

Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen

Doppelbindungen zwischen Germanium und Hauptgruppenelementen der
Gruppen 13, 14 und 15

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. Dominik Raiser
geb. Hanselmann
aus Calw

Tübingen
2020

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

22.02.2021

Stellvertretender Dekan:

Prof. Dr. József Fortágh

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Diese Arbeit enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie die verfassten, originalen Manuskripte als Anhang und wurde im Zeitraum von April 2018 bis Dezember 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Diese Arbeit baut auf die Dissertation von *Dr. Kilian M. Krebs* und die Masterarbeit von *Dominik Raiser* im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wesemann auf.^[1]

Meinem verehrten Doktorvater und Lehrer Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich von ganzem Herzen für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis angefertigt haben zu dürfen, das entgegengebrachte Vertrauen, die spannenden Aufgabenstellungen sowie die fachlichen Anregungen und Diskussionen.

Danksagung

Dante

„Fantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist beschränkt“

Albert Einstein

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Publikationen	IV
Eigenanteil	V
Summary	VII
Zusammenfassung	VIII
Zielsetzung	IX
1 Einleitung	1
1.1 Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 14.....	1
1.1.1 Schwere Homologe des Vinylidens.....	2
1.2 Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 15.....	3
1.2.1 Germaphosphene.....	3
1.2.2 Germaarsene.....	5
1.3 Doppelbindungen zwischen Bor und Elementen der Gruppe 14.....	5
1.3.1 Silaborene.....	5
1.3.2 Germaborene.....	7
1.4 Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare.....	8
1.4.1 Plumbylen-Phosphor Lewis-Paare.....	8
1.4.2 Stannylen-Phosphor Lewis-Paare.....	9
1.4.3 Germylen-Phosphor Lewis-Paare.....	12
2 Zusammenfassung der Ergebnisse	14
2.1 Oxidative Additionen an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar.....	14
2.1.1 Oxidative Addition von GeCl_2	14
2.1.2 Oxidative Additionen von BCl_3 , BBr_3 und PhBCl_2	15
2.1.3 Oxidative Additionen von PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3	16
2.2 Reduktionen.....	17
2.2.1 Digermavinyliden.....	18
2.2.2 Germaborene.....	19
2.2.3 Pnictogenyliden- σ^4 -phosphorane.....	20
2.2.3.1 Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran.....	20
2.2.3.2 Arsanyliden- σ^4 -phosphoran.....	21
2.2.3.3 Stibanyliden- σ^4 -phosphoran.....	22
2.2.4 Reaktivität des Phosphanyliden- σ^4 -phosphorans.....	23
2.2.4.1 Kationisches Germaphosphen.....	23
2.2.4.2 Hydroaluminierung des Phosphanyliden- σ^4 -phosphorans.....	24

2.3	Reaktivitäten der Doppelbindungen	25
2.3.1	[2+2]-Cycloadditionen	25
2.3.1.1	Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylphosphaalkin	25
2.3.1.2	Reversible, lichtinduzierte [2+2]-Cycloaddition der Germaborene	26
2.3.2	Reaktivität gegenüber Aziden	28
2.3.2.1	Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylazid	28
2.3.2.2	Germaborene: Synthese von Iminoboranen durch Borylen-Transfer	29
3	Unveröffentlichte Ergebnisse	32
3.1	Gruppe 13	32
3.1.1	Oxidative Addition von BH ₃	32
3.1.2	Oxidative Addition von BI ₃	33
3.1.3	Oxidative Addition von GaCl ₃	34
3.1.4	Beobachtete Reduktionsprodukte bei der Synthese von Germaborenen	35
3.1.5	Reaktivität der Germaborene	38
3.1.5.1	[2+2]-Cycloaddition von Trimethylsilylacetylen	38
3.1.5.2	Reaktion mit Benzophenon und Bipyridin	40
3.2	Gruppe 14	43
3.2.1	Oxidative Addition von SiCl ₄	43
3.2.2	Oxidative Addition von SnCl ₂	44
3.2.3	Reaktion des Insertionsproduktes 1 mit LiAlH ₄	45
3.2.4	Metalloider Ge ₆ -Cluster	47
3.2.5	Reaktion des Digermavinylidens mit Diazabutadienen	48
3.3	Gruppe 15	49
3.3.1	Protonierung des Phosphanyliden-σ ⁴ -phosphorans	50
3.3.2	Hydrierung des Arsanlyiden-σ ⁴ -phosphorans	51
3.3.3	Kationisches Arsagermen und Germastiben	52
3.4	Experimenteller Teil	54
3.4.1	Oxidative Addition von BH ₃ (26)	54
3.4.2	Oxidative Addition von BI ₃ (27)	54
3.4.3	Oxidative Addition von GaCl ₃ (29)	54
3.4.4	Reaktion von Germaboren 11 mit Trimethylsilylacetylen (32)	55
3.4.5	Oxidative Addition von SiCl ₄ (33)	55
3.4.6	Oxidative Addition von SnCl ₂ (34)	56
3.4.7	Reaktion von 12 mit [H(OEt ₂) ₂] ⁺ [BAr ^F] ⁻ (38)	56
3.4.8	Hydrierung des Arsanlyiden-σ ⁴ -phosphorans 13 (39)	56
3.4.9	Kationisches Arsagermen (40)	56

3.4.10	Kationisches Germastiben (41)	56
4	Verzeichnisse	57
4.1	Verbindungen mit NMR-Daten	57
4.2	Kristallographie	64
4.3	Abkürzungsverzeichnis	66
4.4	Literaturverzeichnis	68
5	Publikationen	73

Publikationen

In dieser Dissertation enthaltene Publikationen.

Akzeptierte Manuskripte, bei denen ich (einer der) Hauptautor(en) bin:

Publikation I

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele and Lars Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.*

Publikation II

Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3151-3155; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3175-3180.

Publikation III

Germaborenes: Borylen Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Eur. J* **2021**, *27*, 1981-1983.

Noch nicht eingereichte Manuskripte, bei denen ich der Hauptautor bin:

Publikation IV

Two-Coordinate Group 15 Phosphoranes

D. Raiser, H. Schubert, Klaus Eichele, L. Wesemann, *Manuscript not submitted*.

* Graphical data or adapted parts are reprinted with permission from Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele and Lars Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429. Copyright (2020) American Chemical Society.

Eigenanteil

Publikation I:

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Alle Synthesen, Experimente und Analysen, außer die unten genannten, wurden von mir selbst und Kilian M. Krebs in enger Absprache durchgeführt. Die Publikation wurde kooperativ von Kilian M. Krebs, Lars Wesemann und mir verfasst.

Cyclovoltammographische Untersuchungen wurden von Kai Wurst gemessen und die experimentellen Daten von ihm und Marcus Scheele hinzugefügt. Die Elementaranalysen (CHN) wurden von Wolfgang Bock durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen sowie die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte durch Hartmut Schubert.

Publikation II:

Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

Alle Synthesen, Experimente und Analysen, außer die unten genannten, wurden von mir selbst und Kilian M. Krebs in enger Absprache durchgeführt. Die Publikation wurde kooperativ von Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann und mir verfasst.

Quantenchemische Berechnungen wurden von Christian P. Sindlinger und Lars Wesemann durchgeführt. Die Elementaranalysen (CHN) wurden von Wolfgang Bock durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen sowie die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte durch Hartmut Schubert.

Publikation III:

Germaborenes: Borylen Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

Alle Synthesen, Experimente und Analysen, außer die unten genannten, wurden von mir selbst durchgeführt. Die Publikation wurde kooperativ von Lars Wesemann und mir verfasst.

Quantenchemische Berechnungen wurden von Holger F. Bettinger durchgeführt. Die Elementaranalysen (CHN) wurden von Wolfgang Bock durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen sowie die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte durch Hartmut Schubert.

Publikation IV:

Two-Coordinate Group 15 Phosphoranes

Alle Synthesen, Experimente und Analysen, außer die unten genannten, wurden von mir selbst durchgeführt. Das Manuskript wurde kooperativ von mir und Lars Wesemann verfasst.

Die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR Experimente erfolgten durch Klaus Eichele. Die Elementaranalysen (CHN) wurden von Wolfgang Bock und Mohammad Ghani durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen sowie die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte durch Hartmut Schubert.

Summary

In this thesis, a germylene-phosphine Lewis pair was shown to act as a precursor to main group element double bonds containing germanium and one other element of the groups 13, 14 or 15. A synthetic route for their formation was introduced consisting of an oxidative addition followed by the reduction of the addition products.

By applying this synthetic route, first a digermavinyliden was synthesized containing one germanium atom which has the formal oxidation state zero. Besides its characterization, reactions towards adamantylazide and adamantylphosphorethine were shown. The latter reacted in a [2+2] cycloaddition reaction. Digermavinyliden was shown to transfer a germanium atom to adamantylazide under the release of nitrogen.

Switching to group 13, halide- and phenyl-substituted germaborenes were introduced, having authentic π -bonding between germanium and boron. These germaborenes were characterized, and it was shown that they react in a reversible and photo-induced [2+2] cycloaddition reaction with an aryl moiety of the ligand system. Furthermore, their reaction with organo azides was introduced. In the reaction with azides, germaborenes act as borylene sources by transferring borylene fragments to azides under the formation of dinitrogen and iminoboranes. In the case of the halide-substituted germaborenes, an oxidative addition of the iminoboranes to the germylene-phosphine Lewis pair was observed, yielding germanium-substituted iminoboranes.

Group 15 chlorides of phosphor, arsenic and antimony were also shown to first react in an oxidative addition with the germanium-phosphine Lewis pair. Subsequently, two coordinated, electron-rich pnictogen- σ^4 -phosphoranes were synthesised by reduction. The feature a pnictogenidene atom with two lone pairs. The phosphanylidene- σ^4 -phosphorane was converted to a cationic germaphosphene by chloride abstraction. In addition, the phosphanylidene- σ^4 -phosphorane could be examined in a hydroalumination reaction of the phosphinidene atom using diisobutylaluminium hydride.

The general procedures introduced and the compounds characterized add new insights into the chemistry of low-valent main group element compounds and their reactivity.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein Germylen-Phosphor Lewis-Paar als Ausgangsverbindung für die Synthese von Doppelbindungen genutzt werden kann, welche Germanium und ein weiteres Element der Gruppen 13, 14 oder 15 enthalten. Eine synthetische Route aus oxidativer Addition und anschließender Reduktion der Additionsprodukte konnte für die Bildung von Hauptgruppenelementdoppelbindungen etabliert werden.

Durch Anwendung dieses Syntheseweges wurde zunächst ein Digermavinyliden synthetisiert, das ein Germaniumatom mit der formalen Oxidationsstufe Null enthält. Neben seiner Charakterisierung wurden Reaktionen mit Adamantylazid und Adamantylphosphorethin vorgestellt. Letzteres reagiert in einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit der Ge=Ge Doppelbindung. Es konnte gezeigt werden, dass das Digermavinyliden bei der Reaktion mit Adamantylazid unter Freisetzung von Stickstoff ein Germaniumatom überträgt.

Beim Wechsel zur Gruppe 13 wurden halogenid- und phenylsubstituierte Germaborene eingeführt, die eine authentische π -Bindung zwischen Germanium und Bor aufweisen. Diese Germaborene wurden charakterisiert, und es konnte gezeigt werden, dass sie in einer reversiblen und photoinduzierten [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit einem Arylrest des Ligandensystems reagieren. Weiterhin wurde ihr Reaktionsverhalten gegenüber Organoaziden vorgestellt. Bei der Reaktion mit Aziden wirken Germaborene als Borylenquellen und übertragen Borylenfragmente unter Bildung von Iminoboranen. Im Falle der halogensubstituierten Germaborene reagieren die entstandenen Iminoborane in einer oxidativen Addition mit dem Germylen-Phosphor Lewis-Paar und es konnten germaniumsubstituierte Iminoborane erhalten werden.

Es wurde gezeigt, dass Chloride der Gruppe 15 (Phosphor, Arsen und Antimon) oxidativ an das Germanium-Phosphor Lewi-Paar addieren. Anschließend wurden zweifachkoordinierte, elektronenreiche Pnictogen- σ^4 -phosphorane durch Reduktion synthetisiert, welche ein Pnictogenidinatome mit zwei freien Elektronenpaaren besitzen. Das Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran wurde durch Chloridabstraktion zu einem kationischen Germaphosphen umgesetzt. Zudem konnte das Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran in einer Hydroaluminierungsreaktion des Phosphinidenatoms mit Diisobutylaluminiumhydrid untersucht werden.

Die eingeführten allgemeinen Verfahren und die charakterisierten Verbindungen geben einen weiteren Einblick in die Chemie von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen und deren Reaktivität.

Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Thesis war die Untersuchung von Verbindungen mit Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen. Hierfür soll ein Germylen-Phosphor Lewis-Paar genutzt werden, welches aufgrund des Germaniumatoms in der Oxidationsstufen +II in der Lage ist, unter Oxidation in Element-Halogen Bindungen zu insertieren. Nach der oxidativen Addition sind die erhaltenen Insertionsprodukte in Reduktionen zur Synthese niedervalenter Verbindungen zu untersuchen. Hierbei wird das Lewis-basische Phosphoratom genutzt, um die niedervalenten Hauptgruppenelemente zu stabilisieren und π -Bindungen zwischen Germanium und den insertierten Elementen zu bilden. Durch diese Kombination aus oxidativer Addition und anschließender Reduktion sollen weitere Beispiele für Doppelbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und einem Germaniumatom synthetisiert werden.

Im Weiteren sind Reaktivitätsuntersuchungen der Doppelbindungen gegenüber unterschiedlichen Reagenzien durchzuführen. Diese Untersuchungen sollen ein umfassenderes Gesamtbild zur Reaktivität und Charakteristik der synthetisierten, niedervalenten Moleküle liefern.

Kapitel 1

gibt einführend einen Überblick über Verbindungen, welche π -Bindungen zwischen einem Germaniumatom und Atomen anderer Hauptgruppenelemente enthalten. Zusätzlich werden vorangehende Arbeiten zu Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren zusammengefasst.

Kapitel 2

fasst die Ergebnisse der angehängten Publikationen I, II, III und IV zusammen.

Kapitel 3

umfasst alle weiteren Ergebnisse, welche während dieser Arbeit erzielt, aber nicht veröffentlicht wurden.

Kapitel 4

enthält Verzeichnisse über neue Verbindungen und Kristallstrukturdaten, das Abkürzungsverzeichnis sowie das Literaturverzeichnis.

Kapitel 5

enthält die innerhalb dieser Thesis verfassten Publikationen I, II, III und IV, welche in Kapitel 2 zusammengefasst wurden.

1 Einleitung

Die Doppelbindungsregel besagt, dass π -Bindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen (Hauptquantenzahl $n \geq 3$) nicht möglich sein sollten.^[2] Doch mittlerweile sind in der Literatur viele Beispiele für mehrfachgebundene p-Block Elemente bekannt und das Verständnis für Bindungssituationen an schweren Hauptgruppenelementen hat sich stark weiterentwickelt.^[3] Hierbei konnten für niedervalente Hauptgruppenelemente der Gruppe 13, 14 und 15 verschiedene Ligandensysteme eingeführt werden, welche entweder durch einen großen sterischen Anspruch die Verbindungen kinetisch stabilisieren, oder durch Erhöhung der Elektronendichte am Hauptgruppenelement für eine thermodynamische Stabilisierung sorgen.^[4]

Als schweres Homolog des Kohlenstoffs ist Germanium in den Oxidationsstufen +II und +IV bekannt und das erste Digermen konnte von der Arbeitsgruppe von *Lappert* durch kinetische Stabilisierung synthetisiert werden.^[5] Neben Doppelbindungen zwischen Germanium und anderen Gruppe 14 Elementen sind für Germanium mittlerweile auch Mehrfachbindungen mit Elementen der Gruppen 13 und 15 bekannt.^[6] Die wichtigsten Vertreter zwischen Germanium und Elementen der Gruppen 13, 14 und 15 sollen im Folgenden vorgestellt werden.

1.1 Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 14

Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Liganden führte 1976 zur Synthese der ersten stabilen, das bedeutet bei Raumtemperatur unter Schutzgas lagerbaren, niedervalenten Germaniumverbindung durch die Arbeitsgruppe von *Lappert* (Abbildung 1.1 links).^[5a] Seither wurden diese Ligandensysteme stetig weiterentwickelt und zum Beispiel auch das in dieser Thesis verwendete Triisopropylterphenyl-System (Ar^*) von *Power et. al.* eingeführt (Abbildung 1.1 rechts).^[7] Aufgrund dieser Entwicklungen sind mittlerweile zahlreiche Germene ($Ge=C$), Silagermene ($Ge=Si$), Digermene ($Ge=Ge$) sowie Stannagerme ($Ge=Sn$) in der Literatur bekannt und vielseitig diskutiert.^[4b, 6a, 7b, 8] Daher wird im nächsten Abschnitt ausschließlich auf schwere Homologe des Vinylidens eingegangen.

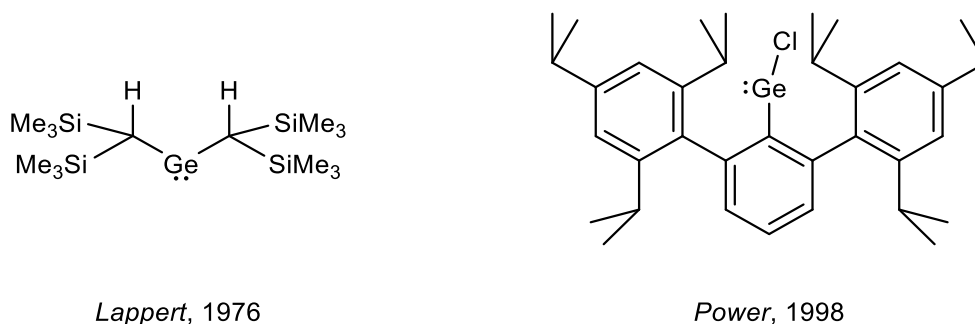
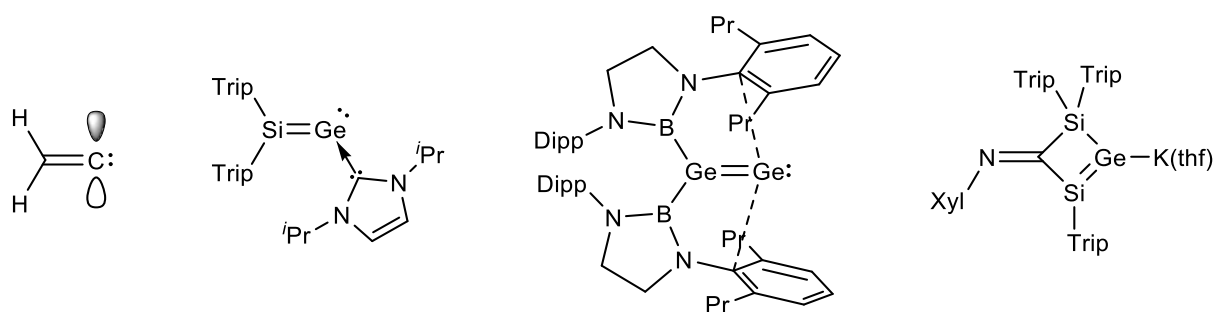


Abbildung 1.1: Das erste stabile Germylen von *Lappert et. al.* (links) und das Ar^* -stabilisierte Germylen von *Power et. al.* (rechts).

1.1.1 Schwere Homologe des Vinylidens

Als Vinylidene bezeichnet man Kohlenstoffverbindungen, welche eine Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoffatom in der Oxidationsstufe +II und einem Kohlenstoffatom in der Oxidationsstufe 0 enthalten (Abbildung 1.2). Letzteres besitzt somit ein freies Elektronenpaar sowie ein leeres p-Orbital. Diese hochreaktiven Verbindungen können unter anderem mit Metallkomplexen abgefangen werden.^[9] Ein NHC-stabilisiertes Silagermyliden konnte 2013 von der Arbeitsgruppe von *Scheschkewitz* synthetisiert werden.^[10] Hierzu wurde ein Gemisch aus einem sterisch anspruchsvollen Silan und einem NHC-stabilisierten Germaniumdichlorid mit Li-Naphthalid reduziert. Die Reaktivität der Si-Ge Doppelbindung konnte zudem in einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit Phenylacetylen gezeigt werden. Hierbei wurde die für Germa-silene bekannte Stereoselektivität, welche durch einen schrittweisen Mechanismus sowie einen ersten Angriff am positiv polarisierten Si-Atom erklärt werden kann, beobachtet.^[11]



Methylen

Scheschkewitz, 2013

Aldridge, 2016

Scheschkewitz, 2020

Abbildung 1.2: Methylen und schwere Homologe der Vinylidene.

Im Jahr 2016 gelang der Arbeitsgruppe von *Aldridge* die Synthese eines Digermylids, einem schweren Homolog der klassischen Vinylidene (Abbildung 1.2).^[12] Ein NHC-stabilisiertes und borylsubstituiertes Germylen wurde hierfür in einem ersten Schritt zu einem dikationischen Digermylen reduziert. Durch Oxidation und einer Migration des Borylliganden konnte das Digermyliden erhalten werden. Das terminal gebundene Germaniumatom wird hierbei durch die Arylliganden stabilisiert und quantenchemische Berechnungen zeigen, dass das HOMO des Digermylids der π -Bindung und das LUMO der π^* -Bindung zwischen den Germaniumatomen entsprechen.

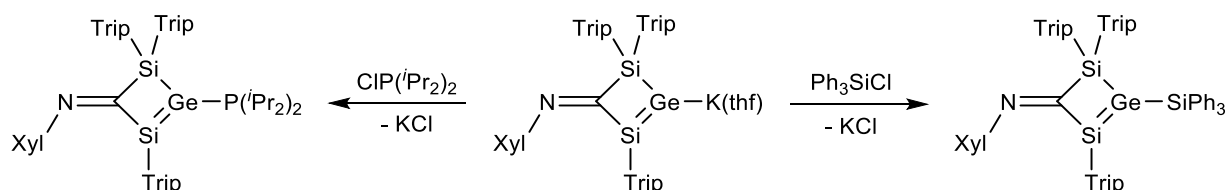


Abbildung 1.3: Reaktivität des Vinylanions gegenüber elektrophilen Verbindungen.

Wiederum der Arbeitsgruppe von *Scheschkewitz* gelang vor Kurzem die Synthese eines Si=Ge Analogon eines Vinylanions mit einer negativen Ladung am Ge-Atom.^[13] Die cyclische Struktur des Anions ist in Abbildung 1.2 dargestellt und konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Die Synthese erfolgte hierbei aus dem Digermen (Dimer) oder dem ⁱPrNHC-stabilisierten Monomer eines cyclischen Germylens durch Reduktion mit KC₈. Das Kaliumatom konnte durch THF oder 18-Krone-6 stabilisiert werden. Die Reaktivität des nucleophilen Ge-Atoms wurde durch Reaktion mit Elektrophilen wie TMSCl oder Chlorophosphanen untersucht (Abbildung 1.3).

1.2 Doppelbindungen zwischen Germanium und Elementen der Gruppe 15

Stabile Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen einem Gruppe 15 Element und Germanium sind für Stickstoff, Phosphor und Arsen bekannt. Auch hierbei war die Einführung geeigneter Ligandensysteme entscheidend und im Folgenden werden Beispiele für stabile Germaphosphen und Germaarsene dargelegt.

1.2.1 Germaphosphen

Das erste stabile Germaphosphen konnte im Jahr 1985 beschrieben werden.^[14] Germaphosphen galten zuvor als reaktive Intermediate, welche nur durch Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen waren.^[6a, 14a] Die Synthese erfolgte hierbei durch Dehydrohalogenierung eines Halogermaphosphans und das entstandene Germaphosphen konnte durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert werden (Abbildung 1.4).

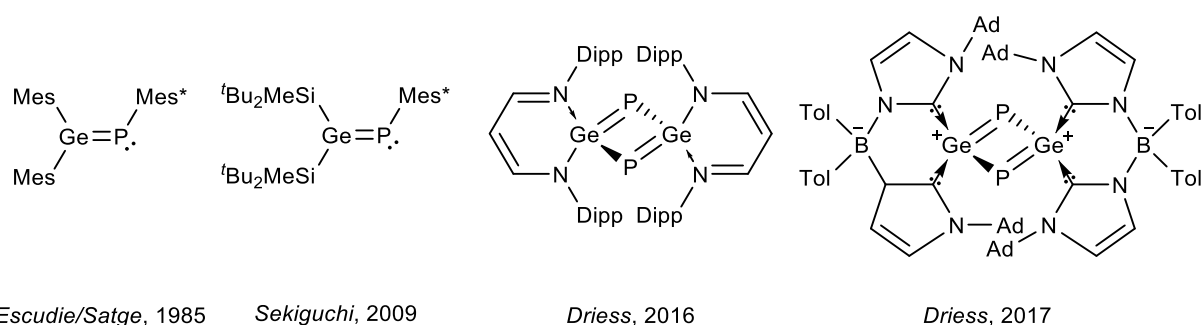


Abbildung 1.4: Literaturbeispiele für Germaphosphen.

Eine neue Art der Stabilisierung, die „Push-Pull“ Variante, konnte im Jahr 2009 von der Arbeitsgruppe von *Sekiguchi* genutzt werden, um ein Germaphosphen zu synthetisieren, welches elektronenschiebende Substituenten am Germaniumatom (Push) und elektronenakzeptierende Substituenten am Phosphoratom (Pull) besitzt (Abbildung 1.4).^[15] Der Ge-P Bindungsabstand dieses Germaphosphens ist mit 2.1748(14) Å etwas länger als die zuvor schon bekannten Bindungslängen für

Germaphosphene $[2.138(3)\text{-}2.144(3)\text{ \AA}]^{[6a, 14b]}$ und der Push-Pull Effekt konnte zudem anhand einer starken Tieffeldverschiebung $[416.3\text{ ppm}]$, durch Entschirmung des Phosphoratoms, im ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet werden.

Ein neutrales Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran Germylen konnte von der Arbeitsgruppe von *Kato* im Jahr 2016 durch den Einsatz von NaPCO vorgestellt werden.^[16] Durch Adduktbildung des Germylens an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte ein phosphanstabilisiertes Germaphosphene synthetisiert werden (Abbildung 1.5).^[17] Die Adduktbildung des Germylens an das Lewis-saure Boratom ging mit einer Verkürzung des Ge-P Bindungsabstandes auf $2.194(1)\text{ \AA}$ [Edukt: $2.247(2)\text{ \AA}$] einher und legt somit eine Ge-P π -Wechselwirkung nahe.

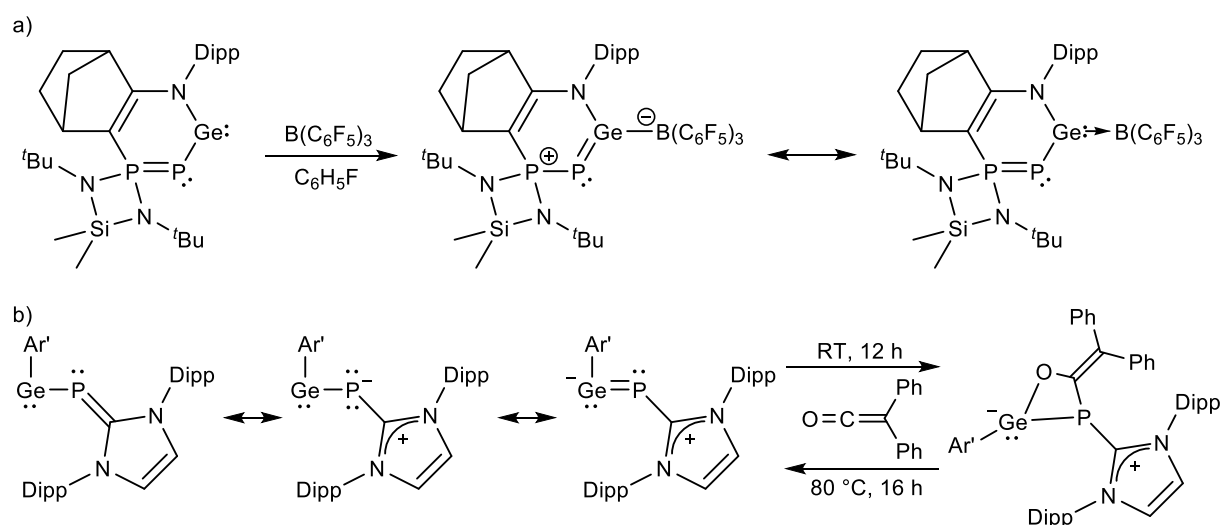


Abbildung 1.5 a) Synthese eines phosphansubstituierten Germaphosphens und b) Germaphosphiniden mit π -Wechselwirkung sowie reversible [2+2]-Cycloaddition von Diphenylketen.

Ebenfalls ausgehend von NaPCO konnte die Arbeitsgruppe von *Driess* durch lichtinduzierte Abspaltung von CO ein 1,3-Digerma-2,4-diphosphacyclobutadien synthetisieren (Abbildung 1.4).^[18] Die Bindungslängen in den Ge_2P_2 -Einheiten liegen für beide Derivate zwischen $2.2658(5)\text{ \AA}$ (β -Ketamin) und $2.291(1)\text{ \AA}$ (Diborat), was in beiden Fällen einer Verringerung der Bindungsabstände im Vergleich zu den jeweiligen Edukten entspricht.

Ein Germylenphosphiniden mit signifikanter π -Wechselwirkung konnte die Arbeitsgruppe von *Inoue* beschreiben (Abbildung 1.5).^[19] Die hierbei formulierte Doppelbindung zwischen dem Germanium- und Phosphoratom ist mit $2.2364(5)\text{ \AA}$, analog zu den beschriebenen Doppelbindungen der Arbeitsgruppe von *Driess*, für Germaphosphene lang. Quantenchemische Berechnungen konnten jedoch zeigen, dass ein nicht zu vernachlässigender Doppelbindungscharakter durch Verschiebung von Elektronendichte des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms in das leere p-Orbital des Germylens beschrieben werden kann. Das Dipp^+NHC -stabilisierte Germylenphosphiniden reagiert reversibel in einer [2+2]-Cycloaddition mit der CO Doppelbindung von Diphenylketen und zeigt damit eine mit klassischen Germaphosphenen vergleichbare Reaktivität.^[20]

1.2.2 Germaarsene

Mit steigender Periode und damit Atommasse der Hauptgruppenelemente wird eine Mehrfachbindung schwieriger zugänglich und weniger favorisiert.^[3a, 3b] Daher ist es nicht verwunderlich, dass das einzig bekannte Beispiel für eine Ge-As Doppelbindung erst wenige Jahre alt ist. Den Arbeitsgruppen von *Sekiguchi* und *Lee* gelang im Jahr 2018 die Synthese eines Arsagermens durch Verwendung eines „Push-Pull“ Ligandensystems.^[21] Hierzu wurde das sterisch anspruchsvolle Germaniumdianion $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{GeLi}_2$ mit dem Arsendifluorid Mes^*AsF_2 in einer Salzmetathesereaktion umgesetzt (Abbildung 1.6). Die Röntgenkristallstruktur weist, neben einer Winkelsumme um das Germaniumatom von 360° , eine kurze Ge-As Bindung von $2.2727(9) \text{ \AA}$ auf, was der Summe der kovalenten Doppelbindungsradien von Germanium und Arsen entspricht [2.25 \AA].^[22]

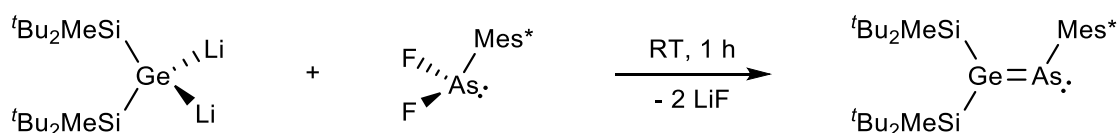


Abbildung 1.6: Synthese des Germaarsens von *Sekiguchi et al.* durch Salzmetathese.

Zusätzlich konnte der Doppelbindungscharakter durch quantenchemische Berechnungen bestätigt werden. Weitere Berechnungen zeigen zudem, dass die Bindungspolarität nur sehr gering ausgeprägt ist und dies unter anderem auf das „Push-Pull“ Ligandensystem zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde wiederum ein Jahr später von der Gruppe von *Nagurniak* in einer Theoriepublikation genauer untersucht.^[23] Der theoretische Überblick konnte einerseits die kovalente Doppelbindung zwischen Germanium- und Arsenatom sowie die experimentell erhaltene Struktur bestätigen, andererseits konnte gezeigt werden, dass die Reste am Germaniumatom für den „Push-Pull“ Effekt verantwortlich sind. Generell wurde in unterschiedlichen Modellrechnungen durch Variation der Systeme eine kovalentpolare Interaktion für die Ge-As Doppelbindung mit einem Orbitalbindungsanteil von 52 % berechnet.

1.3 Doppelbindungen zwischen Bor und Elementen der Gruppe 14

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die literaturbekannten Beispiele gegeben werden, welche eine Doppelbindung zwischen Silizium oder Germanium und Bor besitzen. Die ersten stabilen leichteren Homologen, die Methyleneborane $\text{R}_2\text{C}=\text{BR}$, konnten im Jahr 1985 von *Glaser*, *Nöth* und Mitarbeitern isoliert werden.^[24]

1.3.1 Silaborene

Im Jahr 2006, und somit 21 Jahre Forschung nach der ersten Isolierung von Methyleneboranen, gelang die erste Synthese und Charakterisierung eines stabilen Silaborens der Arbeitsgruppe von *Sekiguchi*.^[25]

Das Siliziumdianion $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{GeLi}_2$ wurde hierbei mit $(\text{tmp})\text{BCl}_2$ bei Raumtemperatur umgesetzt (Abbildung 1.7). Das Silaboren wurde mit einer hohen Ausbeute von 72 % in Form von gelben Kristallen erhalten und zeigt im ^{11}B -NMR Spektrum ein breites Singulett mit einer Verschiebung zu niedrigen Frequenzen bei 87.7 ppm. In der Kristallstruktur ist eine lineare Anordnung der Si-B-N Einheit sichtbar, was auf eine allenische Stabilisierung hindeutet. Die Si-B Bindungslänge beträgt 1.8379(17) Å und die Reaktion dieses Silaborens mit TMS-Acetylid ergab ein anionisches Silaboren mit einem Si-B Bindungsabstand von 1.933(3) Å (Abbildung 1.7). Im ^{11}B -NMR kann die Addition des Acetylids durch eine Verschiebung des Signals zu 55.3 ppm beobachtet werden.

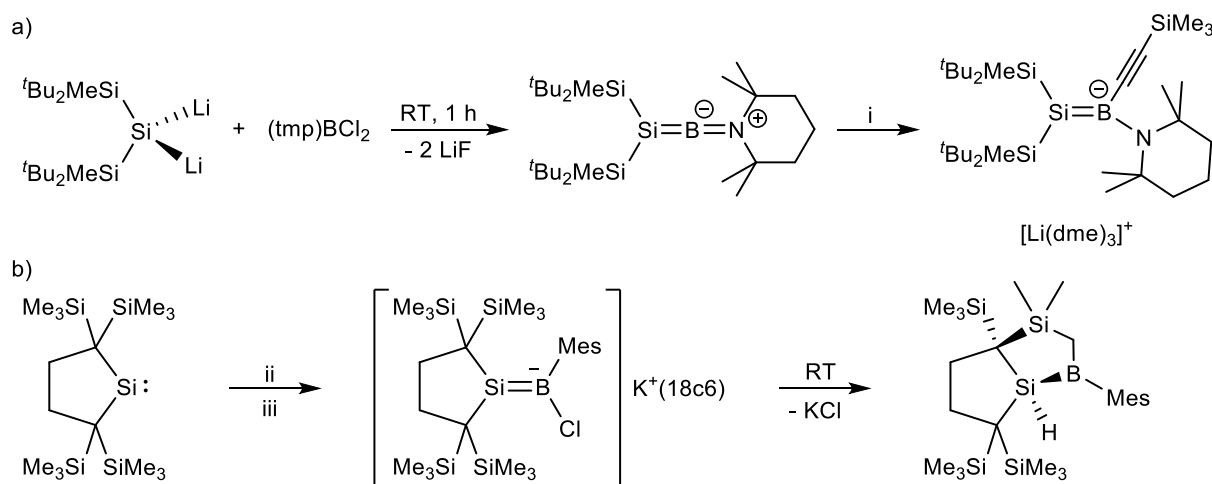


Abbildung 1.7: a) Synthese und Reaktivität des ersten stabilen Silaborens und b) Synthese und intramolekulare CH-Aktivierung des Chloradduktes von *Iwamoto* und Mitarbeitern. i) $[\text{Me}_3\text{SiCC}^-][\text{Li}^+]$, 60 °C, 30 min, DME; ii) MesBCl_2 , RT, Hexan; iii) $\text{K}^+(\text{18c6})$, RT, DME.

Weitere 10 Jahre dauerte es bis zur Synthese des zweiten stabilen Silaborens durch die Arbeitsgruppe von *Iwamoto*.^[26] Durch oxidative Addition von MesBCl_2 an ein cyclisches Silen und anschließender Reduktion sollte ein neutrales Silaboren synthetisiert werden. Isoliert werden konnte jedoch das anionische Chloraddukt des Silaborens (Abbildung 1.7), welches eine Si-B Bindungslänge von 1.589(2) Å und eine lange B-Cl Bindung von 1.879(2) Å in der Kristallstruktur aufweist. Diese Bindungslängen in Kombination mit einer Winkelsumme von 359.31 ° um das Siliziumatom können als struktureller Beweis für eine Si-B Doppelbindung angesehen werden. Weitergehend konnte bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Chlortriphenylmethan das Edukt der Reduktion (Insertionsprodukt) sowie ein Trityldimer durch Chloridabstraktion beobachtet werden. Thermisch erfolgt bei Raumtemperatur eine CH-Aktivierung an einer Methylgruppe des Liganden unter KCl-Fällung (Abbildung 1.7). Diese Reaktion konnte durch die Zugabe des Chlorid-Abfangreagenzes $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ beschleunigt werden.^[27]

1.3.2 Germaborene

Die Arbeitsgruppe von *Sekiguchi* beschrieb im Jahr 2005 ein durch „Push-Pull“ Liganden stabilisiertes Intermediat mit einer Ge-B Doppelbindung, welches jedoch nicht isoliert werden konnte.^[28] *Müller, Albers* und Mitarbeiter beschrieben im Jahr 2018 ein intermediäres Germol, welches eine Doppelbindung zu einem Boratom aufweist.^[29] Beide Beispiele konnten jedoch nicht isoliert oder nachgewiesen werden. Die ersten stabilen, isolierten Germaborene wurden zeitgleich als Teil dieser Thesis und von der Arbeitsgruppe von *Kinjo* im Jahr 2020 publiziert.^[64, 30] Im Folgenden wird das Germaboren von *Kinjo* und Mitarbeitern vorgestellt, welches, analog zum ersten bekannten Silaboren, durch eine allenische Struktur stabilisiert ist.^[25] Die Synthese des Germaborens gelang hierbei durch die Kombination von oxidativer Addition und Reduktion. Die oxidative Addition von $(\text{SiMe}_3)_2\text{NBCl}_2$ an ein cyclisches Boryl-Germylen Phosphanaddukt gelang mit 73 % Ausbeute. Die anschließende Reduktion mit drei Äquivalenten KC_8 ergab mit einer Ausbeute von 68 % das orangefarbene Germaboren (Abbildung 1.8). Neben einer Winkelsumme um das Germaniumatom von 340° , welche die mit Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesene pyramidale Koordination des Germaniumatoms unterstreicht, legt die trigonal planare Koordination des Stickstoffatoms [$\Sigma_{\text{Winkel}} = 359^\circ$] eine allenische Struktur nahe.

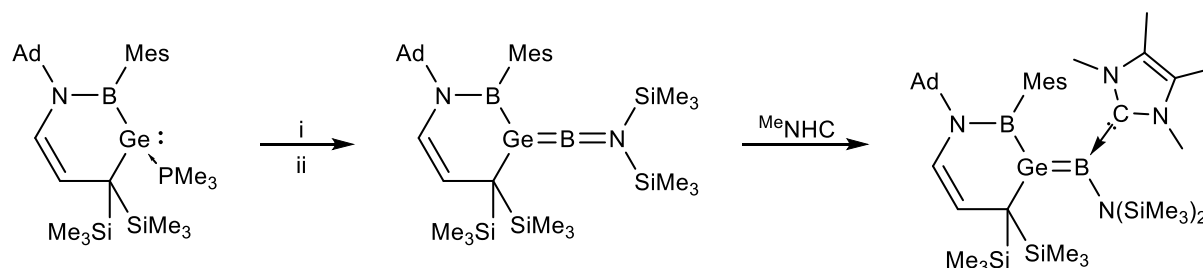


Abbildung 1.8: Synthese des Germaborens der Arbeitsgruppe von *Kinjo* sowie dessen Reaktion mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$. i) $(\text{SiMe}_3)_2\text{NBCl}_2$, Toluol, RT, 14 h; ii) 3 KC_8 , Toluol, RT, 16 h.

Diese allenische Struktur konnte durch Umsetzung des Germaborens mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ gebrochen werden, dabei konnte ein NHC-stabilisiertes Germaboren erhalten werden (Abbildung 1.8). Hierbei vergrößert sich die Ge-B Bindungslänge zu $1.967(4) \text{ \AA}$ und die Resonanz im ^{11}B -NMR Spektrum erfährt eine Verschiebung zu 35.5 ppm. Zudem konnte Wasserstoff bei 1 Bar Druck an die Doppelbindung addiert werden. Beim Erhitzen auf 60°C unter Wasserstoffatmosphäre addiert ein weiteres Äquivalent H_2 unter Bruch der Ge-B Bindung.

