (C-13), 138.8 (C-13), 138.9 (C-9), 138.9 (C-13), 139.7 (C-13), 143.8 (C-9), 145.4 (C-14), 145.8 (C-10), 146.6 (C-14), 147.2 (C-14), 147.3 (C-14), 147.3 (C-14), 147.6 (C-14), 147.8 (C-14 + C-16), 147.9 (C-16), 148.1 (2x C-10), 148.3 (C-10), 148.5 (C-16), 149.4 (C-14), 149.4 (C-16), 151.8 (C-27), 152.3 (C-6), 155.6 (C-6), 181.9 (C-21).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.1 (s).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1401 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{96}\text{H}_{116}\text{BClGe}_2\text{O}_2$ : C 77.21, H 7.83; gefunden: C 77.16, H 7.85.

### 5.2.23 1,4-Germaborinan-Derivat (25): Reaktion des Boradigermaallyls mit Ethen



Eine türkisfarbene Lösung des Boradigermaallyls **13** (80.0 mg, 58.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Pentan (5.00 mL) gelöst und in ein Schlenkrohr mit einem Volumen von ca. 50 mL überführt. Die Argonatmosphäre wird gegen Ethen (1 atm Ethen) ausgetauscht und die Reaktionslösung für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine Entfärbung der Reaktionslösung tritt bereits nach 60 Minuten ein, ein vollständiger Umsatz wird jedoch erst nach zwei Tagen erreicht. Im nächsten Schritt werden kleine, suspendierte Schwebstoffe abfiltriert und das Lösemittel der farblosen bis mintgrünen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und das Volumen der Lösung unter vermindertem Druck verringert. Eine Kristallisation bei  $-38^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von einer Woche führt zu farblosen Kristallen des Produkt **25**, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind (37.3 mg, 25.8  $\mu\text{mol}$ , 44 %).

$^1\text{H}$ -NMR (700.21 MHz,  $\text{tol-d}_8$ , 255 K):  $\delta$  [ppm] =  $-0.06$  (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, H-21),  $0.39 - 0.46$  (m, 2H, H-21 (1H) + H-22 (1H)),  $0.53$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, H-18),  $0.71 - 0.83$  (m, 2H, H-22),  $0.85 - 0.91$  (m, 2H, H-21 (1H) + H-22 (1H)),  $0.92 - 0.96$  (m, 4H, H-18 (3H) + H-22 (1H)),  $0.97$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.00 - 1.04$  (m, 1H, H-22)  $1.07$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.10 - 1.13$  (m, 6H, H-18),  $1.16$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18),  $1.18 - 1.25$  (m, 21H, H-18 (6H) + H-20 (15H)),  $1.25 - 1.28$  (m, 4H, H-18 (3H) + H-21 (1H)),  $1.29 - 1.31$  (m, 6H, H-8 (3H) + H-20 (3H)),  $1.33$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20),  $1.34 - 1.37$  (m, 6H, H-18 (3H) + H-20 (3H)),  $1.37 - 1.41$  (m, 6H, H-18),  $1.44 - 1.47$  (m, 6H, H-8 (3H) + H-18 (3H)),  $1.58$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18),  $1.65 - 1.70$  (m, 1H, H-21),  $1.73$  (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, H-18),  $1.80 - 1.84$  (m, 1H, H-21),  $2.49 - 2.59$  (m, 1H, H-17),  $2.73 - 2.84$  (m, 4H, H-17 (1H) + H-19 (3H)),  $2.92 - 3.00$  (m, 2H, H-17 (1H) + H-19 (1H)),  $3.09$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $3.20 - 3.30$  (m, 2H, H-17),  $3.30 - 3.38$  (m, 1H, H-17),  $3.43$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17),  $6.38$  (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-3),  $6.69$  (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-3),  $6.72 - 6.77$  (m, 2H, H-2 (1H) + H-15 (1H)),  $6.89$

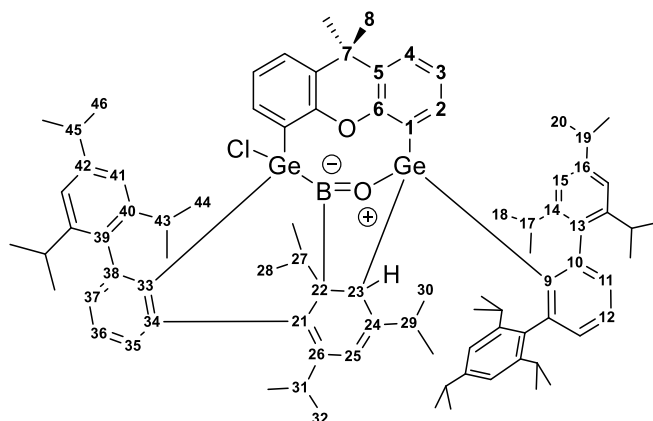
(dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, H-4), 6.95 (s, br, 1H, H-15), 6.96 – 6.98 (m, 2H, H-11 (1H) + H-12 (1H), überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.02 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-4, überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.06 – 7.09 (m, 3H, H-15), 7.09 – 7.11 (m, 1H, H-2, überlagert durch das Lösemittelsignal), 7.13 (s, br, 1H, H-15), 7.16 – 7.19 (m, 2H, H-11 (1H) + H-12 (1H)), 7.20 (s, br, 1H, H-15), 7.23– 7.26 (m, 2H, H-11), 7.31 (s, br, 1H, H-15).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.07 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>, 255 K):  $\delta$  [ppm] = 7.3 (br, C-21), 11.7 (br, C-21), 18.0 (br, C-22), 18.3 (br, C-21), 21.6 (C-18), 22.5 (C-18), 22.7 (C-18), 22.8 (C-18), 23.0 (C-18), 23.1 (C-22), 23.6 (C-18), 23.8 (C-20), 23.9 (C-22), 24.2 (C-18), 24.5 (C-20), 24.5 (C-20), 24.5 (C-20), 24.6 (C-20), 24.6 (C-20), 24.7 (C-20), 24.7 (C-18), 25.1 (C-18), 25.2 (C-20), 25.5 (C-18), 26.5 (C-18), 26.6 (C-18), 26.7 (C-18), 26.9 (C-18), 27.0 (C-18), 27.4 (C-18), 31.0 (C-17), 31.1 (C-17), 31.2 (C-17), 31.3 (2 x C-17), 31.4 (C-17), 31.5 (C-17), 32.2 (C-17), 33.9 (C-8), 34.1 (C-8), 34.5 (C-7), 34.7 (C-19), 34.8 (2x C-19), 34.9 (C-19), 120.3 (C-15), 120.4 (C-15), 120.7 (2x C-15), 120.8 (C-15), 121.4 (C-15), 121.8 (C-3 + 2x C-15), 122.4 (C-1), 123.0 (C-3), 126.8 (C-4), 127.4 (C-12), 127.8 (C-4, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.0 (C-12, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.9 (C-1, überlagert durch das Lösemittelsignal), 129.3 (2x C-5), 130.4 (C-11), 131.2 (C-11), 131.4 (C-11), 132.4 (C-11), 133.8 (C-2), 136.9 (C-2), 138.1 (C-13), 138.8 (C-13), 138.9 (C-13), 139.7 (C-9), 139.7 (C-13), 141.4 (C-9), 146.1 (C-14), 146.3 (3x C-14), 146.7 (C-10), 146.9 (C-10), 147.2 (C-14), 147.3 (C-14), 147.5 (C-14 + C-16), 147.6 (C-14), 148.1 (C-10), 148.1 (C-10), 148.3 (C-16), 148.3 (C-16), 149.5 (C-16), 153.8 (C-6), 154.7 (C-6).

$^{11}\text{B}$ -NMR: Eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz in Lösung konnte aufgrund starker Verbreiterung nicht detektiert werden.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{93}\text{H}_{122}\text{BClGe}_2\text{O} + \text{Et}_2\text{O}$ : C 76.57, H 8.74; gefunden: C 76.62, H 8.54.

### 5.2.24 Oxagermaborol-Derivat (26): Reaktion des Boradigermaallyls mit $\text{CO}_2$



Eine dunkeltürkise Lösung des Boradigermaallyls **13** (50.0 mg, 36.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q$ ) in Pentan (5.00 mL) wird in ein 50 mL-Schlenkrohr überführt und die Argonatmosphäre gegen  $\text{CO}_2$  (1 atm  $\text{CO}_2$ ) ausgetauscht. Über einen Zeitraum von zwei Tagen Röhren bei Raumtemperatur tritt langsam eine Entfärbung der Lösung ein und es liegt schlussendlich eine hellgrüne Suspension vor. Anschließend

werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Et<sub>2</sub>O (15.0 mL) gelöst, die Reaktionsmischung filtriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation evaporiert. Nach drei Tagen der Kristallisation bei Raumtemperatur wird das Produkt **26** in Form farbloser Kristalle erhalten (31.5 mg, 22.8 μmol, 62 %). Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung des Produkts **26** in Pentan innerhalb von drei Tagen erhalten werden.

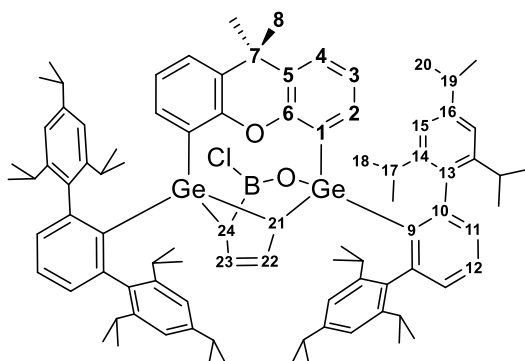
**<sup>1</sup>H-NMR** (700.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>): δ [ppm] = -0.14 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-32), -0.04 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, H-30), 0.07 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, H-18), 0.29 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, H-30), 0.56 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-28), 0.56 – 0.61 (m, 1H, H-29), 0.70 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, H-18), 0.78 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-32), 0.87 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, H-18), 0.98 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-44), 1.02 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-20), 1.05 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, H-28), 1.13 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.24 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.30 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-44), 1.30 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-44), 1.31 – 1.37 (m, 18H, H-8 (3H) + H-20 (6H) + H-46 (6H) + H-18 (3H)), 1.40 – 1.43 (m, 6H, H-18, überlagert durch das Lösemittelsignal), 1.45 – 1.50 (m, 1H, H-27, überlagert durch das Lösemittelsignal), 1.59 (s, 3H, H-8), 2.09 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-31), 2.27 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, H-17), 2.58 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 2.68 – 2.76 (m, 3H, H-43 (2H) + H-19), 2.76 (s, 1H, H-23), 2.92 – 2.99 (m, 2H, H-45 + H-19), 3.40 – 3.51 (m, 2H, H-17), 5.26 (s, br, 1H, H-25), 6.63 (s, br, 1H, H-15), 6.78 – 6.81 (m, 1H, H-3), 6.85 – 6.90 (m, 3H, H-3 + H-2 + H-15), 7.03 – 7.05 (m, 2H, H-41), 7.05 – 7.07 (m, 1H, H-2), 7.08 – 7.11 (m, 2H, H-37 + H-4), 7.11 – 7.13 (m, 1H, H-35), 7.14 – 7.17 (m, 2H, H-11 + H-15), 7.18 – 7.23 (m, 3H, H-36 + H-11 + H-15), 7.25 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H-4), 7.34 – 7.37 (m, 1H, H-12).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (176.09 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>): δ [ppm] = 19.1 (C-30), 19.1 (C-32), 19.1 (C-28), 20.5 (C-28), 21.0 (C-18), 21.8 (C-32), 21.8 (C-44), 22.1 (C-44), 22.3 (C-18), 22.8 (C-18), 22.9 (C-20), 23.1 (C-20), 23.4 (C-20), 23.5 (C-20), 23.6 (C-18), 23.6 (C-46), 23.8 (C-46), 23.9 (C-18), 24.9 (C-18), 25.4 (C-44, überlagert durch das Lösemittelsignal), 25.7 (C-30 + C-18, überlagert durch das Lösemittelsignal), 26.2 (C-44), 26.7 (C-18), 29.1 (C-8), 29.3 (C-31), 30.2 (C-43), 30.4 (C-17), 30.5 (C-43), 30.9 (C-17), 31.2 (C-17), 31.6 (C-17), 33.6 (C-19), 34.1 (C-8), 34.2 (C-19), 34.4 (C-7), 34.6 (C-45), 36.0 (C-29), 40.1 (s, br, C-27), 50.9 (C-22), 52.1 (s, br, C-23), 114.4 (C-25), 119.3 (C-41), 119.7 (C-15), 119.8 (C-15), 120.0 (C-41), 120.5 (C-15), 122.5 (C-3), 122.7 (C-3 + C-15), 123.9 (C-1), 125.9 (C-4), 126.5 (C-36), 127.1 (C-12), 127.4 (C-4), 127.9 (C-21), 128.0 (C-5), 129.0 (C-1), 129.2 (C-35), 129.7 (C-5), 130.9 (C-37), 132.3 (C-11), 132.8 (C-11), 133.1 (C-2), 134.9 (C-2), 136.9 (C-13), 137.1 (C-39), 137.9 (C-9), 138.5 (C-26), 138.6 (C-33), 139.0 (C-13), 143.9 (C-14), 144.1 (C-24), 144.9 (C-10), 145.2 (C-42), 146.2 (C-38 + C-14), 146.6 (C-14), 147.0 (C-14), 147.2 (C-40), 147.6 (C-42), 147.8 (C-16), 148.7 (C-34 + C-16), 149.3 (C-10), 152.1 (C-6), 155.3 (C-6).

**<sup>11</sup>B-NMR**: Eine <sup>11</sup>B-Resonanz in Lösung konnte aufgrund starker Verbreiterung nicht detektiert werden.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für C<sub>87</sub>H<sub>110</sub>BClGe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 75.76, H 8.04; gefunden: C 75.33, H 8.23.