1.4 Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare

Es war unter anderem die Aktivierung von Wasserstoff, welche Lewis-Säure/Base-Paare in den Fokus der Forschung rückte (Abbildung 1.9).^[31] Durch die räumliche Trennung der Lewis-Säure und -Base, welche eine klassische Adduktbildung verhindert, gelang es den Arbeitsgruppen von *Stephan* und *Erker* den Begriff der „Frustrierten Lewis-Säure/Basen-Paare“ zu prägen.^[32]

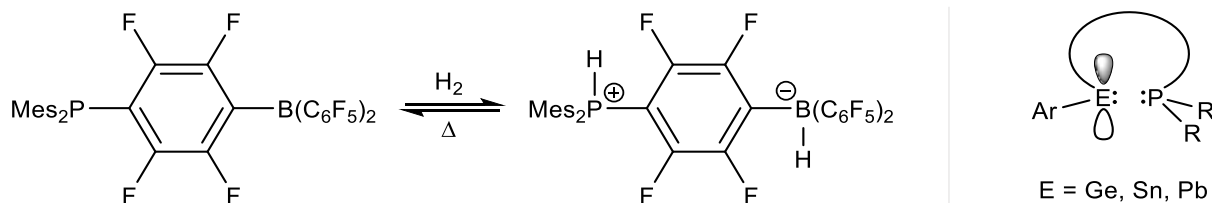


Abbildung 1.9: Aktivierung von Wasserstoff durch ein FLP (links). Schematische Darstellung von Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren (rechts). Ar = Trip₂(C₂H₃), Mes₂(C₆H₃); R = Ph, Cy, ⁱPr.

Inspiziert von diesen Ergebnissen konnten innerhalb des Arbeitskreises mehrere cyclische Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare eingeführt werden, welche ich im Folgenden vorstelle. Die Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare besitzen einerseits ein Tetrylen, ein zweiwertiges Atom der Gruppe 14 (Ge, Sn, Pb), und andererseits ein Lewis-basisches Phosphoratom. Tetrylene haben aufgrund eines freien Elektronenpaares sowie einem leeren p-Orbitals einen bivalenten Charakter und können als Lewis-Säure und -Base agieren (Abbildung 1.9).^[33]

1.4.1 Plumbylen-Phosphor Lewis-Paare

Die ersten Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare, welche das schwerste Gruppe 14 Atom Blei enthalten, konnten im Jahr 2016 vorgestellt werden.^[34] Hierfür wurde ein sterisch anspruchsvolles Bromsubstituiertes Plumbylen mit zwei verschiedenen Lithiumsalzen umgesetzt. Hierbei entstehenden dreibeziehungsweise viergliedrige Plumbylen-Phosphor Lewis-Paare, welche nur im viergliedrigen Derivat eine Wechselwirkung zwischen dem Lewis-basischen Phosphoratom und dem leeren p-Orbital des Plumbylens zeigen. Dies spiegelt sich auch in den Verschiebungen der Resonanzen im ³¹P-NMR Spektrum mit -20.3 ppm (dreigliedriges Derivat) und -69.2 ppm (viergliedriges Derivat) wieder. Für das dreigliedrige Derivat konnte neben der Addition von Adamantylazid auch die Addition an die Dreifachbindung von TMS-Acetylen beschrieben werden (Abbildung 1.10).

Bei Reaktivitätsuntersuchungen zu Hydroborierungen mit dem kleineren Plumbylen-Phosphor Lewis-Paar konnte neben Wasserstoff das literaturbekannte Diplumbin [(Ar*Pb)₂] beobachtet werden.^[35] Dies führte zu weiteren Untersuchungen und schlussendlich zur Isolierung des ersten Blei(II)hydrids, welches durch die Umsetzung von Catecholboran mit dem dreigliedrigen Plumbylen-Phosphor Lewis-Paar synthetisiert werden konnte (Abbildung 1.10).^[36] Dieses niedervalente Bleihydrid

zeigt eine starke Verschiebung zu hohen Frequenzen im ^1H -NMR Spektrum mit 35.61 ppm in Lösung und 31.1 ppm im Festkörper für das Hydridsignal. Diese außergewöhnliche Verschiebung konnte schon 2016 von *Vicha* und *Straka* durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagt werden und ist auf relativistische Effekte durch das schwere Pb-Atom zurückzuführen.^[37]

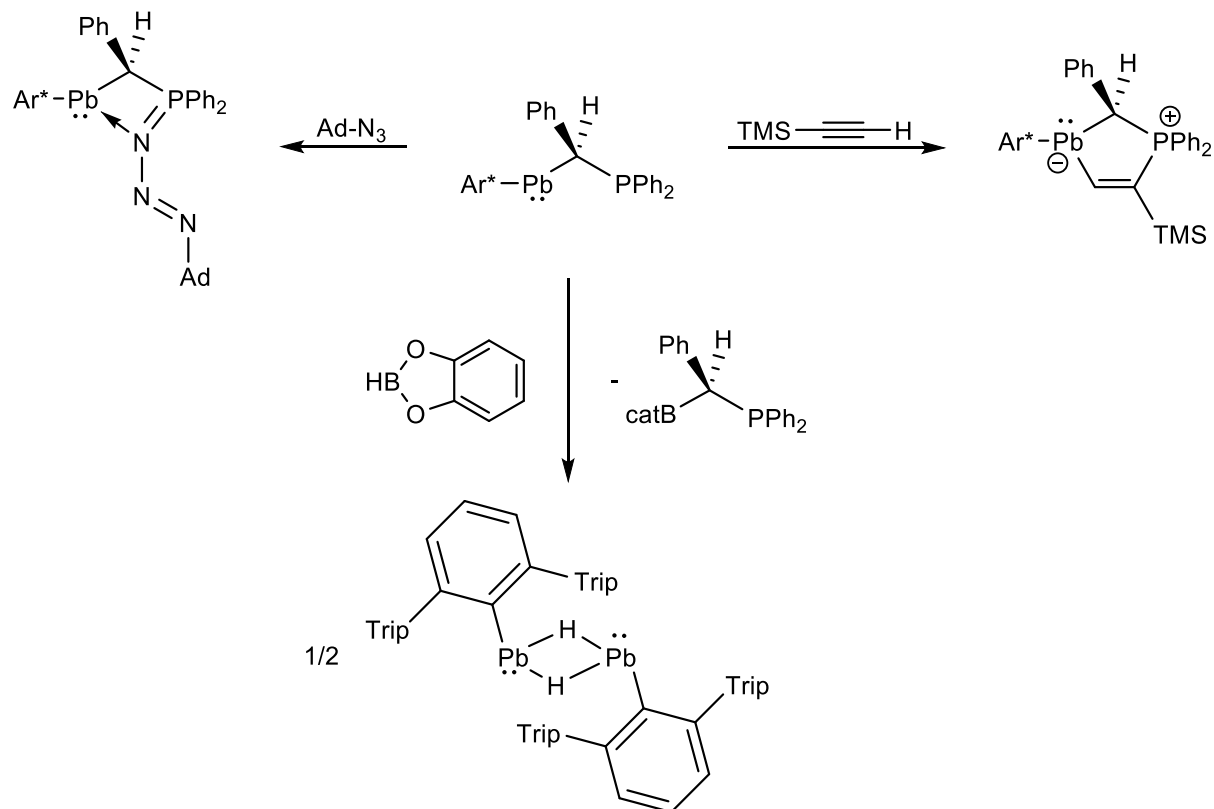


Abbildung 1.10: Reaktivitäten des dreigliedrigen Plumbylen-Phosphor Lewis-Paars gegenüber AdN₃ (links), TMS-Acetylen (rechts) und die Synthese des ersten Pb(II)-Hydrids (unten).

1.4.2 Stannylen-Phosphor Lewis-Paare

Das erste Tetrylen-Phosphor Lewis-Paar konnte in Form eines Phosphastannirans, in welchem das Stannylen durch den sterisch anspruchsvollen Trip-Liganden stabilisiert ist, im Jahr 2013 präsentiert werden.^[38] Dieses dreigliedrige Phosphastanniran wurde in Additionsreaktionen mit Alkinen und Alkenen umgesetzt, dabei konnten Phosphastannacyclopentene isoliert werden. Im Falle des Olefins bildet sich ein Gleichgewicht und es handelt sich hierbei um eine reversible Addition.

Noch im selben Jahr konnten ein viergliedriges und ein fünfgliedriges Derivat synthetisiert werden.^[39] Im ^{31}P -NMR Spektrum zeigt das viergliedrige Derivat mit -41.5 ppm eine zum Phosphorstanniran ähnliche Verschiebung [-38.6 ppm] und lediglich das größte Derivat weicht mit einer chemischen Verschiebung von 20.3 ppm von diesem Wert ab. Dies steht im Einklang mit der Vergrößerung des cyclischen Systems sowie der ^iPr -Reste am Phosphoratom. Auch zeigt das größere

Stannylen-Phosphor Lewis-Paar im Gegensatz zu den kleineren Derivaten keine Reaktion mit Acetylenen und für das viergliedrige System konnten unterschiedliche Reaktivitäten untersucht werden.

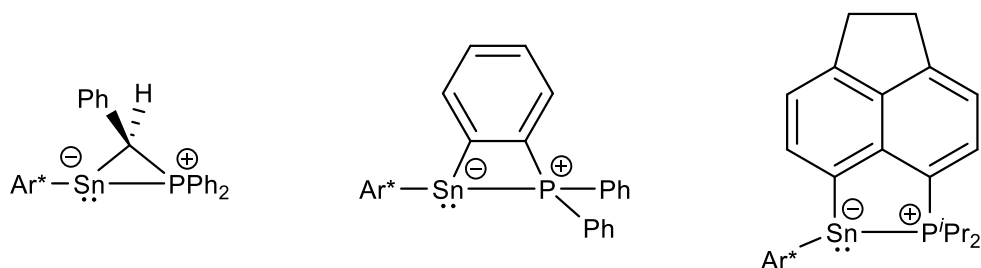


Abbildung 1.11: Übersicht über die bekannten Stannylen-Phosphor Lewis-Paare.

Die Reaktivität des viergliedrigen Stannylen-Phosphor Lewis-Paars gegenüber Übergangsmetallen konnte genutzt werden, um die Vielfältigkeit des Systems unter Beweis zu stellen.^[40] So wurde gezeigt, dass eine Variation des sterisch anspruchsvollen Liganden am Zinnatom möglich ist. Weiterhin führt ein Wechsel der Substituenten am Phosphoratom, was einen direkten Einfluss auf die Lewis-basischen Eigenschaften des Phosphans hat, zu unterschiedlichen Koordinationsmodi des Stannylen-Phosphor Lewis-Paars. Die Lewis-sauren sowie -basischen Eigenschaften des Stannylens konnten in einem Gleichgewicht beobachtet werden, in welchem das Zinnatom als Elektronendonator oder -Akzeptor vorliegt (Abbildung 1.12).

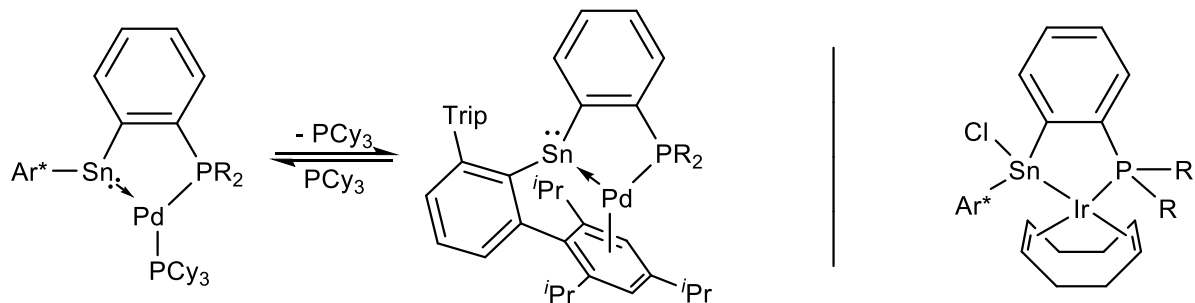


Abbildung 1.12: Stannylen als Donor oder Akzeptor im Gleichgewicht (links). Oxidative Addition von Ir(I)Cl und das Stannylen-Phosphor Lewis-Paar (rechts). R = Cy, Ph.

Ein solches Gleichgewicht wurde auch durch eine einfache oder zweifache Koordination des viergliedrigen Stannylen-Phosphor Lewis-Paars an ein Palladiumatom gezeigt.^[40b] Darüber hinaus konnten, durch Insertion in M(I)-Chloridbindungen (M = Ir, Rh, Au), Übergangsmetalle durch Oxidation des Zinnatoms stabilisiert werden. Im Falle von Rhodium sowie Iridium konnten hierbei monomere Phosphor-Zinn Metallkomplexe isoliert werden und bei der Umsetzung mit Gold ein dimerer Goldkomplex. Für das dreigliedrige Derivat gelang zudem die oxidative Insertion in eine Pt-C Bindung unter Oxidation des Stannylens.

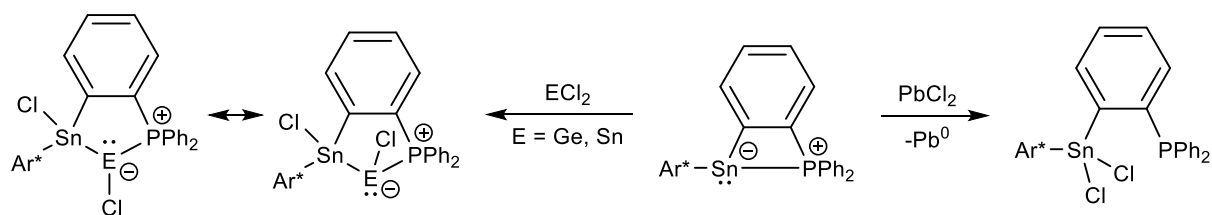


Abbildung 1.13: Oxidative Addition von GeCl₂ und SnCl₂ (links) sowie die Oxidation zur Sn(IV)-Verbindung mit PbCl₂ (rechts).

In der Literatur waren Oxidative Additionen für das viergliedrige Stannylen-Phosphor Lewis-Paar in Reaktionen mit zweiwertigen Gruppe 14 Elementchloriden (Ge, Sn, Pb) breits bekannt (Abbildung 1.13).^[41] Einerseits konnte die oxidative Addition für GeCl₂ und SnCl₂ beobachtet werden und andererseits für PbCl₂ eine langsame Redoxreaktion zu einer Sn(IV)-Verbindung unter der Bildung von elementarem Blei (Abbildung 1.13). Mithilfe von temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-EXSY-NMR Experimenten konnte zudem die Bildung von cis/trans-Diastereomeren nachgewiesen werden, welche in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen (Abbildung 1.13). Die ³¹P-NMR Spektren zeigten Verschiebungen zu höheren Frequenzen für die Produkte der oxidativen Addition und unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: ³¹P-NMR Daten und das Verhältnis in Prozent der Produkte der oxidativen Addition an das viergliedrige Stannylen-Phosphor Lewis-Paar.

Elementchlorid	Substituent Phosphan	δ ³¹ P (%) [ppm]	¹ J _{PSn} (¹¹⁹ Sn/ ¹¹⁷ Sn) [Hz]	² J _{PSn} [Hz]
SnCl ₂	Ph	33.2 (85)	1132.5/1082.3	29.5
		34.2 (15)	1187.9/1082.3	34.6
	Cy	43.1 (70)	1332.4/1273.4	50.3
		49.9 (30)	1423.3/1359.7	39.5
GeCl ₂	Ph	40.3 (30)	-	104.1
		40.7 (70)	-	64.3
	Cy	44.0 (60)	-	135.9
		51.0 (40)	-	120.12

Die hier beschriebene Reaktivität der oxidativen Addition ist eine Reaktivität der Tetrylene, welche im Laufe dieser Thesis aufgegriffen wurde um Hauptgruppenelemente an das analoge Germylen-Phosphor Lewis-Paar zu addieren. Auch mit Germanium konnten innerhalb des Arbeitskreises schon verschiedene Reaktivitäten gezeigt werden und diese werden im nächsten Kapitel beschrieben.

1.4.3 Germylen-Phosphor Lewis-Paare

Analog zu den Stannylen- und Plumblylen-basierten Verbindungen konnten die entsprechenden drei- und viergliedrigen Germylen-Phosphor Lewis-Paare im Jahr 2013 in der Literatur etabliert werden.^[34] Die Synthese erfolgte ebenfalls aus dem Germylen $\text{Ar}^*\text{-GeCl}$ und den Lithiumsalzen der Phosphorverbindungen. Das in dieser Thesis verwendete Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** und dessen Synthese sind in Abbildung 1.14 schematisch dargestellt.

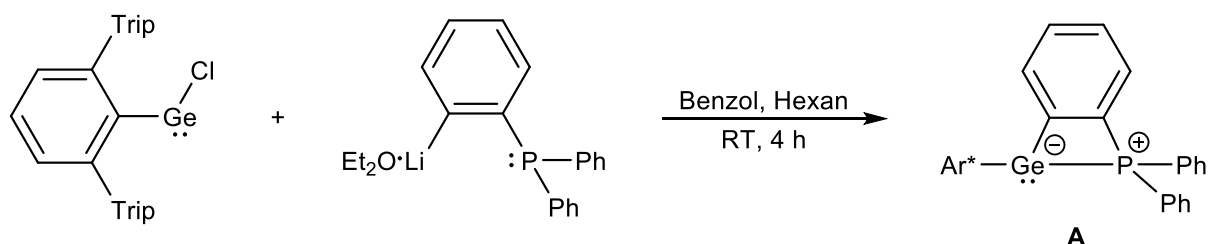


Abbildung 1.14: Synthese des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A**.

Im ^{31}P -NMR Spektrum weist **A** eine chemische Verschiebung von -26.0 ppm auf. Bei der Umsetzung mit TMS-Acetylen konnte eine Addition an das Phosphor- und Germaniumatom nachgewiesen werden. Mit Phenylacetylen beobachtet man nach mehreren Tagen eine 1,4-Migration eines Phenylrestes des Phosphoratoms auf das Germaniumatom und es kommt anschließend zu einer Inversion des Phosphorzentrums (Abbildung 1.15).

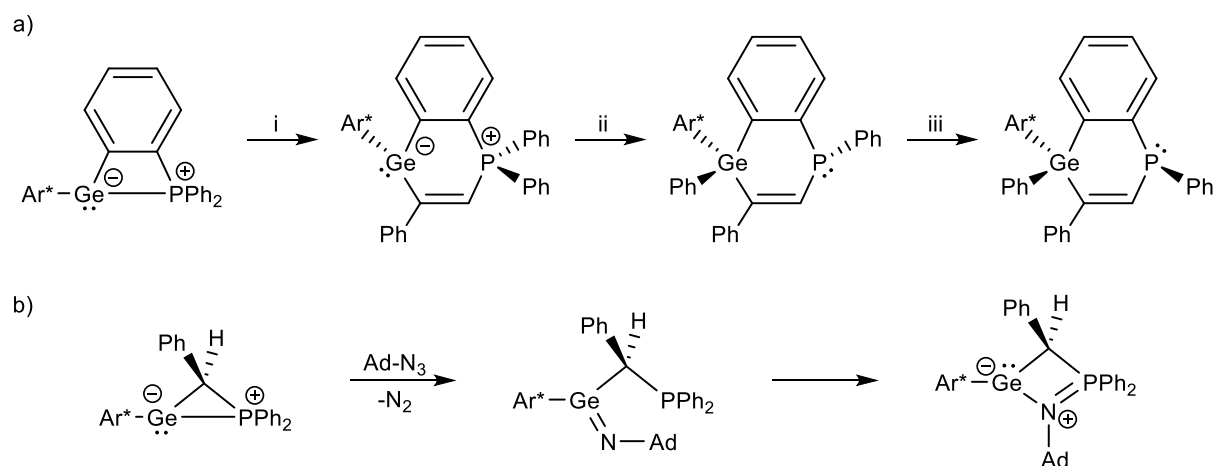


Abbildung 1.15: a) Addition von Phenylacetylen (i), 1,4-Phenylmigration (ii) und Inversion des Phosphoratoms (iii). b) Reaktion des dreigliedrigen Germylen-Phosphor Lewis-Paars mit AdN_3 , ganz rechts das erhaltene Staudinger-Produkt.

Im Weiteren konnte für das dreigliedrige Derivat das Produkt einer Staudinger-Reaktion beobachtet werden. Bei dieser Art von Reaktion kommt es, ausgehend von Aziden und Phosphanen, zur Bildung eines Phosphazens, welches im Falle der Tetrylen-Phosphor Lewis-Paare allerdings über das

Tetrylenzentrum gebildet wird. Dieses kinetische Zwischenprodukt weist eine trigonal-planare Koordination um das Germaniumatom auf. Anschließend findet eine Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Produkt statt (Abbildung 1.15).

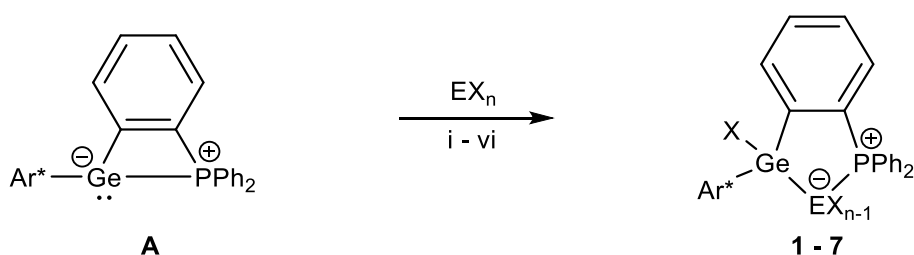
Das Produkt der Staudinger-Reaktion wurde schon zuvor für das Stannyl-Phosphor Lewis-Paar erhalten und es konnte gezeigt werden, dass innerhalb dieser Gruppe ähnliche Reaktivitäten zu beobachten sind.^[39] Für das zinnbasierte Lewis-Paar wurden oxidative Additionen und Redoxreaktionen mit Hauptgruppenelementchloriden beschrieben. Mit dem Grundwissen dieser Beobachtungen sollte innerhalb dieser Thesis das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** in oxidativen Additionen mit Hauptgruppenelementen umgesetzt und diese Insertionsprodukte reduziert werden.

2 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Publikationen I-IV zusammengefasst werden.^[6c, 6d, 42] Der Aufbau erfolgt hierbei analog zur verwendeten Reaktionsabfolge. Es werden zuerst die oxidativen Additionen beschrieben, dann die Reduktionen und deren Produkte. Als Letztes wird die beobachtete Reaktivität der niedervalenten Verbindungen diskutiert.

2.1 Oxidative Additionen an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar

Oxidative Additionen von ECl_2 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) und Übergangsmetallchloriden an das viergliedrige Stannylen-Phosphor Lewis-Paar konnten schon gezeigt werden.^[40b, 41] Oxidative Additionen sind ebenfalls für Germylene in der Literatur bekannt und konnten innerhalb dieser Arbeit erfolgreich für GeCl_2 , BCl_3 , BBr_3 , PhBCl_2 sowie ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** durchgeführt werden.^[43] Auch im Falle von PhBCl_2 erfolgt die oxidative Addition einer B-Cl Bindung. Alle Synthesen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Reaktionen wurden stets mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie beobachtet und das Edukt **A** zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum eine Resonanz bei -26.0 ppm.^[34]



	E	X	Lösemittel	Temperatur	Zeit	Produkt
i	Ge	Cl	Et_2O	$-40\text{ °C} \rightarrow \text{RT}$	16 h	1
ii	B	Cl / Br	<i>n</i> -Hexan	RT	4 h	2 / 3
iii	BPh	Cl	<i>n</i> -Hexan	RT	4 h	4
iv	P	Cl	<i>n</i> -Hexan	RT	1 h	5
v	As	Cl	<i>n</i> -Pentan	-40 °C	2 h	6
vi	Sb	Cl	Et_2O	-40 °C	3 h	7

Abbildung 2.1: Oxidative Additionen an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A**.

2.1.1 Oxidative Addition von GeCl_2

Die oxidative Addition von GeCl_2 wurde in Et_2O bei -40 °C durchgeführt und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Abbildung 2.1). Hierbei ist eine Entfärbung der anfangs orangefarbenen Lösung zu beobachten. Das farblose Insertionsprodukt **1** kann nach Waschen mit *n*-Hexan mit einer Ausbeute von 92 % erhalten werden. Analog zu den Beobachtungen der oxidativen

Addition an das viergliedrige Stannylene-Phosphor Lewis-Paar konnte ein Diastereomerenverhältnis im ^{31}P -NMR beobachtet werden (vgl. Abbildung 1.13 links).^[41] Das Hauptisomerenpaar zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 29.2$ ppm (ca. 94 %) und das zweite Isomerenpaar ist um 4.7 ppm zu höheren Frequenzen verschoben (33.9 ppm, ca. 6 %).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte ein *cis*-Isomer erhalten werden (Abbildung 2.2). Der erhaltene Ge-Ge Bindungsabstand liegt mit 2.5201(5) Å im Bereich für bekannte Ge-Ge Einfachbindungen und die Winkelsumme um das dreifachgebundene Ge-Atom, welches ein freies Elektronenpaar besitzt, beträgt 273.9 °.^[44]

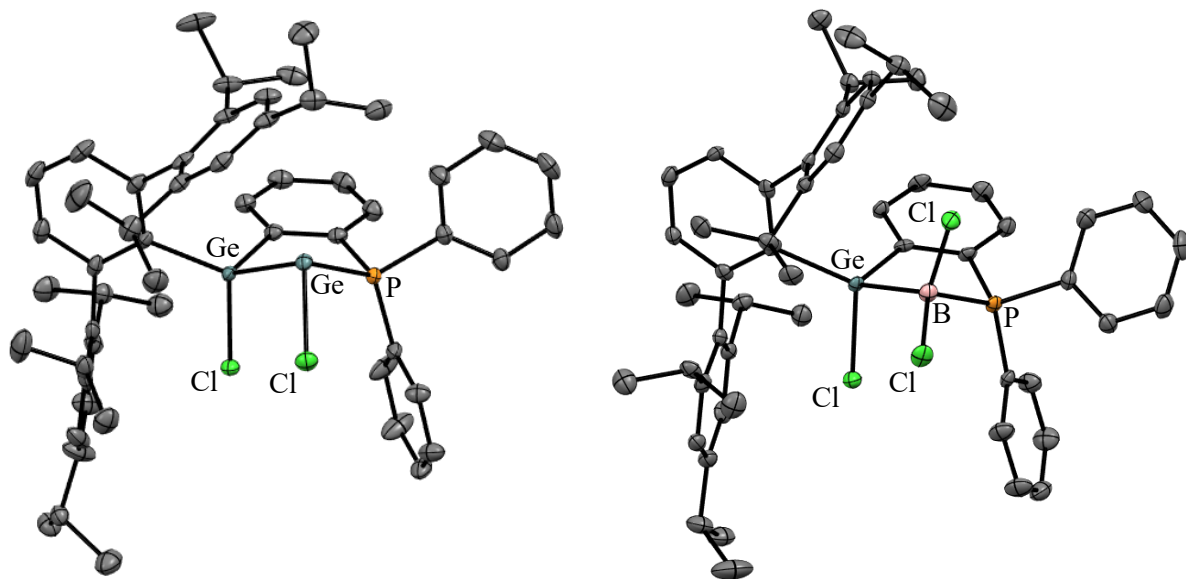


Abbildung 2.2: Molekülstrukturen im Festkörper von **1** (links) und **2** (rechts).

2.1.2 Oxidative Additionen von BCl_3 , BBr_3 und PhBCl_2

Im Falle der Gruppe 13 erfolgte eine erfolgreiche oxidative Addition für BCl_3 (**2**), BBr_3 (**3**) und PhBCl_2 (**4**). Stets ist eine Insertion in eine Bor-Halogenid Bindung zu beobachten. Die Reaktionen konnten in *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Abbildung 2.1), wobei die farblosen Insertionsprodukte **2** – **4** mit hohen Ausbeuten durch Filtration erhalten und charakterisiert werden konnten. In den ^{11}B -NMR Spektren konnten jeweils Singulets für die vierfachkoordinierten Boratome beobachtet werden [**2**: -0.3 ppm; **3**: -13.1 ppm; **4**: -5.5 ppm]. In den ^{31}P -NMR Spektren werden Signale detektiert, welche im Vergleich zum Edukt **A** zu höheren Frequenzen verschoben sind [**2**: 3.9 ppm; **3**: 6.8 ppm; **4**: 9.3 ppm].

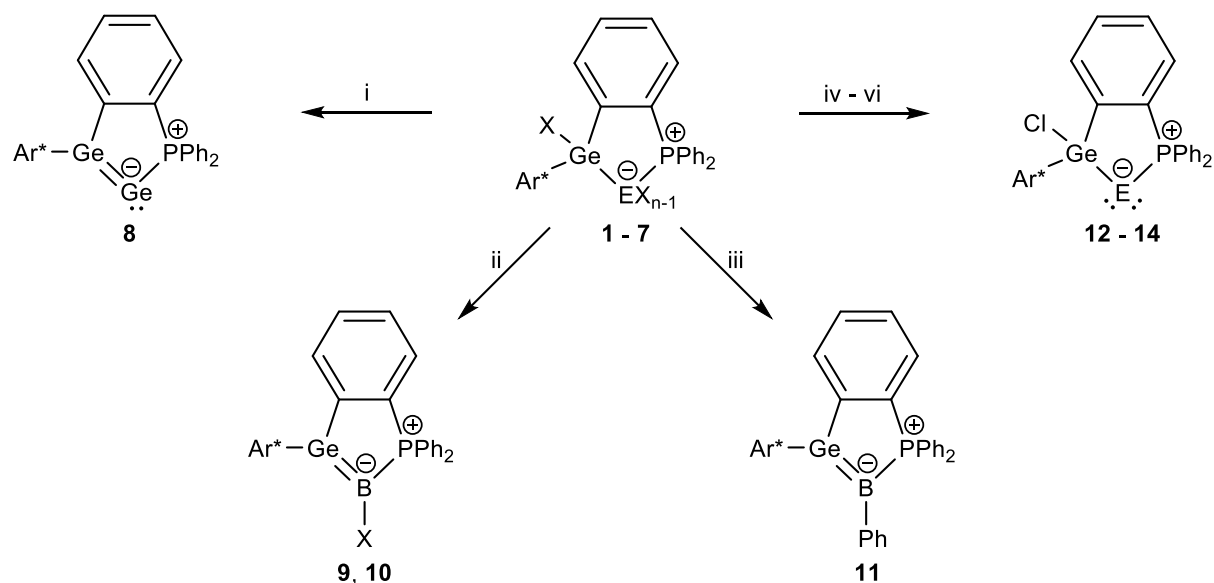
Die beobachteten Ge-B Bindungsabstände [**2**: 2.095(5) Å; **3**: 2.089(2) Å; **4**: 2.103(3) Å] liegen im erwarteten Bereich für Ge-B Einfachbindungen und die Molekülstruktur von **2** ist als Beispiel in Abbildung 2.2 dargestellt.^[12, 45]

2.1.3 Oxidative Additionen von PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3

Die oxidativen Additionen der Elemente der Gruppe 15 wurden stets mit vorgekühlten Lösungen oder direkt bei -40 °C durchgeführt (Abbildung 2.1). Im Falle von Phosphor und Arsen wurden die Insertionen in *n*-Hexan durchgeführt, da man aufgrund der geringen Löslichkeit der Produkte **5** und **6** diese direkt abfiltrieren kann. Die oxidative Addition von SbCl_3 wurde in Et_2O bei -40 °C durchgeführt. Im ^{31}P -NMR Spektrum erhält man für das Produkt **7** ein Singulett bei 38.2 ppm. Die Resonanz im ^{31}P -NMR Spektrum für **6**, also dem Produkt der oxidativen Addition von AsCl_3 , wird bei 52.6 ppm detektiert. Im ^{31}P -NMR Spektrum des oxidativen Additionsproduktes von PCl_3 (**5**) sind zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 54.7 ppm und -103.6 ppm zu beobachten. Das Signal bei höheren Frequenzen kann dem Phosphoniumatom zugewiesen werden und das andere Signal dem zweifach chloresubstituierten Phosphoranidatom. Die hohe Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PP}} = 468.3\text{ Hz}$ spiegelt den direkten Kontakt der Phosphoratome in **5** wieder. Die Strukturen im Festkörper von **5** – **7** zeigen Ge-E [**5**: 2.3455(7) Å; **6**: 2.4394(3) Å; **7**: 2.6139(2) Å] und E-P Bindungslängen [**5**: 2.2225(8) Å; **6**: 2.3509(6) Å; **7**: 2.5771(5) Å], welche in den erwarteten Bereichen für diese Bindungsabstände liegen.^[18a, 46] Alle Strukturen weisen innerhalb der ECl_2 -Einheit eine längere E-Cl Bindung auf [$\Delta(\text{E-Cl})$: 0.4651 Å (**5**), 0.2884 Å (**6**), 0.1478 Å (**7**)] und das entsprechende Chloratom nähert sich etwas dem Germaniumatom an. Dieser, von beispielsweise $[\text{PCl}_4]^-$, literaturbekannte Effekt wird mit steigender Periode kleiner und lässt sich strukturell auch an einem kleinen Ge-E-Cl Winkel ablesen [**5**: 67.20(2) °; **6**: 68.132(15) °; **7**: 68.000(11) °].^[46c, 47] Die insertierten Elemente liegen alle in einer wippenförmigen Koordination („seesaw“ oder „bisphenoidal“) vor, was durch den kleinen Ge-E-P Winkel [**5**: 88.90(3) °; **6**: 86.778(17) °; **7**: 82.417(11) °] und den hierdurch entstehenden Raum in der äquatorialen Ebene für das freie Elektronenpaar am insertierten Element E zu erklären ist.^[5b, 48]

2.2 Reduktionen

Verschiedene Reduktionsmittel wie Na-Sand, Mg(I) (^{Mes}Nacnac-Mg(I)-Dimer) oder ein Mg/C₁₀H₁₄ (Anthracen) System konnten genutzt werden um Verbindungen mit Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen zu synthetisieren.^[49] In Abbildung 2.3 sind die erhaltenen Produkte **8** – **13** schematisch dargestellt und die verwendeten Reduktionsmittel und Bedingungen aufgelistet. Nachfolgend werden die einzelnen Produkte und Synthesen diskutiert.



	Edukt	E	X	Reagenzien	Lösemittel	Temperatur	Zeit	Produkt
i	1	Ge	Cl	Mg(I) Na-Sand	Et ₂ O Et ₂ O	-40 °C → RT RT	1 h 16 h	8
ii	2 / 3	B	Cl / Br	Mg 10 mol% C ₁₀ H ₁₄	THF	RT	4 h	9 / 10
iii	4	B	Ph	Mg 10 mol% C ₁₀ H ₁₄	THF	RT	4 h	11
iv	5	P	Cl	Na-Sand	Et ₂ O	RT	72 h	12
v	6	As	Cl	LiBEt ₃ H	THF	RT	0.5 h	13
vi	7	Sb	Cl	Mg(I) Na-Sand	<i>n</i> -Hexan Et ₂ O	-40 °C → RT RT	0.5 h 48 h	14

Abbildung 2.3: Übersicht über die durchgeführten Reduktionen und die erhaltenen Produkte **8** – **14**.

2.2.1 Digermavinyliden

Das Produkt der Reduktion **1** konnte bei Raumtemperatur mit Na-Sand (52 % Ausbeute) oder mit einem Mg(I)-Reagenz (72 % Ausbeute) synthetisiert werden. Für die zweite Variante wurde die Lösung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während der Reduktion färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot und das Digermavinyliden **8** konnte in Form von dunkelroten Kristallen aus einer konzentrierten *n*-Hexan Lösung erhalten werden. Die Molekülstruktur von **8** (Abbildung 2.4) weist einen kurzen Ge-Ge Bindungsabstand von $2.30597(19)\text{ \AA}$ auf und die Winkelsumme um das dreifachkoordinierte, trigonal planare Ge-Atom beträgt 358.8° . Der gefundene Ge-Ge Bindungsabstand ist vergleichbar mit dem Digermavinyliden der Arbeitsgruppe von Aldridge [$2.312(1)\text{ \AA}$].^[12] Eine Verkürzung der Ge-P Bindung auf $2.3894(4)\text{ \AA}$ ist, im Vergleich zum Edukt **1** [$2.4952(9)\text{ \AA}$], zu beobachten. Dieser kann jedoch mit dem PMe_3 -Addukt eines Germylens verglichen werden.^[44c]

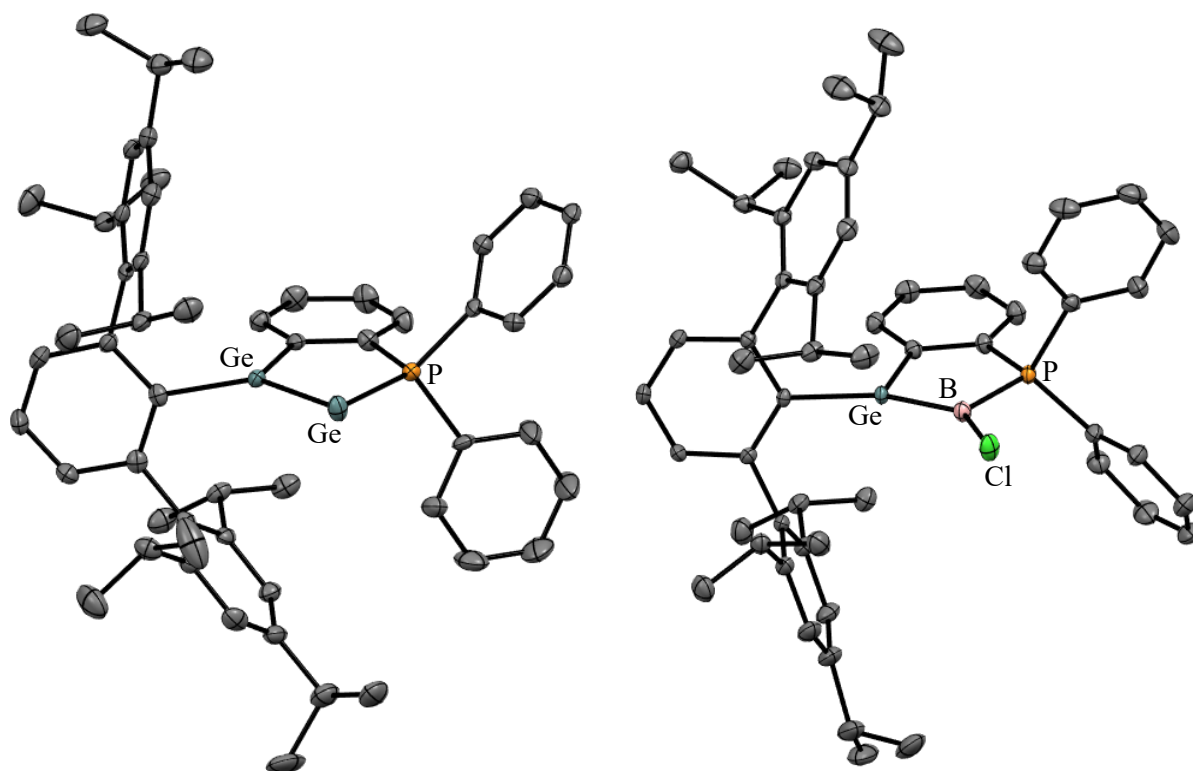


Abbildung 2.4: Molekülstrukturen im Festkörper von **8** (links) und **9** (rechts).

Im ^{31}P -NMR Spektrum von **8** wird ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 59.2 ppm detektiert und quantenchemische Berechnungen zeigen, dass das HOMO und LUMO an der Ge-Ge Doppelbindung lokalisiert sind. Das HOMO wird hierbei durch das π -Orbital und das LUMO durch das π^* -Orbital der Ge-Ge Doppelbindung repräsentiert. Der berechnete Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO beträgt $\Delta E = 1.677\text{ eV}$ (162 kJ/mol) und im UV/VIS-Spektrum zeigt **8** ein breites Absorptionsmaximum bei 508 nm (2.4 eV). Durch cyclische Voltammetrie konnten eine irreversible, elektrochemische Oxidation ($-0.5\text{ V vs. Fc/Fc}^+$) sowie eine Reduktion ($-2.7\text{ V vs. Fc/Fc}^+$) gemessen

werden. Trotz der Irreversibilität der elektrochemischen Reaktionen konnte eine ungefähre HOMO-LUMO Lücke von 2.2 eV berechnet werden. Die Werte der Berechnung und Messung sind somit gut miteinander vergleichbar, da für die Berechnung das Molekül in der Gasphase simuliert wurde und es ein bekanntes Phänomen ist, dass berechnete HOMO-LUMO Abstände kleiner ausfallen als experimentell gemessene Werte.^[50]

2.2.2 Germaborene

Für die Synthese der Germaborene **9** – **11** wurden die Insertionsprodukte **2** – **4** mit Mg und 10 mol% Anthracen reduziert (Abbildung 2.1). Hierfür wurden Mg und Anthracen in THF vorgelegt und 2 – 3 Tropfen Dibromethan zugegeben um die Oberfläche der Magnesiumspäne zu aktivieren. Nach ca. fünf Minuten wurden anschließend die Edukte **2** – **4** zugegeben und eine Rotfärbung der Reaktionslösung konnte beobachtet werden. Nach Extraktion mit *n*-Pentan konnten die Germaborene **9** – **11** als rote Feststoffe erhalten werden (Ausbeuten: 78 % (**9**), 57 % (**10**), 93 % (**11**)).

Die phosphanstabilisierten Germaborene **9** – **11** (Abbildung 2.4) weisen kurze Ge-B Bindungslängen [**9**: 1.886(2) Å; **10**: 1.895(3) Å; **11**: 1.899(3) Å] auf, welche kürzer als die von *Kinjo et. al.* gefundenen Ge-B Bindungsabstände sind.^[30] Darüber hinaus sind die Ge-Atome [Σ Winkel **9**: 359.6 °; **10**: 359.6 °; **11**: 359.3 °] und B-Atome [Σ Winkel **9**: 359.8 °; **10**: 360.0 °; **11**: 359.8 °] von **9** – **11** trigonal planar koordiniert. Sie bilden zusammen mit dem P-Atom sowie der verbrückenden C₆H₄-Einheit eine Ebene und die B-P Bindungslängen [**9**: 1.888(2) Å; **10**: 1.878(3) Å; **11**: 1.896(3) Å] verkleinern sich im Vergleich zu den Edukten **2** – **4** nur geringfügig.