### 5.2.25 Oxagermaborepin-Derivat (27): Reaktion des Boradigermaallyls mit Furan



Furan (6.53  $\mu\text{l}$ , 6.11 mg, 88.0  $\mu\text{mol}$ , 1.50  $\text{\AA}\text{q.}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer türkisen Lösung des Boradigermaallyls **13** (80.0 mg, 58.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}\text{q.}$ ) in Pentan (5.00 mL) gegeben, woraufhin ein sofortiger Farbwechsel nach gelb zu erkennen ist. Im nächsten Schritt wird die Reaktionsmischung für 24 h auf 50 °C erwärmt und anschließend feine Schwebstoffe abfiltriert. Die Konzentration des Produkts **27** in Lösung wird durch teilweise Evaporation des Lösemittels erhöht und die gelbe Reaktionslösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach einem Tag können farblose Kristalle des Produkts **27** erhalten werden, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind. Zur Aufreinigung im präparativen Maßstab wird eine konzentrierte Lösung des Rohprodukts in Pentan bei –38 °C gelagert und das Produkt **27** in Form eines farblos bis blassgelben Feststoffs auf diese Art ausgefällt (52.8 mg, 36.9  $\mu\text{mol}$ , 63 %).

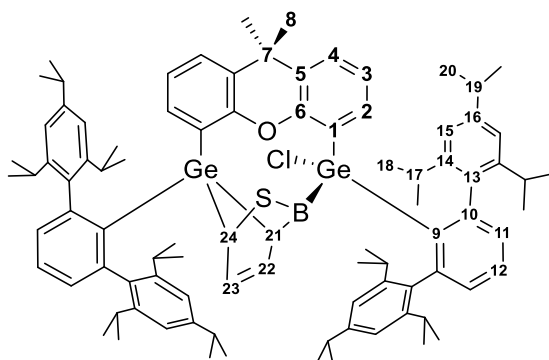
**$^1\text{H-NMR}$**  (700.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.04 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.54 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.58 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.78 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 0.87 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 0.98 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.00 – 1.05 (m, 7H, H-18 (6H) + H-24 (1H)), 1.08 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.21 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.25 – 1.33 (m, 24H, H-8 (6H) + H-18 (6H) + H-20 (12H)), 1.42 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-18), 1.46 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.48 – 1.51 (m, 12H, H-18 (6H) + H-20 (6H)), 1.55 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-20), 1.58 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-18), 2.22 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz, H-21), 2.44 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.75 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 2.84 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 2.89 – 2.97 (m, 2H, H-17 (2H)), 2.99 – 3.10 (m, 4H, H-17 (2H) + H-19 (2H)), 3.18 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-19), 3.31 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 3.42 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, H-17), 5.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, H-23), 6.25 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, H-22), 6.46 – 6.49 (m, 1H, H-2), 6.55 – 6.59 (m, 1H, H-3), 6.79 – 6.82 (m, 1H, H-3), 6.84 – 6.87 (m, 2H, H-4 (1H) + H-11 (1H)), 6.92 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, H-15), 6.93 – 6.97 (m, 4H, H-2 (1H), H-4 (1H) + H-12 (1H) + H-15 (1H)), 6.99 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, H-15), 7.2 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, H-15), 7.10 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-12), 7.18 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, H-11), 7.19 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, H-11), 7.21 – 7.23 (m, 2H, H-15 (1H) + H-11 (1H)), 7.25 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15), 7.28 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15), 7.31 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H-15).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.07 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.1 (C-18), 22.3 (C-18), 22.5 (C-18), 22.7 (C-18), 22.8 (C-18), 23.1 (C-18), 23.4 (C-18), 23.8 (C-18), 23.9 (C-18), 24.0 (C-20), 24.3 (C-20), 24.3 (C-8), 24.4 (C-20), 24.5 (C-20), 24.6 (C-20), 24.9 (C-20), 25.2 (C-18), 25.7 (C-18), 25.9 (C-18), 26.3 (C-18), 26.3 (C-20), 26.5 (C-20), 26.6 (C-18), 26.9 (C-18), 27.8 (C-18), 29.6 (C-8), 30.6 (C-17), 30.6 (C-17), 30.8 (C-17), 31.2 (C-17), 31.6 (C-17), 31.7 (C-17), 31.8 (C-17), 32.1 (C-17), 33.8 (C-24), 34.2 (C-19), 34.6 (C-19), 34.9 (C-19), 35.1 (C-19), 35.9 (C-21), 36.5 (C-7), 119.2 (C-15), 120.1 (C-15), 120.3 (C-15), 121.1 (C-15), 121.3 (C-15), 121.9 (C-15), 122.1 (C-15), 122.4 (C-15), 123.5 (C-3), 124.2 (C-3), 125.1 (C-22), 125.6 (C-4), 125.9 (C-4), 126.9 (C-12), 127.5 (C-12), 129.4 (C-1), 130.7 (C-1), 131.7 (C-11), 131.9 (C-11), 132.4 (C-2), 132.7 (C-11), 132.7 (C-11), 132.9 (C-2), 133.2 (C-5), 134.3 (C-5), 137.4 (C-23), 138.1 (C-13), 138.2 (C-9), 138.9 (C-13), 139.2 (C-13), 139.2 (C-13), 140.6 (C-9), 145.3 (C-14), 145.9 (C-14), 146.2 (C-10), 146.6 (C-14), 146.7 (C-14), 146.9 (C-14), 147.2 (C-14), 147.4 (C-16), 147.7 (C-14), 147.8 (C-10), 147.9 (C-10), 148.3 (C-14), 148.4 (C-16), 148.5 (C-16), 149.4 (C-16), 149.4 (C-10), 157.7 (C-6), 158.0 (C-6).

$^{11}\text{B}$ -NMR: Eine  $^{11}\text{B}$ -Resonanz in Lösung konnte aufgrund starker Verbreiterung nicht detektiert werden.

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{91}\text{H}_{114}\text{BClGe}_2\text{O}_2$ : C 76.36, H 8.03; gefunden: C 76.49, H 7.83.

### 5.2.26 Thiaborinin-Derivat (28): Reaktion des Boradigermaallyls mit Thiophen



Thiophen (7.05  $\mu\text{l}$ , 88.0  $\mu\text{mol}$ , 1.20 Äq.) wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer türkisfarbigen Lösung des Boradigermaallyls **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Pentan getropft, wobei eine sofortige Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten ist. Während die Reaktionslösung im Anschluss für 4 Tage auf 40 °C erwärmt wird, tritt erneut ein Farbwechsel, dieses Mal zu orange-gelb ein und ein feiner Feststoff fällt aus der Lösung aus. Dieser wird im nächsten Schritt abfiltriert und das Lösemittel der gelben Reaktionslösung unter vermindertem Druck bis zur einsetzenden Kristallisation evaporiert. Das Produkt **28** kann durch Ausfällen bei  $-38$  °C als farbloser Feststoff erhalten werden (74.7 mg, 51.6  $\mu\text{mol}$ , 70 %). Farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Kristallisation bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung des Produkts **28** in THF über einen Zeitraum von 3 Wochen erhalten werden.

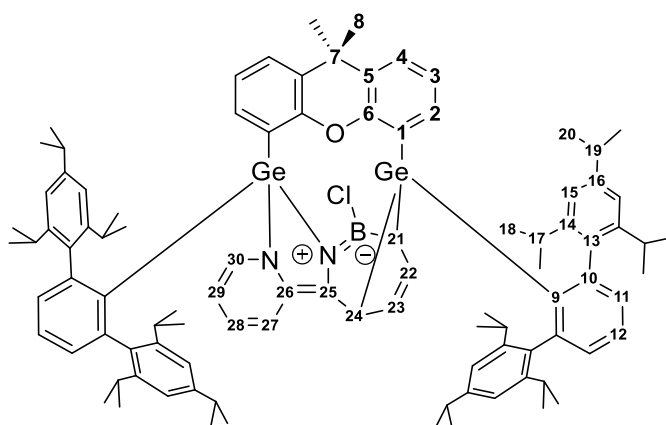
**<sup>1</sup>H-NMR** (700.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.13 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.44 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.86 – 0.90 (m, 9H, H-18 (9H)), 0.93 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-18), 1.04 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 1.08 – 1.10 (m, 6H, H-8 (3H) + H-18 (3H)), 1.11 – 1.14 (m, 6H, H-18 (6H)), 1.17 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.20 – 1.24 (m, 6H, H-20), 1.27 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.29 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-18), 1.36 (s, 3H, H-8), 1.37 – 1.41 (m, 9H, H-20 (9H)), 1.44 – 1.49 (m, 9H, H-18 (3H) + H-20 (6H)), 1.50 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 1.70 – 1.74 (m, 6H, H-18 (6H)), 2.34 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 2.52 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 2.62 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-17), 2.75 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 2.84 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, H-24), 2.88 – 3.00 (m, 3H, H-17 (1H) + H-19 (2H)), 3.08 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 3.20 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 3.32 – 3.40 (m, 2H, H-17 (2H)), 3.47 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 4.25 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, H-21), 5.67 – 5.71 (m, 1H, H-23), 6.16 – 6.19 (m, 1H, H-22), 6.47 – 6.51 (m, 1H, H-3), 6.62 – 6.65 (m, 1H, H-3), 6.73 (s, br, 1H, H-15), 6.78 (d, br, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H-2), 6.93 – 6.97 (m, 2H, H-4 + H-15), 6.98 – 7.01 (m, 2H, H-2 + H-15), 7.01 – 7.03 (m, 2H, H-4 + H-11), 7.06 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-12), 7.08 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-12), 7.12 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H-15), 7.17 – 7.19 (m, 1H, H-11), 7.19 – 7.21 (m, 1H, H-11), 7.22 – 7.23 (m, 2H, H-15 (3H)), 7.24 – 7.26 (m, 1H, H-11), 7.28 (s, br, 1H, H-15), 7.33 (s, br, 1H, H-15).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (176.09 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 21.8 (C-18), 22.1 (C-18), 22.2 (C-18), 23.0 (C-18), 23.3 (C-20), 23.5 (C-18), 23.9 (C-18), 24.2 (C-18), 24.4 (C-20), 24.4 (C-20), 24.5 (C-20), 24.6 (C-20), 24.6 (C-20), 24.7 (C-20), 24.7 (C-18), 24.8 (C-18), 25.1 (C-18), 25.4 (C-18), 25.5 (C-20), 26.1 (C-18), 26.7 (3 x C-18), 27.7 (C-8), 27.7 (C-18), 30.4 (C-17), 30.8 (C-17), 31.0 (C-17), 31.1 (C-17), 31.7 (2 x C-17), 31.8 (2 x C-17), 34.6 (C-19), 34.6 (C-19), 34.7 (C-7), 34.8 (2 x C-19), 35.6 (C-8), 49.1 (C-24), 52.9 (C-21), 120.4 (C-15), 120.4 (C-15), 120.9 (C-15), 121.0 (C-15), 121.1 (C-15), 121.5 (C-15), 121.9 (C-15), 122.7 (C-3), 122.8 (C-3), 122.9 (C-15), 127.1 (C-4), 127.2 (C-1), 127.4 (C-12), 128.0 (C-4, überlagert durch das Lösemittelsignal), 128.3 (C-12), 129.6 (C-1 + C-5 + C-22), 130.5 (C-11), 130.6 (C-11), 130.7 (C-5), 132.4 (C-11), 132.6 (C-23), 132.8 (C-11), 132.8 (C-2), 134.5 (C-2), 136.5 (C-13), 137.5 (C-9), 138.6 (C-13), 138.8 (C-13), 139.5 (C-13), 142.3 (C-9), 145.8 (C-14), 146.0 (C-14), 146.3 (C-14), 146.4 (C-14), 146.5 (C-14), 147.2 (C-10), 147.3 (C-10), 147.4 (C-14), 147.6 (C-16), 147.7 (C-14), 148.1 (C-10), 149.0 (C-16), 149.3 (C-16), 149.5 (C-10), 149.6 (C-14), 149.8 (C-16), 153.4 (C-6), 154.1 (C-6).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 82.9.

**Elementaranalyse (%)** berechnet für C<sub>91</sub>H<sub>114</sub>BClGe<sub>2</sub>OS: C 75.51, H 7.94, S 2.22; gefunden: C 75.95, H 8.15, S 1.61.