Für das phenylsubstituierte Germaboren **11** erhält man im ³¹P-NMR Spektrum ein verbreitertes Singulett bei 12.6 ppm und im ¹¹B-NMR Spektrum ein im Vergleich zum Edukt **4** zu höheren Frequenzen verschobenes, breites Singulett bei 16.2 ppm. Die Breite bei halber Höhe des Signals (hw) im ³¹P-NMR liegt bei ca. 200 Hz und ist damit vergleichsweise schmal mit Blick auf die Resonanzen in den ³¹P-NMR Spektren der Halogen-substituierten Germaborene **9** [5.2 ppm, 485 Hz hw] und **10** [7.3 ppm, 452 Hz hw]. Diese starke Verbreiterung durch die Kopplung zum Boratom ist auch im ¹¹B-NMR in Form von Dublett Resonanzen sichtbar. Die Kopplungskonstanten im ¹¹B-NMR betragen ¹J_{PB} = 132.0 Hz (**9**) sowie ¹J_{PB} = 134.0 Hz (**10**) und die beobachteten chemischen Verschiebungen betragen 17.3 ppm (**9**) und 10.3 ppm (**10**). Zusammengefasst erfahren alle Germaborene (**9** – **11**) im Vergleich zu den Edukten **2** – **4** eine Verschiebung der Signale im ¹¹B-NMR zu höheren Frequenzen und die stärkere P-B Wechselwirkung ist durch eine Verbreiterung bzw. Erhöhung der Multiplizität der Resonanzen in den ¹¹B- und ³¹P-NMR Spektren widerspiegelt.

Für **9** und **10** wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Hierbei konnte eine gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Bindungslängen festgestellt werden [**9**: exp. 1.886(2) Å, ber. 1.910 Å; **10**: exp. 1.895(3) Å, ber 1.910 Å] und das HOMO ist durch die Ge-B π -Bindung repräsentiert. Mithilfe der Methode der natürlichen Bindungorbitale (NBO) wurde für **10**

eine Bestzung der σ -Bindung zwischen Germanium und Bor mit 1.94 Elektronen und der π -Bindung zwischen diesen Elementen mit 1.67 Elektronen berechnet.^[51] Der kovalente Mehrfachbindungscharakter von **10** wird ebenfalls von einem Wiberg Bindungsindex (WBI) von 1.51 wiedergegeben. Die Polarisierung der σ - und π -Bindung ist nur leicht in Richtung des Boratoms verschoben [σ : Ge(44.2 %)-B(55.8 %); π : Ge(42.3 %)-B(57.7 %)]. Für weitere NBO- und NRT-Analysen (natural resonance theory) wurden die sterisch anspruchsvollen Reste Ar* und Ph in **9** und **10** durch Methylreste ersetzt (**9*** und **10***), wobei ebenfalls eine hohe Besetzung der Ge-B Doppelbindung mit Elektronen [**9***: σ 1.97, π 1.77; **10***: σ 1.96, π 1.78] berechnet werden konnte. Mit 29.0 % (**9***) bzw. 28.7 % (**10***) dominiert in beiden Fällen eine Resonanzstruktur, welche eine Ge-B Doppelbindung aufweist. Die für das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** ebenfalls mögliche zweifach basenstabilisierte Resonanz mit einem freien Elektronenpaar am Boratom, also mit einem Borylen, hat jedoch nur einen berechneten Anteil von <1 %.

Alle experimentellen und berechneten Ergebnisse bestätigen eine effiziente p-Orbitalüberlappung und somit eine authentische π -Bindung zwischen Germanium und Bor. Die Eigenschaften dieser Doppelbindungen von **9** – **11** konnten anschließend durch Reaktion mit Aziden sowie in einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion näher untersucht werden (Kapitel 2.3).

2.2.3 Pnictogenyliden- σ^4 -phosphorane

Die Reduktion der Insertionsprodukte der Gruppe 15 **5** – **7** ergab im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen keine Doppelbindungen zwischen Germanium und den Gruppe 15 Elementen. Es kommt hierbei stattdessen zu einer Reduktion der E(III)-Verbindungen (E = P, As, Sb) zu E(I)-Verbindungen, welche zwei freie Elektronenpaare besitzen (Abbildung 2.1). Alle Reduktionen erfolgten elementspezifisch bei unterschiedlichen Bedingungen sowie mit verschiedenen Reduktionsmitteln und werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.3.1 Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran

Die Reduktion des Insertionsproduktes **5** erfolgte bei Raumtemperatur in Et₂O mit Na-Sand (Abbildung 2.1). Nach 72 Stunden konnte nach Filtration und Extraktion mit *n*-Pentan das Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran **12** als gelber Feststoff erhalten werden. Das ³¹P-NMR Spektrum von **12** zeigt zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 56.7 ppm (Ge-P-PPh₂) und -244.3 ppm (Ge-P-PPh₂) sowie einer Kopplungskonstante von ¹J_{PP} = 531.2 Hz. Eine Verschiebung zu niedrigen Frequenzen ist für Phosphanyliden-Phosphoratome bekannt, jedoch zeigt **12** eine bemerkenswert große Verschiebung. Dieser Effekt kann durch die Abschirmung des Phosphoratoms aufgrund der zwei freien Elektronenpaare erklärt werden, welche in der abgewinkelten Koordination des Phosphoratoms in der

Molekülstruktur von **12** im Festkörper erkennbar sind. Im Vergleich zum Edukt **5** sind die Ge-P und P-P Bindungslängen etwas verkürzt [Ge-P: 2.2671(4) Å; P-P: 2.1034(5) Å] und der Ge-P-P Winkel beträgt nun 90.054(16) °. Das Germaniumatom bleibt hierbei tetraedrisch koordiniert.

Ein Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran der Arbeitsgruppe von *Kilian* weist ebenfalls eine abgewinkelte Struktur am Phosphinidenatom mit einem Winkel von 90.4 ° auf.^[52] Der von *Kilian et. al.* beobachtete P-P Bindungsabstand von 2.148(5) Å ist nur geringfügig länger als die gemessene P-P Bindungslänge in **12**. Diese vergleichbare Verbindung zeigt im ³¹P-NMR Spektrum ein Dublett für das isopropylsubstituierte Phosphoranatom bei 76.7 ppm und ein Dublett für das Phosphinidenatom bei -157.7 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von $^1J_{PP} = 480$ Hz. Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten weist **12** im ³¹P-NMR Spektrum für das Phosphinidenatom eine um 87 ppm größere Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen auf.

2.2.3.2 Arsanyliden- σ^4 -phosphoran

Das an ein Germaniumatom gebundene Arsanyliden- σ^4 -phosphoran **13** konnte durch Reduktion von **6** mit LiBEt₃H in THF bei Raumtemperatur synthetisiert werden (Abbildung 2.1). Das Produkt **13** wird durch Extraktion mit *n*-Pentan in hohen Ausbeuten von bis zu 61 % als gelber Feststoff erhalten. Die Molekülstruktur von **13** im Festkörper enthält in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle und zeigt die analogen Struktur motive zum Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran **12**. Die gemessenen Ge-As Bindungslängen von 2.3607(2) Å und 2.3691(2) Å sind vergleichbar mit dem Ge-As Bindungsabstand in einem 1,3-Digerma-2,4-diarsacyclobutadien von *Driess et. al.* [2.362(1) Å, 2.394(2) Å].^[53] Dieser Wert liegt zwischen beobachteten Ge-As Einfachbindungen [2.4771(4) – 2.635(1) Å] und dem kurzen Ge-As Bindungsabstand des Arsagermens [2.2727(8) Å] von *Sekiguchi et. al.* (Kapitel 1.2.2).^[21, 46b, 46e, 53-54] Die Bindungslängen zwischen den Arsen- und Phosphoratomen nehmen im Vergleich zum Edukt **6** nur geringfügig ab und betragen 2.332(5) Å und 2.2336(5) Å. Diese Verringerung ist auf eine mögliche Erhöhung der Bindungsordnung zwischen dem Arsen- und Phosphoratom zurückzuführen und konnte von *Kilian et. al.* für ein kohlenstoffgebundenes, cyclisches Arsanyliden- σ^4 -phosphoran [2.260(1) Å, 2.262(2) Å] vergleichbar beobachtet werden.^[55] Die Abstände in der Ge-As-P Einheit von **13** werden somit kleiner und der Winkel zwischen diesen drei Atomen beträgt 87.209(3) °. Im ³¹P-NMR wird eine Resonanz bei 54.8 ppm detektiert, was im Vergleich zum Edukt **6** [52.6 ppm] einer kleinen Verschiebung zu höheren Frequenzen entspricht.

2.2.3.3 Stibanylidin- σ^4 -phosphoran

Molekulare Verbindungen mit Ge-Sb Bindungen sind in der Literatur nur wenige bekannt. Die Reduktion des Insertionsproduktes **7** erfolgte mit einer Ausbeute von 41 % (Abbildung 2.1). Das orangefarbene Stibanylidin- σ^4 -phosphoran **14** konnte durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhalten werden. Die Molekülstruktur von **14** im Festkörper zeigt die gleichen Struktur motive wie die Molekülstrukturen von **12** und **13** (Abbildung 2.5). Es konnte eine Ge-Sb Bindungslänge von 2.56003(17) Å und ein Sb-P Bindungsabstand von 2.4689(3) Å gemessen werden. Der Ge-Sb-P Winkel beträgt 82.209(8)° und man beobachtet eine gewinkelte Struktur des Antimonatoms.

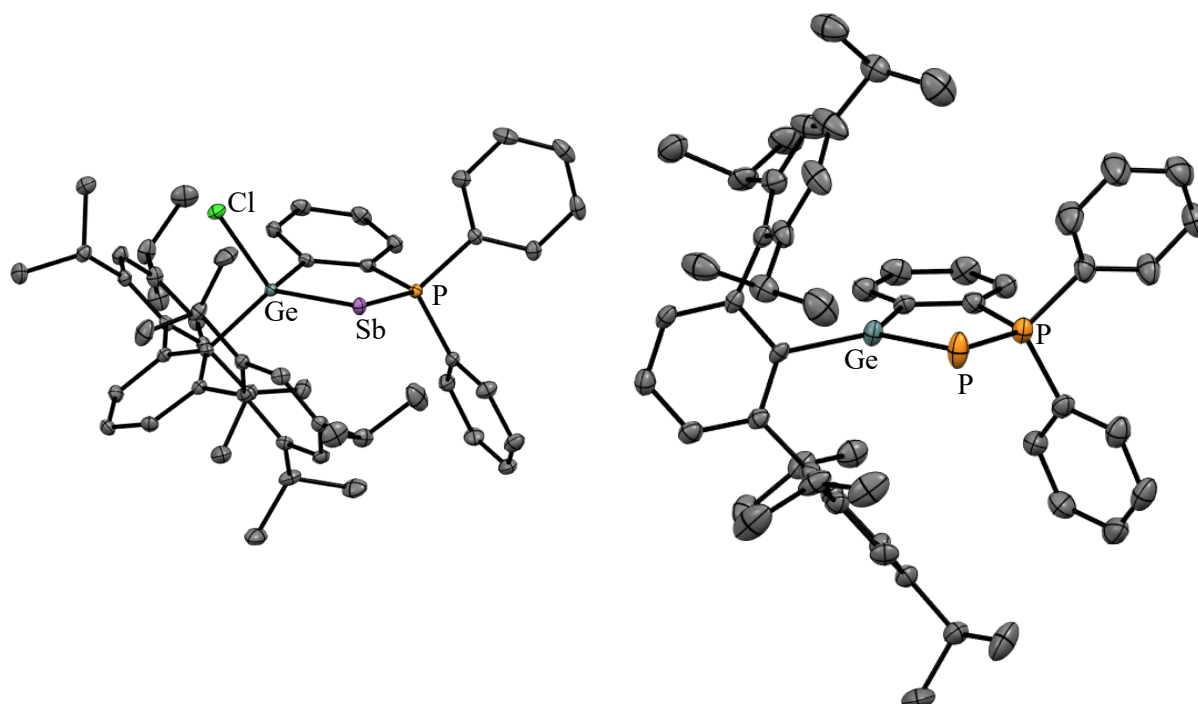


Abbildung 2.5: Molekülstrukturen im Festkörper von **14** (links) und **15** (rechts). Für eine bessere Übersicht wurde das Anion von **15** nicht dargestellt.

Die Ge-Sb Bindungslänge in **14** ist für eine Ge-Sb Einfachbindung kurz und der Sb-P Bindungsabstand liegt zwischen den Werten für Einfachbindungen [Sb-P: 2.5655(4) – 3.0272(4) Å] und Doppelbindungen [2.335(2) Å].^[46a, 56] Im ³¹P-NMR Spektrum wird ein Singulett mit einer Verschiebung von 29.2 ppm detektiert. Im Vergleich zum Edukt **7** [38.2 ppm] ist dieses Signal zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

2.2.4 Reaktivität des Phosphanlyden- σ^4 -phosphorans

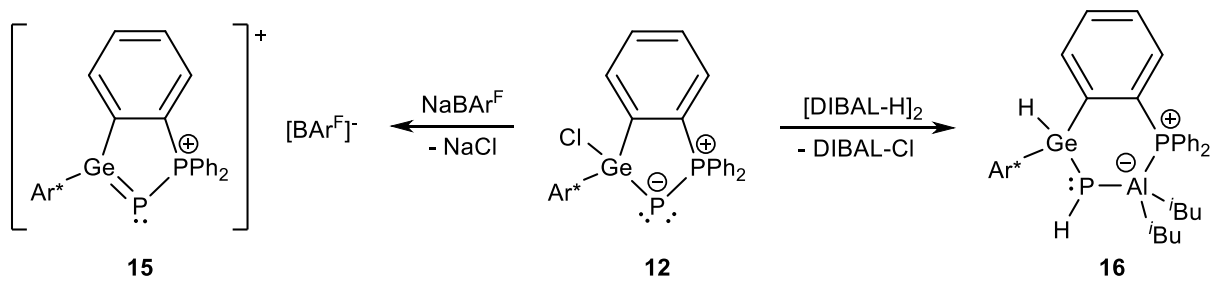


Abbildung 2.6: Chloridabstraktion zur Synthese des kationischen Germaphosphens **15** (links) und die Reaktion von **12** mit DIBAL-H (links).

Die vorgestellten germaniumsubstituierten Pnictogenyliden- σ^4 -phosphorane **12** – **14** besitzen, in direktem Kontakt zu dem Gruppe 15 Element mit zwei freien Elektronenpaaren, ein Germaniumatom, welches an ein Chloratom gebunden ist. Für das Phosphanlyden- σ^4 -phosphoran **12** wurde diese Anordnung aus einem formal negativen Phosphoratom und dem Chlorsubstituenten am Germaniumatom in einer Chloridabstraktionsreaktion genutzt, um ein kationisches Germaphosphen **15** zu synthetisieren. Darüber hinaus konnte die Reaktion von **12** mit zwei Äquivalenten *Diisobutylaluminiumhydrid* (DIBAL-H) untersucht werden.

2.2.4.1 Kationisches Germaphosphen

Das Phosphanlyden- σ^4 -phosphoran **12** konnte bei Raumtemperatur in einem C_6D_6 / *o*-Difluorbenzol Gemisch mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ (NaBAR^{F}) umgesetzt werden (Abbildung 2.6). Eine deutliche Intensivierung der gelben Farbe sowie eine Trübung der Lösung waren zu beobachten. Aus Toluol konnten bei Raumtemperatur Einkristalle des kationischen Germaphosphens **15** erhalten werden und die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.5 rechts dargestellt. Durch die Chloridabstraktion kommt es zu einer Verkürzung der Ge-P Bindung auf 2.1632(17) Å und der P-P Bindungsabstand beträgt 2.158(2) Å. Dieser Bindungsabstand zwischen dem Germanium- und Phosphoratom liegt im Bereich für bekannte Germaphosphene [2.1748(14) Å – 2.2717(5) Å].^[14b, 15, 18a] Die Molekülstruktur von **15** zeigt, dass das Germaniumatom mit einer Summe der Winkel von 359.2° trigonal-planar koordiniert ist. Das gewinkelte Strukturmotiv der Ge=P-P Einheit bleibt weiterhin erhalten [88.27(7)°].

Im ^{31}P -NMR Spektrum konnten neue Dubletts mit einer Verschiebung von 59.9 ppm und –81.7 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante verringert sich auf $^1J_{\text{PP}} = 455.6$ Hz. Ein solches, jedoch neutrales phosphanstabiliertes Germaphosphen wurde von *Kato et al.* in der Literatur vorgestellt und ist in Abbildung 1.5 dargestellt.^[17] In dem Literaturbeispiel werden vergleichbare Bindungsabstände [P-P: 2.104(1) Å; Ge-P: 2.194(1) Å] und eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PP}} = 441.6$ Hz beobachtet. Trotz der vergleichbaren Koordination um das Phosphoratom des Germaphosphens **15** wird das entsprechende Dublett von *Kato et al.* im ^{31}P -NMR Spektrum bei –10.2 ppm detektiert.

2.2.4.2 Hydroaluminierung des Phosphanyliden- σ^4 -phosphorans

Bei Hydrierungsuntersuchungen des Phosphanyliden- σ^4 -phosphorans **12** wird ausschließlich eine Reaktion mit zwei Äquivalenten DIBAL-H bei Raumtemperatur in C_6D_6 beobachtet. Aus einer konzentrierten *n*-Pentan Lösung konnten nach wenigen Stunden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle erhalten werden. Das erhaltene Produkt **16** (Abbildung 2.6) zeigt einerseits die erwartete Hydrierung des Germaniumatoms und andererseits eine Hydroaluminierung des ehemals Phosphinidenatoms. Das Aluminiumatom inseriert hierbei in die P-P Bindung und die erhaltenen Al-P Bindungen liegen bei $2.3922(7)\text{ \AA}$ (HP-Al) und $2.5033(7)\text{ \AA}$ (Al-PPh₂). Diese Werte liegen im Bereich für Al-P Einfachbindungen sowie vergleichbar zum Phosphanaddukt Me_3AlPPh_3 [$2.535(1)\text{ \AA}$].^[57] Im Vergleich zum Edukt **12** [$2.2671(4)\text{ \AA}$] ist eine fast identische Ge-P Bindungslänge von $2.2943(5)\text{ \AA}$ zu beobachten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **16** werden zwei neue Signalsätze in einem Verhältnis von 78:22 detektiert. Dies ist auf die Bildung von zwei möglichen Stereoisomeren zurückzuführen, wie es für das Insertionsprodukt **1** bereits beobachtet werden konnte. Das Phosphoniumatom erfährt durch die Koordination an das Aluminiumatom eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen [Hauptisomer: -18.1 ppm ; zweites Isomer: -16.1 ppm]. Das Phosphinidenatom aus **12**, welches durch oxidative Addition der Al-H Bindung formal oxidiert wurde, erfährt ebenfalls eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen [Hauptisomer: -282.9 ppm ; zweites Isomer: -289.9 ppm]. Im ^{31}P - ^1H gekoppelten NMR Spektrum ist eine Aufspaltung der Resonanzen des dreifachkoordinierten Phosphoratoms zu beobachten. Eine Aufspaltung zu einem Dublett vom Dublett [$^1J_{\text{PH}} = 183.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 42.5\text{ Hz}$] ist für das Hauptisomer zu beobachten. Das zweite Isomer spaltet zu einem Dublett auf. In einem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY NMR Experiment konnte zudem der Austausch zwischen den beiden Isomeren beobachtet werden. Im ^{27}Al -NMR Spektrum kann ein breites Signal bei 71.2 ppm [$h\nu_{1/2} = 4600\text{ Hz}$] beobachtet werden.

2.3 Reaktivitäten der Doppelbindungen

Das synthetisierte Digermavinyliden **8** sowie die Germaborene **9–11** konnten jeweils mit organischen Aziden und in [2+2]-Cycloadditionen auf ihre Reaktivität untersucht werden. Cycloadditionsreaktionen sind bekannte, gut untersuchte Reaktionen der organischen Chemie bezüglich der Reaktivität von Doppelbindungen des Kohlenstoffs und somit eine gute Möglichkeit die Reaktivität von Mehrfachbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente zu beschreiben.^[58] Darüber hinaus konnte durch die Umsetzung mit Aziden eine besondere Reaktivität des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** beobachtet werden.

2.3.1 [2+2]-Cycloadditionen

2.3.1.1 Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylphosphaalkin

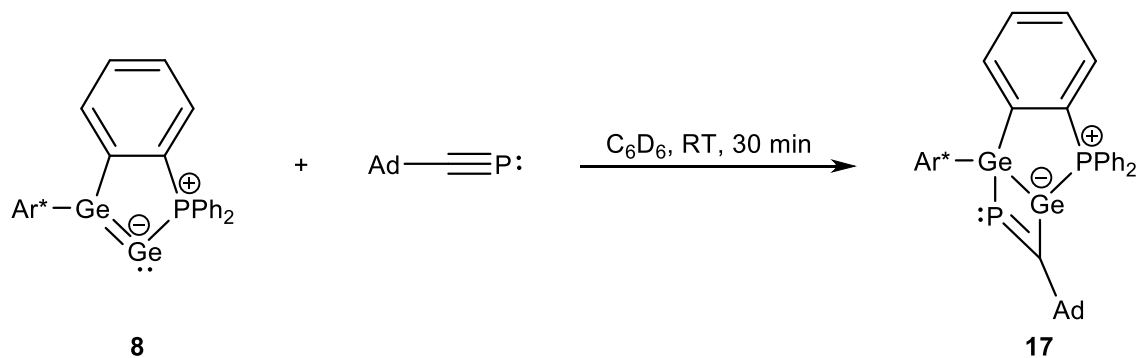


Abbildung 2.7: [2+2]-Cycloaddition von Adamantylphosphaalkin an das Digermavinyliden **8**.

Das Digermavinyliden **8** reagiert mit Adamantylphosphaalkin (Ad-CP) in einer [2+2]-Cycloaddition (Abbildung 2.7). Diese Reaktion verläuft regioselektiv und nur ein Isomer wird gebildet, bei welchem das Phosphoratom von Ad-CP an das in **8** dreifachkoordinierte Germaniumatom bindet.

Im ³¹P-NMR Spektrum werden zwei Resonanzen beobachtet, welche zu Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ³J_{PP} = 42.7 Hz aufgespalten sind. Da während der Cycloaddition zwei chirale Zentren gebildet werden, zeigt das die hohe Regioselektivität der Reaktion. Die Resonanz der PPh₂-Einheit wird im ³¹P-NMR Spektrum bei 26.1 ppm detektiert und das Signal des ehemals Ad-CP Phosphoratoms erfährt eine chemische Verschiebung von 512.7 ppm (Ad-CP: δ = -66.9 ppm). Im ¹³C-NMR Spektrum wird die Resonanz des C-Atoms der C=P Einheit von **17** bei 264.8 ppm (dd, ¹J_{PC} = 85.7 Hz, ²J_{PC} = 12.2 Hz) beobachtet. Diese Verschiebungen zu hohen Frequenzen konnten schon für Sn₂CP- und Si₂CP-viergliedrige Systeme beobachtet werden.^[59]

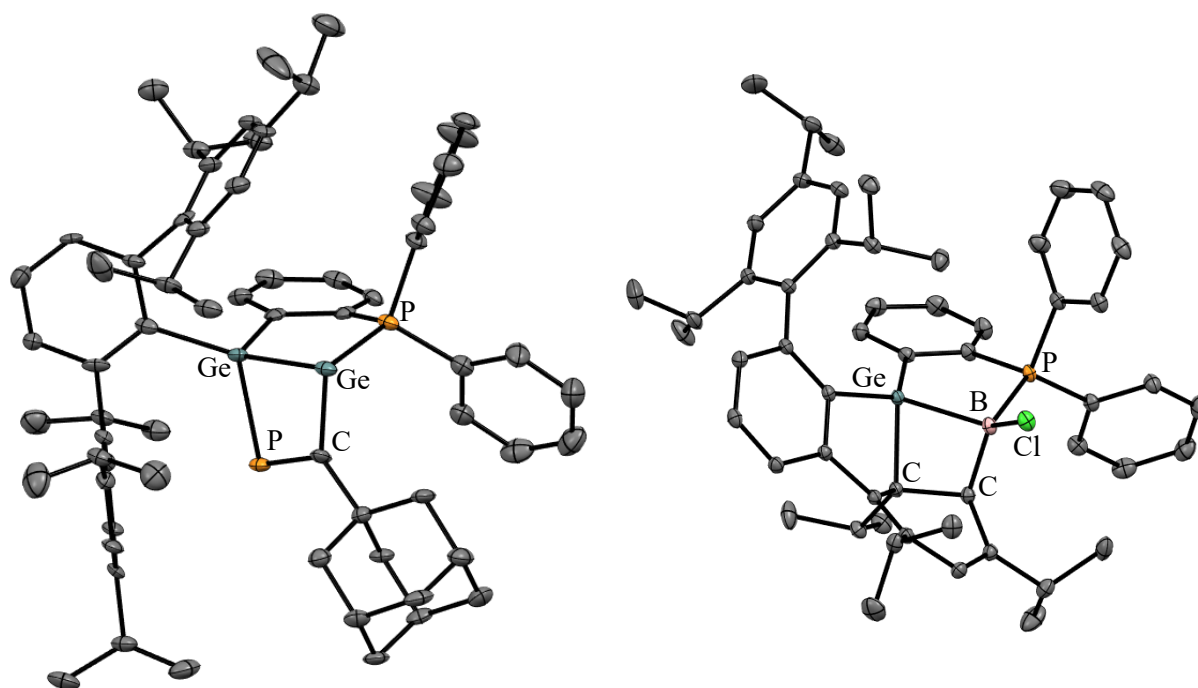


Abbildung 2.8: Molekülstrukturen im Festkörper von **17** (links) und **18** (rechts).

Ebenfalls mit dieser Literatur vergleichbar ist die Vergrößerung der C-P Dreifachbindung zu 1.692(8) Å, welche aus der Addition an die Ge-Ge Doppelbindung resultiert. Die Molekülstruktur von **17** (Abbildung 2.8 links) zeigt ebenfalls eine Verlängerung der Ge-Ge Bindung zu 2.486(1) Å und die Ad-CP Einheit addiert senkrecht (91.8 °) an die Ge-Ge Doppelbindung. Bei der Kristallisation konnte zudem eine spontane chirale Racematspaltung beobachtet werden.^[60]

2.3.1.2 Reversible, lichtinduzierte [2+2]-Cycloaddition der Germaborene

Die halogensubstituierten Germaborene **9** und **10** wurden durch Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition der Ge-B Doppelbindung mit einer Phenyleinheit des Ar*-Liganden umgesetzt. Jedoch wurde hierbei keine vollständige Reaktion beobachtet (Umsatz von **9**: 70 %; **10**: 90 %). Bei Raumtemperatur und unter Lichteinfluss konnte ein Gleichgewicht zwischen den Produkten (**18**, **19**) und Edukten (**9**, **10**) festgestellt werden. Weitere Studien zeigten, dass es sich bei der [2+2]-Cycloadditionsreaktion um eine lichtinduzierte und reversible Reaktion handelt. Durch Belichtung der Germaborene **9** und **10** mit einer LED der Wellenlänge 530 nm kommt es zu einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit einer Phenyleinheit des Ligandensystems, welche mittels UV-Licht der Wellenlänge 366 nm zurück zu den Germaborenen **9** und **10** geführt werden kann (Abbildung 2.9). Später konnte die gleiche reversible und lichtinduzierte [2+2]-Cycloaddition auch für das phenylsubstituierte Germaborenen **11** gezeigt werden.

In den UV/VIS-Spektren der Germaborene **9** – **11** liegen die Absorptionsmaxima mit geringster Energie bei 528 nm (**9**), 520 nm (**10**) und 510 nm (**11**) und zeitverzögerte Dichtefunktionaltheorie

Berechnungen (TDDFT) für **9** bestätigten diese experimentelle Beobachtung.^[61] Der dominierende Übergang bei geringster Energie ($\lambda = 520$ nm) entspricht einem Elektronendichtetransfer aus der Ge-B π -Bindung (HOMO) in das π -System des reagierenden Liganden.

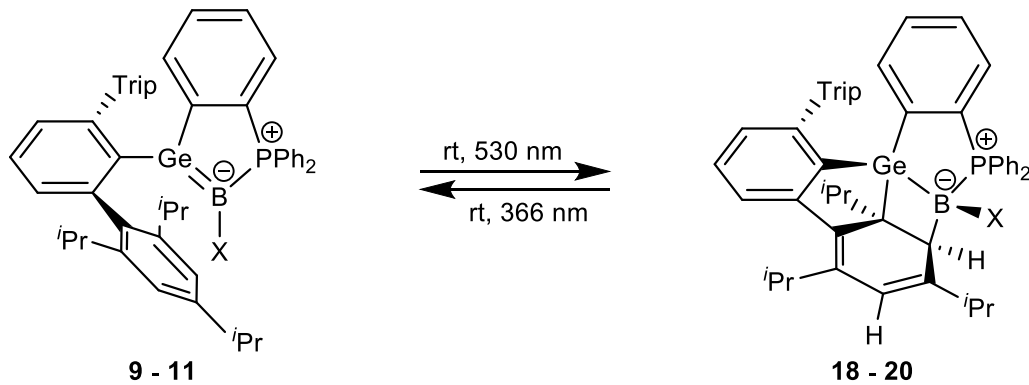


Abbildung 2.9: Intramolekulare, reversible und lichtinduzierte [2+2]-Cycloaddition der Germaborene **9 – 11**.

In den ^{11}B -NMR Spektren sind die Resonanzen der Cycloadditionsprodukte **18 – 20**, im Vergleich zu den Germaborenen **9 – 11**, zu niedrigeren Frequenzen verschoben [–4.5 ppm (**18**), –10.1 ppm (**19**); –10.8 ppm (**20**)] und eine Kopplung zum Phosphoratom ist nicht mehr aufgelöst. Im ^{31}P -NMR Spektrum werden Signale bei 13.4 ppm (**18**), 17.0 ppm (**19**) und 22.4 ppm (**20**) beobachtet und für die Wasserstoffatome der neu gebildeten Dien-Einheiten werden in den ^1H -NMR Spektren je ein Singulett im Bereich der Alkene [6.17 ppm (**18**), 6.16 ppm (**19**); 5.79 ppm (**20**)] sowie ein Dublett im Alkylbereich [2.69 ppm (**18**), 2.63 ppm (**19**); 2.80 ppm (**20**)] detektiert.

Die Molekülstrukturen von **18 – 20** zeigen eine Vergrößerung der Ge-B Bindungsabstände (vgl. Abbildung 2.8 rechts) und das Germaniumatom liegt in allen Strukturen in einer stark verzerrten Geometrie vor, welche einer trigonal-pyramidalen Koordination nahekommt. Dies wird durch die Summe der Winkel um das Germaniumatom von 358.7° verdeutlicht.

Die experimentellen Befunde für die Rückreaktionen zu den Germaborenen **9 – 11** konnten für das chloresubstituierte Derivat **9** ebenfalls per zeitverzögerter Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) untersucht werden. Bei einer Wellenlänge von 320 nm erfolgt die Anregung bei niedrigster Energie aus dem HOMO (Cyclohexadien π -System und Ge/C-B Bindungen) sowie HOMO-1 (Ge-B Einfachbindung). Eine thermodynamische Aktivierung der Rückreaktion durch Erhitzen konnte nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz hierzu berichtete die Arbeitsgruppe von *Stephan* im Jahr 2019 von einer intramolekularen reversiblen [4+2]-Cycloaddition eines Phosphaalkens an einen Aromaten, welche thermisch induziert wird.^[62] Auch unter Ausschluss von Licht konnte hierbei innerhalb weniger Stunden das Erreichen eines Gleichgewichts beobachtet werden. Darüber hinaus sind [4+2]-Cycloadditionen an ein aromatisches System noch für ein Disilen, niedervalente Dialuminiumverbindungen sowie ein 1,3-Dihydro-*o*-carboran bekannt.^[63]

2.3.2 Reaktivität gegenüber Aziden

2.3.2.1 Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylazid

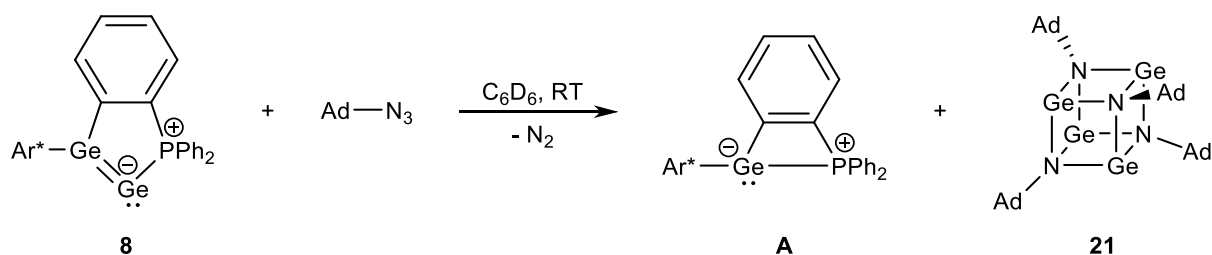


Abbildung 2.10: Reaktion des Digermavinylidens **8** mit Adamantylazid.

Das phosphan-stabilisierte Digermavinyliden **8** konnte bei Raumtemperatur mit AdN₃ umgesetzt werden. Hierbei konnte sofort ein Farbwechsel nach Orange beobachtet werden und im ³¹P-NMR Spektrum konnte die Bildung des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** (32 %) festgestellt werden. Über Nacht kristallisierten farblose, kubische Kristalle direkt aus dem C₆D₆ Reaktionsgemisch und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte das kubische Tetramer des Germaniumimids **21** charakterisiert werden (Abbildung 2.10).

In der Kristallstruktur von **21** (Abbildung 2.11 links) konnten zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle gefunden werden mit Ge-N Bindungslängen von 2.005(4) Å bis 2.3013(3) Å. Kubische Germaniumimide sind schon für Ph- und ^tBu-Reste am Stickstoff bekannt und die gemessenen Ge-N Bindungsabstände liegen, analog zu den gemessenen Bindungslängen in **21**, zwischen 1.997(4) Å und 2.042(4) Å.^[64]

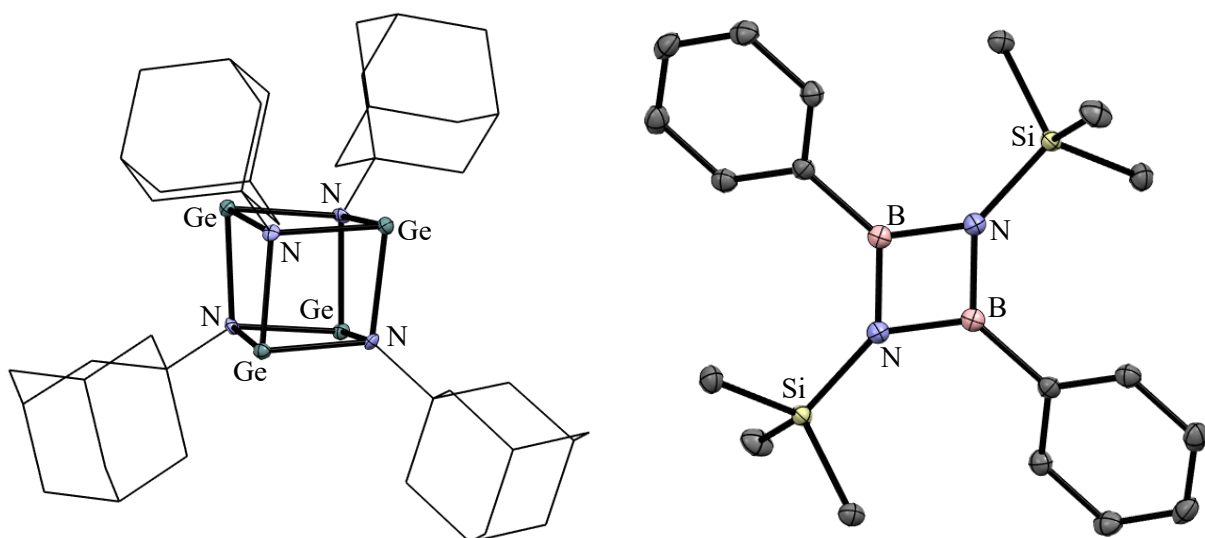


Abbildung 2.11: Molekülstrukturen im Festkörper von **21** (links) und **24** (rechts).

Mittels EI-Massenspektrometrie wurde neben dem Isotopenmuster des tetrameren Cuban [(Ad-NGe)₄]⁺ auch das monomere Germaniumimid [Ad-N=Ge]⁺ nachgewiesen. Es konnte somit

gezeigt werden, dass das Digermavinyliden **8** als Quelle für den Transfer eines Germanium(0)atoms genutzt werden kann.

2.3.2.2 Germaborene: Synthese von Iminoboranen durch Borylen-Transfer

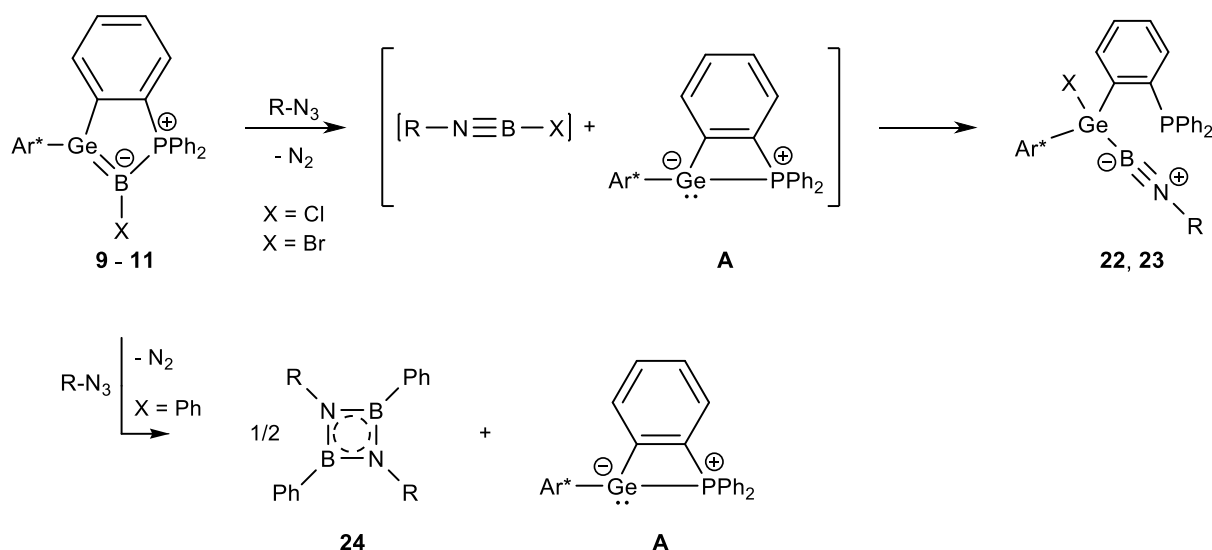


Abbildung 2.12: Reaktion der Germaborene **9 – 11** mit Aziden. R = Ad, TMS.

Bei der Umsetzung der halogensubstituierten Germaborene **9** und **10** mit organischen Aziden konnten Iminoborane synthetisiert werden, welche an ein Germaniumatom gebunden sind (Abbildung 2.12). Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden bei der Umsetzung von **9** mit Me_3SiN_3 und bei der Umsetzung von **10** mit AdN_3 erhalten. In beiden Molekülstrukturen von **22** und **23** sind keine B-P Wechselwirkungen erkennbar und es werden kurze B-N Bindungsabstände von 1.245(4) Å (**22**) und 1.231(5) Å (**23**) beobachtet. Diese kurzen Bindungslängen liegen im Bereich für bekannte Iminoborane [1.190(4) – 1.265(7) Å].^[65] Die hohe Bindungsordnung wird zusätzlich durch die lineare Anordnung der Ge-B-N-R Einheiten wiedergespiegelt, welche jeweils zwei Winkel mit nahezu 180° besitzen [Ge-B-N: 168.0(3)° (**22**), 165.1(3)° (**23**); B-N-R: 174.6(2)° (**22**), 177.0(3)° (**23**)]. In den ^{11}B -NMR Spektren erhält man Singulets bei 2.8 ppm (**22**) und 1.6 ppm (**23**) und in den ^{31}P -NMR Spektren sind neue Resonanzen bei -9.6 ppm (**22**) und -10.5 ppm (**23**) zu beobachten. Mittels NMR-Spektroskopie konnten die analogen Reaktionen für die Kombinationen aus **10** und Me_3SiN_3 sowie **9** und AdN_3 gezeigt werden.

Im ^{31}P -NMR Spektrum der Umsetzung von **9** mit Me_3SiN_3 wurde nach wenigen Minuten das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** detektiert. Diese Beobachtung legt nahe, dass bei dieser Reaktion das Borylen ClB: vom Germaboren **9** auf das Azid übertragen wird. Hierbei würde sich intermediär das Iminoboran $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{B}-\text{Cl}$ bilden, welches anschließend oxidativ an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** addiert. Um den letzten Schritt der oxidativen Addition zu verhindern, wurde das phenylsubstituierte Germaboren **11** eingeführt und ebenfalls mit Organoaziden umgesetzt.

Durch Zugabe von Me_3SiN_3 zu einer dunkelroten Lösung von **11** konnte innerhalb von 30 Minuten ein Farbwechsel zu Orange beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktion konnte das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** detektiert werden und das ^{11}B -NMR Spektrum zeigte zwei neue Resonanzen bei 32.3 ppm und 46.4 ppm. Die erhaltenen Signale können dem Trimer (32.3 ppm) und Dimer (46.4 ppm) des synthetisierten Iminoborans $\text{Me}_3\text{Si-N}\equiv\text{B-Ph}$ zugeschrieben werden und befinden sich im bekannten Bereich für Borazine (Trimer) und Iminoborandimere.^[65b, 66]

Einkristalle des Iminoborandimer **24** wurden aus einer *n*-Hexan Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 2.11 rechts). Die kurzen B-N Bindungsabstände von 1.4619(15) Å und 1.4645(15) Å sind vergleichbar mit den Werten der Literatur.^[66d, 67] Das Trimer des Iminoborans konnte nicht kristallin isoliert werden. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde zudem gezeigt, dass die analoge Reaktion auch mit AdN_3 möglich ist.

Es konnte somit gezeigt werden, dass ausgehend von den Germaborenen **9**, **10** und **11** die hochreaktiven Borylene ClB: , BrB: und PhB: auf Azide übertragen werden können. Letzteres konnte im Jahr 2006 durch *H. F. Bettinger* in einer Schutzgasmatrix charakterisiert werden.^[68] Quantenchemische Untersuchungen zur Bildung des phenylsubstituierten Iminoborans verdeutlichen, dass es sich bei dem Borylen-Transfer, mit einer Gibbschen Energie von $\Delta G = -71.5\text{ kcal/mol}$, um eine stark exergonische Reaktion handelt. Im ersten Schritt erfolgt eine exergonische 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion des Azids an die Ge-B Doppelbindung. Die Bildung des Triazols hat hierbei eine niedrige freie Aktivierungsenergie nach Gibbs von $\Delta G = 12.0\text{ kcal/mol}$. Die Fragmentierung des Triazols ist wiederum exergonisch mit einer sehr kleinen Aktivierungsenergie von $\Delta G = 1.1\text{ kcal/mol}$ und die Bildung von N_2 , PhBNTMS und **A** ist stark bevorzugt.