### 5.2.27 Azaborepin-Derivat (29): Reaktion des Boradigermaallyls mit Bipyridin



Eine Mischung des Boradigermaallyls **13** (60.0 mg, 44.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 2,2'-Bipyridin (6.87 mg, 44.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird unter Rühren bei Raumtemperatur in Hexan (7.00 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 2 Tage bei Raumtemperatur gelöst, wobei ein Farbwechsel dunkeltürkis zu dunkelviolett zu beobachten ist. Anschließend werden feine Schwebstoffe abfiltriert und die Konzentration des Produkts in Lösung durch teilweise Evaporation des Lösemittels erhöht. Das Produkt **29** wird nach 3 Tagen der Kristallisation bei Raumtemperatur in Form intensiv rot-violett gefärbter Kristalle erhalten (48.3 mg, 31.8  $\mu\text{mol}$ , 72 %). Einkristalle, geeignet für die röntgenkristallographische Untersuchung, werden durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Et<sub>2</sub>O-Lösung des Produkts **29** bei Raumtemperatur erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (700.21 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 342 K):  $\delta$  [ppm] = 0.40 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.48 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.85 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, H-21), 0.93 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18 (6H)), 0.95 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18 (6H)), 1.08 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, H-18), 1.20 – 1.26 (m, sehr breit, 6H, H-18), 1.16 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.18 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 1.21 (s, 3H, H-8), 1.31 – 1.40 (m, 33H, H-8 (3H) + H-18 (6H) + H-20 (24H)), 1.49 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 1.51 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 2.05 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, H-24), 2.77 – 2.92 (m, 6H, H-17 (3H) + H-19 (3H)), 2.95 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-19), 3.01 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17 (2H)), 3.15 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17 (2H)), 3.25 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 4.29 – 4.36 (m, 1H, H-29), 5.21 – 5.25 (m, 1H, H-27), 5.36 – 5.40 (m, 1H, H-28), 5.43 – 5.47 (m, 1H, H-23), 5.59 (d, br, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-30), 5.92 – 5.96 (m, 1H, H-22), 6.48 – 6.52 (m, 2H, H-3 (1H) + H-2 (1H)), 6.54 – 6.58 (m, 1H, H-3), 6.59 – 6.62 (m, 1H, H-2), 6.93 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, H-4), 6.97 – 7.01 (m, 2H, H-15 (2H)), 7.04 – 7.08 (m, 6H, H-4 (1H) + H-11 (2H) + H-12 (1H) + H-15 (2H)), 7.12 – 7.16 (m, 3H, H-15 (2H) + H-12 (1H), überlagert durch das Lösemittelsignal) 7.19 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H-15), 7.21 – 7.25 (m, 3H, H-15 (1H) + H-11 (2H)).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (176.07 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 342 K):  $\delta$  [ppm] = 21.5 (C-18), 22.4 (C-18), 22.5 (2 x C-18), 22.6 (C-18), 22.8 (C-18), 23.1 (2 x C-18), 23.4 (C-20), 23.7 (2 x C-20), 23.9 (2 x C-20), 24.0 (2 x C-20), 24.1 (C-20), 25.5 (3 x C-18), 25.7 (C-18), 25.7 (C-18), 25.9 (C-18), 26.3 (2 x C-18), 28.1 (br, C-8), 30.1

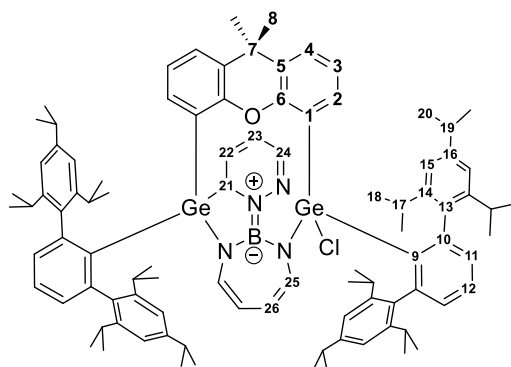
(C-17), 30.3 (C-17), 30.6 (C-8), 30.8 (2 x C-17), 31.0 (2 x C-17), 31.1 (C-17), 31.5 (C-17), 32.0 (br, C-21), 34.2 (2 x C-19), 34.2 (C-19), 34.3 (C-19), 34.5 (C-7), 34.8 (C-24), 100.1 (C-29), 110.3 (C-25), 118.9 (C-27), 119.9 (C-15), 120.3 (C-15), 120.6 (2 x C-15), 120.8 (C-15), 121.3 (C-15), 121.7 (2 x C-15), 121.8 (C-3), 122.2 (C-3), 122.3 (C-28), 123.2 (C-1), 125.0 (C-4), 126.1 (C-23), 126.2 (C-4), 126.6 (C-12), 127.4 (C-12), 127.6 (C-26, überlagert durch das Lösemittelsignal), 127.7 (C-1, überlagert durch das Lösemittelsignal), 130.5 (C-5), 130.6 (C-11), 131.0 (C-5), 131.2 (C-2 + C-11), 133.7 (C-9), 133.9 (C-22 + 2x C-11), 135.1 (C-30), 136.8 (C-2), 138.0 (C-13), 138.1 (C-9), 138.4 (C-13), 139.0 (2 x C-13), 146.3 (C-14), 146.5 (2 x C-14), 146.8 (C-14), 147.0 (2 x C-14), 147.6 (2x C-10), 147.8 (C-14), 148.2 (C-16), 148.2 (C-16), 148.5 (2 x C-16 + C-14 + C-10), 148.9 (C-10), 155.9 (C-6), 156.3 (C-6).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.55 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 342 K):  $\delta$  [ppm] = 40.9 (s, br).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.053 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 660 (960), 610 (1700), 555 (3000), 465 (4400), 345 (4900).

**Elementaranalyse (%)** berechnet für  $\text{C}_{97}\text{H}_{118}\text{BClGe}_2\text{N}_2\text{O}$ : C 76.67, H 7.83, N 1.84; gefunden: C 77.01, H 7.89, N 1.79.

### 5.2.28 Diazaborepin-Derivat (30): Reaktion des Boradigermaallyls mit Pyridazin



Pyridazin (15.9  $\mu\text{L}$ , 220  $\mu\text{mol}$ , 3.00  $\text{\AA}q.$ ) wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer türkisfarbenen Lösung des Boradigermaallyls **13** (100 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q.$ ) in Cyclohexan (3.00 mL) gegeben. Dabei ist innerhalb von 15 Minuten ein Farbumschlag über grün zu orange-rot erkennbar. Für einen vollständigen Umsatz der Edukte wird die orange Reaktionsmischung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss flüchtige Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der orange Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2.00 mL) suspendiert und Schwebstoffe abfiltriert. Der Filter wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 1.00 mL) nachgespült und das Volumen des Filtrats unter vermindertem Druck bis zur eintretenden Kristallisation verringert. Eine Kristallisation über Nacht bei Raumtemperatur führt zu einem gelb-orangen, mikrokristallinen Feststoff des Produkts **30** (65.1 mg, 42.7  $\mu\text{mol}$ , 58 %). Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können nach einer Woche aus einer konzentrierten Lösung des Produkts in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (700.21 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.24 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 0.35 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.91 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 0.94 (s, 3H, H-8), 0.98 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-18), 1.00 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-18), 1.02 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.06 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.16 – 1.20 (m, 15H, H-18 (3H) + H-20 (12H)), 1.25 (s, 3H, H-8), 1.34 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-20), 1.35 – 1.38 (m, 6H, H-18 (3H) + H-20 (3H)), 1.40 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, H-18), 1.54 – 1.60 (m, 9H, H-18 (3H) + H-20 (6H)), 1.75 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-18), 1.77 – 1.81 (m, 6H, H-18), 1.85 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-18), 2.70 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 2.75 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, H-19), 2.88 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 2.90 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-19), 2.94 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 2.97 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 3.10 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-19), 3.24 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 3.28 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 3.33 – 3.36 (m, 1H, H-23), 3.44 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 3.48 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, H-17), 3.55 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, H-17), 3.65 – 3.70 (m, 1H, H-26), 4.23 – 4.27 (m, 1H, H-21), 4.43 – 4.47 (m, 1H, H-25), 4.54 – 4.58 (m, 1H, H-26), 4.61 – 4.66 (m, 1H, H-25), 4.94 – 4.99 (m, 1H, H-22), 6.03 – 6.08 (m, 1H, H-24), 6.26 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-3), 6.72 – 6.78 (m, 3H, H-3 (1H) + H-4 (1H) + H-15 (1H)), 6.97 – 6.70 (m, 2H, H-11 (1H) + H-15 (1H)), 7.00 – 7.04 (m, 3H, H-2 (1H) + H-12 (1H) + H-15 (1H)), 7.08 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, H-11), 7.09 – 7.12 (m, 2H, H-4 (1H) + H-12 (1H)), 7.12 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, H-15), 7.23 – 7.25 (m, 2H, H-11 (1H) + H-15 (1H)), 7.31 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, H-15), 7.38 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H-11), 7.40 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, H-15), 7.45 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H-15), 7.47 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H-2).

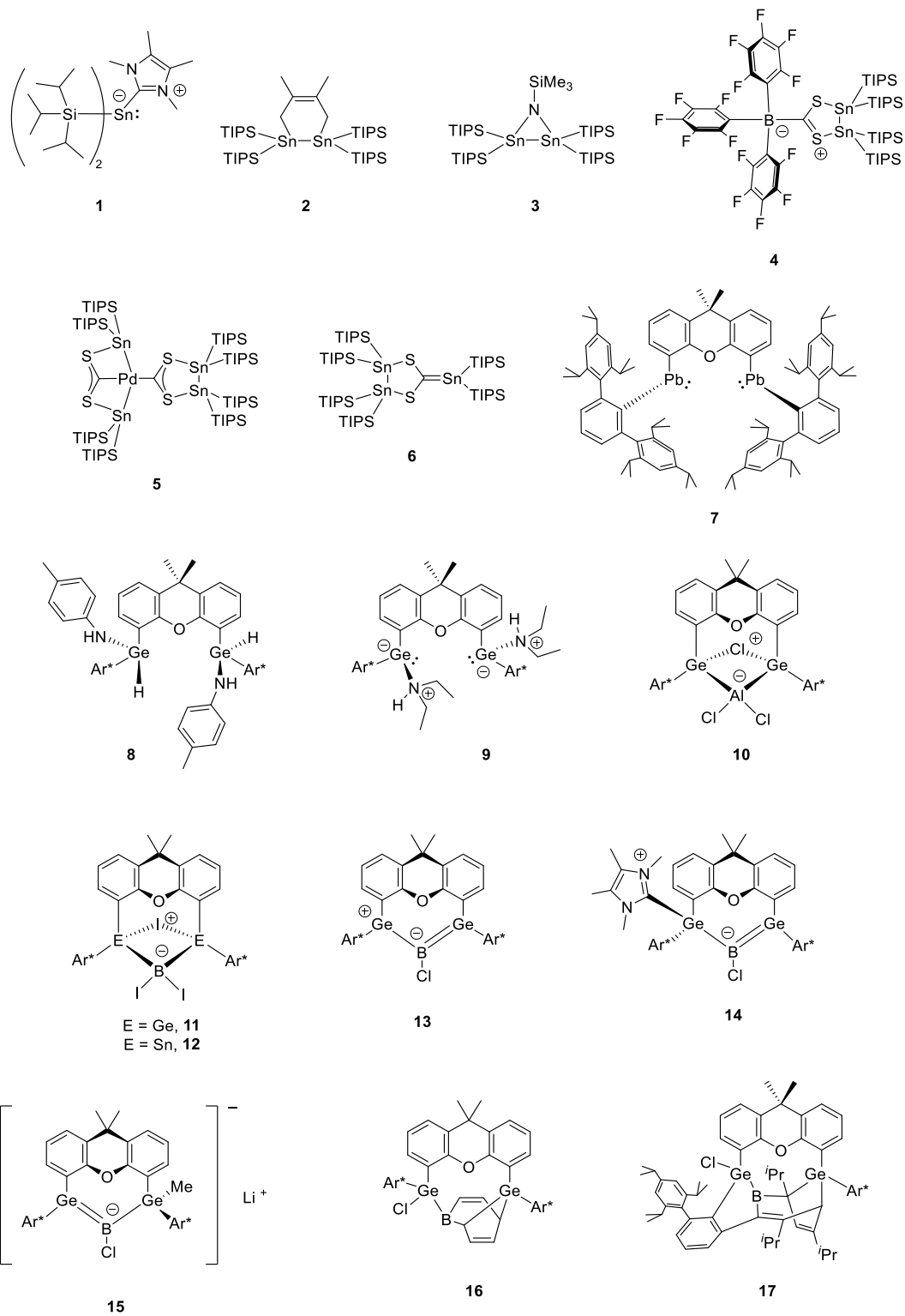
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (176.07 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 22.6 (C-18), 23.2 (C-18), 23.3 (C-18), 23.4 (C-18), 23.6 (C-18), 23.6 (C-18), 23.7 (C-18), 24.3 (C-20), 24.4 (C-18), 24.4 (C-20), 24.5 (C-20), 24.6 (C-20), 24.6 (C-20), 24.7 (C-20), 24.8 (C-20), 24.9 (C-18), 24.9 (C-8), 25.5 (C-18), 25.9 (C-18), 26.0 (3x C-18), 26.5 (C-20), 26.7 (C-18), 28.1 (C-18), 30.6 (C-17), 30.9 (C-17), 31.0 (C-17), 31.3 (C-17), 31.5 (C-17), 31.6 (C-17), 31.6 (C-17), 31.8 (C-17), 34.2 (C-7), 34.7 (2x C-19), 34.8 (C-19), 35.4 (C-19), 35.8 (C-8), 47.3 (C-21), 110.2 (C-26), 112.2 (C-26), 117.5 (C-22), 121.3 (C-15), 121.4 (2x C-15), 121.4 (C-15), 121.5 (C-3), 121.6 (C-15), 121.6 (C-15), 121.7 (C-1), 122.2 (C-15), 122.7 (C-15), 123.2 (C-3), 123.9 (C-23), 124.7 (C-4), 126.0 (C-12), 127.0 (C-4), 128.7 (C-12), 129.6 (C-5), 130.0 (C-1), 131.5 (C-5), 131.7 (C-11), 133.2 (C-24), 133.2 (C-11), 133.2 (C-11), 133.7 (C-11), 134.0 (C-25), 134.9 (C-2), 136.2 (C-9), 138.3 (C-13 + C-25), 138.9 (C-13), 139.3 (C-13), 139.7 (C-2), 141.2 (C-13), 144.1 (C-10), 145.1 (C-9), 145.2 (C-10), 145.5 (C-14), 146.0 (C-14), 146.6 (C-10), 147.0 (C-14), 147.1 (C-14), 147.8 (C-14), 148.3 (C-10), 148.6 (C-16), 148.6 (C-14), 149.0 (C-14), 149.1 (C-16), 149.5 (C-14), 149.5 (C-16), 150.4 (C-16), 154.9 (C-6), 157.1 (C-6).

**<sup>11</sup>B-NMR:** Eine <sup>11</sup>B-Resonanz in Lösung konnte aufgrund starker Verbreiterung nicht beobachtet werden.