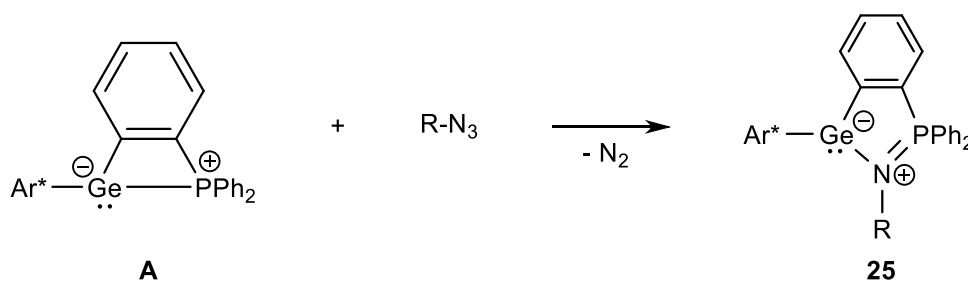


Abbildung 2.13: Reaktion des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** mit Aziden. R = Ad (NMR), TMS (**25**).

Durch die Entstehung des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** und dessen hohe Reaktivität wurden Nebenreaktionen von **A** mit den eingesetzten Aziden beobachtet (Abbildung 2.13). Hierbei kommt es, analog zum dreigliedrigen Germylen-Phosphor Lewis-Paar (Kapitel 1.4.3), zur Bildung von Staudinger-ähnlichen Produkten.^[34] Die Reaktion von **A** mit AdN_3 konnte durch ^{31}P -NMR Spektroskopie beobachtet werden und es wird eine Resonanz bei 24.9 ppm detektiert. Das Staudinger-ähnliche Produkt **25** der Reaktion von **A** mit Me_3SiN_3 konnte in Form von gelben Kristallen bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **25** weist die erwarteten Merkmale auf. Im ^{31}P -NMR

Spektrum kann ein Singulett bei 30.2 ppm beobachtet werden. Weitere Untersuchungen könnten zeigen, ob es möglich ist **A** in den Staudinger-ähnlichen Produkten abzufangen, um somit die Synthese kleiner Iminoborane zu ermöglichen.

Als Borylen-Transfer Reagenzien können somit die Germaborene **9**, **10** und **11** zur Synthese von Iminoborane eingesetzt werden. Rückblickend auf die Reaktivität des Digermylvinylidens **8** mit Aziden wurde somit ein weiteres Beispiel gezeigt, wie das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** genutzt werden kann, um Fragmente aus der Ge-P Einheit auf andere, geeignete Verbindungen zu übertragen.

3 Unveröffentlichte Ergebnisse

In diesem Kapitel der Dissertation werden unter anderem auch beobachtete Verbindungen gezeigt, welche ausschließlich durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert oder im NMR beobachtet wurden. Teilweise konnten durch Röntgenstrukturanalyse nur Konnektivitäten der Verbindungen erhalten werden. Dies soll der Vollständigkeit um die Reaktivität des Germanium-Phosphor Lewis-Paars **A** und der erhaltenen niedervalenten Verbindungen dienen. Hierzu gehören auch weitere Insertionsprodukte, welche in nachfolgenden Arbeiten im Arbeitskreis untersucht werden sollen. Außerdem werden beobachtete Nebenprodukte der Reduktionen gezeigt. Es gilt anzumerken, dass oftmals das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** oder Triphenylphosphan als Nebenprodukte der Reduktionen mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie detektiert wurden.

3.1 Gruppe 13

In der Gruppe 13 konnten weitere oxidative Additionen an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** kristallographisch charakterisiert werden. Zudem wurden weitere Nebenprodukte der Reduktionen sowie Reaktionen der Germaborene **9** – **11** beobachtet.

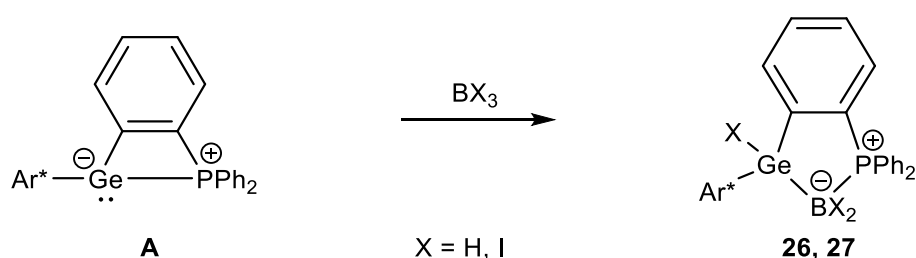


Abbildung 3.1: Oxidative Addition von BH_3 (**26**) und BI_3 (**27**) an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A**.

3.1.1 Oxidative Addition von BH_3

Die Durchführung der oxidativen Addition von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ erfolgte analog zu den Insertionsreaktionen der anderen B(III)-Verbindungen (Abbildung 3.1). Das erhaltene Insertionsprodukt **26** zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum ein verbreitertes Signal bei 33.6 ppm und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein Singulett bei -36.8 ppm. Im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR Spektrum spaltet dieses Signal zu einem Multipllett auf, welches als ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von ca. $J = 50$ Hz interpretiert werden könnte. Leider konnten die Signale im ^1H -NMR Spektrum noch nicht final zugeordnet werden. In der Kristallstruktur von **26** (Abbildung 3.2) wird ein Ge-B Bindungsabstand von 2.077(3) Å gemessen und die B-P Bindungslänge beträgt 1.912(2) Å. Diese Werte stimmen mit den gefundenen Abständen der Insertionsprodukte **2** – **4** überein. Auch die tetraedrische Koordination um das Germaniumatom und um das Boratom sind identisch zu den Insertionsprodukten **2** – **4**.

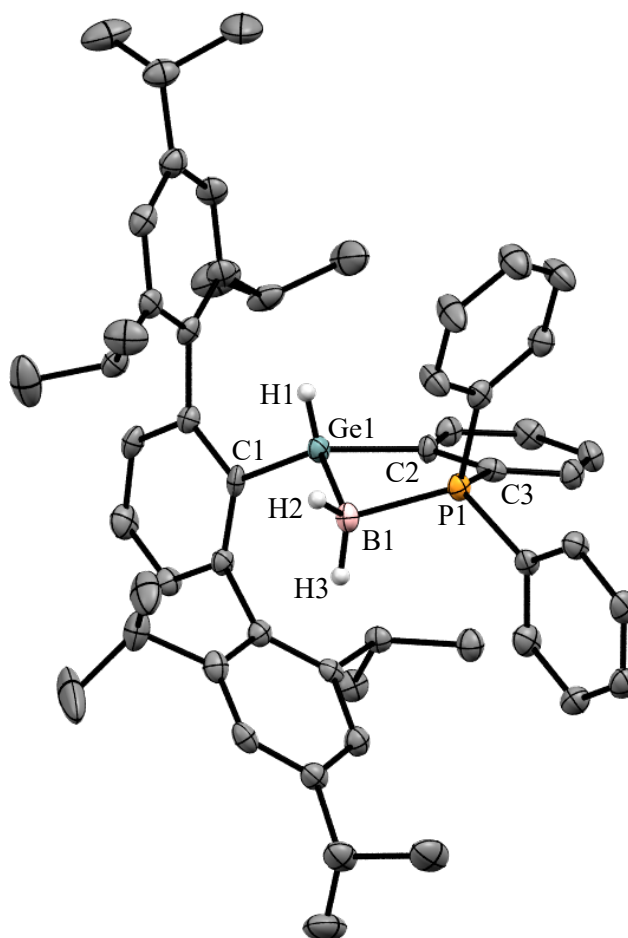


Abbildung 3.2: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **26**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome bis auf H1, H2 und H3 wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-B1 2.078(2), Ge1-C1 1.9765(19), Ge1-C2 1.9871(19), B1-P1 1.912(2), C2-C3 1.401(3), C3-P1 1.8133(19), C1-Ge1-C2 110.05(8), C1-Ge1-B1 124.41(9), C2-Ge1-B1 97.83(9), Ge1-B1-P1 96.17(10), B1-P1-C3 106.58(9), P1-C3-C2 114.61(14), C3-C2-Ge1 114.02(13).

Während dieser Arbeit ist es nicht gelungen ein H^+ , H^- oder H_2 von **26** zu eliminieren, um ein wasserstoffsubstituiertes Germaboren zu synthetisieren. Bei diesen Reaktionen konnte entweder keine Reaktion oder die Zersetzung des Edukts **26** zu unbekanntem Produkten beobachtet werden.

3.1.2 Oxidative Addition von BI_3

Eine oxidative Addition von BI_3 konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings führten Spuren von Et_2O zur Etherspaltung und das hierbei entstehende Ethoxid **28** ist mit dem Insertionsprodukt **27** co-kristallisiert. Die erhaltenen Konnektivitäten des Insertionsproduktes **27** und des Ethoxids **28** sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Beide Strukturen weisen keine besonderen Merkmale im Vergleich zu den bekannten Insertionsprodukten **2** – **4** auf. In den erhaltenen ^{31}P -NMR Spektren sind zwei breite Signale bei 10.7 ppm (**27**) und -14.3 ppm (**28**) in einem Verhältnis von ca. 80:20 (**27**:**28**) zu

beobachten. Dieses Verhältnis entspricht auch dem Verhältnis von **27** und **28** in der erhaltenen Molekülstruktur.

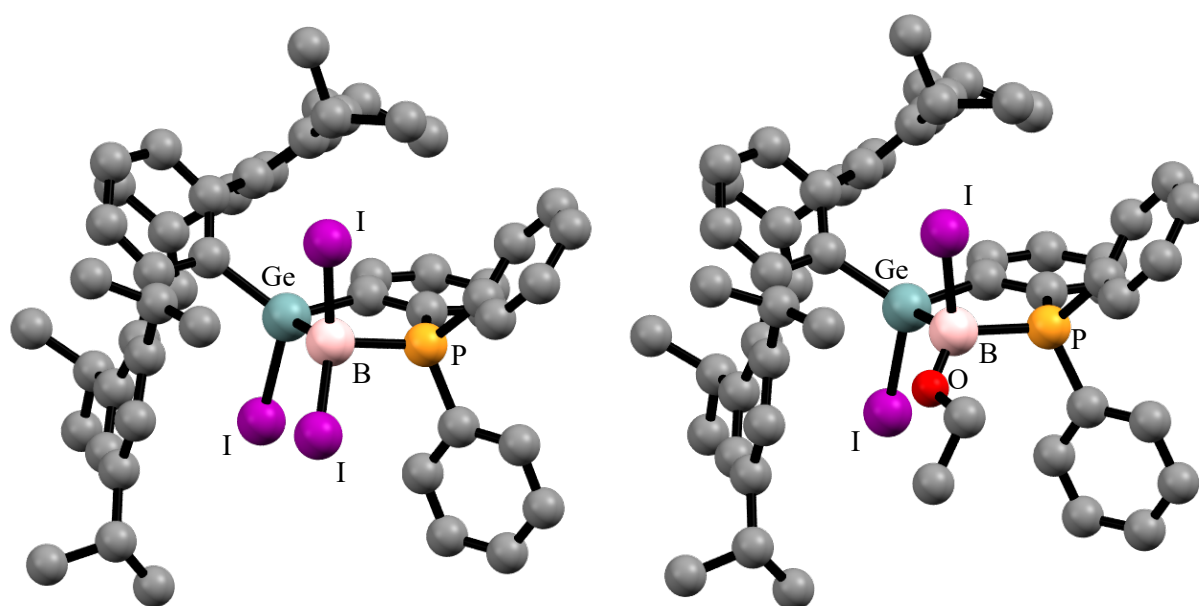


Abbildung 3.3: Konnektivitäten der Verbindungen **27** (links) und **28** (rechts).

Da eine Trennung der Produkte **27** und **28** nicht gelang, konnten außer der dargestellten Konnektivitäten keine weiteren analytischen Methoden durchgeführt werden. Auch wiederholte Kristallisationsversuche führten stets zur co-Kristallisation von **27** und **28**.

3.1.3 Oxidative Addition von GaCl₃

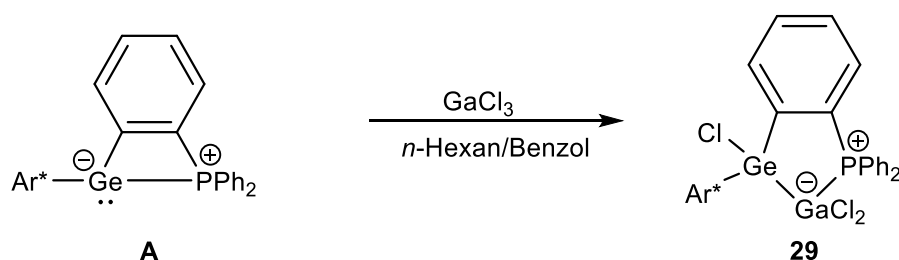


Abbildung 3.4: Oxidative Addition von GaCl₃ (**29**) an das Gemylen-Phosphor Lewis-Paar **A**.

Die oxidative Addition von GaCl₃ konnte in einem *n*-Hexan/Benzol-Gemisch mit Ausbeuten von 84 % durchgeführt werden. Nach Entfernung der Lösemittel wurde das Insertionsprodukt **29** nach Waschen mit kaltem *n*-Pentan (−40 °C) als farbloser Feststoff erhalten. Im ³¹P-NMR Spektrum wird ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.9$ ppm detektiert. Farblose Kristalle von **29** wurden bei −40 °C aus einem Toluol/*n*-Hexan Gemisch erhalten.

Die Molekülstruktur von **29** im Festkörper (Abbildung 3.5) zeigt eine Ge-Ga Bindungslänge von 2.4183(5) Å, welche mit anderen Ge-Ge Einfachbindungen verglichen werden kann.^[69] Der Ga-P Bindungsabstand von 2.4632(8) Å ist vergleichbar mit dem eines intramolekularen, Naphtacen-verbrückten PPh₂-Adduktes an eine GaCl₂-Einheit, welche von *Beckmann et. al.* beschrieben wurde.^[70] Das Gallium- und Germaniumatom weisen eine tetraetrische Koordination auf.

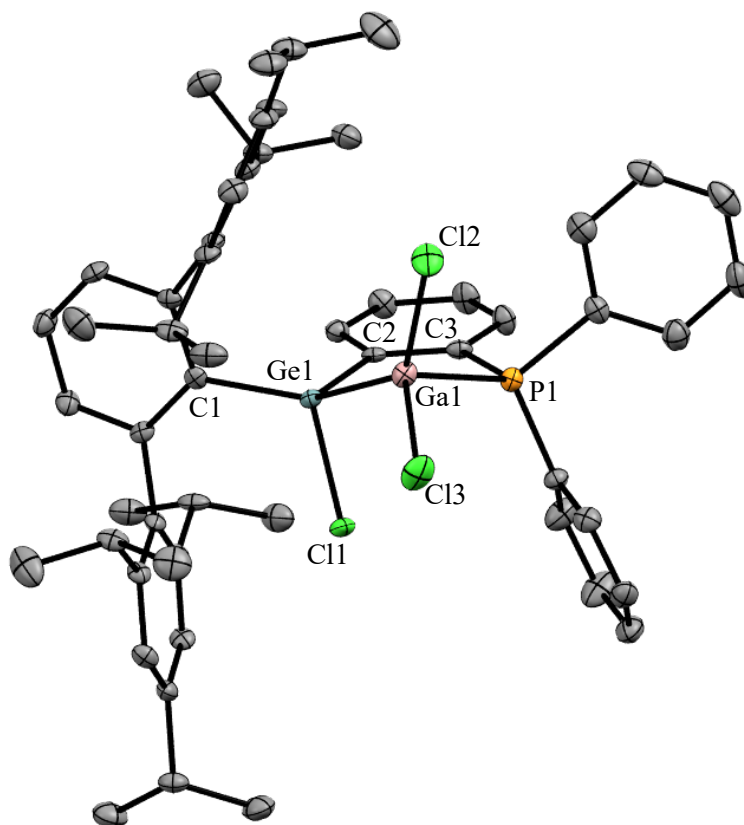


Abbildung 3.5: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **29**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ga1 2.4183(5), Ge1-C1 1.961(3), Ge1-Cl1 2.2016(8), Ga1-Cl2 2.1674(9), Ga1-Cl3 2.1740(9), Ge1-C2 1.967(3), Ga1-P1 2.4632(8), C2-C3 1.409(4), C3-P1 1.822(3), C1-Ge1-C2 108.41(12), C2-Ge1-Ga1 100.34(9), C1-Ge1-Ga1 135.72(9), Ge1-Ga1-P1 85.78(2), Cl2-Ga1-Cl3 108.87(4), Ga1-P1-C3 103.43(10), P1-C3-C2 120.5(2), C3-C2-Ge1 120.0(2).

Während dieser Arbeit gelang es nicht, Verbindung **29** erfolgreich in Reduktionen umzusetzen. Es konnte häufig eine Zerstörung von **29** durch die Entstehung vieler Resonanzen im ³¹P-NMR Spektrum beobachtet werden.

3.1.4 Beobachtete Reduktionsprodukte bei der Synthese von Germaborenen

Für die Synthese der Germaborene **9–11** wurden unterschiedliche Reduktionsmittel bei verschiedensten Bedingungen getestet. Hierbei konnte festgestellt werden, dass es bei Einsatz von Einelektronenreduktionsmitteln (KC₈, Na, Li, NaK) zur Zersetzung der Edukte kam. Zwar konnten

teilweise die gewünschten Produkte **9** – **11** beobachtet werden, aber meist nur in kleinen Anteilen von <10 %. Der Einsatz von milderem Reduktionsmitteln, wie zum Beispiel dem Mg(I)-Salz von *Jones, Stasch et. al.*, führte jedoch oftmals zu keiner Reaktion.^[49a]

Erfolgreich konnten die Germaborene **9** – **11** mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Mg/Anthracen-System in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Abhängig von der Konzentration, Reaktionsdauer und der verwendeten Menge an Reduktionsmittel konnten hierbei auch weitere Reduktionsprodukte beobachtet werden.

Zum einen konnte die Konnektivität des dimeren Dibenzophosphaborins **30** erhalten werden (Abbildung 3.6). Dieses Dimer legt nahe, dass es bei der Reduktion des phenylsubstituierten Germaborens **4** zu einem Ge-C Bindungsbruch sowie einer CH-Insertion des Boratoms kam. Die Beobachtung von **30** verdeutlicht, wie wichtig das genaue Einstellen der Reduktionsbedingungen ist, um Nebenreaktionen wie die Bildung von **30** zu verhindern.

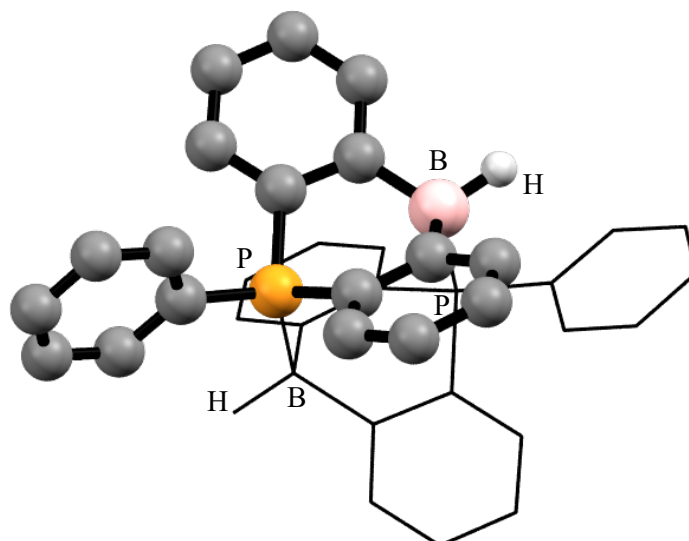


Abbildung 3.6: Konnektivität des P,B-verbrückten Dimers des Dibenzophosphaborins **30**. Zur Übersichtlichkeit wurde das zweite Molekül als Wireframe abgebildet.

Zur Synthese der halogensubstituierten Germaborene **9** und **10** wurden die Reduktionsreaktionen stets nach vier Stunden abgebrochen. Bei einer längeren Durchführung der Reduktion von **3** von bis zu zwei Wochen konnte eine Aufhellung der Lösung beobachtet werden. In den ^{11}B -NMR Spektren dieser Reduktionen können Resonanzen mit starken Verschiebungen zu hohen Frequenzen [–41.1 ppm, –55.5 ppm] detektiert werden. In den ^{31}P -NMR Spektren lassen sich Signale bei 35.3 ppm und 50.9 ppm beobachten. Trotz der Reproduzierbarkeit dieser Reaktion gelang es ausschließlich eine Konnektivität des Dimers der Grignardverbindung **31** zu erhalten (Abbildung 3.8). Hierbei handelt es sich um das Produkt einer intramolekularen CH-Aktivierung einer ^iPr -Gruppe des Liganden. Diese erfolgt entlang der Ge-B Doppelbindung wobei das Wasserstoffatom am Boratom bindet und das Kohlenstoffatom an das Germaniumatom (Abbildung 3.7).

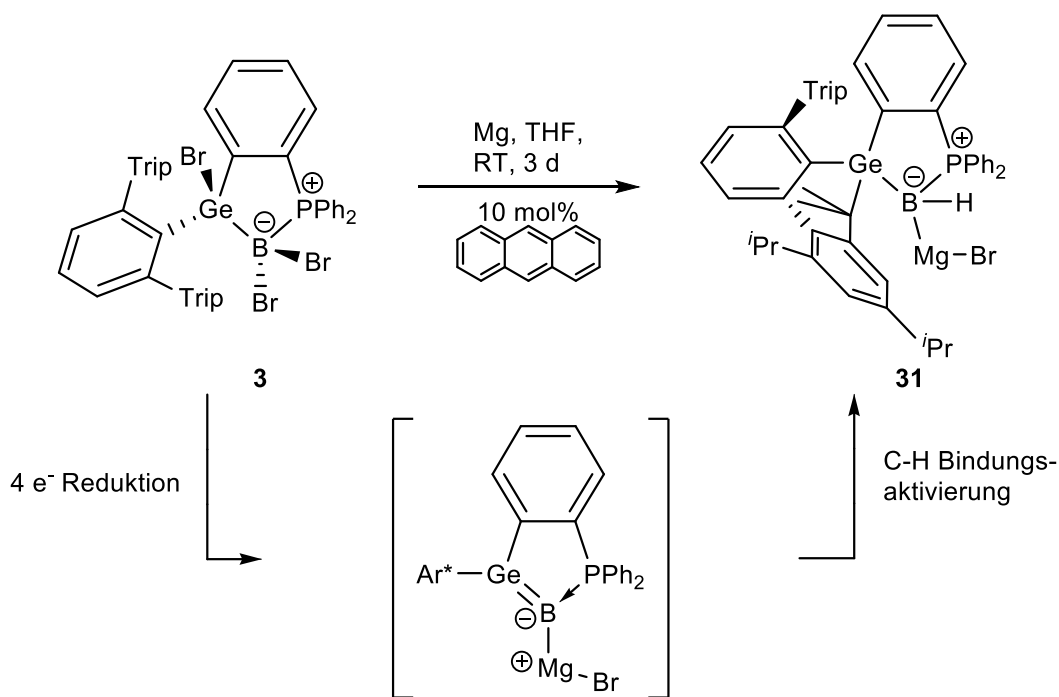


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des möglichen Synthesewegs zur Bildung von **31**.

Zusätzlich ist in dieser Struktur das Boratom an ein Magnesiumatom gebunden. Diese Grignard-analoge Struktur legt nahe, dass es möglich ist die Germaborene **9** und **10** weiter zu reduzieren um Boryl-Grignard Verbindungen zu synthetisieren. Die als Zwischenstufe zur Bildung von **31** formulierte Verbindung wäre isoelektronisch zu Vinylidenverbindungen mit einem formal negativen Boratom.

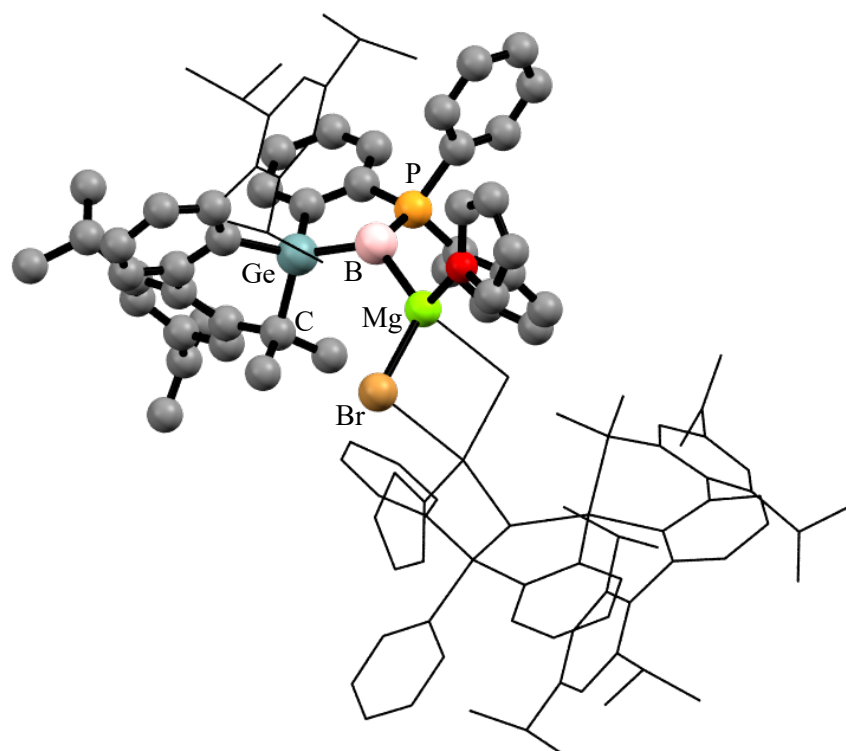


Abbildung 3.8: Konnektivität des THF stabilisierten Dimers von **31**. Zur Übersichtlichkeit wurden ein Molekül sowie der nicht aktivierte Trip-Rest als Wireframe abgebildet.

Diese Beobachtungen zeigen, dass das Potential der Reduktionen der Insertionsprodukte noch nicht ausgeschöpft ist. Im Falle der Germaborene sind weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel das Reduzieren von **9** oder **10** mit stärkeren oder mildereren Reduktionsmitteln (im Vergleich zu Mg/Anthracen), notwendig. Darüber hinaus könnte das Einbringen von anderen Substituenten an den Germaborenen **9** und **10** genutzt werden, um andere Synthesewege zur Darstellung der anionischen Borverbindung zu ermöglichen. Solche Substitutionen könnten auch genutzt werden, um die elektronische Struktur der Germaborene zu beeinflussen und somit auch weitere Borylen-Fragmente für Transferreaktionen zugänglich zu machen.

3.1.5 Reaktivität der Germaborene

3.1.5.1 [2+2]-Cycloaddition von Trimethylsilylacetylen

Eine weitere [2+2]-Cycloadditionsreaktion des phenylsubstituierten Germaborens **11** konnte bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht mit Trimethylsilylacetylen (TMS-CCH) beobachtet werden (Abbildung 3.9). Das Cycloadditionsprodukt **32** zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum ein verbreitertes Singulett bei 6.9 ppm [$h\nu_{1/2} = \sim 25$ Hz] und im ^{11}B -NMR Spektrum ein Singulett bei -5.1 ppm.

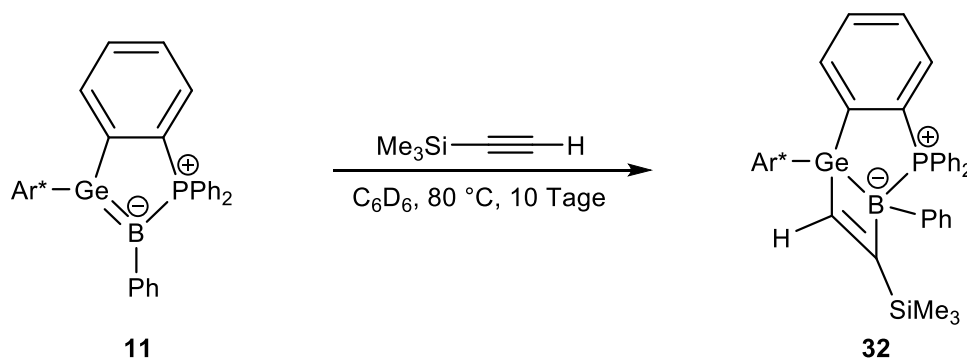


Abbildung 3.9: Reaktion des Germaborens **11** mit Trimethylsilylacetylen.

Im ^1H -NMR Spektrum wird ein Singulett bei 6.12 ppm für das Wasserstoffatom des Acetylen detektiert. Während der Umsetzung ist eine Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten und farblose Kristalle von **32** konnten aus Toluol bei -40°C erhalten werden. Diese weisen eine Doppelbindung zwischen den ehemals Acetylen-Kohlenstoffatomen [$1.358(6)$ Å] sowie eine Ge-B Einfachbindung [$2.149(5)$ Å] auf (Abbildung 3.10). Das Acetylen addiert hierbei mit einem Winkel von ca. 100° an die Ge-B-P Ebene [Winkel C2-Ge1-C5: $102.46(19)^\circ$, C4-B1-P1: $107.1(3)^\circ$].

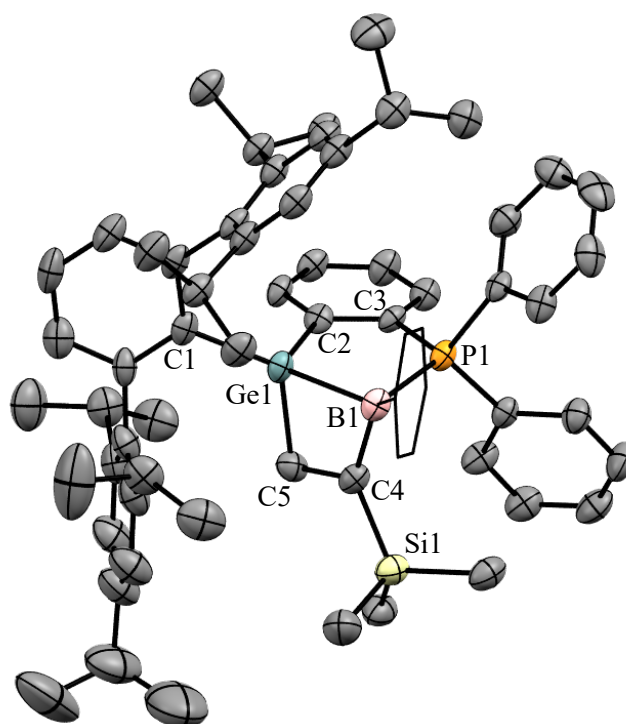


Abbildung 3.10: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **32**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome bis auf H1, H2 und H3 wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-B1 2.149(5), Ge1-C1 2.000(5), Ge1-C2 1.981(4), Ge1-C5 1.966(5), B1-P1 2.002(6), B1-C4 1.636(7), C4-C5 1.358(6), C2-C3 1.406(6), C3-P1 1.821(4), C4-Si1 1.881(5), C1-Ge-C2 102.46(19), C2-Ge1-B1 100.02(19), C1-Ge1-B1 145.12(19), Ge1-B1-P1 97.7(2), B1-P1-C3 107.3(2), P1-C3-C2 118.1(3), C3-C2-Ge1 115.6(3), B1-C4-Si1 134.6(3), C5-C4-B1 106.0(4), C5-C4-Si1 119.2(4), C4-B1-P1 107.1(3), C4-B1-Ge1 83.8(3), C5-Ge1-B1 71.1(2), C4-C5-Ge1 99.0(3), C1-Ge1-C5 120.0(2), C2-Ge1-C5 102.46(19).

Diese Reaktion ist eine weitere Ergänzung zu den oben schon beschriebenen, lichtinduzierten [2+2]-Cycloadditionsreaktionen der Germaborene **9** – **11** und zeigt, dass die Doppelbindung in verschiedenen Cycloadditionsreaktionen umgesetzt werden kann. Dieses Verhalten ist ein weiteres Indiz für die π -Wechselwirkung zwischen den Germanium- und Boratomen der Germaborene.

3.1.5.2 Reaktion mit Benzophenon und Bipyridin

Benzophenon und Bipyridin wurden auf ihre Reaktion mit den Germaborenen **9** – **11** untersucht, um zu testen, ob eine Übertragung der Borylene ClB:, BrB: oder PhB: beobachtet werden kann. *Braunschweig et. al.* konnten zeigen, dass eine Übertragung von Boryleneinheiten auf Bipyridin möglich ist. Bipyridin agiert hierbei als redoxaktiver Ligand.^[71] Eine Übertragungsreaktion von Borylenen konnte für die Germaborene **9** – **11** in der Reaktion mit Bipyridin jedoch nicht beobachtet werden. Selbst bei 80 °C findet unter Ausschluss von Licht keine Reaktion statt.

Bei der Umsetzung des chlosubstituierten Germaborens **9** mit Benzophenon konnte mittels ³¹P-NMR und ¹H-NMR Spektroskopie ein Verlauf beobachtet werden, welcher auf eine Borylenübertragung hindeutet. So konnte im ³¹P-NMR Spektrum (Abbildung 3.13) nach 30 Minuten eine Resonanz bei 13.1 ppm detektiert werden. Gleichzeitig zeigt das ¹H-NMR Spektrum mehrere Multipletts im Bereich von 4.00 – 5.40 ppm. Nach fünf Stunden wird das Edukt **9** nicht mehr beobachtet. Es entsteht ein weiteres Signal bei 22.6 ppm, das Signal bei 13.0 ppm wächst und die Resonanz des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** wird detektiert. Nach 10 Stunden ist eine Entfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten und im ³¹P-NMR Spektrum nimmt das Signal bei 13.0 ppm ab und die anderen beiden Signale zu.

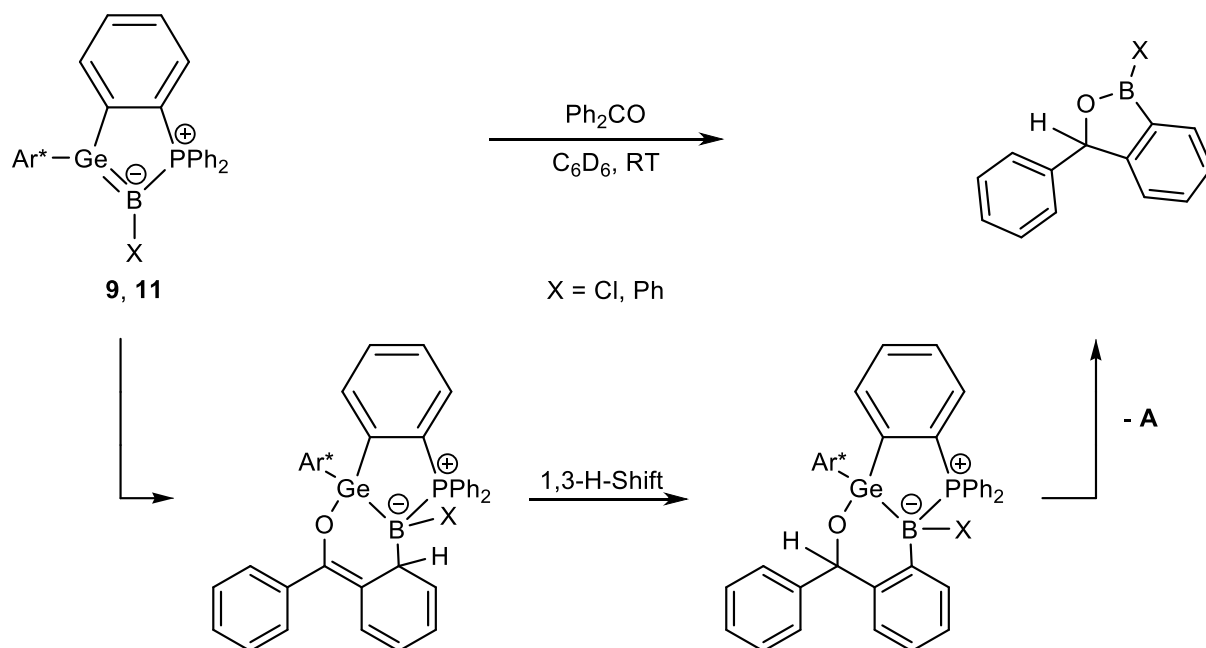


Abbildung 3.11: Postulierte Reaktion der Germaborene **9** und **11** mit Benzophenon.

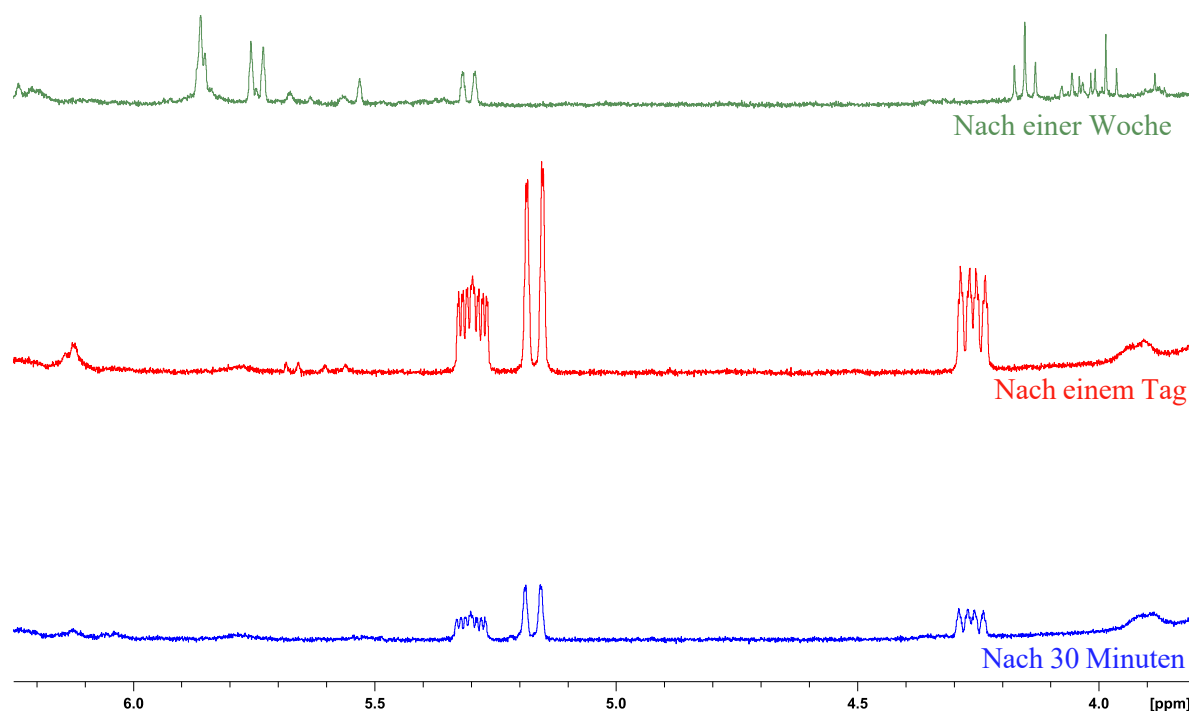
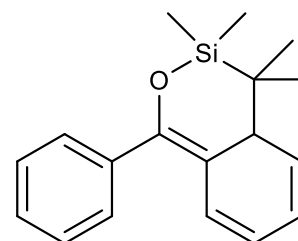


Abbildung 3.12: Ausschnitt der ^1H -NMR Spektren der Reaktion von **9** mit Benzophenon nach 30 Minuten (unten) einem Tag (mittig) und einer Woche (oben).

Analog reduziert sich ebenfalls die Intensität der Multipletts im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 3.12). Nach einer Woche sind diese Multipletts im Alkenbereich nicht mehr sichtbar und das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** wird im ^{31}P -NMR Spektrum als Hauptsignal detektiert. Im Bereich von freiem Triphenylphosphan (0 bis -10 ppm) wird ein neues Singulett bei $\delta = -0.8$ im ^{31}P -NMR Spektrum detektiert. Dies könnte für eine oxidative Addition der entstandenen BCl-Einheit an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** sprechen, wie sie bei der Reaktion mit Aziden beobachtet werden konnte (Kapitel 2.3.2.2).

Um die oxidative Addition an **A** zu verhindern, wurde die Reaktion ebenfalls mit dem phenylsubstituierten Germaboren **11** durchgeführt. Bei der Umsetzung wird die sofortige Bildung von **A** als Hauptprodukt beobachtet und es kann keine Resonanz im ^{31}P -NMR Spektrum im Bereich von $0 - 10$ ppm detektiert werden. In beiden Fällen zeigen die ^{11}B -NMR Spektren zwei Resonanzen im Bereich von 30 ppm und 50 ppm.

Diese Beobachtungen sprechen für einen möglichen Borylenttransfer, wie er in Abbildung 3.11 postuliert wurde. Die beobachteten Multipletts im Alkenbereich des ^1H -NMR Spektrums könnten hierbei vom Produkt einer [4+2]-Cycloaddition stammen. Zwischen einem Silen und Benzophenon konnte von *Wiberg et. al.* das Produkt einer solchen [4+2]-Cycloadditionsreaktion charakterisiert werden.^[72]



Wiberg, 1981

Anschließend wäre ein 1,3-H-Shift denkbar, wodurch der Aromat zurückgebildet wird. Durch Abspaltung des borhaltigen Produkts wird das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** und ein

Benzoxaborolderivat gebildet. Ein bekanntes, OH-substituiertes Benzoxaborol zeigt eine Resonanz im ^{11}B -NMR Spektrum bei 31.1 ppm, ähnlich zu den bei der Reaktion beobachteten Resonanzen.^[73]

Aufgrund der hohen und ähnlichen Löslichkeit der Produkte gelang es nicht, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die NMR spektroskopischen Untersuchungen deuten jedoch an, dass eine Übertragung von Borylenen auf Benzophenon möglich sein könnte.