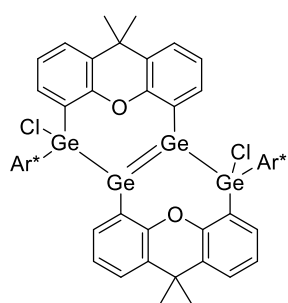
**Elementaranalyse (%)** berechnet für C<sub>95</sub>H<sub>118</sub>BClGe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O: C 74.89, H 7.81, N 3.68; gefunden: C 74.57, H 7.78, N 3.51.

## 6 Anhang

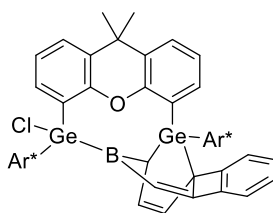
## 6.1 Verbindungsverzeichnis



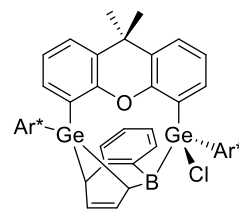
TIPS: *Triisopropylsilyl*; Ar\*: 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl.



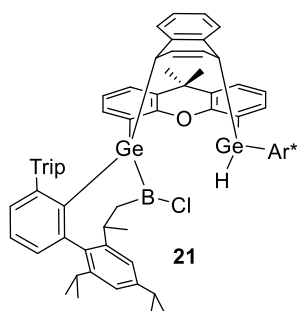
18



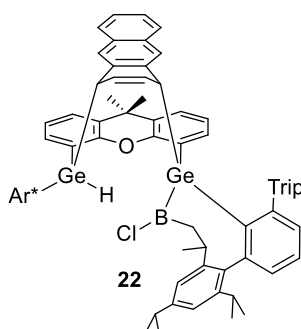
19



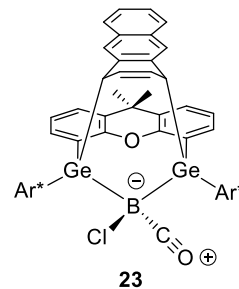
20



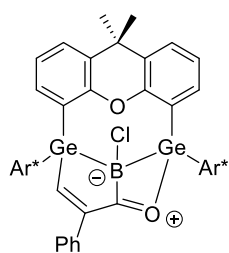
21



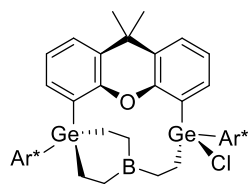
22



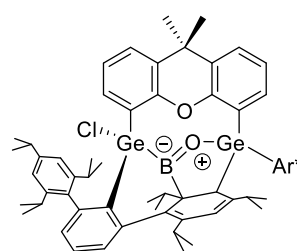
23



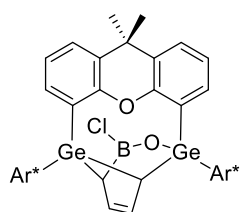
24



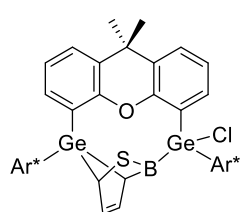
25



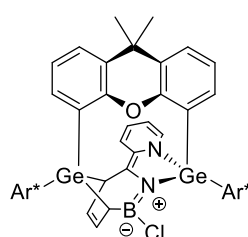
26



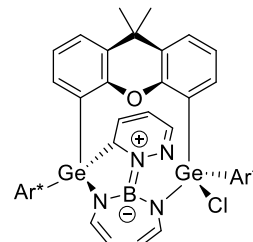
27



28



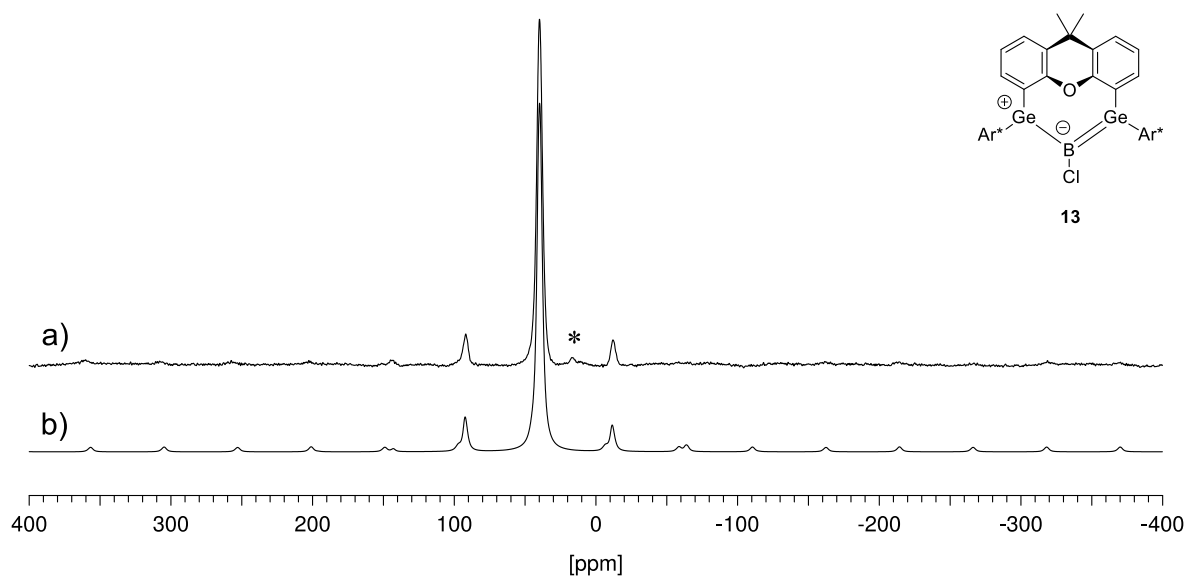
29



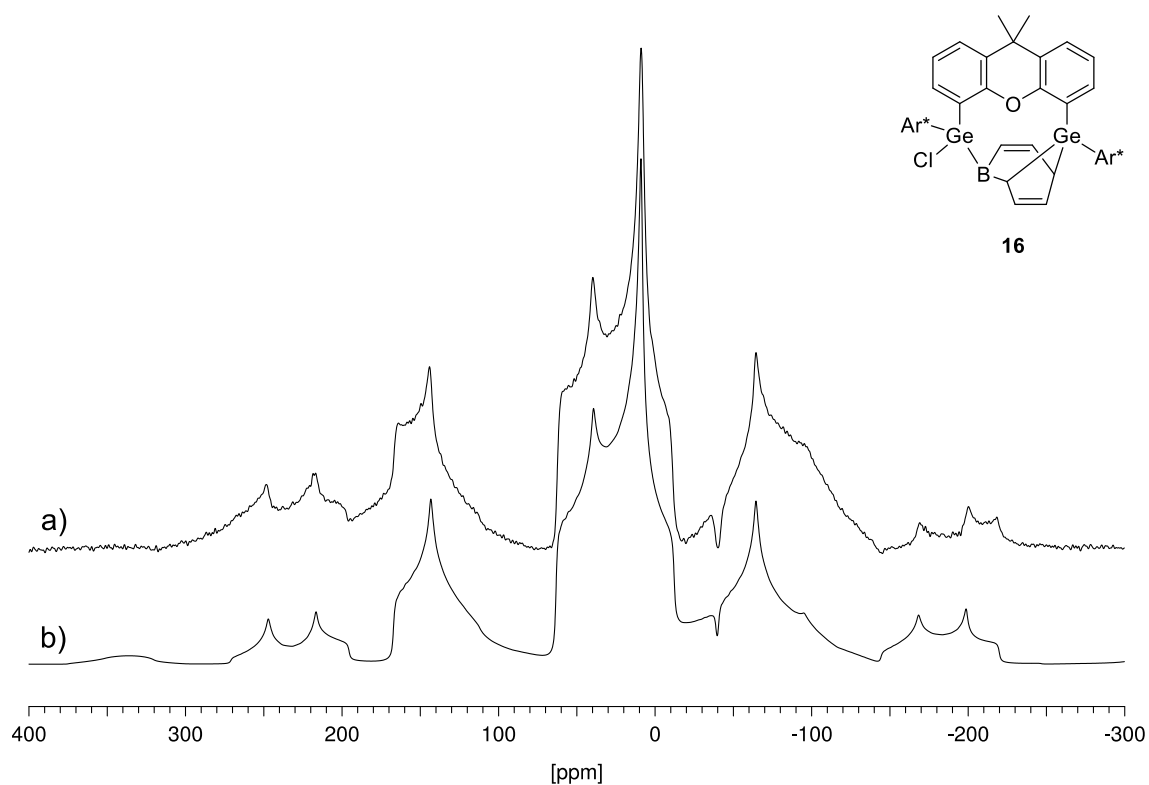
30

TIPS: Triisopropylsilyl; Ar\*: 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl; Trip: 2,4,6-Triisopropylphenyl.

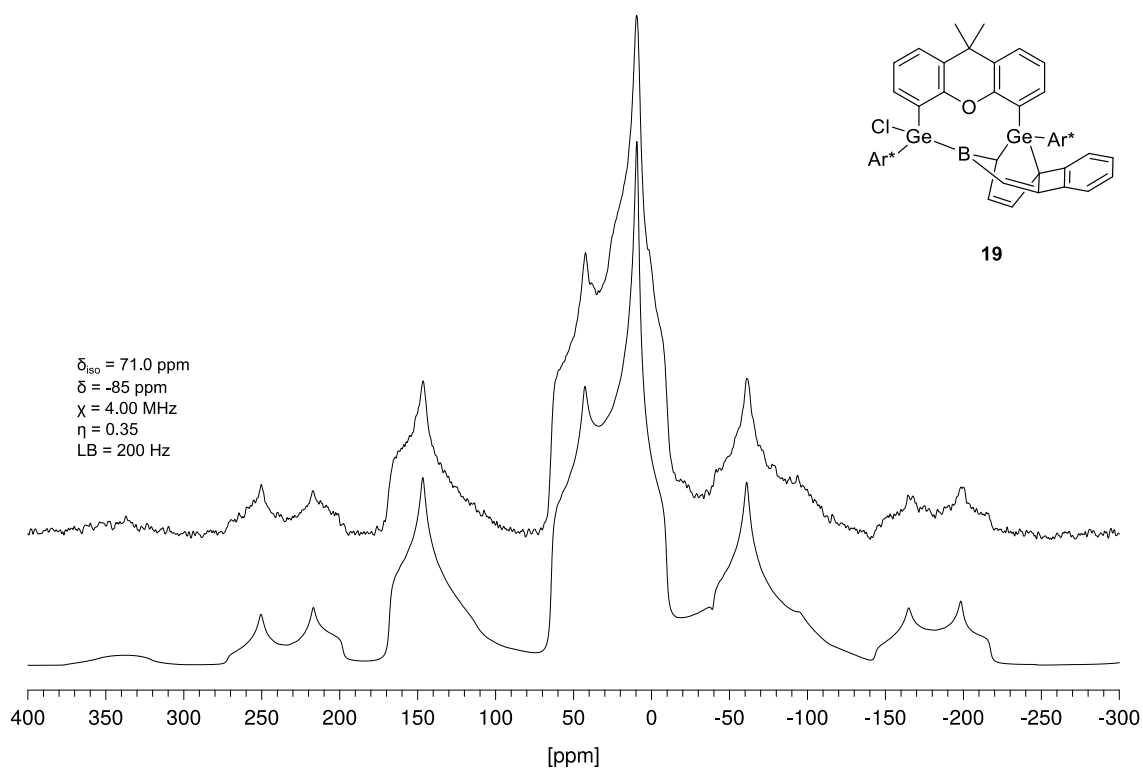
## 6.2 (Simulierte) $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren



**Abbildung 35:** Experimentelles (a) und simuliertes (b)  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum (96.29 MHz) des Boradigermaallyls **13** ( $\delta_{\text{iso}} = 41.5$ ,  $\chi = 0.8$  MHz,  $\eta = 0.1$ ), bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz. Der Stern markiert eine geringfügige Verunreinigung der Probe.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 36:** Experimentelles (a) und simuliertes (b)  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum (96.29 MHz) der Verbindung **16** ( $\delta_{\text{iso}} = 68.9$ ,  $\chi = 3.95$  MHz,  $\eta = 0.40$ ), bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 37:** Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum (96.29 MHz) der Verbindung **19** ( $\delta_{\text{iso}} = 71.0$ ,  $\chi = 4.00 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.35$ ), bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz.<sup>[8]</sup>

### 6.3 REM Aufnahmen und Daten der EDX Messung von Verbindung 5

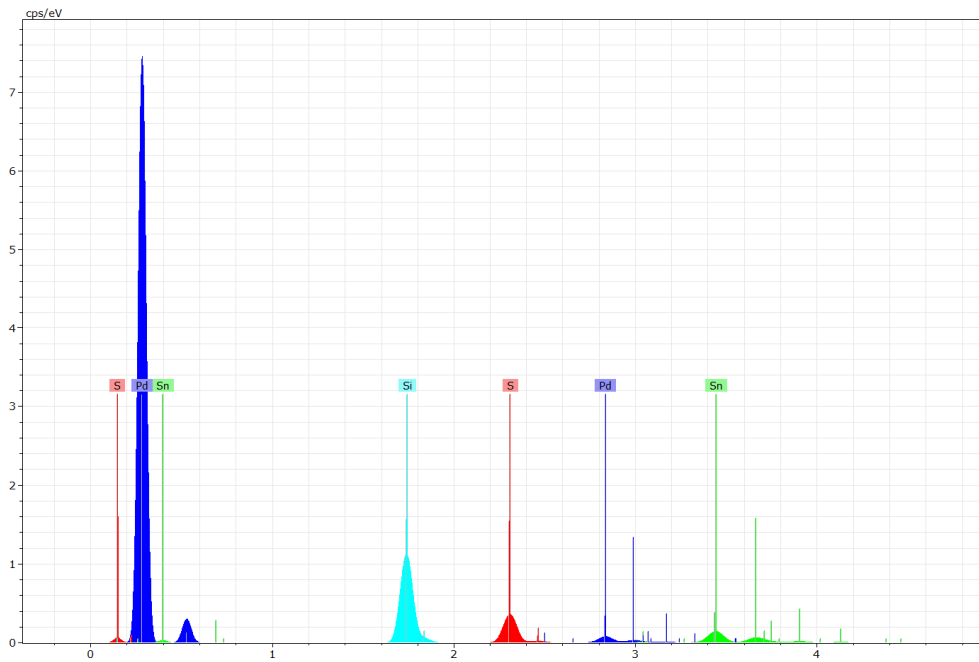


Abbildung 38: EDX-Spektrum des Pd-SHC-Komplexes 5 am Punkt 118.

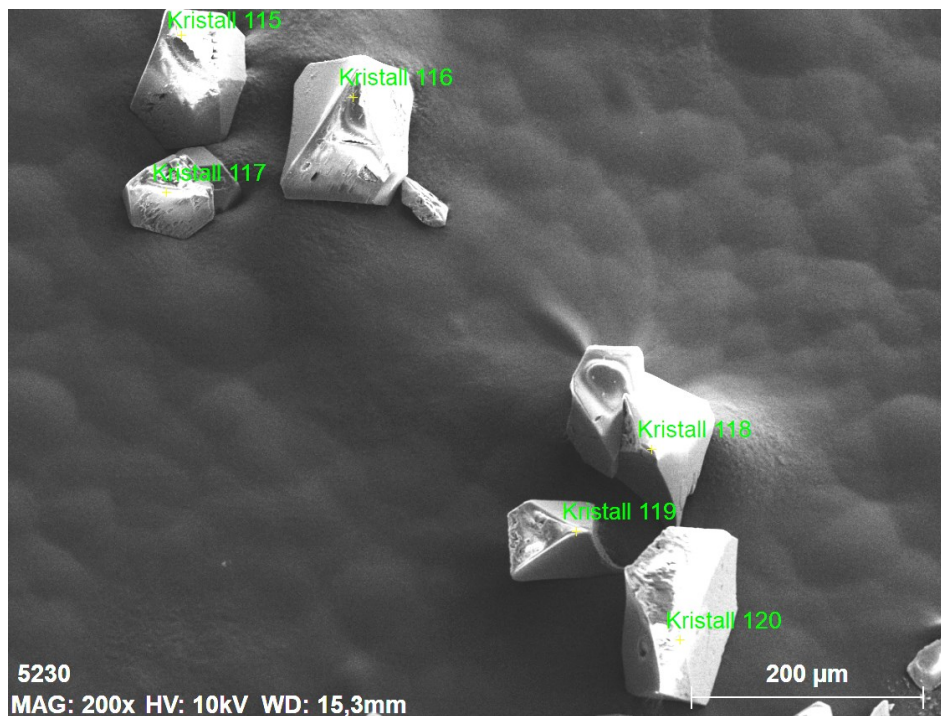


Abbildung 39: REM Aufnahmen der Kristalle des Pd-SHC-Komplexes 5. Die EDX Messung wurde an dem auf dem Kristall 118 markiertem Punkt durchgeführt.

## 6.5 Abkürzungsverzeichnis

**Tabelle 3:** Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und ihre Bedeutung.

Ad	Adamantyl
Ar*	2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bu / <i>n</i> -Bu / <i>t</i> Bu	Butyl / <i>n</i> -Butyl / <i>tert</i> -Butyl
CAAC	Cyclische (Alkyl)(amino)carbene
CGMT	Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier
Cp / Cp*	Cyclopentadienyl / Pentamethylcyclopentadienyl
D	Donorsubstituent
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
E	Gruppe 14-Element
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
FLP	Frustrierte <i>Lewis</i> -Paare
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LB	Lewis-Base
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Molar
MAS	<i>Magic angle spinning</i>
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
NacNac	$\beta$ -Diketiminat / {RNC(Me) <sub>2</sub> CH}-
NHC / <sup>Me</sup> NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben / 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
NMR	Kernspinresonanz (englisch: <i>nuclear magnetic resonance</i> )

Nu <sup>-</sup>	Nukleophil
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	<i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot</i>
Ph	Phenyl
Ph*	3,5- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
Pn	Pnictogen, Gruppe 15-Element
Pr / <sup>i</sup> Pr	Propyl / <i>iso</i> -propyl
R	(organischer) Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
S	Elektronischer Singulettzustand
SHC	<i>S</i> -Heterocyclisches Carben
SO-HALA	<i>spin-orbit heavy-atom effect on the light atom shielding</i>
SPS	<i>Solvent Purification System</i>
T	Elektronischer Triplettzustand
TDDFT	<i>Time-dependent density-functional theory</i>
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
tmp	2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl
tol-d <sub>8</sub>	deutiertes Toluol
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
UV/Vis	Ultraviolettes/sichtbares Licht (englisch: <i>visible</i> → Vis)
Xanthen	9,9-Dimethylxanthen
X	Halogenid

---

**Tabelle 4:** Die in dieser Arbeit verwendeten Variablen, Konstanten, Symbole, Einheiten und Präfixe.

Å	Ångström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$ )
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
$\Delta$	Differenz oder Erhöhung der Temperatur
E	Energie
°	Grad
°C	Grad Celsius (Temperatur)
Hz	Hertz
$\nu$	Frequenz
$J$	Kopplungskonstante
K	Kelvin
m	Meter
min	Minute(n)
ppm	<i>parts per million</i>
atm	Physikalische Atmosphäre ( $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$ )
h	Plancksches Wirkungsquantum ( $= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )
M, k, c, m, $\mu$ , n, p	Präfixe: Mega ( $10^6$ ), kilo ( $10^3$ ), Zenti ( $10^{-2}$ ), Milli ( $10^{-3}$ ), Mikro ( $10^{-6}$ ), Nano ( $10^{-9}$ ), Piko ( $10^{-12}$ )
%	Prozent
s	Sekunde(n)
h	Stunde(n)
$\Sigma$	Summe
d	Tag(e)
$\theta$	Theta (Winkel)
$\lambda$	Wellenlänge

## 6.6 Kristallographie

**Tabelle 5:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Sn	C <sub>42</sub> H <sub>94</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>93</sub> NSi <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>84</sub> BF <sub>15</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
Molgewicht [g/mol]	557.57	948.91	954.01	1454.89
Temperatur [K]	100(2)	199.99(10)	100(2)	120(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Z	2	2	2	4
a [Å]	8.5508(2)	9.90080(10)	12.1541(2)	13.2836(3)
b [Å]	10.9327(2)	11.85460(10)	12.6912(2)	21.7744(5)
c [Å]	17.4744(3)	23.2244(2)	19.3701(3)	22.2690(5)
α [°]	75.1800(10)	99.1020(10)	94.7080(10)	90
β [°]	80.2220(10)	93.2540(10)	102.8910(10)	93.2710(10)
γ [°]	74.2390(10)	107.3650(10)	115.8340(10)	90
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	1510.98(5)	2553.17(4)	2566.13(7)	6430.6(3)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.226	1.234	1.235	1.503
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.939	1.097	1.114	0.994
F(000)	592	1004	1008	2968
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.30 x 0.27	0.229 x 0.203 x 0.111	0.31 x 0.26 x 0.25	0.31 x 0.28 x 0.25
Thetabereich θ [°]	3.284 – 28.294	2.168 – 33.000	3.230 – 27.496	3.072 – 31.075
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -35 ≤ l ≤ 35	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -24 ≤ l ≤ 25	-19 ≤ h ≤ 18 -31 ≤ k ≤ 23 -32 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	59510	104131	44517	153492
Unabhängige Reflexe	7485	19230	11675	20592
R <sub>int</sub>	0.0282	0.0203	0.0259	0.0703
Vollständigkeit [%]	99.6	100	99.0	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	gaussian	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7175, 0.7457	0.372, 1.000	0.6858, 0.7456	0.7046, 0.7462
Parameter/Restraints	287 / 0	445 / 0	463 / 12	736 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0163, 0.0409	0.0215, 0.0529	0.0174, 0.0430	0.0422, 0.0572
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0178, 0.0415	0.0265, 0.0553	0.0195, 0.0439	0.0853, 0.0659
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.062	1.051	1.025	0.997
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.406, -0.207	0.915, -0.543	0.823, -0.418	0.762, -0.976
CCDC	2411410	2324111	2324112	2411412

**Tabelle 6:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **5**, **6**, **7** und **8**.

	<b>5</b>	<b>6 *</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Empirische Formel	C <sub>74</sub> H <sub>168</sub> PdS <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>126</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Sn <sub>3</sub>	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> OPb <sub>2</sub>	C <sub>101</sub> H <sub>128</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)
Molgewicht [g/mol]	1992.19	1376.28	1586.12	1603.43
Temperatur [K]	149.99(10)	100.08	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	tetragonal	monklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	4	2	4	4
a [Å]	24.5326(2)	14.4112(6)	14.8487(2)	18.4126(3)
b [Å]	14.90050(10)	15.3274(6)	14.8487(2)	17.5704(3)
c [Å]	29.7469(2)	19.4710(8)	34.6065(6)	28.3565(5)
α [°]	90	88.3490(10)	90	90
β [°]	117.4400(10)	86.4880(10)	90	92.5450(10)
γ [°]	90	61.9570(10)	90	90
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	9650.54(14)	3788.8(3)	7630.2(2)	9164.8(3)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.371	1.206	1.381	1.162
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	11.606	1.159	4.451	0.704
F(000)	4136	1444	3216	3448
Kristallgröße [mm]	0.149 x 0.101 x 0.069	0.36 x 0.228 x 0.212	0.22 x 0.20 x 0.18	0.29 x 0.27 x 0.25
Thetabereich θ [°]	3.348 – 74.498	1.603 – 30.566	4.031 – 28.013	3.101 – 28.301
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 30 -18 ≤ k ≤ 18 -37 ≤ l ≤ 37	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 27	-19 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -45 ≤ l ≤ 45	-24 ≤ h ≤ 24 -23 ≤ k ≤ 19 -37 ≤ l ≤ 37
Gesammelte Reflexe	192324	88096	123123	255437
Unabhängige Reflexe	9877	23173	9201	22698
R <sub>int</sub>	0.0415	0.0216	0.0557	0.0598
Vollständigkeit [%]	100	99.8	99.5	99.6
Absorptionskorrektur	gaussian	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.305, 0.676	0.6852, 0.7461	0.6319, 0.7456	0.690, 0.7457
Parameter/Restraints	436 / 0	764 / 417	420 / 0	1047 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0162, 0.0403	0.0512, 0.1510	0.0178, 0.0320	0.0352, 0.0738
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0165, 0.0404	0.0622, 0.1648	0.0217, 0.0327	0.0594, 0.0816
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.058	1.031	1.029	1.004
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.457, -0.561	1.904, -0.789	0.413, -0.313	0.390, -0.432
CCDC	2411411	2411413		

\* Elektronendichte für fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[461-462]</sup>

**Tabelle 7:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **9**, **10**, **11** und **12**.

	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Empirische Formel	C <sub>9</sub> H <sub>132</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, 2x C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> AlCl <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> BGe <sub>2</sub> I <sub>3</sub> O	2x C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> BI <sub>3</sub> OSn <sub>2</sub> , 5x C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol)
Molgewicht [g/mol]	1607.45	1450.25	1708.49	1995.90
Temperatur [K]	150(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub>	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	4	4	2	4
a [Å]	36.5075(11)	14.4138(3)	13.7759(4)	18.1005(4)
b [Å]	12.5834(4)	36.8413(7)	14.7793(4)	18.7790(4)
c [Å]	25.5184(8)	15.4161(3)	22.4044(6)	28.3395(6)
α [°]	90	90	83.984(2)	84.3470(10)
β [°]	126.9140(10)	105.8150(10)	74.056(2)	74.3790(10)
γ [°]	90	90	65.8920(10)	89.8510(10)
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	9372.9(5)	7876.4(3)	4003.3(2)	9229.1(3)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.139	1.223	1.417	1.436
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.690	0.920	1.951	1.591
F(000)	3472	3072	1736	4036
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.25 x 0.24	0.23 x 0.22 x 0.20	0.27 x 0.25 x 0.22	0.31 x 0.27 x 0.26
Thetabereich θ [°]	2.254 – 27.489	1.373 – 29.169	2.837 – 28.737	2.448 – 31.035
Indexbereich	-43 ≤ h ≤ 47 -16 ≤ k ≤ 16 -33 ≤ l ≤ 33	-19 ≤ h ≤ 19 -50 ≤ k ≤ 50 -21 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 18 -19 ≤ k ≤ 19 -30 ≤ l ≤ 30	-26 ≤ h ≤ 26 -27 ≤ k ≤ 27 -40 ≤ l ≤ 40
Gesammelte Reflexe	85900	237958	94785	207717
Unabhängige Reflexe	10667	42280	20507	58128
R <sub>int</sub>	0.0482	0.0529	0.0573	0.0503
Vollständigkeit [%]	99.2	99.7	98.9	98.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7041, 0.7456	0.6886, 0.7458	0.7165, 0.7458	0.6731, 0.7461
Parameter/Restraints	516 / 66	1742 / 1	873 / 0	2180 / 1012
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0493, 0.1282	0.0390, 0.0826	0.0359, 0.0607	0.0322, 0.0621
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0752, 0.1407	0.0529, 0.0874	0.0631, 0.0679	0.0515, 0.0682
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.029	1.019	1.006	0.998
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.799, -0.582	1.809, -0.540	0.687, -0.637	1.184, -0.889
CCDC				