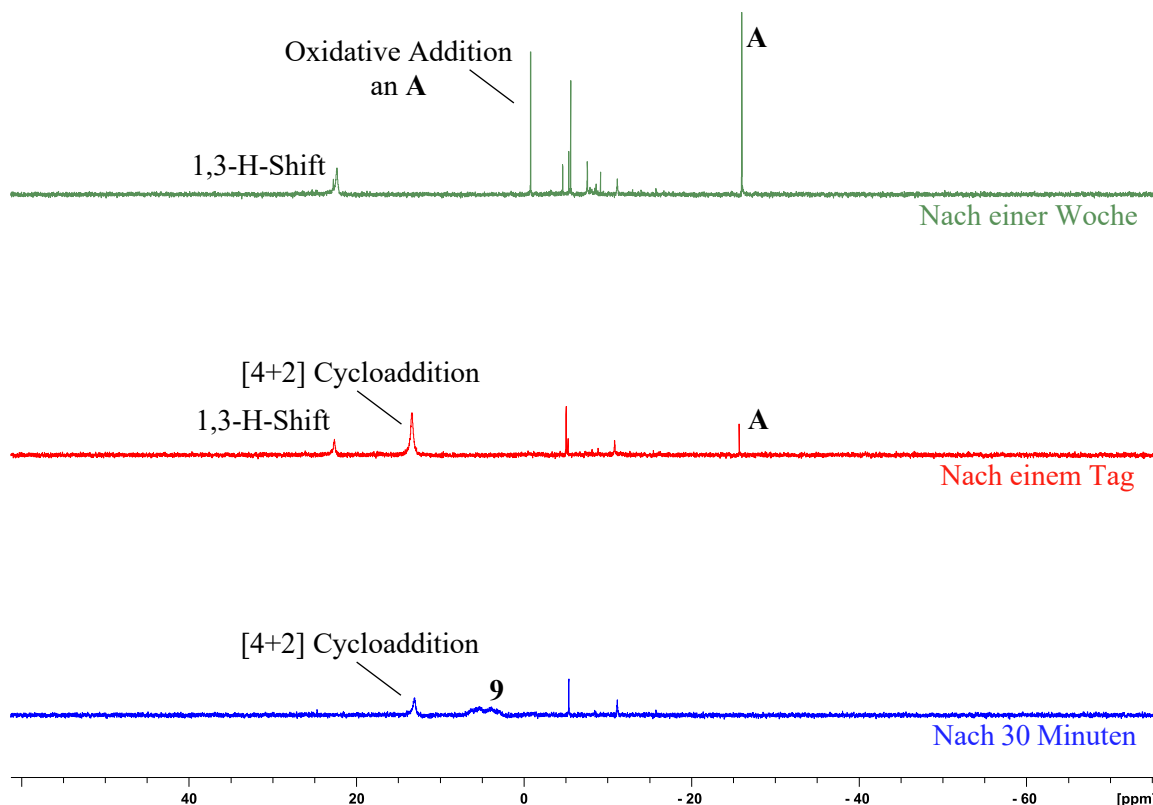


Abbildung 3.13: ^{31}P -NMR Spektren der Reaktion von **9** mit Benzophenon nach 30 Minuten (unten) einem Tag (mittig) und einer Woche (oben).

Der postulierte Reaktionsmechanismus besteht im ersten Schritt aus einer Cycloadditionsreaktion an die Ge-B Doppelbindung. Dieser erste Schritt der Cycloadditionsreaktion wäre für die Reaktion des Digermavinylidens **8** mit einem Diazabutadien ebenfalls denkbar. Die Übertragung eines Ge(0)-Atoms auf Adamantylazid unter Bildung eines Cubans (Publikation I) könnte über eine 1,3-dipolare Cycloaddition stattfinden, wie es für die Reaktion der Germaborene mit Aziden (Publikation III) berechnet wurde. Cycloadditionsreaktionen könnten somit auch zukünftig eine wichtige Rolle bei der Wahl der Substrate einnehmen, wenn man Hauptgruppenelementfragmente übertragen möchte, welche durch das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** stabilisiert sind.

3.2 Gruppe 14

Für die Gruppe 14 gelang neben der Synthese und den Reaktivitätsuntersuchungen des Digermavinylidens **8** auch die oxidative Addition von SiCl_4 und SnCl_2 (Abbildung 3.14). Beide Insertionsprodukte stellen Ausgangsverbindungen dar, welche in Reduktionsreaktionen untersucht werden sollten.

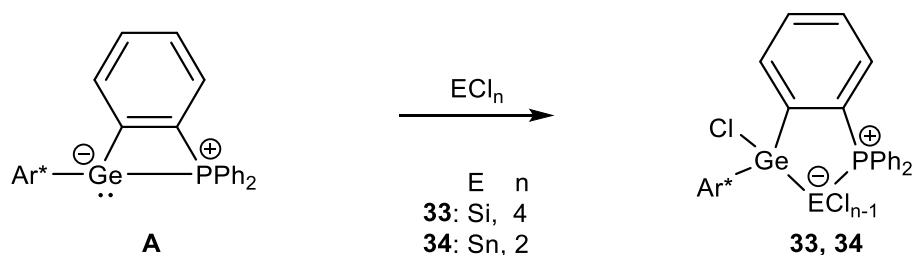


Abbildung 3.14: Oxidative Addition von SiCl_4 (**33**) und SnCl_2 (**34**) an das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A**.

3.2.1 Oxidative Addition von SiCl_4

Die Reaktion des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** mit SiCl_4 wird bei Raumtemperatur in *n*-Hexan durchgeführt. Das erhaltene Insertionsprodukt **33** kann mit Ausbeuten von bis zu 99 % synthetisiert werden. Die Molekülstruktur von **33** zeigt im Festkörper keine Si-P Wechselwirkung und einen Ge-Si Bindungsabstand von 2.4071(10) Å (Abbildung 3.15).

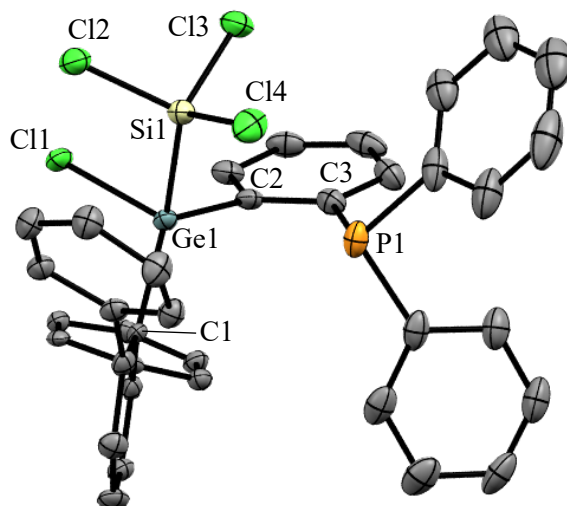


Abbildung 3.15: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **33**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome sowie die ⁱPr-Gruppen wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Si1 2.4071(10), Ge1-C1 1.956(3), Ge1-C2 1.959(3), Ge1-C11 2.2173(9), Si1-Cl2 2.0407(13), Si1-Cl3 2.0458(13), Si1-Cl4 2.0169(13), C2-C3 1.401(5), C3-P1 1.829(3), C1-Ge1-C2 116.96(13), C2-Ge1-Si1 104.27(9), C1-Ge1-Si1 128.56(9), C11-Ge1-Si1 91.57(3), C11-Ge1-C2 101.39(10), C11-Ge1-C1 107.96(9), P1-C3-C2 117.2(2), C3-C2-Ge1 120.3(2).

Im ^{31}P -NMR Spektrum wird ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -0.33 ppm beobachtet und im ^{29}Si -NMR Spektrum ein Dublett bei 2.43 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{SiP}} = 31.3$ Hz detektiert.

Erste Versuche zeigen, dass die Reduktion des Insertionsproduktes **33** möglich sein könnte. So wird durch Reduktion eine dunkelrote Lösung erhalten und im ^{31}P -NMR Spektrum ein Signal bei $\delta = 56.1$ ppm detektiert, ähnlich dem Signal des Digermavinylidens **8** (59.2 ppm). Bis auf Testansätze wurden diese Beobachtungen jedoch nicht weiter verfolgt.

3.2.2 Oxidative Addition von SnCl_2

Die oxidative Addition von SnCl_2 erfolgte bei Raumtemperatur und in Et_2O . Farblose Kristalle des Insertionsproduktes konnten bei -40 °C aus Toluol erhalten werden. Im Festkörper zeigt das Insertionsprodukt **34** (Abbildung 3.16) eine Ge-Sn Bindungslänge von $2.7226(3)$ Å, welche exakt mit dem gefundenen Sn-Ge Bindungsabstand des Produktes der oxidativen Addition von GeCl_2 an das viergliedrige Stannylene-Phosphor Lewis-Paar entspricht.^[41] Der gemessene Sn-P Bindungsabstand von $2.7187(6)$ Å ist vergleichbar mit dem Sn-P Bindungsabstand des Produktes der oxidativen Addition von SnCl_2 an das zinnbasierte Lewis-Paar.^[41]

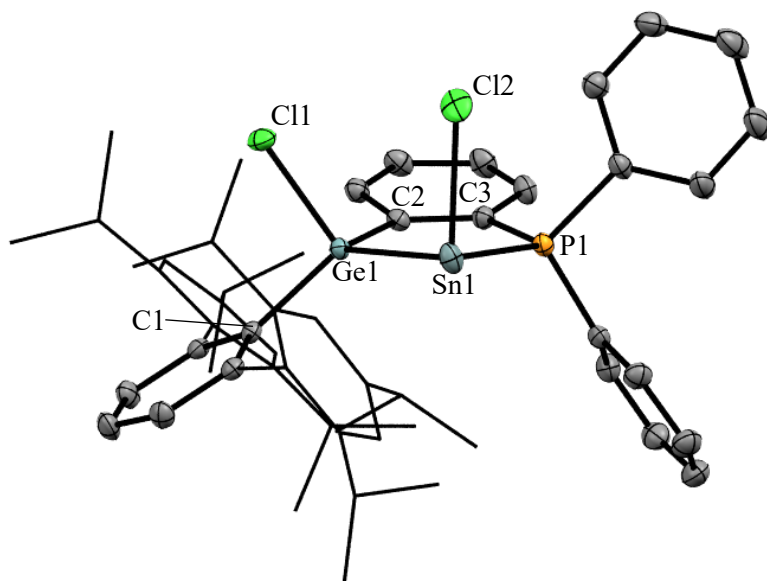


Abbildung 3.16: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **34**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurden die Trip-Reste als Wireframe abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Sn1 2.7226(3), Ge1-Cl1 2.006(2), Ge1-C2 1.999(2), Sn1-P1 2.7187(6), Ge1-Cl1 2.2175(6), Sn1-Cl2 2.5288(7), C2-C3 1.408(3), C3-P1 1.823(2), Cl1-Ge1-C2 121.04(9), C2-Ge1-Sn1 107.78(6), Cl1-Ge1-Sn1 116.93(6), Ge1-Sn1-P1 76.501(13), Sn1-P1-C3 112.48(7), P1-C3-C2 121.19(16), C3-C2-Ge1 120.42(16), Ge1-Sn1-Cl2 92.708(17), P1-Sn1-Cl2 89.403(19).

Der Sn-P Kontakt ist auch im ^{31}P -NMR Spektrum sichtbar. So zeigt das detektierte Signal im ^{31}P -NMR Spektrum bei 21.8 ppm Zinnsatelliten mit Kopplungskonstanten von $^1J_{117\text{SnP}} = 1088$ Hz und $^1J_{119\text{SnP}} = 1140$ Hz. Das Signal im ^{119}Sn -NMR wird als Dublett [$^1J_{\text{SnP}} = 1140$ Hz] bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -120$ ppm beobachtet.

Das Insertionsprodukt **34** wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht auf eine mögliche Reduktion untersucht.

3.2.3 Reaktion des Insertionsproduktes **1** mit LiAlH_4

Um eine mögliche Reduktion des Insertionsproduktes **1** durch Wasserstoffabspaltung zu untersuchen, wurde eine Hydrierung des Insertionsproduktes **1** durchgeführt (Abbildung 3.17). LiAlH_4 wurde in Et_2O suspendiert und zu einer auf -78 °C vorgekühlten Et_2O -Lösung von **1** getropft. Über Nacht wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und die Produkte mit *n*-Hexan extrahiert und hieraus bei -40 °C kristallisiert.

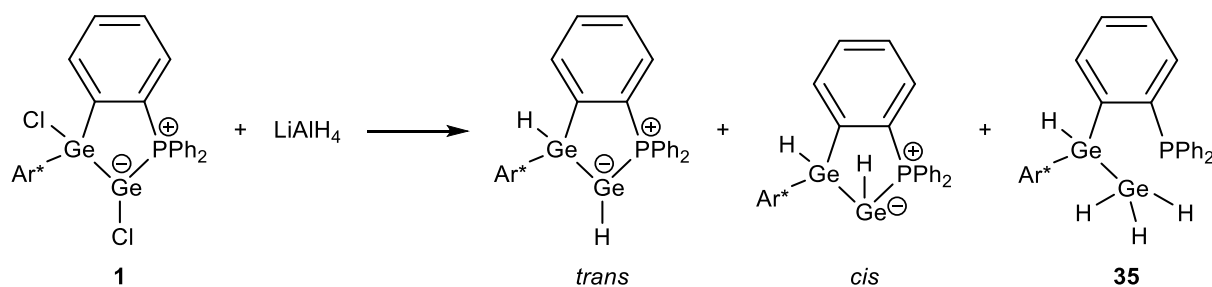


Abbildung 3.17: Reaktion des Insertionsproduktes **1** mit LiAlH_4 .

Das ^{31}P -NMR Spektrum der erhaltenen Kristalle zeigt drei Hauptsignale bei 46.6 ppm, 40.6 ppm und -10.1 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 8:1:3. Hierbei handelt es sich bei den Signalen bei höheren Frequenzen vermutlich um die Diastereomere des gewünschten Produkts (analog zum Edukt **1**) und das Signal bei -10.1 ppm kann dem strukturell charakterisierten Nebenprodukt **35** zugeordnet werden. Analog zu den Resonanzen des ^{31}P -NMR Spektrums zeigt das ^1H -NMR Spektrum mehrere Signalsätze zwischen 1.80 – 6.00 ppm (Abbildung 3.18). Dem Nebenprodukt **35** kann ein Quartett bei 5.65 ppm [$^3J_{\text{HH}} = 3.4$ ppm] zugewiesen werden, das korrespondierende Dublett wird durch Septetts der ^iPr -Gruppen überlagert, konnte allerdings durch ein ^1H - ^1H -COSY-NMR Experiment zugewiesen werden.

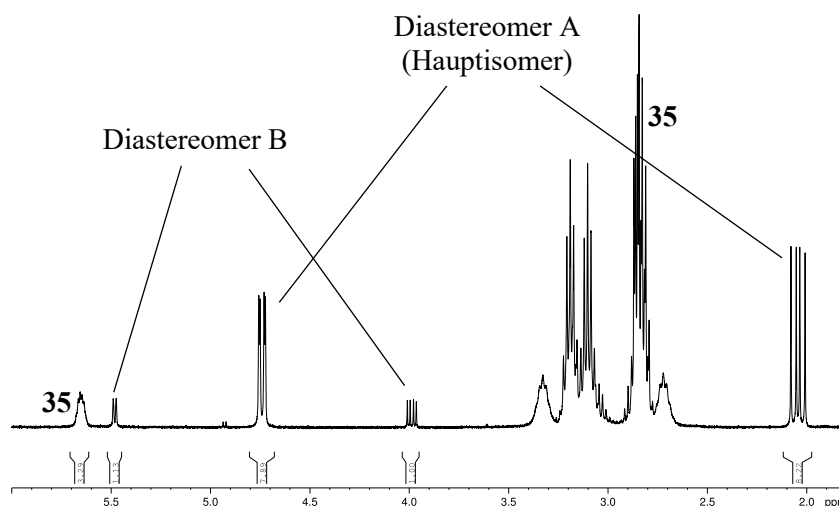


Abbildung 3.18: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum der erhaltenen Kristalle der Reaktion von **1** mit LiAlH_4 .

Dem Hauptisomer können jeweils zwei Dubletts vom Dublett zugewiesen werden. Das eine bei $\delta = 4.74$ ppm [$^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz] und die zweite Resonanz bei $\delta = 2.04$ ppm [$^3J_{\text{PH}} = 17.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz]. Dem zweiten Isomer können ein Dublett bei $\delta = 5.48$ ppm [$^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz] und ein Dublett vom Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.99$ ppm [$^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz] zugewiesen werden. Neben der Zuweisung mittels zweidimensionalen NMR Spektren entsprechen die Verhältnisse der Signale im ^1H -NMR Spektrum dem Verhältnis der Signale im ^{31}P -NMR Spektrum.

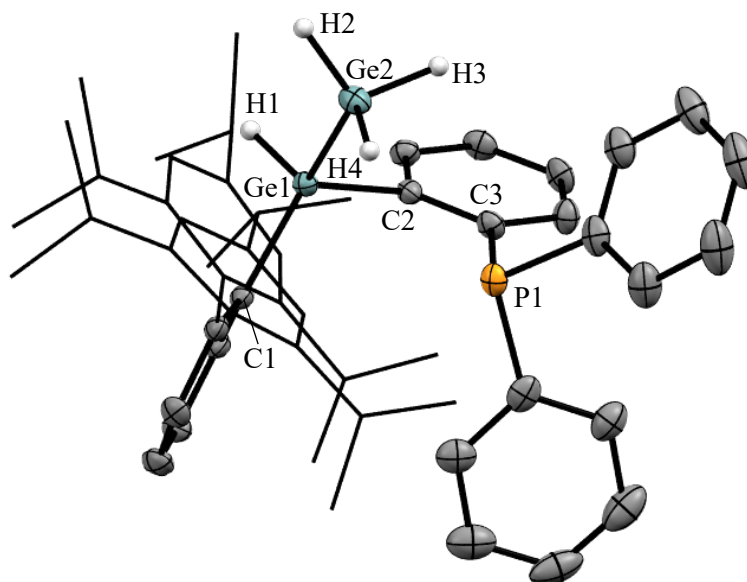


Abbildung 3.19: ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **35**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome außer H1 – H4 wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurden die Trip-Reste als Wireframe abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 2.4135(5), Ge1-C1 1.979(3), Ge1-C2 1.969(3), C2-C3 1.402(5), C3-P1 1.832(3), C1-Ge1-C2 114.39(13), C2-Ge1-Ge2 104.57(9), C1-Ge1-Ge2 120.08(10), P1-C3-C2 117.9(2), C3-C2-Ge1 122.6(2).

Selbst durch mehrfache Kristallisation aus verschiedenen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Bedingungen konnte keine erfolgreiche Trennung der Produkte erreicht werden. Hierbei konnte allerdings das Oxidationsprodukt **35** beobachtet werden. Das insertierte Germaniumatom wurde von der Oxidationsstufe +II zur Oxidationsstufe +IV oxidiert. Die in dieser Reaktion reduzierte Spezies ist nicht bekannt. Die Molekülstruktur von **35** im Festkörper (Abbildung 3.19) zeigt keine Ge-P Wechselwirkung, was im Einklang mit der vermuteten Verschiebung im ^{31}P -NMR Spektrum zu -10.1 ppm ist.

Da eine separate Isolierung der erhaltenen Spezies nicht durchgeführt werden konnte, wurden die erhaltenen Produkte nicht vollständig charakterisiert. Eine Hydrierung des Insertionsproduktes **1** scheint jedoch möglich und weitere Untersuchungen mit anderen Hydrierungsmitteln wie DIBAL-H, NaBH_4 oder LiBEt_3H sollten durchgeführt werden.

3.2.4 Metalloider Ge₆-Cluster

Bei den Reduktionen des Insertionsproduktes **1** wurde als Nebenprodukt hauptsächlich das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** beobachtet. Hierbei kam es jedoch nur in den seltensten Fällen zur Bildung grauer Niederschläge. Dies und die beschriebene Reaktion von **8** mit Aziden sind Indizien für mögliche Ge^0 -Übertragungsreaktionen während der Reduktionen.

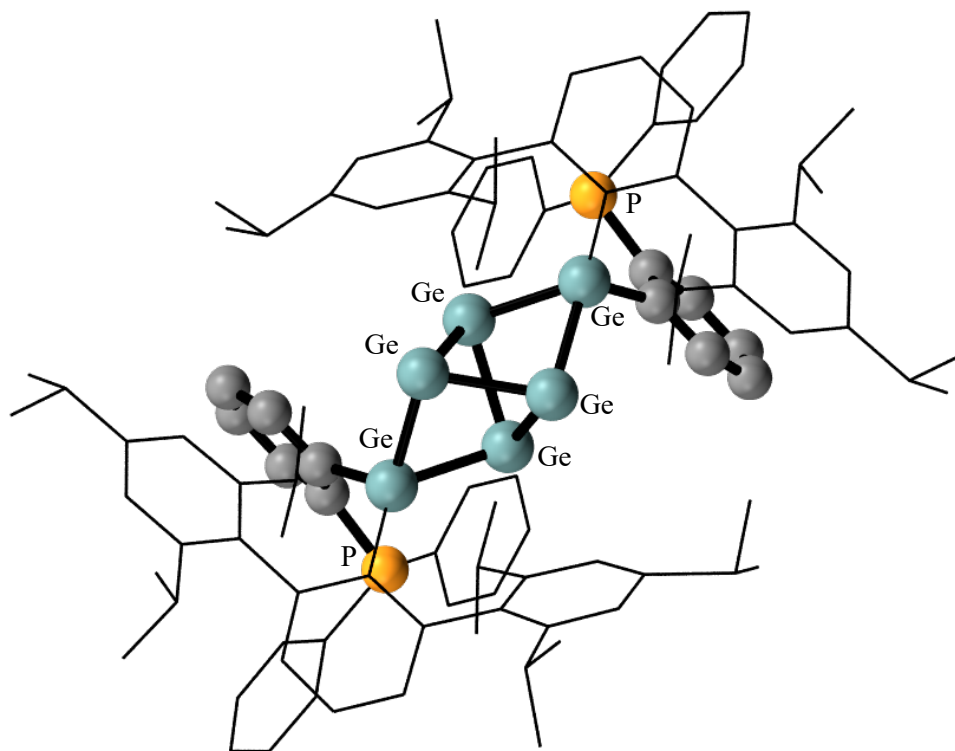


Abbildung 3.20: Konnektivität des beobachteten Germaniumclusters **36**. Zur Übersichtlichkeit wurden die Terphenylliganden sowie Ph-Gruppen als Wireframe abgebildet.

Nach der Reduktion von **1** mit Na-Sand konnte die Konnektivität eines solchen Nebenproduktes erhalten werden (Abbildung 3.21). Die dargestellte Struktur zeigt den metalloiden Ge₆-Cluster **36**, das beobachtete Strukturmotiv ist für Ge₆-Cluster bekannt.^[74] In der Struktur ist keine Wechselwirkung des Phosphoratoms mit der zentralen Ge₆-Einheit zu erkennen. Leider war eine vollständige Charakterisierung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Weitergehende Untersuchungen zur gezielten Synthese des Ge₆-Clusters **36** wurden während dieser Arbeit nicht durchgeführt. Allerdings legt die Beobachtung von **36** nahe, dass das Insertionsprodukt **1** genutzt werden kann um germaniumbasierte Cluster zu synthetisieren.

3.2.5 Reaktion des Digermavinylidens mit Diazabutadienen

Aufgrund der beobachteten Ge(0)-Atom Übertragung vom Digermavinyliden **8** auf Adamantylazid wurden auch andere Substrate auf diese Reaktivität getestet. Hierbei war die Idee, ein N-heterocyclisches Germylen (NHGe) zu synthetisieren. Dies erfolgte mit dem sterisch anspruchsvollen bis-*diisopropylphenyl*substituierten Diazabutadien und dem kleineren bis-*isopropyl*substituierten Diazabutadien. Für das sterisch anspruchsvolle Derivat konnte auch bei bis zu 80 °C keine Reaktion beobachtet werden.

Das kleinere bis-*isopropyl*substituierte Diazabutadien konnte jedoch erfolgreich bei 60 °C und einer Reaktionszeit von 20 Stunden mit dem Digermavinyliden **8** umgesetzt werden. Das Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** wird im ³¹P-NMR Spektrum als einziges Produkt beobachtet. Im ¹H-NMR Spektrum ist eine Verschiebung für alle Signale des ⁱPr₂-Diazabutadiens zu erkennen. Die Signale der Wasserstoffatome der Butadieneinheit erfahren hierbei eine Verschiebung von $\Delta\delta = 1.11$ ppm in Richtung des Alkenbereichs zu 6.83 ppm. Das analoge bis-*neopentyl*substituierte Derivat zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 6.65$ ppm für die entsprechenden Wasserstoffatome.^[75]

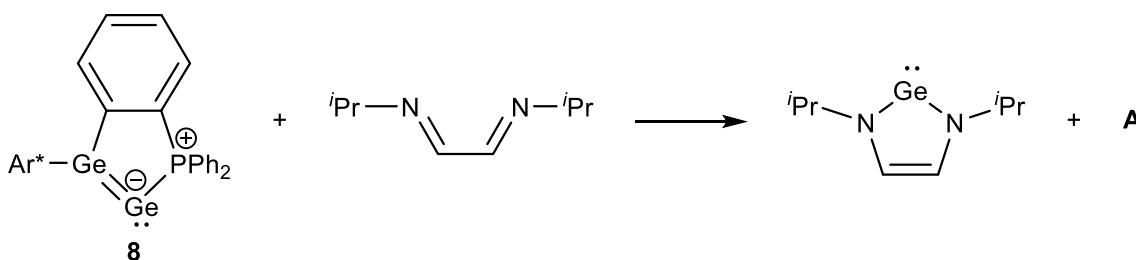


Abbildung 3.21: Postulierte Reaktion des Digermavinylidens mit dem bis-*isopropylphenyl*substituierten Diazabutadien.

Leider konnte das postulierte NHGe nicht isoliert werden. Die Reaktion zeigt jedoch, dass das formale Ge(0)-Atom nicht nur auf Azide übertragen werden kann. Vielmehr könnte auch der Ge₆-Cluster durch vierfachen Transfer eines Germaniumatoms gebildet werden. Es konnte also gezeigt werden, dass ausgehend von dem Digermavinyliden **8** ein Germaniumatom auf unterschiedliche

Substrate übertragen werden kann. Hierbei scheint, wie im Beispiel der Diazabutadiene zu sehen, der sterische Anspruch der Reagenzien ein limitierender Faktor zu sein.

3.3 Gruppe 15

Bei den Reduktionen der Insertionsprodukte **5** – **7** konnten ebenfalls verschiedene Nebenprodukte beobachtet werden. Bei der Reduktion von **7** konnte das Cyclotristibin **37** beobachtet werden. Die Konnektivität ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Alle weiteren Reaktionen und Produkte werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

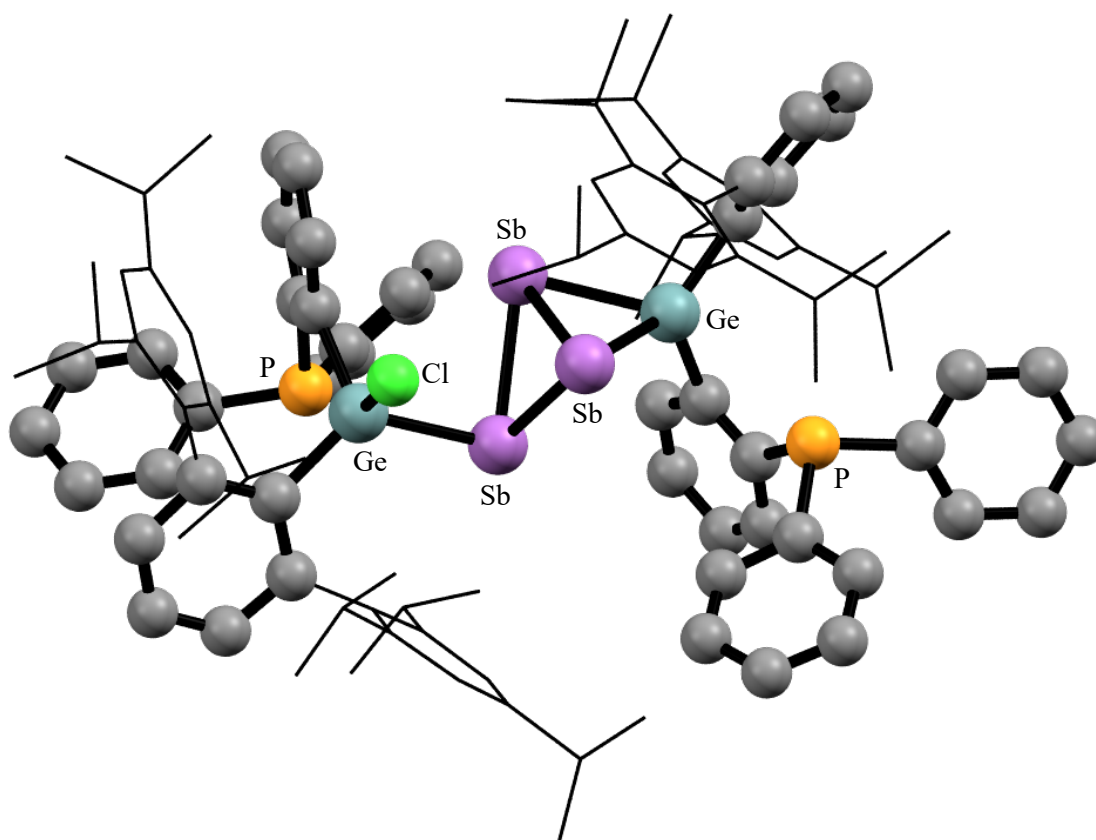


Abbildung 3.22: Konnektivität des Cyclotristibins **37**. Zur Übersichtlichkeit wurden die Trip-Reste als Wireframe abgebildet.

Die Konnektivität von **37** zeigt zwei unterschiedliche Liganden. So ist eines der drei Antimonatome einfach an ein Germaniumatom gebunden, welches einen Chlorsubstituenten aufweist. Die anderen beiden Antimonatome sind beide an ein Germaniumatom koordiniert und bilden somit einen zweiten Dreiring, welcher senkrecht auf dem Antimonring steht. Dieses Germaniumatom weist keinen Chlorsubstituenten auf und das Grundgerüst des Germylen-Phosphor Lewis-Paars **A** bleibt beidseitig erhalten. Die Phosphoratome zeigen keine Koordination zu Germanium oder Antimon.

Die erhaltene Struktur deutet an, dass auch für die Gruppe 15 eine Übertragungsreaktion der insertierten Elemente möglich sein könnte, da die Reaktion als Übertragung eines Antimonatoms auf zwei andere Moleküle verstanden werden kann. Weitere Analysen und Umsetzungen wären nötig, um auch für die Gruppe 15 Transferreaktionen oder die Bildung von Clustern zu untersuchen.

3.3.1 Protonierung des Phosphanlyden- σ^4 -phosphorans

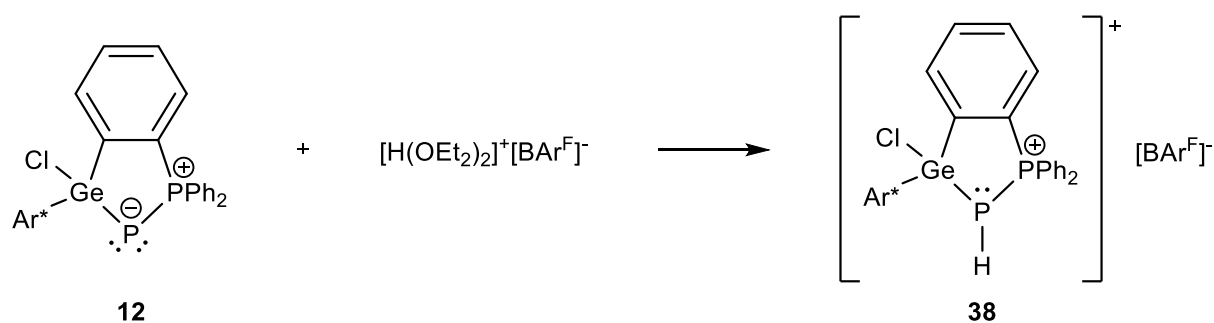


Abbildung 3.23: Reaktion von **12** mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BArF}]^-$.

Das Phosphanlyden- σ^4 -phosphorans **12** konnte mit einem Äquivalent der starken Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BArF}]^-$ (BArF -Säure) umgesetzt werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **38** werden zwei neue Dubletts [$^1J_{\text{PP}} = 271.0 \text{ Hz}$] mit einer Verschiebung von 43.9 ppm und -190.4 ppm beobachtet (Abbildung 3.24).

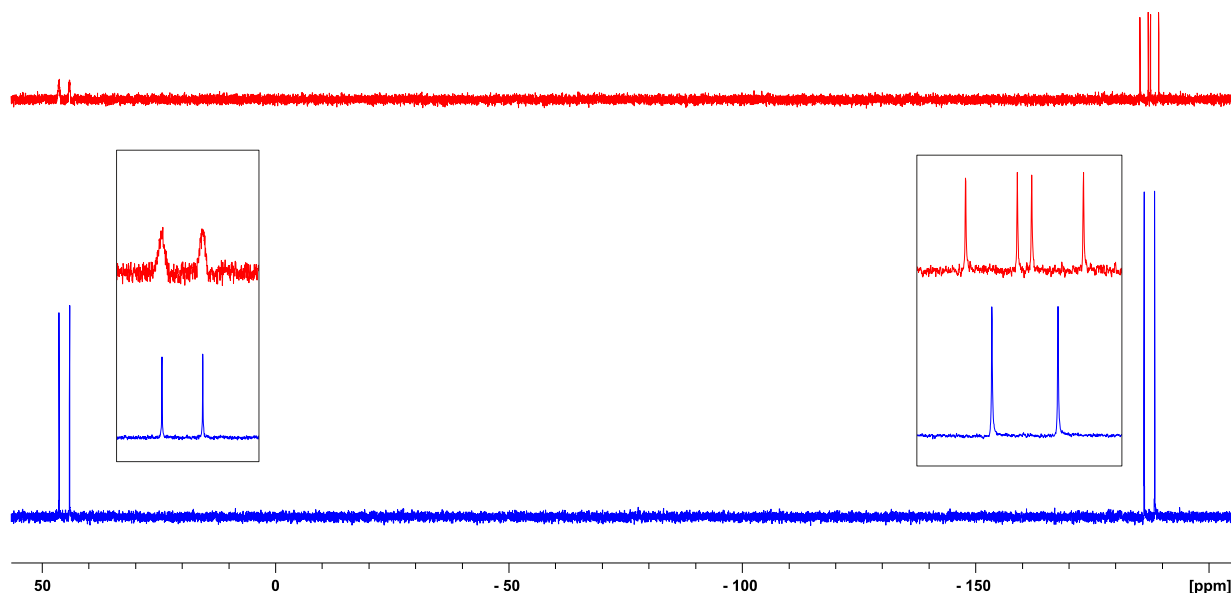


Abbildung 3.24: ^{31}P -NMR Spektren der Protonierung von **12**. Oben das ^1H -gekoppelte (rot) und unten das ^1H -entkoppelte (blau) Spektrum von **38**.

Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR Spektrum von **38** ist eine weitere Dublettaufspaltung des Signals bei -190.4 ppm mit $^1J_{\text{PH}} = 215.3 \text{ Hz}$ zu beobachten (Abbildung 2.24). Diese Kopplungskonstante ist mit der

direkten ^{31}P - ^1H -Kopplung vergleichbar, welche für das Hydroaluminierungsprodukt **16** [$^1J_{\text{PH}} = 183.4 \text{ Hz}$] beobachtet wird. Leider konnten keine Kristalle des protonierten Produktes erhalten werden.

3.3.2 Hydrierung des Arsanyliden- σ^4 -phosphorans

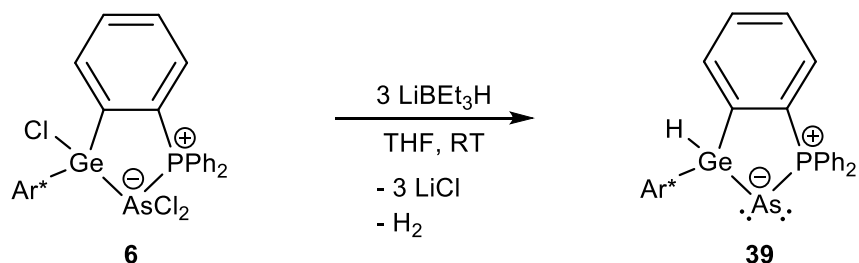


Abbildung 3.25: Reaktion von **6** mit drei Äquivalenten LiBEt_3H .

Bei der Reduktion des Insertionsproduktes **6** mit LiBEt_3H konnte bei der Verwendung von mehr als zwei Äquivalenten die Bildung des hydrierten Arsanyliden- σ^4 -phosphorans **39** beobachtet werden (Abbildung 3.25). Eine Aufreinigung mittels Kristallisation konnte leider nicht erfolgreich umgesetzt werden, da Reste des Arsanyliden- σ^4 -phosphorans **13** mit **39** zusammen co-kristallisierten. Eine Konnektivität der Verbindung **39** ist in Abbildung 3.26 dargestellt.

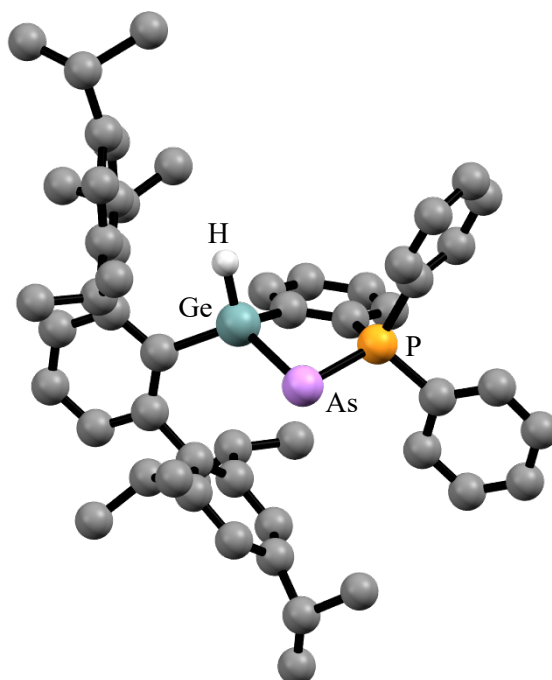


Abbildung 3.26: Konnektivität des hydrierten Arsanyliden- σ^4 -phosphorans **39**.

Im ^{31}P -NMR Spektrum wird das Signal von **39** bei 56.8 ppm detektiert und somit, im Vergleich zu **13**, um 2.0 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.

Weitere Optimierungen dieser Synthese sind nötig, um das wasserstoffsubstituierte Arsanyliden- σ^4 -phosphoran **39** ohne Verunreinigungen für eine vollständige Charakterisierung zu erhalten. Ein Wasserstoffsubstituent am Germanium würde jedoch neue Reaktionen für die Untersuchung der Reaktivität der Arsen(I)-Spezies ermöglichen.

3.3.3 Kationisches Arsagermen und Germastiben

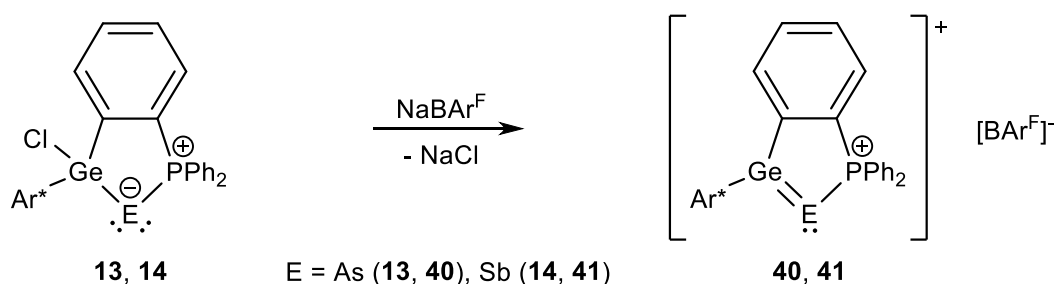


Abbildung 3.27: Chloridabstraktion zur Synthese des kationischen Arsagermens **40** und des kationischen Germastibens **41**.

Analog zur Synthese des kationischen Germaphosphens **15** wurden auch Chloridabstraktionsreaktionen mit den Pnictogenyliden- σ^4 -phosphoranen **13** und **14** durchgeführt. Die Reaktionen wurden in Dichlormethan oder in einem $\text{C}_6\text{D}_6/o\text{-DFB}$ -Gemisch durchgeführt und es konnte in beiden Fällen Farbveränderungen festgestellt werden.

Bei der Zugabe von NaBAR^{F} zu einer Lösung von **13** wird eine Orangefärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Im ^{31}P -NMR Spektrum wird ein Singulett bei 59.2 ppm detektiert. Im ^1H -NMR Spektrum ist eine Erhöhung der Symmetrie durch Reduzierung der Anzahl der Resonanzen der ^iPr -Gruppen zu beobachten. Dies ist analog zum ^1H -NMR Spektrum des kationischen Germaphosphens **15**. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde aus einer konzentrierten Toluol-Lösung zuerst ein orangenes Öl und nach drei Wochen orange Kristalle von **40** erhalten. Eine Konnektivitätsbestimmung konnte für **40** durchgeführt werden und ist in Abbildung 3.28 dargestellt.

Bei der Chloridabstraktion von Stibanyliden- σ^4 -phosphoran **14** wurde eine dunkelrote Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Im ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktion wird ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 39.2$ ppm detektiert. Diese ist analog zum Germaphosphens **15** und Arsagermen **40** im Vergleich zu den Edukten zu höheren Frequenzen verschoben. Im ^1H -NMR Spektrum ist ebenfalls eine Reduzierung der Anzahl der Resonanzen der ^iPr -Gruppen zu beobachten. Bei der Zugabe von Toluol, Benzol oder unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan wird die Bildung eines lilafarbenen Öls beobachtet. In Lösung wird bei Raumtemperatur nach mehreren Tagen eine Zersetzung von **41** zu beobachten. Während dieser Arbeit konnten keine Kristalle erhalten werden.

Mittels ESI-Massenspektrometrie konnte jedoch der Produktpeak des postulierten Produkts **41** ermittelt werden.