**Tabelle 8:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **13**, **14**, **15** und **16**.

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Empirische Formel	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> BClGe <sub>2</sub> O C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)	C <sub>94</sub> H <sub>122</sub> BClGe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (Et <sub>2</sub> O)	C <sub>88</sub> H <sub>113</sub> BClGe <sub>2</sub> LiO 1.5x C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)	C <sub>93</sub> H <sub>116</sub> BClGe <sub>2</sub> O C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)
Molgewicht [g/mol]	1435.33	1561.54	1492.87	1513.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	4	2
a [Å]	14.3739(4)	13.2312(2)	14.2623(4)	14.9823(4)
b [Å]	15.4583(4)	13.7256(2)	17.2149(5)	15.1311(4)
c [Å]	19.4001(6)	25.9707(4)	35.2126(9)	20.4256(5)
α [°]	101.537(2)	80.2890(19)	90	100.3450(10)
β [°]	96.346(2)	88.9270(10)	99.073(2)	103.2230(10)
γ [°]	98.095(2)	69.8670(10)	90	100.5370(10)
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	4138.5(2)	4360.85(12)	8537.4(4)	4311.5(2)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.152	1.189	1.161	1.166
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.803	0.769	0.781	0.774
F(000)	1536	1672	3202	1620
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.26 x 0.22	0.27 x 0.25 x 0.22	0.31 x 26 x 22	0.538 x 0.298 x 0.271
Thetabereich θ [°]	1.446 – 27.957	3.186 – 30.761	2.813 – 28.394	2.888 – 29.247
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -20 ≤ k ≤ 20 -25 ≤ l ≤ 25	-19 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -37 ≤ l ≤ 37	-19 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 23 -47 ≤ l ≤ 47	-20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 20 -27 ≤ l ≤ 28
Gesammelte Reflexe	117509	133109	168630	137039
Unabhängige Reflexe	19776	27055	21284	23233
R <sub>int</sub>	0.0352	0.0435	0.0755	0.0294
Vollständigkeit [%]	99.3	99.4	99.5	99.0
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	numerisch
Trans. (min., max.)	0.7015, 0.7456	0.7069, 0.7461	0.7146, 0.7457	0.7927, 0.9029
Parameter/Restraints	944 / 0	987 / 0	973 / 132	973 / 3
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0313, 0.0726	0.0366, 0.0794	0.0382, 0.0821	0.0264, 0.0682
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0432, 0.0775	0.0564, 0.0859	0.0606, 0.0902	0.0318, 0.0709
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.018	1.017	1.013	1.036
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.733, -0.280	0.593, -0.438	0.920, -0.457	0.431, -0.295
CCDC	2231680	2231681		2231679

**Tabelle 9:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **17**, **18**, **19** und **20**.

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19 *</b>	<b>20</b>
Empirische Formel	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> BClGe <sub>2</sub> O	C <sub>102</sub> H <sub>112</sub> Cl <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 2x C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (Cyclohexan)	C <sub>99</sub> H <sub>118</sub> BClGe <sub>2</sub> O	C <sub>97</sub> H <sub>118</sub> BClGe <sub>2</sub> O 2x C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (o-DFB)
Molgewicht [g/mol]	1363.18	1909.56	1515.42	1719.59
Temperatur [K]	100(2)	141(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	2	2
a [Å]	16.1072(5)	19.6966(7)	15.9892(3)	14.3482(2)
b [Å]	23.2898(7)	15.5977(6)	19.2578(3)	15.8824(3)
c [Å]	19.7607(6)	32.5913(12)	20.5718(4)	24.3157(4)
α [°]	90	90	102.6310(10)	71.5840(10)
β [°]	91.190(2)	90.567(2)	112.2980(10)	74.7420(10)
γ [°]	90	90	106.5770(10)	65.8620(10)
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	7411.3(4)	10012.3(6)	5221.48(17)	4739.91(14)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.222	1.267	0.964	1.205
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.893	1.292	0.639	0.718
F(000)	2904	4032	1612	1820
Kristallgröße [mm]	0.31 x 29 x 27	0.33 x 0.31 x 0.27	0.27 x 0.26 x 0.25	0.27 x 0.25 x 0.21
Thetabereich θ [°]	1.352 – 29.722	1.447 – 30.531	1.954 – 30.434	3.324 – 29.280
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -32 ≤ k ≤ 31 -26 ≤ l ≤ 27	-26 ≤ h ≤ 28 -22 ≤ k ≤ 18 -46 ≤ l ≤ 44	-22 ≤ h ≤ 22 -27 ≤ k ≤ 27 -29 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 19 -21 ≤ k ≤ 21 -33 ≤ l ≤ 33
Gesammelte Reflexe	197260	274369	281112	95235
Unabhängige Reflexe	20915	30390	31410	25390
R <sub>int</sub>	0.0712	0.0537	0.0335	0.0442
Vollständigkeit [%]	99.2	99.2	99.2	98.2
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6603, 0.7459	0.6534, 0.7461	0.7133, 0.7461	0.7184, 0.7458
Parameter/Restraints	1064 / 1527	1134 / 0	984 / 75	1277 / 1251
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.1060, 0.2270	0.0561, 0.1164	0.0487, 0.1290	0.0476, 0.1229
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1332, 0.2368	0.0933, 0.1306	0.0632, 0.1407	0.0684, 0.1340
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.262	1.111	1.047	1.043
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.629, -1.380	1.428, -1.203	1.660, -2.192	1.868, -1.060
CCDC			2418125	

\* Elektronendichte für fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[461-462]</sup>

**Tabelle 10:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **21**, **22**, **23** und **24**.

	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Empirische Formel	C <sub>97</sub> H <sub>118</sub> BClGe <sub>2</sub> O 4x C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ( <i>o</i> -DFB)	C <sub>101</sub> H <sub>120</sub> BClGe <sub>2</sub> O 4x C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ( <i>o</i> -DFB)	C <sub>102</sub> H <sub>120</sub> BClGe <sub>2</sub> O 2.5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)	C <sub>96</sub> H <sub>116</sub> BClGe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)
Molgewicht [g/mol]	1947.71	1997.77	1749.78	1637.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	120 (2)	120(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/c	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
Z	2	2	4	4
a [Å]	15.9340(2)	14.4623(2)	25.9105(14)	19.5707(6)
b [Å]	17.2144(3)	17.8650(3)	14.4062(8)	18.9384(6)
c [Å]	19.3976(3)	22.3912(3)	28.4018(16)	26.3009(8)
α [°]	85.0070(10)	108.1570(10)	90	90
β [°]	88.8980(10)	101.0120(10)	109.755(3)	107.021(2)
γ [°]	77.6430(10)	97.6050(10)	90	90
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	5177.67(14)	5280.50(14)	9977.6(10)	9321.1(5)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.249	1.256	1.165	1.167
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.671	0.659	0.678	0.722
F(000)	2052	2104	3756	3512
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.28 x 0.25	0.331 x 0.259 x 0.130	0.30 x 0.28 x 0.26	0.31 x 0.27 x 0.26
Thetabereich θ [°]	1.585 – 27.678	2.563 – 29.634	1.469 – 30.533	1.530 – 27.619
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20 -22 ≤ k ≤ 22 -25 ≤ l ≤ 25	-20 ≤ h ≤ 20 -24 ≤ k ≤ 24 -31 ≤ l ≤ 31	-37 ≤ h ≤ 36 -20 ≤ k ≤ 20 -38 ≤ l ≤ 40	-25 ≤ h ≤ 25 -24 ≤ k ≤ 24 -34 ≤ l ≤ 34
Gesammelte Reflexe	99116	159293	331399	195734
Unabhängige Reflexe	24002	29565	30530	21434
R <sub>int</sub>	0.0426	0.0509	0.0549	0.0397
Vollständigkeit [%]	99.1	99.3	99.9	98.9
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7079, 0.7456	0.7137, 0.7459	0.6299, 0.7461	0.6666, 0.7456
Parameter/Restraints	1472 / 1058	1386 / 596	1363 / 960	1039 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0576, 0.1479	0.0429, 0.1067	0.0578, 0.1256	0.0351, 0.0875
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0792, 0.1610	0.0614, 0.1156	0.0738, 0.1315	0.0544, 0.0992
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.028	1.027	1.151	1.027
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.410, -1.102	2.789, -0.709	1.062, -1.275	0.920, -0.480
CCDC		2231678	2418128	2418130

**Tabelle 11:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **25**, **26**, **27** und **28**.

	<b>25</b>	<b>26 *</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
Empirische Formel	C <sub>93</sub> H <sub>122</sub> BClGe <sub>2</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (Et <sub>2</sub> O)	C <sub>87</sub> H <sub>110</sub> BClGe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>91</sub> H <sub>114</sub> BClGe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentan)	0.5x C <sub>91</sub> H <sub>114</sub> BClGe <sub>2</sub> OS 0.5x C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)
Molgewicht [g/mol]	1521.51	1379.18	1503.40	759.71
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	100(2)	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	4	4
a [Å]	13.3309(4)	13.1635(2)	18.6730(4)	14.7736(3)
b [Å]	17.1204(5)	14.2126(2)	21.1109(4)	15.1370(3)
c [Å]	20.0227(6)	22.4964(3)	23.3610(5)	20.2706(3)
α [°]	78.851(2)	76.5310(10)	106.8640(10)	99.6780(10)
β [°]	72.034(2)	83.1830(10)	90.2630(10)	103.1800(10)
γ [°]	84.771(2)	77.6730(10)	106.2950(10)	100.5880(10)
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	4262.5(2)	3988.12(10)	8421.8(3)	4232.78(14)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.185	1.149	1.186	1.192
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.784	0.831	0.793	0.813
F(000)	1632	1468	3216	1620
Kristallgröße [mm]	0.293 x 0.235 x 0.200	0.27 x 0.25 x 0.24	0.31 x 0.28 x 0.26	0.29 x 0.27 x 0.25
Thetabereich θ [°]	2.438 – 30.529	3.043 – 28.741	1.394 – 29.182	2.946 – 27.729
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -24 ≤ k ≤ 24 -28 ≤ l ≤ 28	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -30 ≤ l ≤ 30	-25 ≤ h ≤ 25 -28 ≤ k ≤ 28 -32 ≤ l ≤ 32	-19 ≤ h ≤ 18 -19 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	89239	88517	388583	72401
Unabhängige Reflexe	25701	20599	45311	19557
R <sub>int</sub>	0.0501	0.0683	0.0395	0.0538
Vollständigkeit [%]	98.6	99.6	99.5	98.3
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7034, 0.7461	0.6932, 0.7458	0.6919, 0.7458	0.6910, 0.7456
Parameter/Restraints	956 / 0	864 / 0	1977 / 399	966 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0412, 0.0957	0.0467, 0.1038	0.0379, 0.0940	0.0414, 0.0907
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0637, 0.1049	0.0839, 0.1151	0.0506, 0.1011	0.0674, 0.1002
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.019	1.018	1.045	1.019
Δρ <sub>max,min</sub> [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	1.317, -0.555	0.889, -0.578	1.389, -0.629	1.342, -0.770
CCDC	2418123		2420521	2420519

\* Elektronendichte für fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[461-462]</sup>

**Tabelle 12:** Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **29** und **30**.

	<b>29</b> *	<b>30</b>
Empirische Formel	C <sub>97</sub> H <sub>118</sub> BClGe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	2x C <sub>95</sub> H <sub>118</sub> BClGe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O 3x C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)
Molgewicht [g/mol]	1519.42	3323.24
Temperatur [K]	100(2)	120 (2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
Z	4	2
a [Å]	14.5539(5)	22.2383(5)
b [Å]	14.7287(5)	13.1321(3)
c [Å]	44.0318(14)	31.4611(7)
α [°]	90	90
β [°]	96.7930(10)	93.3240(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen V [Å <sup>3</sup> ]	9372.4(5)	9172.3(4)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.077	1.203
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.713	0.735
F(000)	3232	3540
Kristallgröße [mm]	0.29 x 0.28 x 0.25	0.32 x 0.29 x 0.27
Thetabereich θ [°]	1.966 – 30.575	1.802 – 26.372
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 21 -61 ≤ l ≤ 62	-27 ≤ h ≤ 27 -16 ≤ k ≤ 16 -39 ≤ l ≤ 39
Gesammelte Reflexe	147541	221629
Unabhängige Reflexe	27996	18739
R <sub>int</sub>	0.0444	0.0940
Vollständigkeit [%]	97.3	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6636, 0.7461	0.6992, 0.7458
Parameter/Restraints	1011 / 146	1153 / 726
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0491, 0.1292	0.0388, 0.0849
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0676, 0.1376	0.0586, 0.0940
Goof bezogen auf F <sup>2</sup>	1.039	1.025
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.475, -0.709	0.785, -0.604
CCDC	2420520	2420522

\* Elektronendichte für fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[461-462]</sup>

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Henning, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2013**.
- [2] J. Edrich, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [3] R. H. Kern, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [4] R. H. Kern, M. Schneider, K. Eichele, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301593.
- [5] R. Kimmich, R. H. Kern, M. Strienz, A. Koldemir, K. Eichele, R. Pöttgen, L. Wesemann, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209.
- [6] R. Kimmich, R. H. Kern, M. Strienz, H. Schubert, C. Schrenk, K. Eichele, L. Wesemann, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.
- [7] R. H. Kern, P. L. Schmiedel, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 4844-4847.
- [8] R. H. Kern, N. Hiller, K. Eichele, H. Schubert, C. Tönshoff, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 7759-7765.
- [9] M. Schneider, *Modulpraktikum*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [10] S. Weber, *Modulpraktikum*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2024**.
- [11] J. Saidi, *Modulpraktikum*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- [12] P. Schmiedel, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [13] A. Boborzi, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [14] N. Hiller, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- [15] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- [16] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [17] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162-7168.
- [18] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [19] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250-3256.
- [20] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1752-1763.
- [21] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 353-357.
- [22] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518-7527.
- [23] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.

- [24] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311-334.
- [25] J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 593-622.
- [26] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 373-381.
- [27] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251-277.
- [28] P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 232-245.
- [29] L. Gusel'Nikov, N. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 529-577.
- [30] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [31] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [32] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., de Gruyter, **2007**.
- [33] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667-3679.
- [34] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [35] M. Kira, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2012**, *88*, 167-191.
- [36] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998-1001.
- [37] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921.
- [38] G. Trinquier, J. P. Malrieu, P. Riviere, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4529-4533.
- [39] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 828-856.
- [40] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [41] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [42] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387-2394.
- [43] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493-4503.
- [44] J.-D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [45] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990.
- [46] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 924-925.
- [47] P. Bag, S. U. Ahmad, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *90*, 255-271.
- [48] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088-2089.
- [49] D. Yadav, R. Kumar Siwatch, S. Sinhababu, S. Karwasara, D. Singh, G. Rajaraman, S. Nagendran, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11067-11076.

- [50] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.
- [51] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678-9842.
- [52] M. Bayat, E. Soltani, *Polyhedron* **2017**, *123*, 39-46.
- [53] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragona, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
- [54] A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354-357.
- [55] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [56] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
- [57] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1846-1848.
- [58] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. v. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983-985.
- [59] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741-746.
- [60] Bender, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **1997**, *16*, 2743-2745.
- [61] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
- [62] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317a-317a.
- [63] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480-482.
- [64] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896.
- [65] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639-641.
- [66] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [67] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 563-566.
- [68] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5208-5209.
- [69] M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1955-1956.
- [70] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124-126.
- [71] S. Yao, A. Saddington, Y. Xiong, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 475-488.
- [72] X. Gao, Y. He, J. Cui, *J. Organomet. Chem.* **2024**, *1012*, 123146.

- [73] A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, *26*, 1972-1980.
- [74] F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2405-2408.
- [75] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886-5890.
- [76] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5648-5649.
- [77] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11478-11482.
- [78] W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691-3694.
- [79] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560-1572.
- [80] M. Dehmel, M. Wünsche, H. Görls, R. Kretschmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 4806-4811.
- [81] Y. Wang, A. Kostenko, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13499-13506.
- [82] P. W. Menezes, S. Yao, R. Beltrán-Suito, J. N. Hausmann, P. V. Menezes, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4640-4647.
- [83] J. Cui, J. Weiser, F. Fantuzzi, M. Dietz, Y. Yatsenko, A. Häfner, S. Nees, I. Krummenacher, M. Zhang, K. Hammond, P. Roth, W. Lu, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13357-13360.
- [84] C. Seow, H.-W. Xi, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics* **2016**, *35*, 1060-1063.
- [85] J. Xu, S. Pan, S. Yao, C. Lorent, C. Teutloff, Z. Zhang, J. Fan, A. Molino, K. B. Krause, J. Schmidt, R. Bittl, C. Limberg, L. Zhao, G. Frenking, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 6025-6036.
- [86] Y.-P. Zhou, S. Raoufmoghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12868-12872.
- [87] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167-6171.
- [88] B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134-148.
- [89] M. Chen, Z. Zhang, Z. Qiao, L. Zhao, Z. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215146.
- [90] B. Lei, F. Cao, M. Chen, X. Wang, Z. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 17817-17826.
- [91] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, A. Kaushansky, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12916-12927.
- [92] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1655-1664.
- [93] S. Yao, A. Kostenko, Y. Xiong, C. Lorent, A. Ruzicka, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14864-14868.
- [94] J. Xu, C. Dai, S. Yao, J. Zhu, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114073.

- [95] J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020-6027.
- [96] J. Henning, K. Eichele, R. F. Fink, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3904-3918.
- [97] J. Henoeh, A. Auch, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, P. Sirsch, T. Block, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4135-4145.
- [98] J. Henning, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12869-12873.
- [99] V. Iashin, K. Chernichenko, I. Pápai, T. Repo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14146-14150.
- [100] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Groß, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1525-1530.
- [101] M. Golfmann, C. P. Sindlinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200359.
- [102] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- [103] R. N. Grimes, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 657.
- [104] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870-871.
- [105] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931-1937.
- [106] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [107] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [108] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082-1083.
- [109] R. J. Grams, W. L. Santos, I. R. Scorei, A. Abad-García, C. A. Rosenblum, A. Bitá, H. Cerecetto, C. Viñas, M. A. Soriano-Ursúa, *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 2441-2511.
- [110] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375-7378.
- [111] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889-892.
- [112] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [113] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266-273.
- [114] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [115] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766-1769.
- [116] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.

- [117] C. Xu, F. Cao, X. Chen, M. Chen, Z. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 1207-1213.
- [118] N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422-423.
- [119] Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593-4597.
- [120] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036-11041.
- [121] T. Koike, N. Sakurata, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202411283.
- [122] P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtman, L. Albers, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13319-13324.
- [123] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151-3155.
- [124] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3147-3150.
- [125] M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 12452-12458.
- [126] C. Reik, L. W. Jenner, H. Schubert, K. Eichele, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11358-11366.
- [127] D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1981-1983.
- [128] P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 544-546.
- [129] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [130] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [131] J. A. Pople, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 279-281.
- [132] P. v. R. Schleyer, B. T. Luke, J. A. Pople, *Organometallics* **1987**, *6*, 1997-2000.
- [133] M. Krasowska, M. Edelmann, H. F. Bettinger, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6332-6341.
- [134] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J. M. Martin, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5839-5847.
- [135] L. Andrews, D. V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3259-3267.
- [136] C. A. Thompson, L. Andrews, J. M. Martin, J. El-Yazal, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13839-13849.
- [137] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4910-4915.
- [138] B. Xu, H. Beckers, H. Ye, Y. Lu, J. Cheng, X. Wang, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17205-17210.
- [139] M. Nomoto, T. Okabayashi, T. Klaus, M. Tanimoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 471-476.
- [140] H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534-2535.
- [141] K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151-15159.

- [142] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [143] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585-4589.
- [144] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.
- [145] W. Maringgele, D. Bromm, A. Meller, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1053-1056.
- [146] A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1437-1439.
- [147] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 11-16.
- [148] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299-8300.
- [149] A. Meller, C. Böker, U. Seebold, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1907-1912.
- [150] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [151] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.
- [152] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557-5560.
- [153] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [154] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786-1801.
- [155] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [156] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197-3208.
- [157] J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 184-200.
- [158] D. Lu, Y. He, C. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23533-23540.
- [159] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [160] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047-6048.
- [161] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370-374.
- [162] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152-6158.
- [163] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.
- [164] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [165] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602-1605.

- [166] M. Arrowsmith, S. Endres, M. Heinz, V. Nestler, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17660-17668.
- [167] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [168] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464-14468.
- [169] H. Wang, J. Zhang, Z. Lin, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16817-16820.
- [170] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280-9283.
- [171] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13680-13683.
- [172] X. Chen, Y. Yang, H. Wang, Z. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7011-7020.
- [173] M. Nazish, C. M. Legendre, Y. Ding, B. Schluschaß, B. Schwederski, R. Herbst-Irmer, P. Parvathy, P. Parameswaran, D. Stalke, W. Kaim, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 9343-9349.
- [174] S. Fujimori, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2034-2050.
- [175] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330.
- [176] J. Fan, J. Xu, Q. Ma, S. Yao, L. Zhao, G. Frenking, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 20458-20467.
- [177] H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 65-72.
- [178] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780-787.
- [179] J. C. Jeffery, N. C. Norman, J. A. J. Pardoe, P. L. Timms, *Chem. Commun.* **2000**, 2367-2368.
- [180] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385-15398.
- [181] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799-801.
- [182] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527-7536.
- [183] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814-1818.
- [184] T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11684-11689.
- [185] R. Kimmich, *Dissertation*, noch nicht veröffentlicht, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [186] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964.
- [187] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6756-6758.
- [188] T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11758-11759.

- [189] R. Bashkurov, N. Fridman, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302678.
- [190] J.-J. Maudrich, C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2192-2200.
- [191] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4737-4751.
- [192] S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389-398.
- [193] R. Bashkurov, Y. Kratish, N. Fridman, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2898-2902.
- [194] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352-5355.
- [195] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1304-1313.
- [196] B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103-3109.
- [197] N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13827-13834.
- [198] C. Schneider, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 349-362.
- [199] H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 265-280.
- [200] W. Setaka, K. Sakamoto, M. Kira, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 4460-4462.
- [201] A. V. Protchenko, D. Dange, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10902-10905.
- [202] R. Marx, W. P. Neumann, K. Hillner, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 625-628.
- [203] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065-2066.
- [204] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, *14*, 3620-3622.
- [205] M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. v. Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 67-70.
- [206] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 4531-4536.
- [207] D. Zhou, C. Reiche, M. Nag, J. A. Soderquist, P. P. Gaspar, *Organometallics* **2009**, *28*, 2595-2608.
- [208] J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, U. Flörke, *Organometallics* **2005**, *24*, 6450-6457.
- [209] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1017-1018.

- [210] P. Winkler, *Modulpraktikum betreut durch Roman Kimmich*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- [211] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398-1438.
- [212] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227-232.
- [213] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [214] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2730-2739.
- [215] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, J. Romanski, G. Mloston, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3989-3992.
- [216] L. Benati, G. Calestani, D. Nanni, P. Spagnolo, M. Volta, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9269-9278.
- [217] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. Garrett, N. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258-2268.
- [218] D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 298-309.
- [219] J. Fabian, A. Krebs, D. Schönemann, W. Schaefer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8940-8947.
- [220] H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Wakahara, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, M. T. H. Liu, A. Meguro, S. Kyushin, H. Matsumoto, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7567-7570.
- [221] H. Li, C. Risko, J. H. Seo, C. Campbell, G. Wu, J.-L. Brédas, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12410-12413.
- [222] M. Kako, Y. Arikawa, S. Kanzawa, M. Yamada, Y. Maeda, M. Furukawa, T. Akasaka, *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102*, e1900064.
- [223] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016-21027.
- [224] C. Ma, Y. Han, D. Li, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1207-1216.
- [225] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1827-1832.
- [226] A. Tarassoli, T. Sedaghat, M. L. Helm, A. D. Norman, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 1179-1189.
- [227] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1-S19.
- [228] T. Hoz, H. Basch, in *Supplement S: The Chemistry of Sulphur-Containing Functional Groups* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1993**, pp. 1-174.
- [229] M. G. B. Drew, J. M. Kisenyi, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1723-1726.
- [230] X. Huang, R. Goddard, N. Maulide, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4292-4294.
- [231] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [232] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [233] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057-2060.

- [234] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- [235] J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, R. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 61-80.
- [236] H. Le Bozec, A. Gorgues, P. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3946-3947.
- [237] H. Le Bozec, A. Gorgues, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2486-2489.
- [238] J. Y. Le Marouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. Le Bozec, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 133-142.
- [239] W. A. Schenk, D. Kuemmerle, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 183-196.
- [240] C. Bianchini, A. Meli, G. Scapacci, *Organometallics* **1985**, *4*, 264-267.
- [241] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre, R. Hoffmann, *Organometallics* **1986**, *5*, 1733-1741.
- [242] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, *Organometallics* **1984**, *3*, 1919-1921.
- [243] M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem Soc. (A)* **1967**, 865-872.
- [244] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 546-548.
- [245] M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 255-257.
- [246] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Sclesckewitz, *Heteroat. Chem* **1999**, *10*, 554-558.
- [247] A. Fatah, R. El Ayoubi, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2007-2013.
- [248] Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2005**, 5876-5878.
- [249] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [250] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 92-96.
- [251] G. Zhang, S. Li, H. Zeng, S. Zheng, M. C. Neary, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 19086-19090.
- [252] K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1499-1500.
- [253] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6409-6415.
- [254] B. Wrackmeyer, K. Horchler, in *Annu Rep NMR Spectrosc, Vol. 22* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1990**, pp. 249-306.
- [255] J. Vicha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1770-1781.
- [256] J. Vicha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7065-7103.
- [257] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin, *Int. J. Quantum Chem* **2016**, *116*, 1404-1412.

- [258] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302-2322.
- [259] M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Science* **2016**, *354*, 730-733.
- [260] S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 486-501.
- [261] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608-3680.
- [262] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [263] C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213-4228.
- [264] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11685-11698.
- [265] 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.
- [266] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [267] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600-4601.
- [268] C. R. Samanam, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3721-3726.
- [269] C. R. Samanam, C. R. Anderson, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2993-2999.
- [270] M. J. Evans, F. M. Burke, P. M. Chapple, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8293-8303.
- [271] Z. D. Brown, J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2012**, *31*, 3768-3772.
- [272] A. C. Phung, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2021**, *40*, 3472-3479.
- [273] P. Dabringhaus, S. Zedlitz, L. Giarrana, D. Scheschkewitz, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215170.
- [274] T. Habereeder, H. Nöth, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 1387-1396.
- [275] T. Habereeder, K. Knabel, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1127-1129.
- [276] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848-3855.
- [277] E. Hupf, F. Kaiser, P. A. Lummis, M. M. D. Roy, R. McDonald, M. J. Ferguson, F. E. Kühn, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1592-1601.
- [278] I. C. Watson, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18347-18359.
- [279] J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1940-1948.
- [280] M. Chen, B. Lei, X. Wang, H. Rong, H. Song, Z. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204495.
- [281] M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94-95*, 11-36.
- [282] S. Wolf, W. Klopper, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1217-1220.