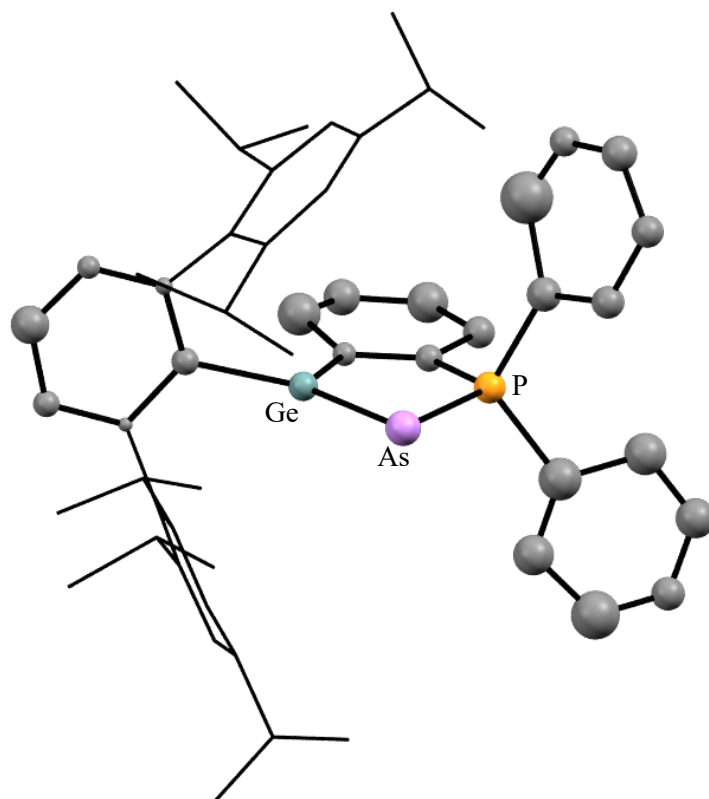


Abbildung 3.28: Konnektivität des Arsagermes **39**. Zur Übersichtlichkeit wurden die Trip-Reste als Wireframe abgebildet.

Ge-Sb Doppelbindungen sind in der Literatur nicht bekannt und für Ge-As Doppelbindungen ist bisher ein Beispiel von *Sekiguchi et al.* bekannt.^[21] Die erhaltene Konnektivität von **40** sowie die NMR-spektroskopischen Daten von **40** und **41** legen nahe, dass das vorgestellte Protokoll von oxidativer Addition, Reduktion und Chloridabstraktion zur Synthese von Ge-As und Ge-Sb Doppelbindungen genutzt werden kann.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Oxidative Addition von BH₃ (26)

Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** (100 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) wird in *n*-Hexan (4 mL) vorgelegt und BH₃·thf (129 μL, 129 μmol, 1.05 Äq, 1 mol/L in THF) zugegeben. Nach 2 Stunden ist die Lösung farblos. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit kaltem (−40 °C) *n*-Pentan (0.5 mL) gewaschen. Das Produkt **26** wird als farbloses Pulver erhalten (85.8 mg, 101 μmol, 83 %). Einkristalle von **26** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Toluol bei −40 °C erhalten

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 33.6 (br s). ¹¹B-NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = −36.8.

3.4.2 Oxidative Addition von BI₃ (27)

Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** (100 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) wird in *n*-Hexan (4 mL) gelöst und zu einer Suspension von BI₃ (48.0 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) in *n*-Hexan (4 mL) gegeben. Nach 10 Stunden ist die Lösung leicht gelb. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen. Das Rohprodukt **27** wird als farbloses Pulver erhalten. Aufgrund der Verunreinigung mit **28** wurde keine Ausbeute bestimmt. Einkristalle für eine Konnektivitätsbestimmung wurden aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten, hierbei sind **27** und **28** co-kristallisiert.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 33.6 (br s, **27**), −14.3 (br s, **28**).

3.4.3 Oxidative Addition von GaCl₃ (29)

Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** (100 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) wird in einem *n*-Hexan/Benzol-Gemisch (4 mL/2 mL) gelöst und zu einer Suspension von GaCl₃ (21.6 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) in *n*-Hexan (2 mL) getropft. Es ist eine sofortige Entfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Die Reaktion wird für 10 h gerührt und die Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das farblose Produkt **29** wird mit kaltem (−40 °C) *n*-Hexan (1 mL) gewaschen und als farbloses Pulver isoliert (103 mg, 103 μmol, 84 %). Einkristalle von **29** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Toluol Lösung mit ein paar Tropfen *n*-Pentan bei −40 °C erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.64-7.61 (m, 1 H, C₆H₅), 7.45-7.40 (m, 2 H, C₆H₅), 7.23 (s, 2 H, *m*-C₆H₂), 7.20-7.16 (m, 2 H, C₆H₅), 7.16 (s, 2 H, overlapping solvent signal, *m*-C₆H₂), 7.12-7.06 (m, 3 H, C₆H₃), 7.05-6.93 (m, 4 H, C₆H₅), 6.91-6.81 (m, 4 H, C₆H₅, C₆H₄), 6.81-6.75 (m, 1 H, C₆H₄), 6.74-6.68 (m, 2 H, C₆H₅), 3.31 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.95 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.87 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.40 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.28 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.28 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.17 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.16 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.01 (s, br, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 153.7 (d, 1-C₆H₄, ²J_{PC} = 21.4 Hz), 149.0 (s, *p*-C₆H₂), 141.1 (s, *o*-C₆H₃), 147.6 (d, *i*-C₆H₃, J_{PC} = 3.3 Hz), 146.6 (s, *o*-C₆H₂), 145.8 (s, *o*-C₆H₂), 136.3 (s, *i*-C₆H₂), 135.9-135.0 (m, C₆H₄, C₆H₅), 134.1 (d, C₆H₅, J_{PC} = 11.5 Hz), 133.7 (d, C₆H₅, J_{PC} = 10.4 Hz), 133.1 (d, *i*-C₆H₅, J_{PC} = 47.8 Hz), 131.6 (s, C₆H₃), 131.2 (s, C₆H₅), 131.0 (s, C₆H₅), 130.7 (s, C₆H₄), 129.6 (d, C₆H₅, J_{PC} = 7.1 Hz), 128.8-126.8 (m, overlapping solvent signal, C₆H₃, C₆H₄, C₆H₅), 124.2 (d, C₆H₅, J_{PC} = 44.5 Hz), 122.2 (s, *m*-C₆H₂), 121.3 (s, *m*-C₆H₂), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂),

31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = -18.9 (s).

3.4.4 Reaktion von Germaboren 11 mit Trimethylsilylacetylen (32)

Germaboren **11** (14.3 mg, 15.8 μmol, 1.00 Äq) wird in C₆D₆ (0.4 mL) vorgelegt und Trimethylsilylacetylen (4.47 μL, 31.7 μmol, 2.00 Äq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 Tage unter Lichtausschluss auf 80 °C erwärmt. Mittels ³¹P-NMR Spektroskopie wird ein vollständiger Umsatz beobachtet. Anschließend wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Produkt nach Waschen mit *n*-Pentan (0.2 mL) als farbloses Pulver erhalten (8.3 mg, 8.3 μmol, 52 %). Einkristalle von **32** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Toluol Lösung bei -40 °C erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, 298.0 K, C₇D₈): δ (ppm) = 7.86 (dd, 1 H, C₆H₄, *J*_{HH} = 7.9 Hz, *J*_{HH} = 2.9 Hz), 7.46-7.36 (m, 8 H, C₆H₂, C₆H₃, C₆H₅), 7.33-7.31 (m, 1 H, overlapping solvent signal, C₆H₄), 7.28-7.22 (m, 3 H, C₆H₃, C₆H₅), 7.16-7.10 (m, 7 H, overlapping solvent signal, C₆H₂, C₆H₄, C₆H₅), 7.08-7.03 (m, 2 H, C₆H₅), 7.02-6.96 (m, 4 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.35 (s, 1 H, Me₃SiCCH), 3.79 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz), 3.22 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz), 3.16 (sept, 1 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz), 3.12 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 3.00-2.88 (m, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.68-1.59 (m, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.41-1.36 (m, 9 H, *o*-CH(CH₃)₂, *p*-CH(CH₃)₂), 1.33 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz), 1.25 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 1.07 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 0.81 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 0.45 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 0.00 (s, 9 H, Si(CH₃)₃). ¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, 298.0 K, C₇D₈) δ (ppm) = 174.5 (d, Me₃SiCCH, *J*_{PC} = 20.6 Hz), 160.6 (d, 1-C₆H₄, *J*_{PC} = 25.5 Hz), 149.0 (s, *i*-C₆H₃), 147.4-147.2 (m, *o*-C₆H₃, *o*-C₆H₂), 146.8 (s, *p*-C₆H₂), 146.7 (s, *p*-C₆H₂), 145.5 (s, *o*-C₆H₂), 144.9 (s, *o*-C₆H₂), 144.6 (s, *o*-C₆H₂), 139.6 (s, *i*-C₆H₂), 139.4 (s, *i*-C₆H₂), 136.0 (d, C₆H₄, *J*_{PC} = 7.5 Hz), 129.6 (d, 2-C₆H₄, *J*_{PC} = 73.5 Hz), 134.9 (d, C₆H₅, *J*_{PC} = 4.6 Hz), 134.1 (d, C₆H₄, *J*_{PC} = 8.0 Hz), 133.9 (d, C₆H₅, *J*_{PC} = 13.2 Hz), 133.3 (d, C₆H₅, *J*_{PC} = 8.0 Hz), 130.0 (s, C₆H₄), 129.9-128.7 (m, overlapping solvent signal, C₆H₃, C₆H₅), 128.0-127.1 (m, overlapping solvent signal, C₆H₃, C₆H₄), 126.7 (s, C₆H₅), 126.4 (s, C₆H₅), 125.8 (d, C₆H₅, *J*_{PC} = 43.0 Hz), 124.9 (s, C₆H₅), 124.4-124.2 (m, overlapping solvent signal, C₆H₅), 121.6 (s, *m*-C₆H₂), 121.0 (s, *m*-C₆H₂), 120.4 (s, *m*-C₆H₂), 119.8 (s, *m*-C₆H₂), 34.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 21.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 21.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 0.4 (s, Si(CH₃)₃). ³¹P{¹H}-NMR (242.93 MHz, 298.0 K, C₆D₆) δ (ppm) = 6.9 (s). ¹¹B{¹H}-NMR (192.54 MHz, 298.0 K, C₇D₈) δ (ppm) = -5.1 (s). ²⁹Si{¹H}-NMR (119.22 MHz, 298.0 K, C₇D₈) δ (ppm) = -12.7 (s).

3.4.5 Oxidative Addition von SiCl₄ (33)

Germolen-Phosphor Lewis-Paar **A** (100 mg, 123 μmol, 1.00 Äq) wird in *n*-Pentan (4 mL) gelöst und SiCl₄ (16.9 μL, 147 μmol, 1.20 Äq) zugegeben. Nach 15 Minuten wird das Lösemittel der farblosen Suspension *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (1 mL) gewaschen. Das Produkt **33** wird als farbloses Pulver erhalten (120 mg, 121 μmol, 99 %). Einkristalle von **33** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Toluol Lösung bei -40 °C erhalten.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = -0.3 (s). ²⁹Si-NMR (49.69 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = -126.9.

3.4.6 Oxidative Addition von SnCl₂ (**34**)

Germylen-Phosphor Lewis-Paar **A** (50.0 mg, 61.3 μmol, 1.00 Äq) wird in Et₂O (1 mL) gelöst und zu einer Suspension von SnCl₂ (13.3 mg, 73.6 μmol, 1.20 Äq) in Et₂O (2 mL) gegeben. Nach 16 h wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Produkt **34** mit Benzol (2 mL) extrahiert. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird das Produkt **34** als farbloser Feststoff erhalten (44.0 mg, 43.8 μmol, 71 %). Einkristalle von **34** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Toluol Lösung bei -40 °C erhalten.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 21.8 (s, Satelliten: ¹J_{119SnP} = 1140 Hz, ¹J_{117SnP} = 1088 Hz).
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = -120.0 (d, ¹J_{SnP} = 1140 Hz).

3.4.7 Reaktion von **12** mit [H(OEt)₂]⁺[BAr^F]⁻ (**38**)

Phosphanyliden-σ⁴-phosphoran **12** (18.5 mg, 21.0 μmol, 1.00 Äq) wird in C₆D₆ (0.4 mL) vorgelegt und [H(OEt)₂]⁺[BAr^F]⁻ (21.3 mg, 21.0 μmol, 1.00 Äq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt gelb und nach 10 h bei Raumtemperatur ist im ³¹P-NMR Spektrum ein vollständiges Abreagieren des Edukts **12** zu beobachten und es wird ausschließlich die Bildung von **38** detektiert. Es wurde keine Ausbeute bestimmt und es konnten keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 42.2 (d, ¹J_{PP} = 273.3 Hz), -187.3 (d, ¹J_{PP} = 273.5 Hz).
³¹P-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 42.2 (d, ¹J_{PP} = 274.3 Hz), -187.3 (dd, ¹J_{PP} = 274.5 Hz, ¹J_{PH} = 214.8 Hz).

3.4.8 Hydrierung des Arsanyliden-σ⁴-phosphorans **13** (**39**)

Arsanyliden-σ⁴-phosphoran **13** (20.0 mg, 20.1 μmol, 1.00 Äq) wird in C₆D₆ (0.4 mL) vorgelegt und LiBEt₃H (129 μL, 60.2 μmol, 3.00 Äq, 1 mol/L in THF) zugegeben. Im ³¹P-NMR Spektrum wird ein Gemisch aus **39** (90 %) und **13** (10 %) detektiert. Es wurde keine Ausbeute bestimmt. Einkristalle von **39** für eine Konnektivitätsbestimmung wurden aus *n*-Pentan bei -40 °C erhalten, hierbei sind **39** und **13** co-kristallisiert.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 56.8.

3.4.9 Kationisches Arsagermen (**40**)

Arsanyliden-σ⁴-phosphoran **13** (31.0 mg, 33.5 μmol, 1.00 Äq) wird in DCM-d₂ vorgelegt und NaBAr^F (29.7 mg, 33.5 μmol, 1.00 Äqu) zugegeben. Im ³¹P-NMR Spektrum wird ein vollständiger Umsatz des Edukts **13** beobachtet. Es wurde keine Ausbeute bestimmt. Einkristalle von **40** für eine Konnektivitätsbestimmung wurden aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40 C erhalten.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 59.2.

3.4.10 Kationisches Germastiben (**41**)

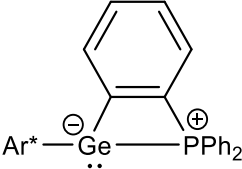
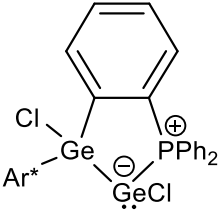
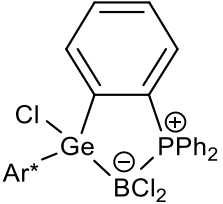
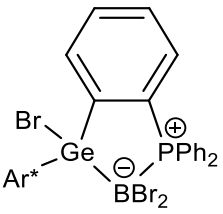
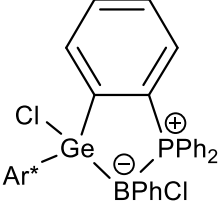
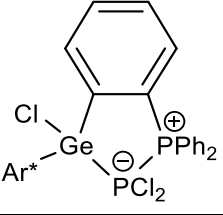
Stibanyliden-σ⁴-phosphoran **14** (27.6 mg, 28.4 μmol, 1.00 Äq) wird in DCM-d₂ vorgelegt und NaBAr^F (25.1 mg, 28.4 μmol, 1.00 Äq) zugegeben. Die Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR Spektroskopie untersucht und es wird ein vollständiges Abreagieren des Edukts **13** beobachtet sowie ausschließlich die Bildung von **41**. Es wurde keine Ausbeute bestimmt.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ = 39.2.

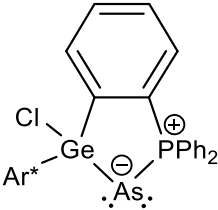
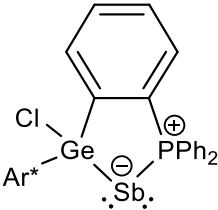
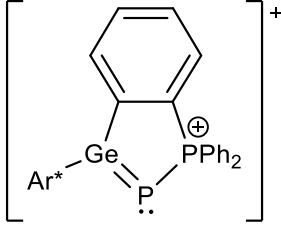
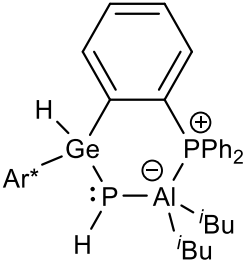
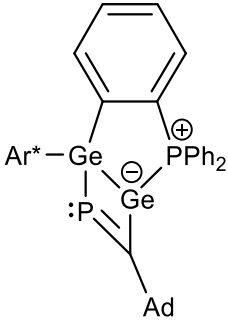
4 Verzeichnisse

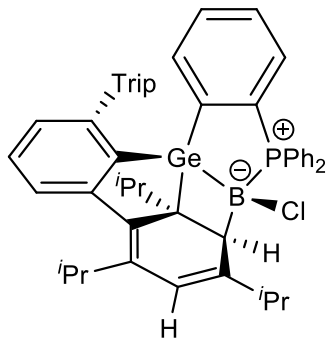
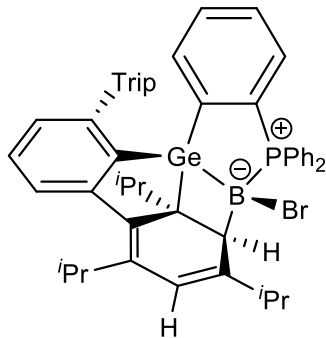
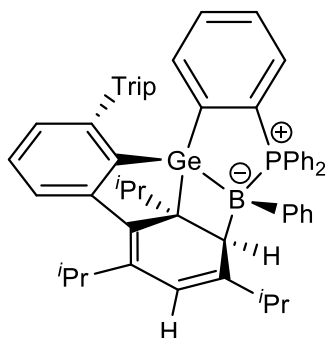
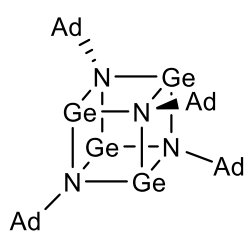
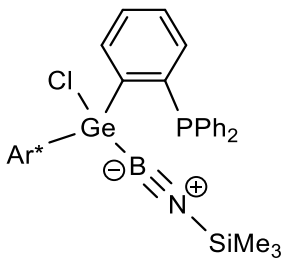
4.1 Verbindungen mit NMR-Daten

³¹P- und ¹¹B-NMR Daten sind ¹H-entkoppelt.

Struktur	Verbindung	³¹ P-NMR [ppm]	¹¹ B-NMR [ppm]	Publikation
	A	-26.0	-	[33]
	1	29.2 (94 %) 33.9 (6 %)	-	I
	2	3.9	-0.3	II
	3	6.8	-13.1	II
	4	9.3	-5.5	III
	5	54.7 -103.6 (d, 468.3 Hz)	-	IV

Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	6	52.6	-	IV
	7	29.2	-	IV
	8	59.2	-	I
	9	5.2 hw _{1/2} : 485 Hz	17.3 (d, 132.0 Hz)	II
	10	7.3 hw _{1/2} : 452 Hz	10.3 (d, 134.0 Hz)	II
	11	12.6 hw _{1/2} : 200 Hz	16.2 (br, s)	III
	12	56.7 -244.3 (d, 531.2 Hz)	-	IV

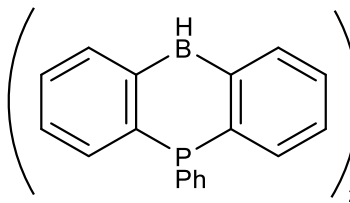
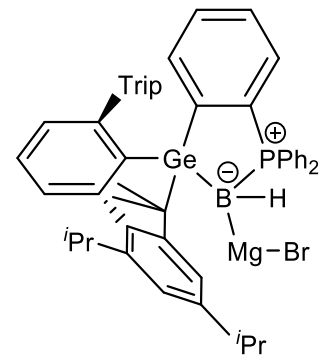
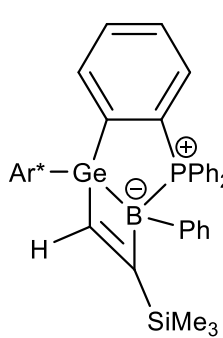
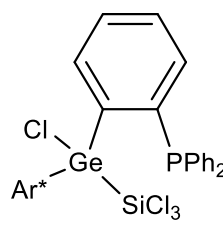
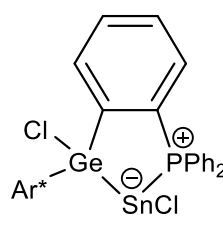
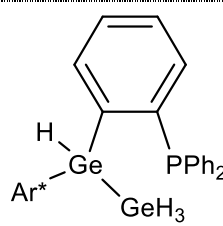
Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	13	54.8	-	IV
	14	29.2	-	IV
 [BAr ^F] ⁻	15	59.9 -81.7 (d, 455.6 Hz)	-	IV
	16	-18.1 (78 %) -282.9 (78 %) -16.1 (22 %) -289.9 (22 %)	^{27}Al : 70.2 hw _{1/2} : 4600 Hz	IV
	17	26.1 512.7 (d, 42.7 Hz)	-	I

Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	18	13.4	-4.5	II
	19	17.0	-10.1	II
	20	22.4	-10.8	II
	21	-	-	I
	22	-9.6	2.8	III

Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	23	-10.5	1.6	III
	24	-	46.4	III
	25	30.2	-	III

Kapitel 2: Unveröffentlichte Ergebnisse

	26	33.6	-36.8	-
	27 Konnektivität	10.7	-41.7	-
	28 Konnektivität	-14.3	-	-
	29	-18.9	-	-

Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	30 Konnektivität	-	-	-
	31 Konnektivität	-	-	-
	32	6.9 hw _{1/2} : 25 Hz	-5.1	-
	33	-0.33	^{29}Si : 2.43 (d, 31.3 Hz)	-
	34	21.8 ^{117}Sn : 1088 Hz ^{119}Sn : 1140 Hz	^{119}Sn : -120 (d, 1140 Hz)	-
	35	-10.1	-	-

Struktur	Verbindung	^{31}P -NMR [ppm]	^{11}B -NMR [ppm]	Publikation
	36 Konnektivität	-	-	-
	37 Konnektivität	-	-	-
	38 via NMR Spektroskopie	43.9 -190.4 (d, 271.0 Hz) ^1H -Kopplung: $^1J_{\text{PH}} = 215.3 \text{ Hz}$	-	-
	39 Konnektivität	56.8	-	-
	40 Konnektivität	59.2	-	-
	41 via NMR Spektroskopie	39.2	-	-

4.2 Kristallographie

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **26**, **29** und **32**.

Verbindung	26 × 1.5 C ₇ H ₈ (Toluol)	29 × 2 C ₇ H ₈ (Toluol)	32
Empirische Formel	C _{64.5} H ₇₈ BGeP	C ₆₈ H ₇₉ Cl ₃ GaGeP	C ₆₅ H ₇₈ BGePSi
M [g/mol]	967.13	1175.94	1001.75
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	C2/c
Z	4	4	8
a [Å]	15.6596(3)	13.5778(4)	37.3820(13)
b [Å]	19.2813(4)	16.2508(4)	16.8742(5)
c [Å]	21.0682(5)	28.3357(8)	26.4991(9)
α [°]	92.3460(10)	90.0	90.0
β [°]	106.4380(10)	100.143(2)	117.289(2)
γ [°]	112.4000(10)	90.0	90.0
V [Å ³]	3019.95(16)	6154.6(3)	14855.1(9)
D _{berechnet} [g/cm ³]	1.155	1.269	0.896
μ [mm ⁻¹]	0.618	1.121	0.479
F(000)	2066	2464	4272
Kristallgröße [mm]	0.21×0.20×0.18	0.15×0.13×0.11	0.19×0.17×0.15
Thetabereich [°]	2.152 - 27.146	1.450 - 27.564	2.655 - 24.877
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17	-43 ≤ h ≤ 43
	-24 ≤ k ≤ 24	-21 ≤ k ≤ 21	-19 ≤ k ≤ 19
	-27 ≤ l ≤ 27	-36 ≤ l ≤ 36	-30 ≤ l ≤ 31
Gesammelte Reflexe	93210	73125	99165
Unabhängige Reflexe.	24512	14144	12729
R _{int}	0.0554	0.0555	0.1581
Vollständigkeit	99.8	100.0	98.6
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6820, 0.7455	0.6567, 0.7456	0.6579, 0.7451
Parameter/Restraints	1263/0	709/0	637/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0430, 0.0880	0.0529, 0.1003	0.0648, 0.1707
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0730, 0.0977	0.0871, 0.1131	0.1284, 0.2018
Goof bezogen auf F ²	1.017	1.093	1.029
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.779/-0.659	0.719/-1.130	0.734/-1.130
Flack-Parameter	-	-	-

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **33**, **34** und **35**.

Verbindung	33 × 0.5 C ₇ H ₈ (Toluol)	34 × C ₇ H ₈ (Toluol)	35 × 0.5 C ₆ H ₆ / 0.5 C ₆ H ₁₄ (Benzol / <i>n</i> -Hexan)
Empirische Formel	C _{60.5} H ₇₃ Cl ₄ GePSi	C ₆₁ H ₇₁ GePSn	C ₆₀ H ₇₇ Ge ₂ P
M [g/mol]	1073.63	1097.32	974.36
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c	P2 ₁ /c
Z	2	8	4
a [Å]	9.6919(13)	39.5787(9)	10.9171(3)
b [Å]	13.8487(18)	16.6296(4)	34.6941(9)
c [Å]	21.741(3)	18.1468(5)	13.9529(3)
α [°]	73.053(8)	90.0	90.0
β [°]	88.629(8)	115.0130(10)	93.9500(10)
γ [°]	85.918(8)	90.0	90.0
V [Å ³]	2784.3(6)	10823.6(5)	5272.2(2)
D _{berechnet} [g/cm ³]	1.281	1.347	1.228
μ [mm ⁻¹]	0.830	1.183	1.207
F(000)	1130	4544	2064
Kristallgröße [mm]	0.13×0.12×0.11	0.22×0.21×0.17	0.16×0.14×0.11
Thetabereich [°]	1.541 - 27.414	1.662 - 29.594	1.174 - 27.701
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12 -17 ≤ k ≤ 16 -27 ≤ l ≤ 28	-54 ≤ h ≤ 51 -22 ≤ k ≤ 23 -21 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ h ≤ 14 -44 ≤ k ≤ 45 -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	40026	80688	65863
Unabhängige Reflexe.	12129	14898	12304
R _{int}	0.0680	0.0336	0.0535
Vollständigkeit	99.1	99.6	100.0
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.5848, 0.7455	0.7029, 0.7459	0.6630, 0.7456
Parameter/Restraints	663/0	608/0	617/86
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0512, 0.1126	0.0352, 0.0941	0.0580, 0.1250
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.1004, 0.1333	0.0462, 0.0997	0.0881, 0.1396
Goof bezogen auf F ²	1.049	1.022	1.144
Δρ _{max,min} [e ⁻ Å ⁻³]	0.684/-1.160	2.292/-0.775	1.237/-0.757
Flack-Parameter	-	-	-

4.3 Abkürzungsverzeichnis

Table 4.3: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

°C	Degree Celsius
18c6	18-Krone-6
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl
br s	Breites Signal (NMR)
cat	Catechol
d	Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
^{Dipp} NHC	2,5-Diisopropylphenyl-NHC
DME, dme	Dimethoxyethan
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EXSY	Exchange Spectroscopy
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
hw _{1/2}	Halbwertsbreite; Breite halber Höhe
<i>i</i> -	ipso (NMR-Zuordnung)
ⁱ Bu	Isobutyl
ⁱ Pr	Isopropyl
^{iPr} NHC	2,5-Diisopropyl-3,4-dimethyl-NHC
LED	Lichtemittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett (NMR)
<i>m</i> -	meta (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
^{Me} NHC	2,3,4,5-Tetramethyl-NHC
Mes	2,4,6-Methylphenyl (2,4,6-Me ₃ -C ₆ H ₂)
^{Mes} Nacnac	[(MesNCMe) ₂ CH] ₂ ⁻
Mes*	2,4,6-Tritertbutylphenyl (2,4,6- ^t Bu ₃ -C ₆ H ₂)

NBO	Natürliche Bindungsorbitale
NHC	N-Heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy (NMR)
NRT	Natural Resonance Theory
<i>o</i> -	ortho (NMR-Zuordnung)
<i>p</i> -	para (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TDDFT	Time Delayed DFT, Zeitverzögerte DFT
THF, thf	Tetrahydrofuran
TMP, tmp	2,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl (SiMe ₃)
Tol	<i>p</i> -Tolyl
Trip, trip	2,4,6-Triisopropylphenyl (2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ -C ₆ H ₂)
UV/VIS	Ultraviolette / Sichtbares Licht
Xyl	2,6-Dimethylphenyl
δ	Chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge

4.4 Literaturverzeichnis

- [1] a) K. M. Krebs, *Stannylene-basierte Lewis-Paare - Beiträge zur Chemie von Stannylene-Phosphor und Stannylene-Allyl Lewis-Paaren* **2016**; b) D. Hanselmann, *Germylene-Phosphor Lewis-Paar stabilisierte Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen* **2018**.
- [2] M. C. Kuchta, G. Parkin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 323-372.
- [3] a) P. P. Power, *Chem Rev* **1999**, *99*, 3463-3504; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem Rev* **2010**, *110*, 3877-3923; c) J. D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chem Sci* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [4] a) R. C. Fischer, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 269-287; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 289-324; c) D. Protasiewicz John in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 325-348; d) N. Tokitoh, T. Sasamori, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 567-577.
- [5] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262; b) A. F. W. Holleman, Egon ; Wiberg, Nils [Bearb.] *Lehrbuch der anorganischen Chemie - 102.*, **2007**.
- [6] a) J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283-319; b) A. Agarwal, S. K. Bose, *Chem Asian J* **2020**, *15*, 3784-3806; c) L. Wesemann, H. Schubert, D. Raiser, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *n/a*; d) D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3151-3155.
- [7] a) B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964; b) L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [8] a) J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191-4194; b) A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, in *Pure Appl. Chem., Vol. 59*, **1987**, p. 1011; c) C. Couret, J. Escudie, J. Satge, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4411-4412; d) K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1991**, *10*, 3419-3421; e) M.-A. Chaubon, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Chem. Commun.* **1996**, 2621-2622; f) V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12604-12605; g) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822-2834.
- [9] a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383-405; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- [10] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 12179-12182.
- [11] a) L. C. Pavelka, K. M. Baines, *Organometallics* **2011**, *30*, 2261-2271; b) K. L. Hurni, K. M. Baines, *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47*, 8382-8384.
- [12] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nat Chem* **2016**, *8*, 1022-1026.
- [13] P. K. Majhi, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *n/a*.
- [14] a) J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3378-3379; b) M. Draeger, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, *7*, 1010-1013.
- [15] V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, *Organometallics* **2009**, *28*, 4262-4265.
- [16] N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Muller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 4753-4758.
- [17] N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Muller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 1365-1370.
- [18] a) S. Yao, Y. Xiong, T. Szilvasi, H. Grutzmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 4781-4785; b) Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvasi, E. Ballester-Martinez, H. Grutzmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 4333-4336.
- [19] V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14576-14580.

- [20] a) H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, A. K. Rodi, J. Satge, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, *76*, 61-64; b) H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Satge, *Organometallics* **1993**, *12*, 1674-1681.
- [21] V. Y. Lee, M. Kawai, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Chem Commun (Camb)* **2018**, *54*, 10947-10949.
- [22] P. Pyykko, M. Atsumi, *Chemistry* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [23] G. R. Nagurniak, C. D. T. Peraca, R. P. Orenha, R. L. T. Parreira, M. J. Piotrowski, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15681-15690.
- [24] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416-417; b) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659-667.
- [25] N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422-423.
- [26] Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 4593-4597.
- [27] V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852-2853.
- [28] N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582-583.
- [29] P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtman, L. Albers, T. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 13319-13324.
- [30] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3147-3150.
- [31] a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126; b) J. S. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4968-4971; c) S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632-12633.
- [32] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 46-76; b) D. W. Stephan, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poepplmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 1069-1103; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 6400-6441.
- [33] a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900-929; b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem Rev* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [34] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [35] a) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525; b) J. Schneider, C. P. Sindlinger, S. M. Freitag, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 333-337.
- [36] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [37] a) J. Vicha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10302-10309; b) J. Vi Cha, J. Novotny, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chem Rev* **2020**, *120*, 7065-7103.
- [38] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 5640-5643.
- [39] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [40] a) K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pottgen, L. Wesemann, *Chemistry* **2015**, *21*, 4628-4638; b) K. M. Krebs, S. Freitag, J. J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Trans* **2017**, *47*, 83-95.
- [41] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 8081-8088.
- [42] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.

- [43] a) J. D. Erickson, P. Vasko, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 5785-5791; b) J. K. West, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12728-12738; c) T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem Rev* **2018**, *118*, 3608-3680; d) H. Y. Zhu, N. K. Wei, Z. F. Li, B. Yang, X. Q. Xiao, G. Q. Lai, M. Kira, *Organometallics* **2019**, *38*, 1955-1962.
- [44] a) A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55-56; b) A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11587-11588; c) A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [45] a) Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtman, L. A. Paul, I. Siewert, T. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15419-15424; b) M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Chemistry* **2018**, *24*, 14392-14399.
- [46] a) S. Roller, M. Dräger, H. Joachim Breunig, M. Ateş, S. Güleş, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 327-337; b) M. Drieß, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 477-480; c) N. Burford, M. D'Eon, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734-738; d) P. Wawrzyniak, A. L. Fuller, A. M. Slawin, P. Kilian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2500-2506; e) K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Chem Commun (Camb)* **2018**, *54*, 2526-2529; f) M. Balmer, Y. J. Franzke, F. Weigend, C. von Hanisch, *Chemistry* **2020**, *26*, 192-197.
- [47] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7-26.
- [48] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 495-514.
- [49] a) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chemistry* **2010**, *16*, 938-955; b) C. Jones, *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 0059.
- [50] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884-1887.
- [51] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746; b) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429-1437.
- [52] B. A. Surgenor, M. Buhl, A. M. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 10150-10153.
- [53] S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballester-Martinez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grutzmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 7465-7469.
- [54] F. Cheng, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 752-760.
- [55] B. A. Chalmers, M. Buhl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Slawin, P. Kilian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6247-6250.
- [56] a) B. Twamley, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 1979-1980; b) S. S. Chitnis, B. Peters, E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47*, 12331-12333; c) S. S. Chitnis, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5359-5372.
- [57] a) K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1095-1114; b) D. A. Wierda, A. R. Barron, *Polyhedron* **1989**, *8*, 831-834; c) T. Chu, Y. Boyko, I. Korobkov, L. G. Kuzmina, J. A. Howard, G. I. Nikonov, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9099-9104.
- [58] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98-122; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395-403; c) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Vol. 5*, Springer US, New York, **2007**; d) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Vol. 5*, Springer US, New York, **2007**; e) I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Incorporated, New York, UNITED KINGDOM, **2009**; f) U. Streit, C. G. Bochet, *Beilstein J Org Chem* **2011**, *7*, 525-542; g) K. K. Milnes, L. C. Pavelka, K. M. Baines, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1019-1035; h) R. Remy, C. G. Bochet, *Chem Rev* **2016**, *116*, 9816-9849.
- [59] a) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191-213; b) M. Weidenbruch, S. Olthoff, K. Peters, H. G. vonSchnering, *Chem. Commun.* **1997**, 1433-1434; c) K. M. Krebs, J. Jamin, L. Wesemann, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 5933-5936.
- [60] H. D. Flack, *Acta Crystallogr A* **2009**, *65*, 371-389.

- [61] a) F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78; b) F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327.
- [62] L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8083-8087.
- [63] a) A. Sekiguchi, I. Maruki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1991**, 341-343; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784-10785; c) T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 10818-10821; d) D. Zhao, J. Zhang, Z. Xie, *Chemistry* **2015**, *21*, 10334-10337.
- [64] a) M. Veith, M. Grosser, in *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 37, **1982**, p. 1375; b) W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254-3261; c) T. Chivers, Timothy J. Clark, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1857-1860.
- [65] a) P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974-7983; c) M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deissenberger, T. Dellermann, M. Schafer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 7975-7979.
- [66] a) P. Paetzold, C. v. Plotho, H. Schwan, H.-U. Meier, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1984**, *39*, 610-614; b) P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahe, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 853-860; c) M. Müller, C. Maichle-Mossmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 9380-9383; d) D. Prieschl, G. Belanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065-1076.
- [67] a) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811-3827; b) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205-3216; c) K. Edel, X. Yang, J. S. A. Ishibashi, A. N. Lamm, C. Maichle-Mossmer, Z. X. Giustra, S. Y. Liu, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 5296-5300.
- [68] H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534-2535.
- [69] J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1940-1948.
- [70] E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, L. Chęcińska, J. Beckmann, *Organometallics* **2014**, *33*, 7247-7259.
- [71] S. Liu, M. A. Legare, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866-10873.
- [72] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141-177.
- [73] S. Sene, D. Berthomieu, B. Donnadiou, S. Richeter, J. Vezzani, D. Granier, S. Begu, H. Mutin, C. Gervais, D. Laurencin, *Crystengcomm* **2014**, *16*, 4999-5011.
- [74] a) A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4071-4074; b) L. Preissing, C. Schrenk, A. Schnepf, *Dalton Trans* **2019**, *48*, 3831-3834.
- [75] O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2215-2222.

5 Publikationen

Publikationen I – III

—

Akzeptierte Manuskripte

Publikation I

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele and Lars Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.

Publikation II

Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3151-3155; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3175-3180.

Publikation III

Germaborenes: Borylen Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1981-1983.

Publikation IV

—

Nicht eingereichtes Manuskript, bei dem ich der Hauptautor bin

Publikation IV

Two-Coordinate Group 15 Phosphoranes

D. Raiser, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Manuscript not submitted.*

Publikation I

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele and Lars Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429.

This Publication is reprinted with permission from Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele and Lars Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424-3429. Copyright (2020) American Chemical Society.

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Kilian M. Krebs,[†] Dominik Hanselmann,[†] Hartmut Schubert,[†] Kai Wurst,[‡] Marcus Scheele,[‡] and Lars Wesemann^{*†}

[†]Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

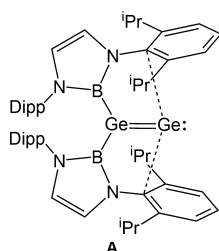
[‡]Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: An intramolecular germylene-phosphine Lewis pair (**1**) was reacted with germanium dichloride to give in 92% yield a phosphine adduct of a chloro substituted germyl-germylene (**2**). After reduction of this dichloride with strong reductants like the Mg(I) reagent $\{(\text{Mes})\text{Nacnac}\}\text{Mg}_2$ (72% yield) or Na (52% yield) a phosphine stabilized digermavinylidene (**3**) was isolated as crystalline material [$\text{Mes} = \{[(\text{Mes})\text{NC}(\text{Me})_2\text{CH}]^-\}$, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂]. The electronic structure of the digermavinylidene was investigated by density functional theory calculations. In reaction with adamantylphosphaalkyne the product of a [2+2] cycloaddition was characterized (**4**). Adamantylazide abstracts at room temperature a germanium atom from the digermavinylidene and a tetrameric organogermanium nitride (**5**) was isolated as colorless crystals.

A digermavinylidene (**A**) substituted by boryl ligands was synthesized and characterized by S. Aldridge and co-workers.¹ Boryl chloro germylene, stabilized by an N-heterocyclic carbene (NHC), was reduced with potassium to give the dianionic digermyne, which was oxidized by two equivalents of a ferrocenium salt to yield, after 1,2-boryl migration, the digermavinylidene (Scheme 1 A). NHC

Scheme 1. Digermavinylidene A



stabilized vinylidenes of group 14 elements have been synthesized in the case of a germsilavinylidene by Scheschkewitz and co-workers and in the case of disilavinylidene by Filippou and co-workers.^{2–4} Isomers of these heavier analogues of vinylidene ($\text{:C}=\text{CH}_2$), which is known as a transient species, are the ethyne ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) analogues [R-EE-R] of Si, Ge, Sn and Pb.^{5–8} These trans-bent dimetallene compounds are highly reactive molecules which were isolated

using bulky silyl or terphenyl substituents (Si: R = Si*t*Pr[CH-(SiMe₃)₂]₂, SiMe(Si*t*Bu₃)₂; Ge, Sn, Pb R = Ar*: 2,6-(trip)₂phenyl, trip = 2,4,6-triisopropylphenyl).^{9–15}

In the solid state structure of the digermavinylidene **A**, the one-coordinate germanium atom exhibits contacts to the phenyl moieties of the boryl substituents [2.9004(2) and 2.917(2) Å]. Addition of hydrogen (45 °C, 4 atm) to the digermavinylidene yields 1,2-diboryl-digermene after boryl migration.¹ The NHC-stabilized germsilavinylidene adds phenylalkyne in a [2+2] cycloaddition to give a germsilacyclobutene.²

We are interested in the chemistry of intramolecular Lewis pairs which consist of electrophilic germylenes or stannylenes and Lewis basic phosphines. Nonstabilized stannylenes or germylenes were linked to a phosphine via a one or two atom bridge.^{16,17} In these molecules, we found intramolecular interactions between the filled orbital representing the lone pair of the phosphorus atom and the empty p-orbital of the low valent group 14 element. These intramolecular Lewis pairs add alkynes or olefins, show variable coordination modes in reactions with transition metal fragments and catalyze the hydroboration of aldehydes.^{18–21} Furthermore, the stannylene-phosphorus Lewis pairs show oxidative addition of low valent halides of germanium and tin.²²

In this publication, we present the straightforward synthesis of a phosphine stabilized digermavinylidene and first insights into its reactive potential. By oxidative addition of germanium dichloride to the germylene-phosphine adduct **1** a chloro substituted germyl-germylene (**2**) was synthesized.¹⁹ The oxidative addition product **2** was isolated in high yield (92%) and completely characterized.