- [283] A. Morteza Najarian, F. Dinic, H. Chen, R. Sabatini, C. Zheng, A. Lough, T. Maris, M. I. Saidaminov, F. P. García de Arquer, O. Voznyy, S. Hoogland, E. H. Sargent, *Nature* **2023**, *620*, 328-335.
- [284] X. Li, Y. Guan, X. Li, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18030-18042.
- [285] C. Chen, X. Zhao, Y. Gong, Y. Liu, Z. Chen, L. Zhang, J. Chen, Z. Deng, H. Lu, M. Luo, P. Canepa, L. Mao, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 3265-3275.
- [286] K. A. Miller, J. M. Bartolin, R. M. O'Neill, R. D. Sweeder, T. M. Owens, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, N. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8986-8987.
- [287] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 4871-4881.
- [288] M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1085-1086.
- [289] T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1003-1012.
- [290] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [291] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 175-189.
- [292] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [293] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938-955.
- [294] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78.
- [295] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*.
- [296] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, e1606.
- [297] R. Guo, J. Jiang, C. Hu, L. L. Liu, P. Cui, M. Zhao, Z. Ke, C.-H. Tung, L. Kong, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7053-7059.
- [298] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9275-9286.
- [299] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649-5657.
- [300] Y. Mo, Z. Lin, W. Wu, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6469-6474.
- [301] H. Mayr, W. Foerner, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6032-6040.
- [302] C. Pranckevicius, M. Weber, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11055-11059.
- [303] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837-7839.
- [304] M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14392-14399.

- [305] Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtman, L. A. Paul, I. Siewert, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15419-15424.
- [306] C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1487-1489.
- [307] U. D. Eckensberger, M. Weber, J. Wildt, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5301-5309.
- [308] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852-12855.
- [309] B. Wrackmeyer, in *Annu Rep NMR Spectrosc, Vol. 20* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1988**, pp. 61-203.
- [310] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325-362.
- [311] H. V. Pham, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8968-8976.
- [312] W. Jarre, D. Bieniek, F. Korte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 181-182.
- [313] B. R. Beno, *Chem. Commun.* **1998**, 301-302.
- [314] A. Comandini, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5547-5559.
- [315] R. G. Miller, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1798-1800.
- [316] L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3071-3073.
- [317] L. Friedman, D. F. Lindow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2329-2333.
- [318] M. Harmata, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8886-8903.
- [319] D. A. Foley, A. R. Maguire, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1131-1175.
- [320] V. Y. LEE, *Chem* **2012**, *2*, 35-46.
- [321] A. Caise, L. P. Griffin, A. Heilmann, C. McManus, J. Campos, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15606-15612.
- [322] G. Ramaker, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 5212-5216.
- [323] V. Y. Lee, Y. Ito, H. Yasuda, K. Takanashi, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5103-5108.
- [324] G. Ramaker, A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 1302-1304.
- [325] J. M. Parr, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11012-11021.
- [326] H. Zhu, S. Fujimori, A. Kostenko, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301973.
- [327] K. Koshino, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9057-9062.
- [328] Y. Su, D. C. Huan Do, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13729-13733.

- [329] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Kruger, Y. H. Tsay, *Organometallics* **1985**, *4*, 224-231.
- [330] C. Perthuisot, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3647-3648.
- [331] A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 565.
- [332] M. Zhu, Z. Chai, Z.-J. Lv, T. Li, W. Liu, J. Wei, W.-X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6633-6638.
- [333] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, N. Simhai, C. N. Iverson, C. Müller, T. Satoh, W. D. Jones, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 157-168.
- [334] K. Koshino, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18172-18180.
- [335] R. Y. Kong, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2619-2623.
- [336] X. Zhang, L. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116658.
- [337] J. Krüger, F. Eisenhut, D. Skidin, T. Lehmann, D. A. Ryndyk, G. Cuniberti, F. García, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, G. Trinquier, J.-P. Malrieu, F. Moresco, C. Joachim, *ACS Nano* **2018**, *12*, 8506-8511.
- [338] M. Randić, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449-3606.
- [339] L. Lerena, R. Zuzak, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402122.
- [340] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3163-3173.
- [341] A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500-6503.
- [342] Y. M. Lim, M. E. Lee, J. Lee, Y. Do, *Organometallics* **2008**, *27*, 6375-6378.
- [343] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3830-3831.
- [344] J. C. C. Atherton, S. Jones, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9039-9057.
- [345] C. Bakewell, M. Garçon, R. Y. Kong, L. O'Hare, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4608-4616.
- [346] A. C. Venkatachar, R. C. Taylor, R. L. Kuczkowski, *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 17-23.
- [347] D. Wu, N. A. Fohn, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11058-11062.
- [348] S. Lin, L. Wang, N. Aminoleslami, Y. Lao, C. Yagel, A. Sharma, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4684-4691.
- [349] N. A. Kalashnikova, S. Y. Bylikin, A. A. Korlyukov, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, P. G. Taylor, A. R. Bassindale, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12681-12682.
- [350] Y. Takeuchi, K. Tanaka, K. Tanaka, M. Ohnishi-Kameyama, A. Kálmán, L. Párkányi, *Chem. Commun.* **1998**, 2289-2290.

- [351] Y. Takeuchi, L. Párkányi, A. Kálmán, M. Nishikawa, K. Tanaka, W. Mori, M. Kinoshita, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 33-38.
- [352] M. Yalpani, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 133-141.
- [353] H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5477-5478.
- [354] M. E. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4715-4720.
- [355] M. Radius, E. Sattler, H. Berberich, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12206-12213.
- [356] G. S. Hair, R. A. Jones, A. H. Cowley, V. Lynch, *Organometallics* **2001**, 20, 177-181.
- [357] S. J. K. Forrest, J. Clifton, N. Fey, P. G. Pringle, H. A. Sparkes, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2223-2227.
- [358] C. P. Manankandayalage, D. K. Unruh, C. Krempner, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 12528-12531.
- [359] M. Sajid, L. M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2243-2246.
- [360] M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1118-1121.
- [361] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4974-4977.
- [362] X. Zheng, I. Zulkifly, A. Heilmann, C. McManus, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 16416-16419.
- [363] Z. Bao, J. Wang, *Synlett* **2023**, 34, 2071-2084.
- [364] D. Wu, J. Taguchi, M. Tanriver, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16847-16858.
- [365] F. K. Scharnagl, S. K. Bose, T. B. Marder, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 1738-1752.
- [366] F. Hanusch, L. Groll, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 2001-2015.
- [367] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Heteroat. Chem* **2011**, 22, 432-437.
- [368] T. Ohtaki, W. Ando, *Organometallics* **1996**, 15, 3103-3105.
- [369] C. Shan, S. Yao, M. Driess, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6733-6754.
- [370] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395-397.
- [371] P. P. Power, *Chem. Rec.* **2012**, 12, 238-255.
- [372] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von Ragué Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 314-316.
- [373] W. Lv, Y. Dai, R. Guo, Y. Su, D. A. Ruiz, L. L. Liu, C.-H. Tung, L. Kong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202308467.
- [374] M. O. Akram, J. R. Tidwell, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212073.
- [375] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270-271, 75-88.

- [376] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.
- [377] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530-533.
- [378] G. Feng, K. L. Chan, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 7204–7209.
- [379] C. A. Caputo, Z. Zhu, Z. D. Brown, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7506-7508.
- [380] A. Bückler, C. Wölper, H. Siera, G. Haberhauer, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 640-646.
- [381] D. Wendel, W. Eisenreich, C. Jandl, A. Pöthig, B. Rieger, *Organometallics* **2016**, *35*, 1-4.
- [382] J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2546-2547.
- [383] T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, K. Sugamata, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5526-5530.
- [384] T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey, G. Frenking, C. Jones, *Organometallics* **2015**, *34*, 3175-3185.
- [385] J. A. Kelly, M. Juckel, T. J. Hadlington, I. Fernández, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2773-2785.
- [386] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Science* **2009**, *325*, 1668-1670.
- [387] R. D. Dewhurst, M.-A. Légaré, H. Braunschweig, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 131.
- [388] J.-D. Guo, T. Sasamori, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3800-3817.
- [389] J. Fan, P.-T. Chia, Z.-F. Zhang, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212842.
- [390] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947-5951.
- [391] A. Stoy, M. Härterich, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, P. Endres, M. Eyßlein, T. Kupfer, A. Deissenberger, T. Thiess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3376-3380.
- [392] J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4993-5002.
- [393] C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10961-10965.
- [394] S. Kuribayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *46*, 1045-1048.
- [395] H. Wang, J. Zhang, J. Yang, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19008-19012.
- [396] J. Liu, J. Yu, Y. Meng, L. Jin, W. Sun, L. Hou, S. Chen, F. Zeng, A. Li, W. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2635-2638.
- [397] A. Schnurr, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 6012-6019.

- [398] X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2123-2132.
- [399] J. Seravalli, S. W. Ragsdale, *Biochemistry* **2008**, *47*, 6770-6781.
- [400] P. I. Paetzold, W. Scheibitz, E. Scholl, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 646-649.
- [401] H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 88-90.
- [402] P. Paetzold, S. Neyses, L. G eret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 732-736.
- [403] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 809-810.
- [404] H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263-6267.
- [405] H. F. Bettinger, S. Brough, J. Grunenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1199-1204.
- [406] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345-347.
- [407] Y. K. Loh, K. Porteous, M.  . Fuentes, D. C. H. Do, J. Hicks, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8073-8077.
- [408] C. R. P. Millet, D. R. Willcox, G. S. Nichol, C. S. Anst ter, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202419094.
- [409] P. Kitschke, A. A. Auer, A. Seifert, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehring, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 472-478.
- [410] D. Ghereg, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2016-2022.
- [411] S. Ech-Cherif El Kettani, M. Lazraq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, H. Gornitzka, F. Ouhsaine, *Organometallics* **2007**, *26*, 3729-3734.
- [412] J. Chen, Z. Bajko, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2007**, *26*, 1563-1564.
- [413] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6658-6661.
- [414] X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126-131.
- [415] K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869-1875.
- [416] S. K. Mellerup, C. Li, J. Radtke, X. Wang, Q.-S. Li, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9634-9639.
- [417] L. Menduti, C. Baldoli, S. Manetto, M. Bolte, H.-W. Lerner, G. Longhi, C. Villani, E. Licandro, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215468.
- [418] T. Bischof, L. Be ler, I. Krummenacher, L. Erhard, H. Braunschweig, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300210.
- [419] K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917-2927.
- [420] A. D. Rohr, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, A. J. Ashe, III, *Organometallics* **2011**, *30*, 3698-3700.

- [421] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358-18361.
- [422] T. Bischof, N. Wieprecht, S. Fuchs, L. Endres, I. Krummenacher, M. Michel, C. Mihm, H. Braunschweig, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 21329-21335.
- [423] J. S. McMullen, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 14681-14684.
- [424] L. Zhang, S. Kaukver, J. McMullen, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2023**, *42*, 1711-1716.
- [425] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381-6389.
- [426] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298-2300.
- [427] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463.
- [428] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866-10873.
- [429] S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5084-5086.
- [430] S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, J. E. McGrady, C. A. Russell, S. J. Udeen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5070-5072.
- [431] H. Li, J. Yao, G. Xu, S.-M. Yiu, C.-K. Siu, Z. Wang, Y.-K. Peng, Y. Xie, Y. Wang, Z. Lu, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2590.
- [432] M. Krejčík, A. A. Viček, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1991**, *313*, 243-257.
- [433] E. Gore-Randall, M. Irwin, M. S. Denning, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8304-8316.
- [434] M. Franceschini, M. Crosta, R. R. Ferreira, D. Poletto, N. Demitri, J. P. Zobel, L. González, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21470-21484.
- [435] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 621-622.
- [436] F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2370-2383.
- [437] F. Cheng, J. M. Dyke, F. Ferrante, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 847-856.
- [438] T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2643-2653.
- [439] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 511-514.
- [440] K. Huang, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10532-10535.
- [441] K. Lee, C. M. Donahue, S. R. Daly, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9394-9406.
- [442] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 295-302.
- [443] V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11437-11444.

- [444] Y. Katsuma, H. Asakawa, M. Yamashita, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1301-1310.
- [445] Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 317-321.
- [446] Z. Lu, H. Quanz, O. Burghaus, J. Hofmann, C. Logemann, S. Beeck, P. R. Schreiner, H. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18488-18491.
- [447] J. Ruhl, N. Oberhof, A. Dreuw, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300785.
- [448] A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3592-3594.
- [449] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth-Heinemann, **2003**.
- [450] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874-2881.
- [451] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810-4813.
- [452] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, **2008**.
- [453] SAINT, APEX 2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [454] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [455] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [456] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.
- [457] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [458] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
- [459] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [460] G. M. Sheldrick, SHELXL-2018, University of Göttingen, Göttingen, **2018**.
- [461] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [462] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [463] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [464] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [465] M. Edgar, F. Zeinali, M. Mojally, C. Hughes, S. Riaz, G. W. Weaver, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *224*, 35-44.
- [466] H. M. McConnell, A. D. McLean, C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1152-1159.
- [467] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064103.
- [468] G. Santra, N. Sylvetsky, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5129-5143.

- [469] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8208-8215.
- [470] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 9248-9248.
- [471] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [472] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [473] H. Kruse, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101.
- [474] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.
- [475] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [476] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59-66.
- [477] F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 167-175.
- [478] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955-9964.
- [479] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169-7192.
- [480] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652-1671.
- [481] G. Sigalov, A. Fenley, A. Onufriev, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124902.
- [482] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1493.
- [483] S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 4039-4054.
- [484] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [485] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [486] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [487] D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10646-10647.
- [488] D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10187-10198.

## **8 Lebenslauf**

---

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, N. Bârsan, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, I. Fleischer  
G. Gauglitz, J. Glaser, T. Grösser, S. Grond, C. Huhn, W. Jäger, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, W.  
Leis, M. E. Maier, M. Manßen, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, H. Peisert, A. Schnepf,  
M. Schwarz, M. Seitz, P. Sirsch, S. Slama, R. Speith, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, K.-P.  
Zeller und T. Ziegler an der Eberhard Universität Tübingen sowie dem Institut für Anorganische Chemie