In Figure 1 the molecular structure of **2** in the solid state is depicted. The Ge–Ge bond length of 2.5201(5) Å lies at the long end of the range for Ge–Ge single bonds [2.4369(7)–2.584(6) Å].^{23–26} Ge1 is tetra coordinated and Ge2 carrying a lone electron pair is triply coordinated with a sum of bond angles around the Ge2 atom of 273.9°. In the ³¹P NMR spectrum two signals at 29.2 (94%) and 33.9 ppm (6%) were detected. We assume that these two signals showing only a small chemical shift difference belong to the cis and trans isomers with respect to the positions of the chlorine atoms in **2**. We already studied addition of group 14 element halides to a homologue intramolecular stannylene-phosphorus Lewis

Received: January 2, 2019

Published: February 8, 2019

Scheme 2. Synthesis and Reactivity of the Phosphine-Stabilized Digermavinylidene 3

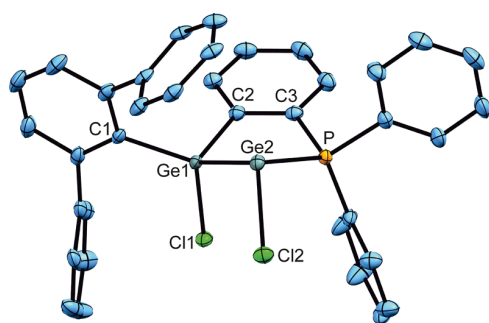
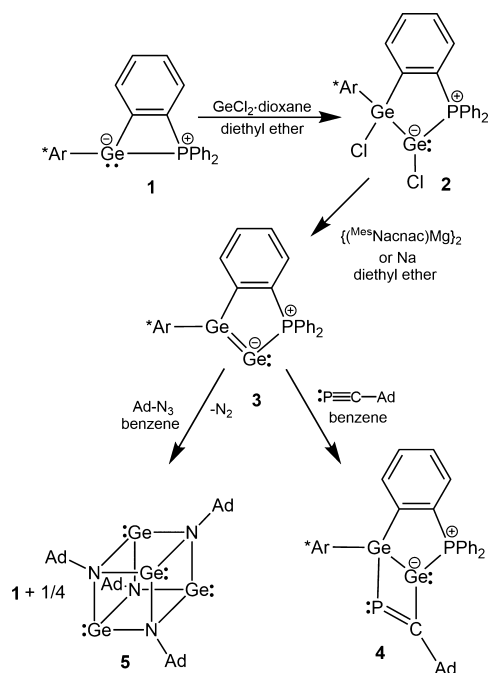


Figure 1. ORTEP of the molecular structure of 2. Ellipsoids at 50% probability. ⁱPr groups of the aryl substituents and hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [deg]: Ge1–Ge2 2.5201(5), Ge1–C1 1.984(3), Ge1–C2 1.980(3), Ge1–Cl1 2.1921(9), Ge2–Cl2 2.2762(10), Ge2–P 2.4952(9), C2–C3 1.402(5), C3–P 1.817(4), Ge1–Ge2–P 78.3(1), C2–Ge1–Ge2 101.0(1), Ge2–P–C3 105.8(1), P–C3–C2 118.3(3), C3–C2–Ge1 117.0(3), Ge2–Ge1–Cl1 110.5(1), Ge1–Ge2–Cl2 98.9(1), P–Ge2–Cl2 96.7(1).

pair. In these reactions, we also found formation of the cis and trans isomers and verified by EXSY NMR spectroscopy a dynamic interplay between these isomers.²²

To reduce dichloride 2 it was reacted with strong reducing agents: $\{(\text{Mes})\text{Nacnac}\}\text{Mg}_2$ or sodium (Scheme 2).^{27,28} In the case of the Mg(I) reagent the reaction was carried out at -40°C and with sodium at rt overnight. The colorless solution of 2 turned deeply red and red crystals of 3 were obtained in moderate yield [72% Mg(I)-reduction; 52% Na-reduction] after crystallization from *n*-hexane or *n*-pentane at -40°C . The molecular structure in the solid state was determined by single crystal X-ray diffraction and in Figure 2 an ORTEP of the molecule is shown.

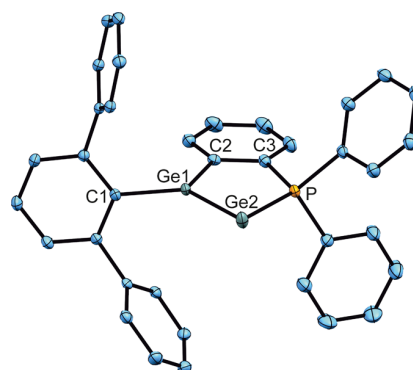


Figure 2. ORTEP of the molecular structure of 3. Ellipsoids at 50% probability. ⁱPr groups of the aryl substituents and hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [deg]: Ge1–Ge2 2.30597(19), Ge1–C1 1.9699(12), Ge1–C2 1.9563(14), Ge2–P 2.3894(4), C2–C3 1.4014(18), C3–P 1.8230(14), C1–Ge1–C2 108.3(1), C2–Ge1–Ge2 113.6(1), C1–Ge1–Ge2 136.9(1), Ge1–Ge2–P 80.210(10), Ge2–P–C3 115.4(1), P–C3–C2 115.8(1), C3–C2–Ge1 115.0(1).

The Ge–Ge bond length of 2.30597(19) Å is slightly shorter than the Ge–Ge bond found in the boryl substituted germavinylidene [2.312(1) Å] and lies in the typical range known for Ge–Ge double bonds [2.212(2)–2.5177(14) Å].^{1,15,29–40} The Ge–P bond length of 2.3894(4) Å can be compared with a Ge–P distance found in a PMe_3 -adduct of an arylgermylene [2.4041(9) Å].²³ Besides the terphenyl and phenyl substituents the molecule is nearly planar. The two best planes through the aromatic ring with atoms C2–C3 and the ring of atoms C2–C3–P–Ge2–Ge1 exhibit an angle between each other of 4.2° . Atoms Ge1 (0.011 Å) and Ge2 (0.014 Å) show only a slight deviation from the calculated plane. The sum of bond angles around atom Ge1 of 358.8° is a good indicator for planar coordination around this atom which is associated with the π_p – π_p Ge–Ge double bond. In order to evaluate the electronic structure of the digermavinylidene 3, we carried out quantum chemical calculations (see SI).⁴¹ The density functional theory optimized geometry of 3 is in good agreement with the solid state structure of 3. In Figure 3 the HOMO and LUMO of the digermavinylidene are presented. The HOMO represents the π -bond between the Ge atoms and the LUMO to a large extent the antibonding π^* orbital. The HOMO–1 orbital exhibits a lone pair at the atom Ge2 (see SI

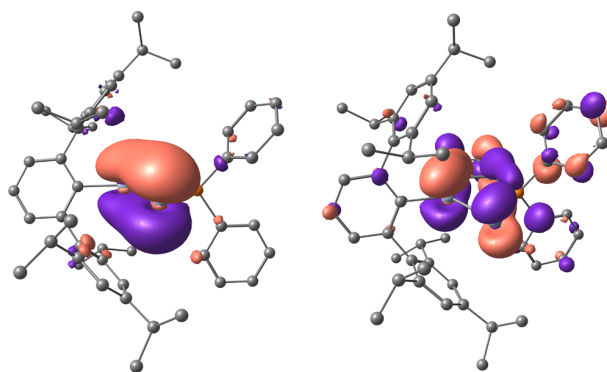


Figure 3. HOMO (left) and LUMO (right) of 3. $\Delta E = 1.677$ eV (162 kJ/mol).

for Figure). UV–vis spectroscopy of **3** in acetonitrile shows an absorption band with the first maximum at 508 nm (2.4 eV) and absorption onset at 600 nm (2.07 eV). Cyclic voltammetry at 0.1 V/s in 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate acetonitrile solution exhibits irreversible electrochemical oxidation and reduction waves at -0.5 V and -2.7 V vs Fc/Fc⁺, respectively. For details, refer to the Supporting Information, Figure S20. While the irreversible electrochemistry under these conditions does not allow for a precise determination of the HOMO/LUMO positions of **3**, we note that a rough estimate of 2.2 eV for the electrochemical HOMO–LUMO gap is in reasonable agreement with the spectroscopic data. Moreover, it is a known phenomenon that gas phase quantum chemical calculations underestimate the calculated HOMO–LUMO gap (1.677 eV).⁴²

The bonding situation in **3** can also be interpreted as a double Lewis base stabilized germanium atom in oxidation state zero. The chemistry of compounds with zerovalent elements is currently of high interest and in the case of group 14 derivatives those molecules have been named as ylidenes.^{30,39,43–49}

The reactivity of the germavinylidene was investigated in reactions with adamantylphosphaalkyne and adamantylazide. The phosphoalkyne reacts via a [2+2] cycloaddition with the Ge–Ge double bond of **3**, resulting in a four membered ring Ge–Ge–C–P (Scheme 2, Figure 4).

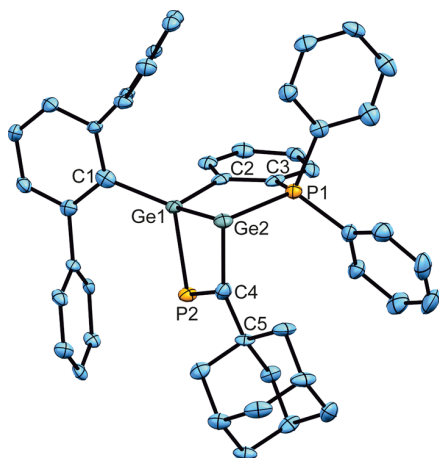


Figure 4. ORTEP of the molecular structure of one of the two independent molecules of **4**. Ellipsoids at 50% probability. ⁱPr groups of the aryl substituents and hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [deg]; values in brackets belong to second molecule in the asymmetric unit: Ge1–Ge2 2.486(1) [2.495(1)], Ge2–P1 2.432(2) [2.450(2)], Ge1–P2 2.339(2) [2.329(2)], P2–C4 1.692(8) [1.706(8)], Ge2–C4 2.041(7) [2.042(8)], Ge1–Ge2–P1 80.79(6) [81.35(6)], Ge2–P1–C3 114.8(3) [113.6(3)], Ge1–P2–C4 86.7(2) [87.1(3)], P2–C4–Ge2 115.2(4) [114.7(4)], C4–Ge2–Ge1 86.7(2) [76.0(2)], Ge2–Ge1–P2 81.73(6) [81.82(6)], P1–Ge2–C4 91.8(2) [91.3(2)], C2–Ge1–P2 101.3(2) [101.3(2)].

Probably due to steric reasons, the reaction is regioselective and only the isomer was formed in which the phosphorus atom of the phosphoalkyne reacts with germanium atom Ge1. However, two centers of chirality were built in this cycloaddition but only one set of NMR signals were observed. The phosphoalkyne can attack the planar digermavinylidene from two sides of the digermavinylidene molecule. Compound

4 crystallizes in the chiral space group $P2_1$ with two independent molecules in the asymmetric unit (Figure 4) and only one enantiomer of **4** was found in the crystal. Interestingly, the addition product **4** shows spontaneous chiral resolution upon crystallization.⁵⁰ In comparison to starting material **3** [2.30597(19) Å] the Ge–Ge bond length [2.4863(12) Å] is elongated in the addition product **4** and only slightly shorter than the single bond found in **2** [2.5201(5) Å]. The P–C bond of the phosphoalkyne moiety [1.692(8) Å] is elongated in comparison to the P–C bond found in *tert*-Bu–C≡P [1.536(2) Å].^{51–53} Examples for phosphoalkyne reactions with silylenes and stannylenes are known from the literature.^{54,55} In both cases, a four membered ring (E₂CP, with E = Si, Sn) is formed and the P–C bond exhibits a comparable elongation [Si, 1.701(3); Sn, 1.712(15) Å].^{54,55}

The signal in the ³¹P NMR spectrum of the former phosphoalkyne moiety was found as a doublet, ³J_{PP} = 42.7 Hz, at 512.7 ppm. In the comparable Sn₂CP (459 ppm) and Si₂CP (441, 443 ppm) addition products the resonances were detected in the same low field range.^{54,55} In comparison to the phosphoalkyne (184.8 ppm, d ¹J_{PC} = 38.5 Hz) the signal for the carbon atom of the P=C moiety was also found at very low field (264.8 ppm, dd, ¹J_{PC} = 85.7 Hz, ²J_{PC} = 18.5 Hz).^{52,53} The reaction product of phosphoalkyne and a tin-allyl compound also shows a resonance in the ¹³C NMR for the P=C unit at such a low field (268.2 ppm).⁵⁶

Reactivity of the phosphine stabilized digermavinylidene **3** was also investigated in reaction with adamantylazide. At room temperature the digermavinylidene **3** was reacted with the organoazide and after minutes the deep red solution became orange. In the ³¹P NMR spectrum formation of the intramolecular Lewis pair **1** (32%) and other products was detected. Overnight, colorless crystals separated from the benzene solution of the reaction mixture (Scheme 2). By single crystal X-ray diffraction a tetrameric organogermanium imide was identified. In the results of the EI mass spectrometry isotopic patterns for the tetrameric cluster [(GeN-Ad)₄]⁺ and the monomeric germanium imide [GeN-Ad]⁺ were found.

This tetramer exhibits a structure of a heterocubane (Figure 5).^{57–65} Tetrameric imido clusters of group 14 elements are known in the literature and have been prepared for example in reaction of the element amides with primary amines.^{57–62,64} In the case of germanium, derivatives with phenyl or *t*Bu substituents were published.^{60,63,64} The solid state structure

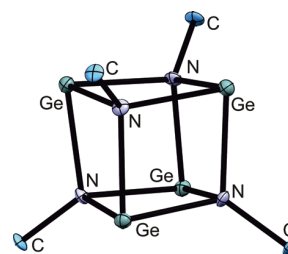


Figure 5. ORTEP of the molecular structure of one of the two independent molecules of **5**. Ellipsoids at 50% probability. Ad groups are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [deg]; values in brackets belong to second molecule in the asymmetric unit: Ge–N 2.005(4), 2.010(4), 2.12(4) [2.013(3)], N–Ge–N 82.8(2), 81.8(2), 82.7(2) [82.6(2)], Ge–N–Ge 96.8(2), 97.8(2), 96.6(2) [97.0(2)].

was determined in the case of the phenyl derivative [(Ge-NPh)₄] and the Ge–N distances range from 1.997(4) to 2.042(4) Å.⁶⁰ We found two independent molecules [(Ge-NAd)₄] in the asymmetric unit, with Ge–N distances [2.005(4)–2.013(3) Å] in the same range of the literature example. The room temperature abstraction of a germanium atom opens the perspective to use the digermavinylidene **3** as a source for transfer of single germanium(0) atoms.

To conclude, by oxidative addition of germanium dichloride to a germylene a Ge–Ge bond was formed. Reduction of this chloro substituted germyl–germylene leads to an intramolecular phosphine stabilized digermavinylidene. This reaction points toward a general method of element halide addition to the germylene-phosphine Lewis pair followed by reduction to give low valent germanium-element compounds. The phosphine stabilized digermavinylidene is a highly reactive molecule and shows a [2+2] cycloaddition reaction with phosphalkyne and reacts with an organoazide under germanium atom transfer.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.8b13645.

Experimental procedures, characterizations, analytical data and computational details including structure optimization and frequency calculation (PDF)

Crystal structure analysis of **2** (CIF)

Crystal structure analysis of **3** (CIF)

Crystal structure analysis of **4** (CIF)

Crystal structure analysis of **5** (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*lars.wesemann@uni-tuebingen.de

ORCID

Marcus Scheele: 0000-0002-2704-3591

Lars Wesemann: 0000-0003-4701-4410

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Structures have been deposited as CCDC reference numbers 1886572–1886574.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/467-1 FUGG as well as SCHE1905/3.

■ REFERENCES

- Rit, A.; Campos, J.; Niu, H.; Aldridge, S. A stable heavier group 14 analogue of vinylidene. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (11), 1022–1026.
- Jana, A.; Huch, V.; Scheschke, D. NHC-Stabilized Silagermylenylidene: A Heavier Analogue of Vinylidene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (46), 12179–12182.
- Ghana, P.; Arz, M. I.; Das, U.; Schnakenburg, G.; Filippou, A. C. Si = Si Double Bonds: Synthesis of an NHC-Stabilized Disilavinylidene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9980–9985.
- Jana, A.; Majumdar, M.; Huch, V.; Zimmer, M.; Scheschke, D. NHC-coordinated silagermylenylidene functionalized in allylic position and its behaviour as a ligand. *Dalton Trans* **2014**, *43* (13), 5175–5181.

(5) Stang, P. J. Unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* **1978**, *78* (4), 383–405.

(6) Ervin, K. M.; Gronert, S.; Barlow, S. E.; Gilles, M. K.; Harrison, A. G.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Lineberger, W. C.; Ellison, G. B. Bond strengths of ethylene and acetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (15), 5750–5759.

(7) Krishnan, R.; Frisch, M. J.; Pople, J. A.; von R. Schleyer, P. The vinylidene-acetylene isomerization barrier. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79* (3), 408–411.

(8) Nagase, S.; Kobayashi, K.; Takagi, N. Triple bonds between heavier Group 14 elements. A theoretical approach. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611* (1), 264–271.

(9) Wiberg, N.; Vasisht, S. K.; Fischer, G.; Mayer, P. Disilynes. III [1] A Relatively Stable Disilyne RSi≡SiR (R = SiMe(Si^tBu)₂). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630* (12), 1823–1828.

(10) Wiberg, N.; Niedermayer, W.; Fischer, G.; Nöth, H.; Suter, M. Synthesis, Structure and Dehalogenation of the Disilene RClSi = SiClR [R = (tBu₃Si)₂MeSi]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (5), 1066–1070.

(11) Sekiguchi, A.; Kinjo, R.; Ichinohe, M. A Stable Compound Containing a Silicon-Silicon Triple Bond. *Science* **2004**, *305* (5691), 1755–1757.

(12) Pu, L.; Twamley, B.; Power, P. P. Synthesis and Characterization of 2,6-Trip₂H₃C₆PbPbC₆H₃-2,6-Trip₂ (Trip = C₆H₂-2,4,6-i-Pr₃): A Stable Heavier Group 14 Element Analogue of an Alkyne. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (14), 3524–3525.

(13) Phillips, A. D.; Wright, R. J.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Synthesis and Characterization of 2,6-Dipp₂-H₃C₆SnSnC₆H₃-2,6-Dipp₂ (Dipp = C₆H₃-2,6-Pri₂): A Tin Analogue of an Alkyne. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (21), 5930–5931.

(14) Stender, M.; Phillips, A. D.; Wright, R. J.; Power, P. P. Synthesis and Characterization of a Digermanium Analogue of an Alkyne. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (10), 1785–1787.

(15) Fischer, R. C.; Power, P. P. π -Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds Involving Heavier Main Group Elements: Developments in the New Millennium. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (7), 3877–3923.

(16) Freitag, S.; Henning, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. Phosphastannirane: A Phosphorus/Tin(II) Lewis Pair that Undergoes Alkyne and Alkene Addition. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (21), 5640–5643.

(17) Freitag, S.; Krebs, K. M.; Henning, J.; Hirdler, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. Stannylene-Based Lewis Pairs. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6785–6791.

(18) Krebs, K. M.; Freitag, S.; Schubert, H.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Wesemann, L. Chemistry of Stannylene-Based Lewis Pairs: Dynamic Tin Coordination Switching Between Donor and Acceptor Character. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (12), 4628–4638.

(19) Schneider, J.; Krebs, K. M.; Freitag, S.; Eichele, K.; Schubert, H.; Wesemann, L. Intramolecular Tetraylene Lewis Adducts: Synthesis and Reactivity. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (28), 9812–9826.

(20) Schneider, J.; Sindlinger, C. P.; Freitag, S. M.; Schubert, H.; Wesemann, L. Diverse Activation Modes in the Hydroboration of Aldehydes and Ketones with Germanium, Tin, and Lead Lewis Pairs. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (1), 333–337.

(21) Krebs, K. M.; Freitag, S.; Maudrich, J. J.; Schubert, H.; Sirsch, P.; Wesemann, L. Coordination chemistry of stannylene-based Lewis pairs – insertion into M–Cl and M–C bonds. From base stabilized stannylenes to bidentate ligands. *Dalton Trans* **2018**, *47* (1), 83–95.

(22) Krebs, K. M.; Maudrich, J. J.; Wesemann, L. Reaction of stannylene phosphorus Lewis pairs with dichlorides of germanium, tin and lead - the formation of base stabilized stannyl stannylenes/germylenes and redox reaction with PbCl₂. *Dalton Trans* **2016**, *45* (19), 8081–8088.

(23) Richards, A. F.; Phillips, A. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Isomeric Forms of Divalent Heavier Group 14 Element Hydrides: Characterization of Ar'(H)GeGe(H)Ar' and Ar'(H)₂GeGeAr'-PMe₃ (Ar' = C₆H₃-2,6-Dipp₂; Dipp = C₆H₃-2,6-Pri₂). *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (11), 3204–3205.

- (24) Hlina, J.; Baumgartner, J.; Marschner, C. Polygermane Building Blocks. *Organometallics* **2010**, *29* (21), 5289–5295.
- (25) Sekiguchi, A.; Kabuto, C.; Sakurai, H. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHGe}]_6$, das erste Hexagermaprisman. *Angew. Chem.* **1989**, *101* (1), 97–98.
- (26) Sekiguchi, A.; Fukaya, N.; Ichinohe, M.; Takagi, N.; Nagase, S. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Cyclotrigermenes and the First Example of Cis Configuration around the GeGe Double Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (49), 11587–11588.
- (27) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. Stable Magnesium(I) Compounds with Mg–Mg Bonds. *Science* **2007**, *318* (5857), 1754–1757.
- (28) Bonyhady, S. J.; Jones, C.; Nembenna, S.; Stasch, A.; Edwards, A. J.; McIntyre, G. J. β -Diketiminato-Stabilized Magnesium(I) Dimers and Magnesium(II) Hydride Complexes: Synthesis, Characterization, Adduct Formation, and Reactivity Studies. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16* (3), 938–955.
- (29) Iwamoto, T.; Masuda, H.; Kabuto, C.; Kira, M. Trigermaallene and 1,3-Digermasilaallene. *Organometallics* **2005**, *24* (2), 197–199.
- (30) Sidiropoulos, A.; Jones, C.; Stasch, A.; Klein, S.; Frenking, G. N-Heterocyclic Carbene Stabilized Digermanium(0). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (51), 9701–9704.
- (31) Lee, V. Y.; Takanashi, K.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. A Chemical Trick: How To Make a Digermene from a Disilene, Formation of $^3\Delta$ -1,2,3,4-Disiladigermetene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (20), 6012–6013.
- (32) Snow, J. T.; Murakami, S.; Masamune, S.; Williams, D. J. Synthesis and characterization of tetrakis(2,6-diethylphenyl)-digermene. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25* (38), 4191–4194.
- (33) Jana, A.; Huch, V.; Rzepa, H. S.; Scheschkewitz, D. A Multiply Functionalized Base-Coordinated GeII Compound and Its Reversible Dimerization to the Digermene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (1), 289–292.
- (34) Nieder, D.; Klemmer, L.; Kaiser, Y.; Huch, V.; Scheschkewitz, D. Isolation and Reactivity of a Digerma Analogue of Vinylolithiums: a Lithium Digermenide. *Organometallics* **2018**, *37* (5), 632–635.
- (35) Hurni, K. L.; Rupar, P. A.; Payne, N. C.; Baines, K. M. On the Synthesis, Structure, and Reactivity of Tetramesityldigermene. *Organometallics* **2007**, *26* (23), 5569–5575.
- (36) Schäfer, H.; Saak, W.; Weidenbruch, M. Azadigermiridines by Addition of Diazomethane or Trimethylsilyldiazomethane to a Digermene. *Organometallics* **1999**, *18* (16), 3159–3163.
- (37) Schäfer, H.; Saak, W.; Weidenbruch, M. Hexaaryltetragermabut-1,3-diene: A Molecule with Conjugated Ge–Ge Double Bonds. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39* (20), 3703–3705.
- (38) Hlina, J.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Albers, L.; Müller, T.; Jouikov, V. V. Formation and Properties of a Bicyclic Silylated Digermene. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (30), 9357–9366.
- (39) Shan, Y.-L.; Yim, W.-L.; So, C.-W. An N-Heterocyclic Silylene-Stabilized Digermanium(0) Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (48), 13155–13158.
- (40) Hadlington, T. J.; Li, J.; Hermann, M.; Davey, A.; Frenking, G.; Jones, C. Reactivity of Amido-Digermynes, LGeGeL (L = Bulky Amide), toward Olefins and Related Molecules: Facile Reduction, C–H Activation, and Reversible Cycloaddition of Unsaturated Substrates. *Organometallics* **2015**, *34* (13), 3175–3185.
- (41) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Ochtmann, R. E.; Zayzev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dapprich, J. J. D. S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (42) Perdew, J. P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51* (20), 1884–1887.
- (43) Zhou, Y.-P.; Karni, M.; Yao, S.; Apeloig, Y.; Driess, M. A Bis(silylenyl)pyridine Zero-Valent Germanium Complex and Its Remarkable Reactivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 15096–15099.
- (44) Xiong, Y.; Yao, S.; Tan, G.; Inoue, S.; Driess, M. A Cyclic Germaadibene (“Germylone”) from Germyliumylidene. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (13), 5004–5007.
- (45) Li, Y.; Mondal, K. C.; Roesky, H. W.; Zhu, H.; Stollberg, P.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Andrada, D. M. Acyclic Germylones: Congeners of Allenes with a Central Germanium Atom. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (33), 12422–12428.
- (46) Mondal, K. C.; Roesky, H. W.; Schwarzer, M. C.; Frenking, G.; Niepötter, B.; Wolf, H.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. A Stable Singlet Biradicaloid Siladibene: $(\text{L})_2\text{Si}$. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (10), 2963–2967.
- (47) Xiong, Y.; Yao, S.; Inoue, S.; Epping, J. D.; Driess, M. A Cyclic Silylone (“Siladibene”) with an Electron-Rich Silicon(0) Atom. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (28), 7147–7150.
- (48) Majhi, P. K.; Sasamori, T. Tetrylones: An Intriguing Class of Monoatomic Zero-valent Group 14 Compounds. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (38), 9441–9455.
- (49) Zhao, L.; Hermann, M.; Holzmann, N.; Frenking, G. Dative bonding in main group compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 163–204.
- (50) Flack, H. Louis Pasteur’s discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2009**, *65* (5), 371–389.
- (51) Oberhammer, H.; Berker, G.; Gresser, G. Molecular structures of phosphorus compounds: Part IX.11Part VIII: ref 1. Gas-phase structure of 2,2-dimethylpropylidynephosphine, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$. *J. Mol. Struct.* **1981**, *75* (2), 283–289.
- (52) Regitz, M. Phosphaalkynes: new building blocks in synthetic chemistry. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 191–213.
- (53) Becker, G.; Gresser, G.; Uhl, W. Acyl- und Alkylidenphosphane, XV 2,2-Dimethylpropylidynephosphan, eine stabile Verbindung mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl 1/ Acyl- und Alkylidene-phosphine, XV 2,2-Dimethylpropylidynephosphine, a Stable Compound with a Phosphorus Atom of Coordination Number 1. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1981**, *36* (1), 16.
- (54) Weidenbruch, M.; Olthoff, S.; Peters, K.; von Schnering, H. G. Phosphadisilacyclobutenes by stepwise silylene additions to phosphaalkynes. *Chem. Commun.* **1997**, *15*, 1433–1434.
- (55) Cowley, A. H.; Hall, S. W.; Nunn, C. M.; Power, J. M. Addition of a Distannene to a Phosphaalkyne. Formation of a Phosphadis-tannacyclobutene. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (6), 838–839.
- (56) Krebs, K. M.; Jamin, J.; Wesemann, L. Reaction of an allylstannylenene with adamantyl phosphaalkyne. *Dalton Trans* **2016**, *45* (14), 5933–5936.
- (57) Beswick, M. A.; Wright, D. S. Synthetic applications of p block metal dimethylamido reagents. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176* (1), 373–406.
- (58) Merrill, W. A.; Wright, R. J.; Stanciu, C. S.; Olmstead, M. M.; Fettinger, J. C.; Power, P. P. Synthesis and Structural Characterization of a Series of Dimeric Metal(II) Imido Complexes $\{\text{M}(\mu\text{-NAr}^\#)\}_2$ [M = Ge, Sn, Pb; Ar $^\#$ = C_6H_3 -2,6-(C_6H_2 -2,4,6-Me $_3$) $_2$] and the Related Monomeric Primary Amido Derivatives $\text{M}\{\text{N}(\text{H})\text{Ar}^\#\}_2$ (M = Ge, Sn, Pb): Spectroscopic Manifestations of Secondary Metal–Ligand Interactions. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 7097–7105.
- (59) Chen, H.; Bartlett, R. A.; Dias, H. V. R.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Synthesis and structural and spectroscopic characterization of the Germanazene $[\text{GeN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ and the tin and

lead tetramers $[\text{SnN}(\text{BMes}_2)]_4$, $[\text{SnN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_4$, and $[\text{PbN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_4$. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (18), 3390–3394.

(60) Grigsby, W. J.; Hascall, T.; Ellison, J. J.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Imide Transfer Properties and Reactions of the Magnesium Imide $((\text{THF})\text{MgNPh})_6$: A Versatile Synthetic Reagent. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (11), 3254–3261.

(61) Veith, M. Unsaturated Molecules Containing Main Group Metals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (1), 1–14.

(62) Allan, R. E.; Beswick, M. A.; Edwards, A. J.; Paver, M. A.; Rennie, M.-A.; Raithby, P. R.; Wright, D. S. Facile synthesis of Sn_4N_4 cubanes; syntheses and structures of $[\text{Sn}(\text{NC}_6\text{H}_{11})]_4$ and $[\text{Sn}(2\text{-NCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_4$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, No. 12, 1991–1994.

(63) Veith, M.; Grosser, M. Cyclische Diazastannylene, XVI [1]. Ringe und Käfige mit Ge(II), Sn(II) und Pb(II)/Cyclic Diazastannylenes, XVI [1]. Rings and Cages with Ge(II), Sn(II) and Pb(II). *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1982**, 37 (11), 1375.

(64) Chivers, T.; Clark, T. J.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. Cubane Complexes with Two (or More) Group 14–Group 16 Double Bonds: Synthesis and X-ray Structures of $\text{Sn}_4\text{Se}_2(\text{NfBu})_4$ and $\text{Ge}_4\text{Se}_3(\text{NfBu})_4$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (10), 1857–1860.

(65) Lee, V. Y.; Takanashi, K.; Matsuno, T.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. The hexasiladigermacubane dianion. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24 (12), 834–836.

Supporting Information

Phosphine-Stabilized Digermavinylidene

Kilian M. Krebs, Dominik Hanselmann, Hartmut Schubert, Kai Wurst, Marcus Scheele, Lars Wesemann*

Content

Experimental Details	S2
General Information	S2
Syntheses.....	S3
NMR spectroscopy	S6
NMR spectra of compound 2	S6
NMR spectra of compound 3	S9
NMR spectra of compound 4	S12
NMR spectra of compound 5	S15
Mass spectrometry of 5	S17
Crystallography.....	S19
Computational Details: Structure Optimisation and NBO analysis	S19
Optoelectronic Properties: UV/vis absorption and cyclic voltammetry of the digermavinyliden 3 ...	S24
References.....	S25

Experimental Details

General Information

All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun Glovebox. Benzene and toluene were distilled from sodium. Hexane and pentane were obtained from a MBRAUN solvent purification system and degassed by three times freeze pump thaw. Benzene-*d*₆ and toluene-*d*₈ were distilled from sodium and stored over molecular sieve. Terphenyl-Ge(II) chloride (Ar*GeCl) and Mg(I) reagent $\{({}^{\text{Mes}}\text{Nacnac})\text{Mg}\}_2$ were prepared according to a literature procedure.¹⁻³ Furthermore, chemicals were purchased commercially and used as received. Elemental analysis was performed by the Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen using a Vario MICRO EL analyser.

NMR spectra were recorded with either a Bruker DRX-250 NMR spectrometer equipped with a 5 mm ATM probe head and operating at 250.13 (¹H), 62.90 (¹³C) and 101.25 (³¹P) MHz, a Bruker Avance III 400 NMR spectrometer equipped with a 5 mm QNP (quad nucleus probe) head and operating at 400.13 (¹H), 100.62 (¹³C), 161.97 (³¹P) MHz, a Bruker AVIII 500 NMR spectrometer with a variable temperature set up and a 5 mm ATM probe head or a 5 mm TBO probe head and operating at 500.13 (¹H), 125.76 (¹³C), 202.47 (³¹P) MHz or a Bruker Avance III HDX700 NMR spectrometer operating at 700.29 (¹H), 176.10 (¹³C) MHz. Chemical shifts are reported in δ values in ppm relative to external TMS (¹H, ¹³C) and δ , 85% aqueous H₃PO₄ (³¹P) referenced in most cases on the residual proton signal of the solvent C₆D₆ (¹H 7.15 ppm; ¹³C 128.0 ppm). ³¹P- as well as ¹H and ¹³C-spectra in toluene-*d*₈, benzene-*d*₆ were referenced using the chemical shift of the solvent ²H resonance frequency and $\Xi = 25.145020\%$ for ¹³C, $\Xi = 32.083974\%$ for ³¹P.⁴ The multiplicity of the signals is abbreviated as s = singlet, d = doublet, t = triplet, quint = quintet, sept = septet and m = multiplet or unresolved. The proton and carbon signals were assigned by detailed analysis of ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC and ¹³C{¹H} DEPT 135 spectra. If assignment was possible, the C₆H₄ moiety was numbered starting with 1-C₆H₄ for C-Sn. Selected 1D-NMR spectra of the compounds and mixtures can be found in the Supporting Information.

Mass spectrometry

Electron ionization (EI) mass spectrometry was performed with a Finnigan MAT 95 (Thermo Scientific) from MASCOM GmbH Bremen with an ionization energy of 70 eV, an evaporation temperature gradient of 30°C to 300°C and an ion source temperature of 230°C. The predicted isotopic models were detected at an evaporation temperature of 300°C

Cyclic Voltammetry (CV)

CV was carried out under nitrogen atmosphere in a glovebox by using a CHI760E Bipotentiostat (CH-Instruments). A previously described⁵ full-glass electrochemical cell equipped with a three-electrode arrangement was used: A platinum disc (3 mm diameter) as working electrode (Metrohm part no. 6.1204.310), a platinum wire as counter electrode and a Haber-Luggin double-reference electrode with a Ag/Ag⁺ reference system (silver wire immersed in a 0.01 M AgClO₄ solution in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN, based on the construction of the reference electrode in ⁶). The electrochemical cell was filled with a 10 mL solution of 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN for background measurements. Afterwards, 1.5 mL of 2.8 mg Diger mavinylyden **3** was dissolved in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN was added and the same measurements with the same experimental parameters were repeated. Scans were taken at rates between 0.05 V/s to 10 V/s. For the voltammograms recorded in the oxidative direction, background currents were subtracted. For the reductive direction, we display the uncorrected data together with the background scan for clarity. Afterwards, the measurement curves were smoothed with the build-in „Least Square Smoothing“-algorithm of the CHI760E control software to remove high-frequency noise.

All potential values were rescaled against the external reference redox couple Ferrocen/Ferrocenium-Cation, the formal potential of which was measured in the same cell and solvent-electrolyte-combination with 88 mV against the Ag/Ag⁺ reference system.

Syntheses

Elemental analyses were performed with the crystalline substances.

Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄Ge(Cl){Ar*}(GeCl) (2). (o-PPh₂)C₆H₄GeAr* (100 mg, 123 μmol, 1.00 eq) was dissolved in diethyl ether (10 mL) and precooled to -40 °C. GeCl₂-dioxane (28.4 mg, 123 μmol, 1.00 eq) was also suspended in diethyl ether and precooled to -40 °C. The solution was then added dropwise to the suspension and the reaction was allowed to reach ambient temperature. After stirring for 16 hours the color changed from orange to colorless and a colorless precipitate appeared. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was washed with 2 mL of *n*-hexane to yield compound **2** as a colorless powder (107 mg, 113 μmol, 92%). Single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated solution in toluene at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.48-7.50 (m, 1 H, 3-C₆H₄), 7.37-7.42 (m, 2 H, C₆H₅), 7.25 (d, 2 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz), 7.20-7.21 (m, 2 H, *m*-C₆H₃), 7.16 (d, 2 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz), 7.14 (m, overlapped by solvent signal, 1 H, *p*-C₆H₃), 7.00-7.05 (m, 4 H, C₆H₅, 4-C₆H₄), 6.97-6.00 (m, 1 H, 5-C₆H₄), 6.79-6.85 (m, 2 H, C₆H₅, 6-C₆H₄), 6.71-6.75 (m, 2 H, C₆H₅), 3.26 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.95 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.4 Hz), 2.87 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.42 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.30 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.16 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.09 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.85 (s, br, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 158.6 (d, 1-C₆H₄, J_{PC} = 42.8 Hz), 148.6 (s, *p*-C₆H₂), 147.2 (s, *o*-C₆H₃), 147.1 (s, *o*-C₆H₂), 147.0 (s, *o*-C₆H₂), 141.1 (d, *i*-C₆H₃, J_{PC} = 5.5 Hz), 138.0 (s, *i*-C₆H₂), 136.4 (d, 3-C₆H₄, J_{PC} = 17.9 Hz), 134.2 (s, 5-C₆H₄), 133.7 (d, C₆H₅, J_{PC} = 9.3 Hz), 133.3 (d, C₆H₅, J_{PC} = 9.8 Hz), 132.0 (d, 2-C₆H₄, J_{PC} = 40.5 Hz), 131.0-131.1 (m, *m*-C₆H₃, 4-C₆H₄), 130.6 (d, *i*-C₆H₅, J_{PC} = 41.0 Hz), 130.4 (d, C₆H₅, J_{PC} = 2.8 Hz), 129.5 (d, 6-C₆H₄, J_{PC} = 5.2 Hz), 128.6 (d, C₆H₅, J_{PC} = 9.8 Hz), 128.0 (d, C₆H₅, J_{PC} = 10.4 Hz), 127.7 (s, C₆H₅), 126.4 (d, *i*-C₆H₅, J_{PC} = 35.2 Hz), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.3 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 29.2 (s, main isomer, ca. 94%), 33.9 (s, second isomer, ca. 6%). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Cl₂Ge₂P: C 67.61, H 6.62; found: C 67.45, H 6.93.

Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Ge) (3). Method A: (o-PPh₂)C₆H₄Ge(Cl){Ar*}(GeCl) **2** (100 mg, 104 μmol, 1.00 eq) and Na-sand (4.79 mg, 208 μmol, 2.00 eq) were suspended in diethyl ether (8.0 mL). The reaction was stirred over night at room temperature. The dark red solution was filtered and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was extracted with *n*-pentane (0.5 mL) to give **3** after removing the pentane as a red powder (48.5 mg, 54.6 μmol, 52%). Red single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution with one drop of benzene at -40 °C. Method B: (o-PPh₂)C₆H₄Ge(Cl){Ar*}(GeCl) **2** (50 mg, 52.1 μmol, 1.00 eq) and {(^{Me}S)₂Nacnac}Mg₂ (37.3 mg, 52.1 μmol, 1.00 eq) were precooled at -40 °C. Precooled diethyl ether (-40 °C, 4.0 mL) was added and the reaction allowed to reach room temperature under stirring for one hour. The deep red suspension was then concentrated to 2.0 mL and filtered to remove a colorless participant. After removing the solvent *in vacuo* the product was extracted with benzene (1.5 mL) and afterwards with *n*-pentane (1.0 mL). After removal of the solvents compound **3** was obtained as red crystals (33.4 mg, 37.6 μmol, 72%) from a concentrated *n*-pentane solution at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.44 (d, 2 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 7.43 (d, 1 H, 6-

GeC₆H₄, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 7.40-7.34 (m, 4 H, C₆H₅), 7.32 (dd, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 7.13-7.09 (m, 1 H, 3-GeC₆H₄), 7.07 (s, 4 H, *m*-C₆H₂), 7.05-7.00 (m, 1 H, 5-GeC₆H₄), 6.96-6.84 (m, 6 H, C₆H₅), 6.60-6.54 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 3.60 (sept., 4 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.75 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.20 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.29 (d, 12 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 161.8 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 58.9 Hz), 151.2 (d, *i*-GeC₆H₃, ⁴J_{PC} = 14.6 Hz), 148.4 (s, *p*-C₆H₂), 146.8 (s, *o*-GeC₆H₃), 146.8 (s, *o*-C₆H₂), 140.9 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 45.7 Hz), 138.4 (s, *i*-C₆H₂), 132.7 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 41.3 Hz), 132.1 (d, *o*-PC₆H₅, ²J_{PC} = 10.9 Hz), 131.2 (d, 4-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 1.9 Hz), 130.0-129.4 (m, *p*-PC₆H₅, 6-C₆H₄, 3-GeC₆H₄), 129.5 (s, *m*-GeC₆H₃), 128.3 (d, *m*-PC₆H₅, ³J_{PC} = 9.3 Hz), 127.8 (s, *o*-GeC₆H₃), 127.6 (s, *p*-GeC₆H₃), 124.1 (d, 5-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 4.3 Hz), 120.5 (s, *m*-C₆H₂), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 59.19 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Ge₂P: C 73.01, H 7.15; found: C 73.13, H 7.10.

Upon heating digermavinylidene **3** in benzene to 60°C for two weeks a small amount of decomposition products **1** and presumably Ge-metal were found.

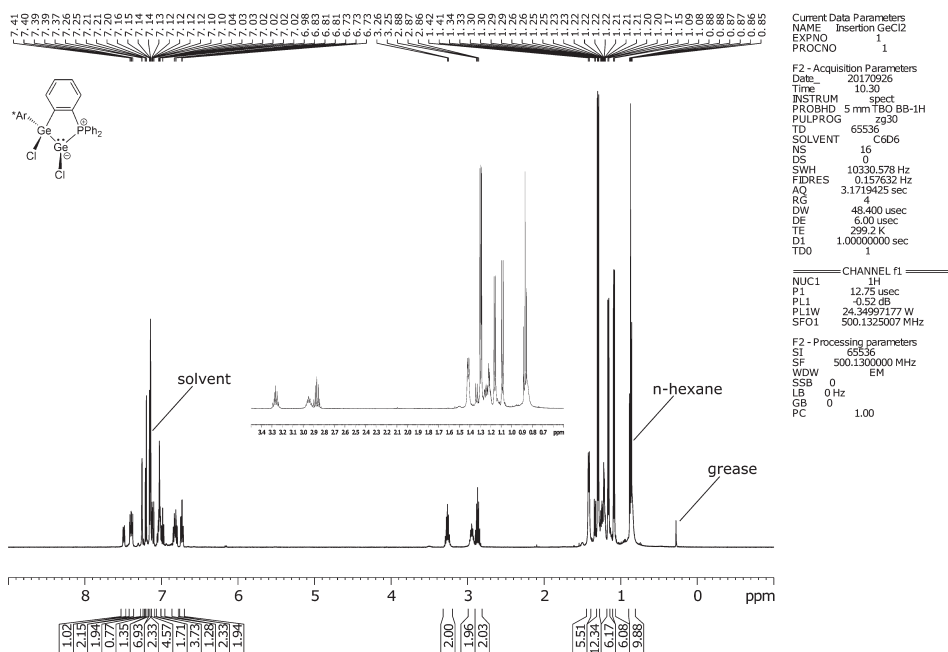
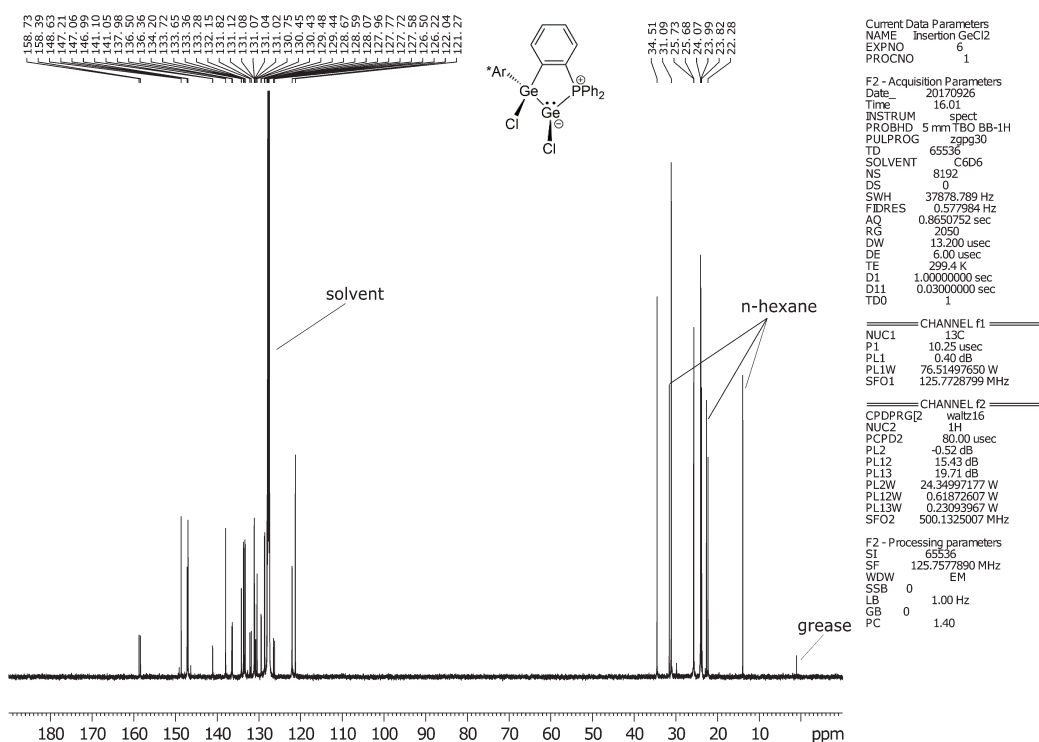
Synthesis of 4, reaction of **3** with P≡C-Adamantyl: (*o*-PPh₂)C₆H₄Ar*Ge(Ge) **3** (31.1 mg, 35.0 μmol) was dissolved in 0.4 mL C₆D₆ and added to adamantylphosphaalkyne (6.24 mg, 35.0 μmol). After 30 minutes the solvent was evaporated *in vacuo* and the remaining solid was dissolved in *n*-pentane. Red crystals of **4** (yield 33%, 12.3 mg, crystalline substance, quantitative reaction on the basis of NMR spectroscopy) were isolated after crystallization at rt. Analytical data: ¹H NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.73 (d, 1 H, 3-GeC₆H₄, ³J_{HH} = 7.6 Hz), 7.34-7.32 (m, 2 H, C₆H₅), 7.27-7.17 (m, 4 H, 6-GeC₆H₄, *o/p*-GeC₆H₃), 7.24 (s, 2 H, *m*-C₆H₂), 7.11-7.02 (m, 6 H, 5-GeC₆H₄, C₆H₅), 6.99-6.94 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 6.92 (s, 2 H, *m*-C₆H₂), 6.87-6.82 (m, 1 H, C₆H₅), 6.87-6.82 (m, 1 H, C₆H₅), 6.74-6.69 (m, 2 H, C₆H₅), 3.66 (sept., 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.95 (sept., 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 8.1 Hz), 2.77 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.81 (s, 3 H, Ad-CCH₂CHCH₂-), 1.67 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.53 (*br* d, 3 H, Ad-CCH₂CHCH₂-), 1.47-1.40 (m, 6 H, Ad-CCH₂CHCH₂-, Ad-CCH₂CHCH₂-), 1.35-1.29 (m, 3 H, Ad-CCH₂CHCH₂-), 1.32 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.26 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.23 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.23 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.23 (*br* s, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125.75 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 264.8 (dd, PCGe, ¹J_{PC} = 85.7 Hz, ²J_{PC} = 12.2 Hz), 160.8 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 39.9 Hz), 148.3 (s, *o*-GeC₆H₃), 147.2 (s, *p*-C₆H₂), 146.4 (s, *o*-C₆H₂), 146.2 (s, *o*-C₆H₂), 141.7 (d, *i*-GeC₆H₃, ¹J_{PC} = 2.9 Hz), 138.8 (s, *i*-C₆H₂), 135.5 (d, 3-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 18.5 Hz), 135.0 (s, 6-C₆H₄), 133.7-133.3 (m, PC₆H₅, 6-GeC₆H₄), 132.6 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 32.9 Hz), 132.4 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 42.1 Hz), 130.5 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 41.0 Hz), 130.3 (s, PC₆H₅), 130.0 (s, *m*-GeC₆H₃), 129.7-129.4 (m, PC₆H₅), 128.4-128.2 (m, PC₆H₅, 4-C₆H₄), 128.1-127.9 (m, superimposed by signals of C₆D₆, C₆H₃, PC₆H₅), 127.2 (s, C₆H₃), 121.4 (s, *m*-C₆H₂), 120.8 (s, *m*-C₆H₂), 48.3 (dd, Ad-CCH₂CHCH₂-, ²J_{PC} = 8.1 Hz, ³J_{PC} = 2.9 Hz), 42.2 (dd, Ad-CCH₂CHCH₂-, ³J_{PC} = 12.1 Hz, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz), 36.4 (s, Ad-CCH₂CHCH₂-), 34.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 29.1 (s, Ad-CCH₂CHCH₂-), 26.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 512.7 (d, GePC, ³J_{PP} = 42.7 Hz), 26.1 (d, PPh₂, ³J_{PP} = 42.7 Hz). **Anal.** Calcd % for C₆₅H₇₈Ge₂P₂: C 73.20, H 7.37; found: C 72.69, H 7.15.

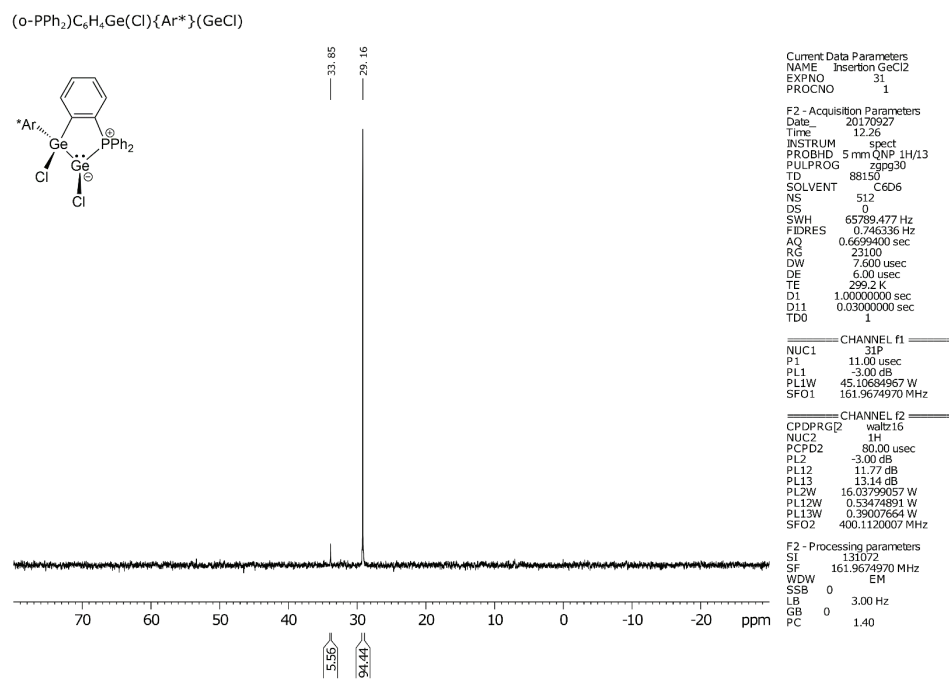
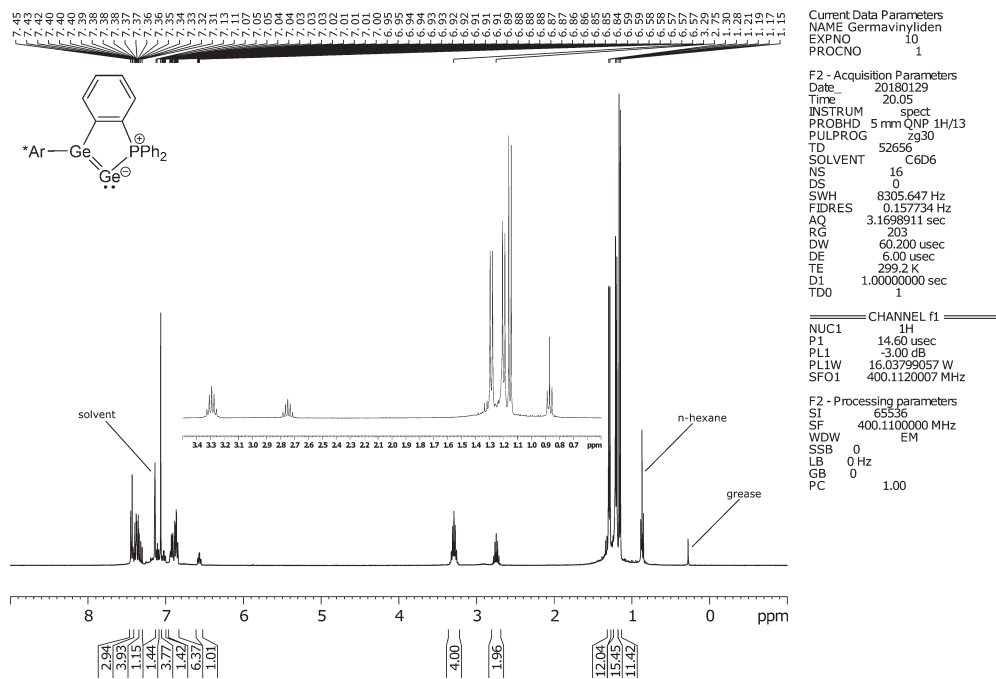
Reaction of 3 with N₃-Adamantyl. 4.0 mg (23 μmol) N₃-C₁₀H₁₅ were added to a benzene solution (3 mL) of 20 mg **3** (23 μmol) at rt. The colour of the solution changes from deep red to orange and in the ³¹P{¹H} NMR spectrum formation of **1** (32%) and other products was detected. Overnight cubic colorless crystals of the product [(GeN-C₁₀H₁₅)₄] (**4**) separate from solution (2.5 mg, 2.8 μmol, 50.1 %). Compound **4** was characterized by single crystal structure determination. Analytical data: ¹H NMR (700.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 2.21 (s, 3 H, -Ad), 1.87 (s, 2 H, -Ad), 1.42 (d, 2 H, ³J_{HH} = 11.2 Hz, -

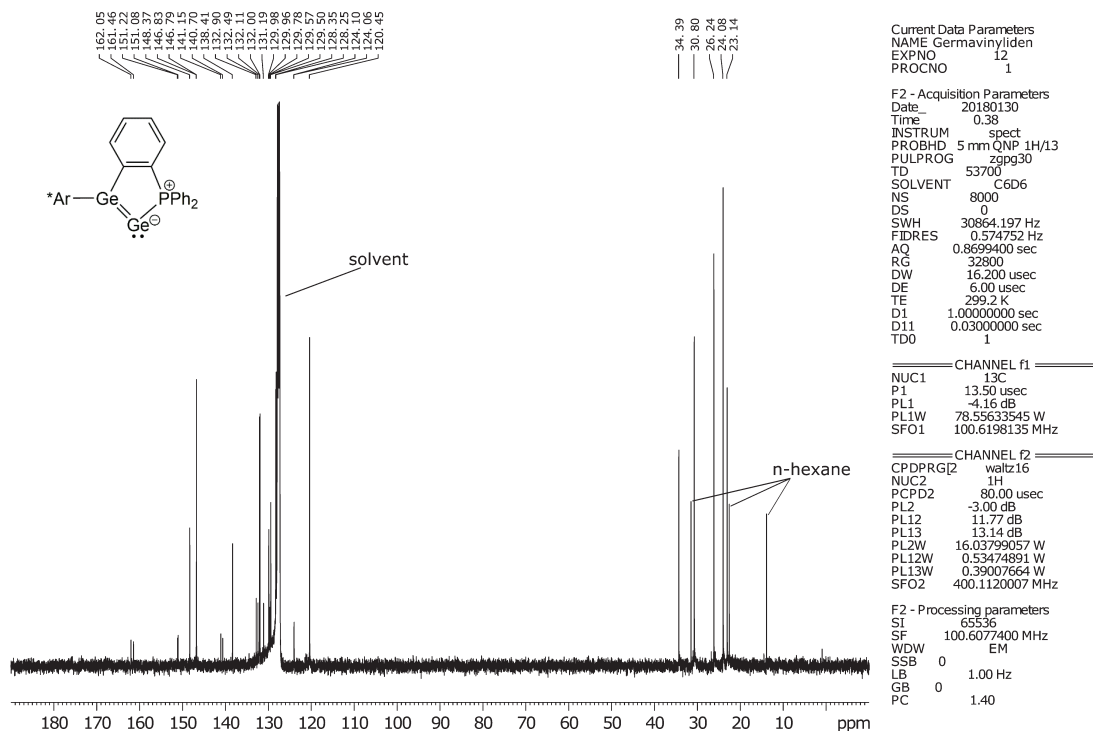
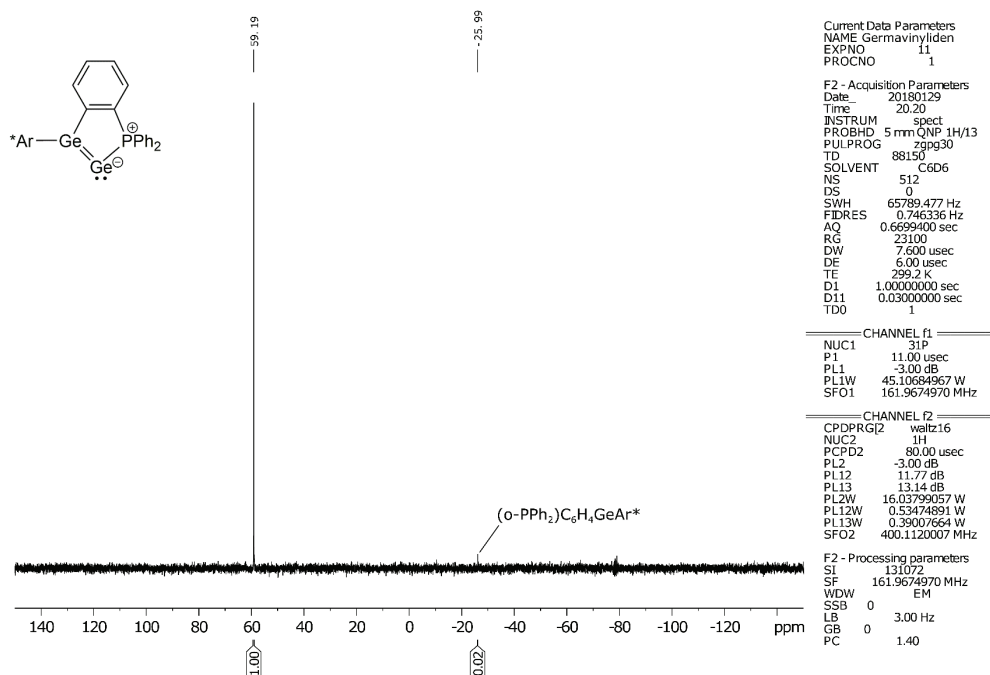
Ad), 1.36 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, -Ad), 0.79 (s, 2 H, -Ad). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176.09 MHz, 298.2 K, C_6D_6): δ (ppm) 52.7 (s, Ad), 37.1 (s, Ad), 35.0 (s, Ad), 28.5 (s, Ad). MS (EI): m/z (%) = 223.0 (30.3 %, $[\text{AdNGe}]^+$), 888.4 (31.1 %, $[(\text{AdNGe})_4]^+$).

NMR spectroscopy

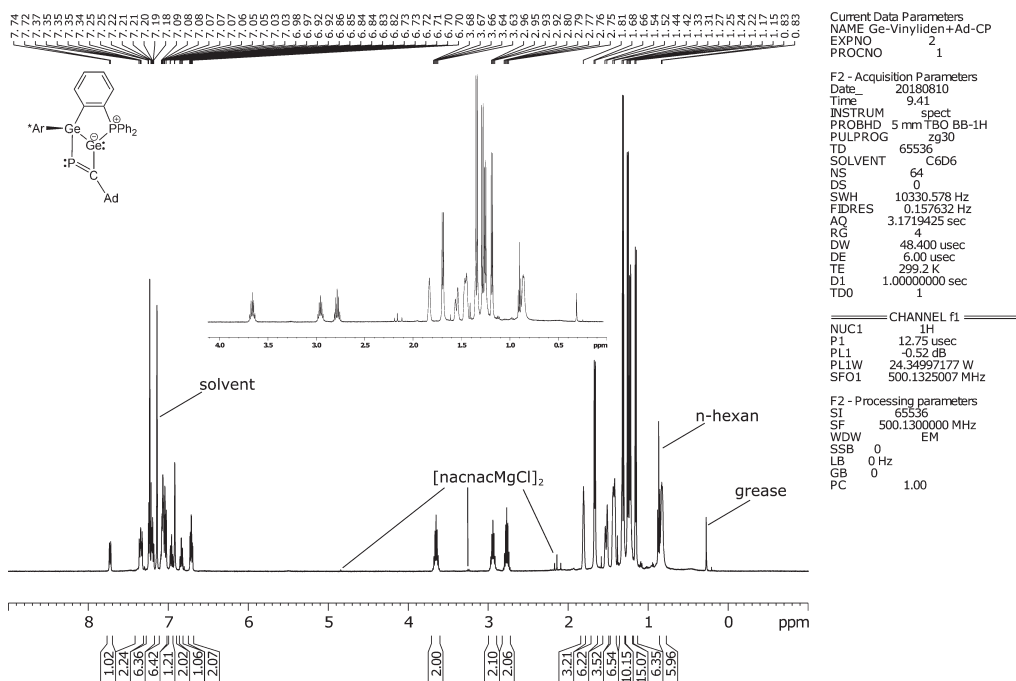
NMR spectra of compound 2.

 $(o\text{-PPh}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ge}(\text{Cl})\{\text{Ar}^*\}(\text{GeCl})$ Figure S1. ^1H NMR of compound 2 $(o\text{-PPh}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ge}(\text{Cl})\{\text{Ar}^*\}(\text{GeCl})$ Figure S2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 2.

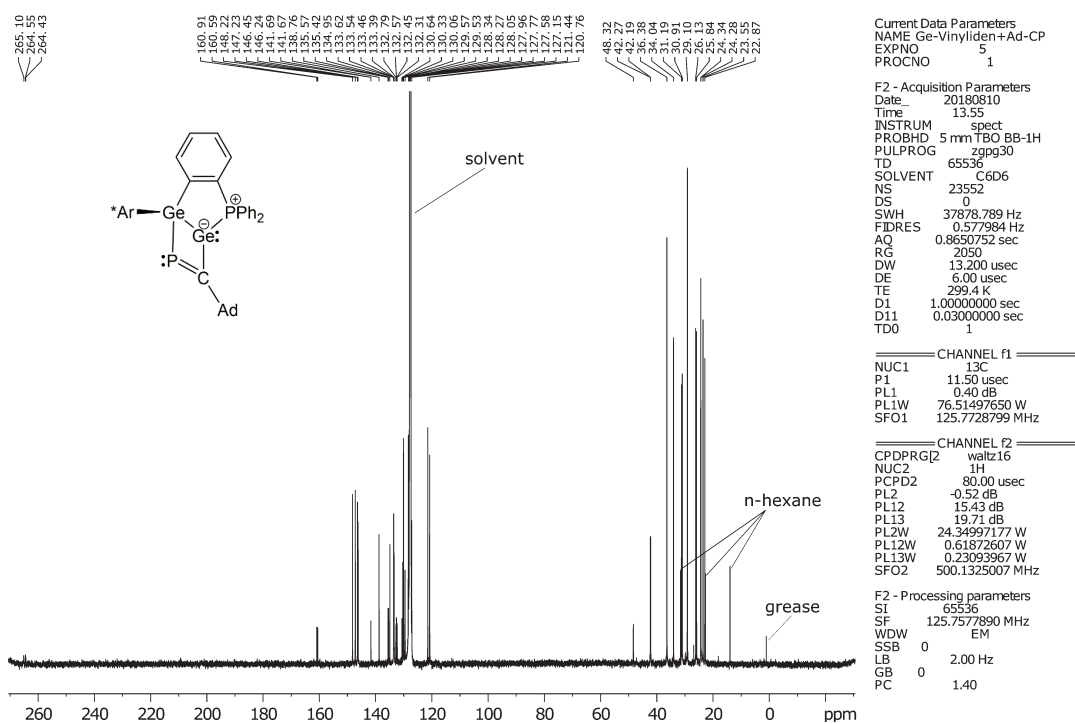
Figure S3. ³¹P{¹H} NMR spectrum of compound **2**. *Cis* isomer 29.16 ppm and *trans* isomer 33.85 ppm.NMR spectra of compound **3**.¹H NMR of (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge=GeFigure S4. ¹H NMR of compound **3**.

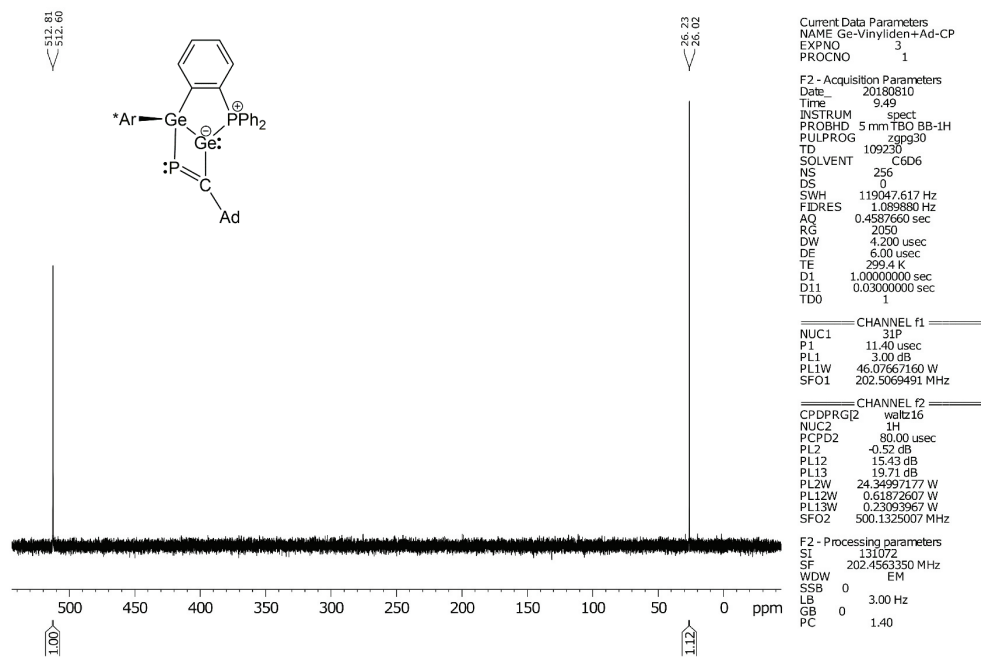
^{13}C NMR of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge=GeFigure S5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 3. ^{31}P NMR of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge=GeFigure S6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 3. Signal of compound 1 at -25.99 ppm as side product.

NMR spectra of compound 4.
 ^1H NMR of $(o\text{-PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ar}^*)\text{Ge}_2\text{PCAd}$

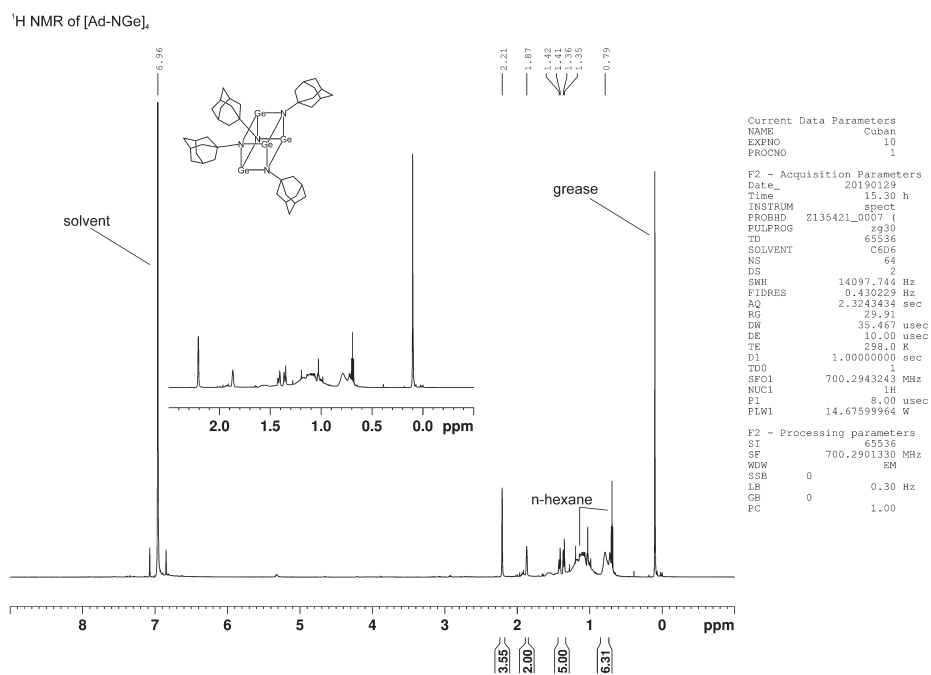
Figure S7. ^1H NMR spectrum of compound 4.

^{13}C NMR of $(o\text{-PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ar}^*)\text{Ge}_2\text{PCAd}$

Figure S8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 4.

³¹P NMR of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge₂PCAdFigure S9. ³¹P{¹H} NMR of compound 4.

NMR spectra of compound 5.

Figure S10. ¹H NMR of compound 5.

¹³C NMR of [Ad-NGe]₄

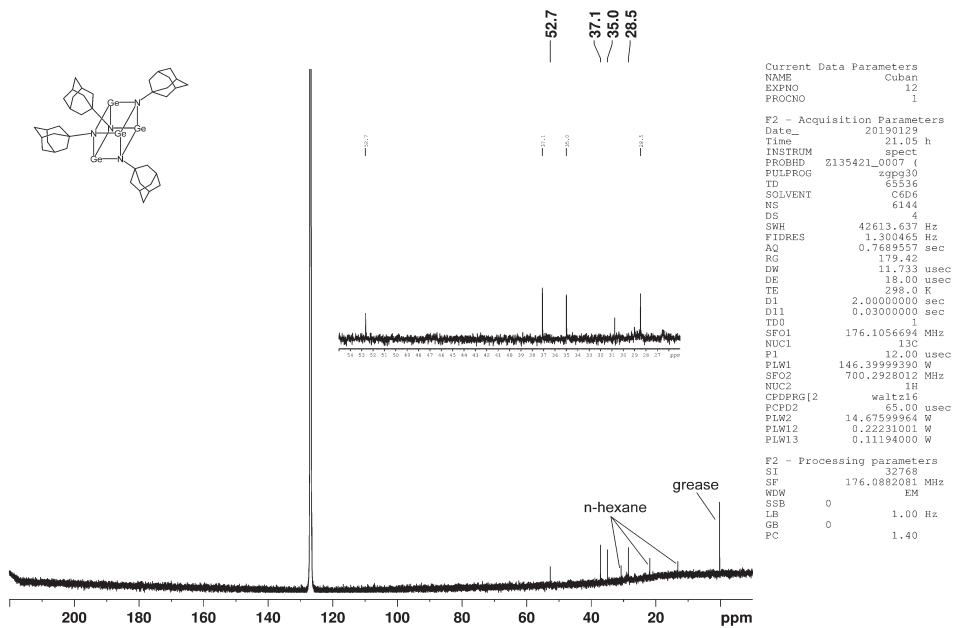


Figure S11 ¹³C{¹H} NMR of compound 5.

Mass spectrometry of 5.

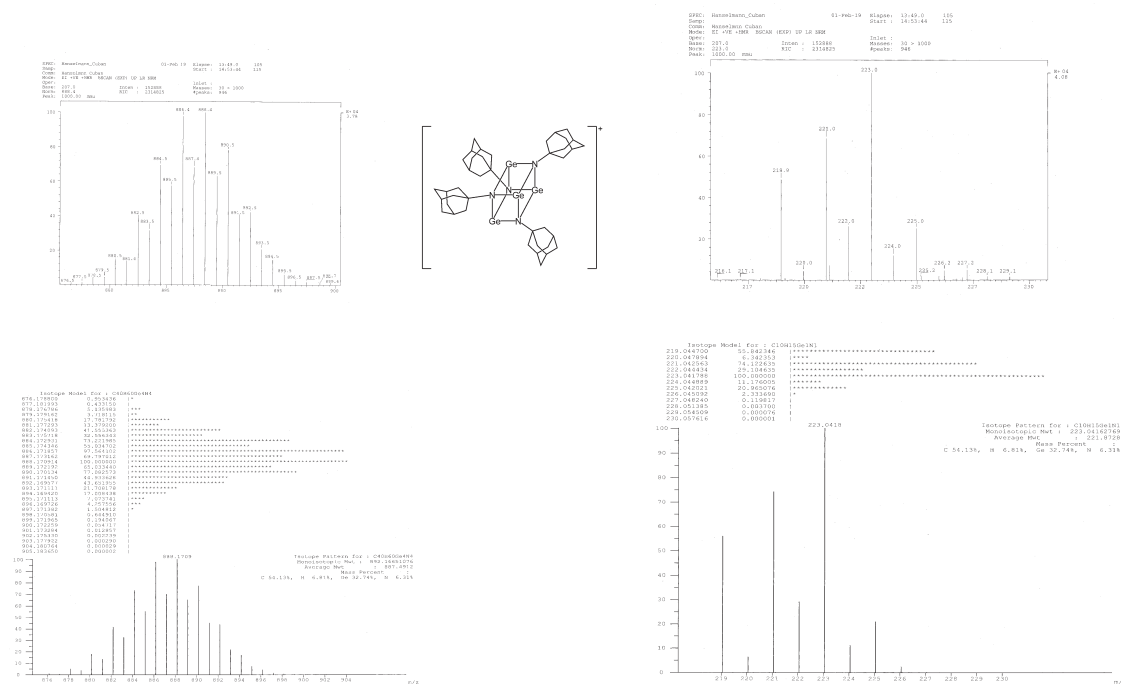


Figure S12. EI mass spectrometry results of 5, left tetrameric cluster, right monomeric imide [(AdNGe)]⁺ (measurement top, simulation bottom).

SPEC: Hanselmann_Cuban 01-Feb-19 Elapse: 14:28.1 110
Samp: Hanselmann Cuban Start : 14:53:44 115
Comm: Hanselmann Cuban
Mode: EI +VE +HMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
Oper:
Base: 207.0 Inten : 121306 Inlet :
Norm: 207.0 RIC : 1800985 Masses: 30 > 1000
Peak: 1000.00 mmu #peaks: 817

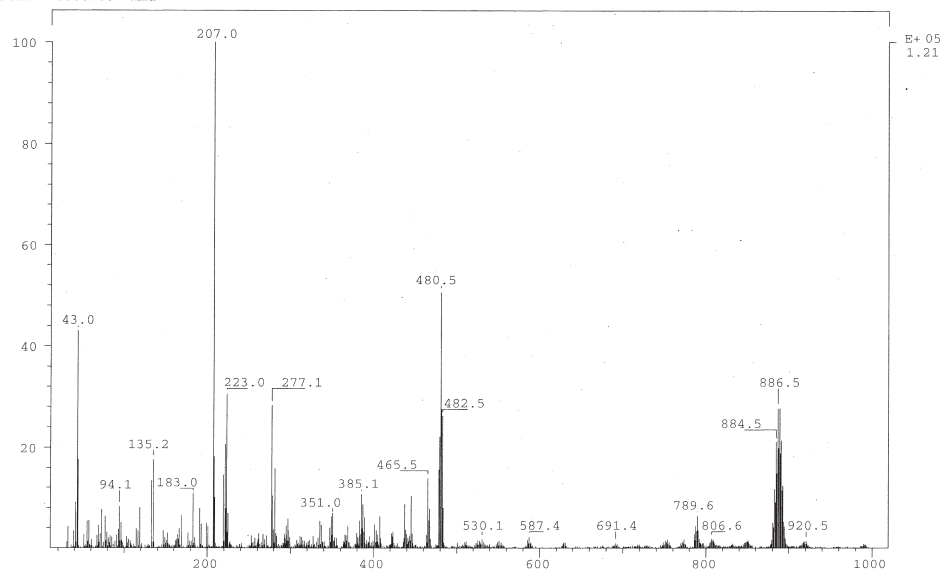


Figure S13. EI mass spectrometry results of 5. Complete result.

Crystallography

X-ray data were collected with a Bruker Smart APEX II diffractometer with graphite-monochromated Mo K α radiation or a Bruker APEX II Duo diffractometer with a Mo I μ S microfoc tube and TRIUMPH monochromator. The programs used were Bruker's APEX2 v2011.8-0, including SADABS for absorption correction, SAINT for data reduction and SHELXS for structure solution, as well as the WinGX suite of programs version 1.70.01 or the GUI ShelXle, including SHELXL for structure refinement.⁷⁻¹¹

Table S1. Selected crystallographic data for compound **2-5**.

	2	3	4	5
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₂ Ge ₂ P · C ₆ H ₁₄	C ₅₄ H ₆₃ Ge ₂ P · C ₆ H ₆	C ₆₅ H ₇₈ Ge ₂ P ₂	C ₄₀ H ₆₀ Ge ₄ N ₄
M [g/mol]	1045.26	966.30	2132.78	887.36
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoklin	triclinic	monoclinic	cubic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -43 <i>n</i>
Z	4	2	2	8
<i>a</i> [Å]	18.6494(9)	9.5389(2)	10.8251(4)	19.5350(6)
<i>b</i> [Å]	14.2540(7)	16.2601(4)	28.5433(10)	19.5350(6)
<i>c</i> [Å]	20.7950(11)	16.9069(4)	18.1586(6)	19.5350(6)
α [°]	90	83.4320(10)	90	90
β [°]	98.803(3)	81.1790(10)	91.120(2)	90
γ [°]	90	88.2720(10)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5462.8(5)	2574.08(10)	5609.6(3)	7454.9(7)
<i>D</i> _c [g/cm ³]	1.271	1.247	1.263	1.581
μ [mm ⁻¹]	1.264	1.236	1.168	3.230
<i>F</i> (000)	2200	1016	2248	3648
Crystal size [mm]	0.40 × 0.23 × 0.15	0.34 × 0.27 × 0.19	0.15 × 0.14 × 0.12	0.15 × 0.13 × 0.11
θ range [°]	1.739 – 27.235	1.854 – 30.538	1.815 – 26.614	1.474 – 27.908
Limiting indices	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -35 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections coll.	100484	61324	64643	162486
Independent refl.	12133	15609	22560	2993
<i>R</i> _{int}	0.0394	0.0292	0.0476	0.0825
completeness	99.2	98.9	99.4	100
Absorption correction	numerical	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.7163, 0.9026	0.6607, 0.7461	0.6048, 0.7454	0.7456, 0.6827
Parameters/restraints	621/ 80	580/0	1249/1	145/0
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ]	0.0518, 0.1139	0.0315, 0.0747	0.0581, 0.1002	0.0268, 0.0560
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0587, 0.1162	0.0435, 0.0796	0.0895, 0.1117	0.0503, 0.0620
<i>Goof</i>	1.266	1.018	1.067	1.086
peak / hole [eÅ ⁻³]	1.170/-0.891	1.173/-0.648	1.487/-1.443	0.313/-0.382
Flack			-0.005(4)	
CCDC	1886573	1886574	1886572	1886575

Computational Details: Structure Optimisation and NBO analysis

DFT calculations were carried out with Gaussian09.¹² The molecular structures of (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Ge) (**3**) and **4** were optimised using the BP86 functional, along with the implemented def2TZVP basis sets for Ge, P, C and H atoms.¹³⁻²⁰ Dispersion corrections were included by adding the D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping.²¹ The geometry optimization was performed without imposing any symmetry constraints, and the structure obtained was confirmed as a true minimum by calculating analytical frequencies, which gave one negative frequency (**3**: -9.7491 cm⁻¹, **4**: -12.8002 cm⁻¹). Natural bond orbitals were obtained using the NBO 6.0 software.²²⁻²⁴ Plots were generated with the software

Chemcraft.²⁵ On the basis of the optimized geometry, NMR calculations were performed using ADF²⁶⁻²⁸ with the GGA revPBE-D3(BJ) functional and ZORA TZ2P basis set for Ge and TZP for P, C and H.²⁹⁻³⁷

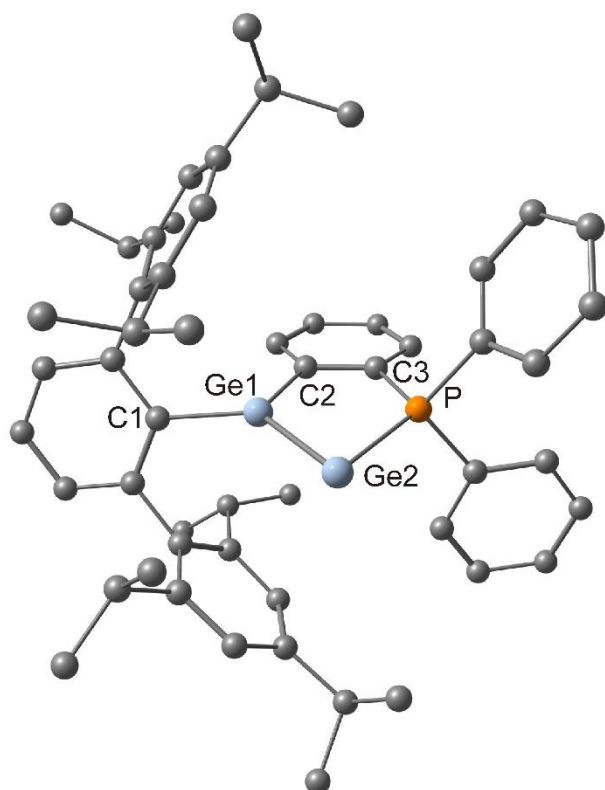


Figure S14. Optimized molecular structure **3**.

Table S2. Selected distances and angles of **3**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge1–Ge2	2.30597(19)	2.333
Ge1–C1	1.9699(12)	1.976
Ge1–C2	1.9563(14)	1.963
Ge2–P	2.3894(4)	2.391
C2–C3	1.4014(18)	1.407
C3–P	1.8230(14)	1.832
C1–Ge1–C2	108.3(1)	109.9
C2–Ge1–Ge2	113.6(1)	114.3
C1–Ge1–Ge2	136.9(1)	134.2

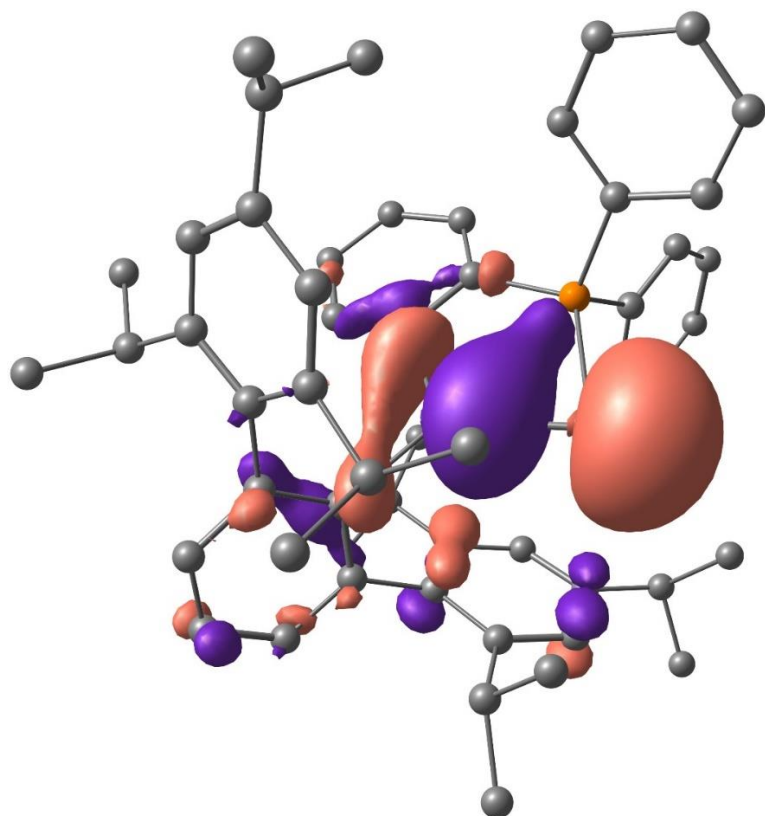


Figure S15. HOMO-1 of **3**

The summary of the natural population analysis results with natural charges of -0.10 for Ge2, 0.69 for Ge1, 1.03 for P.

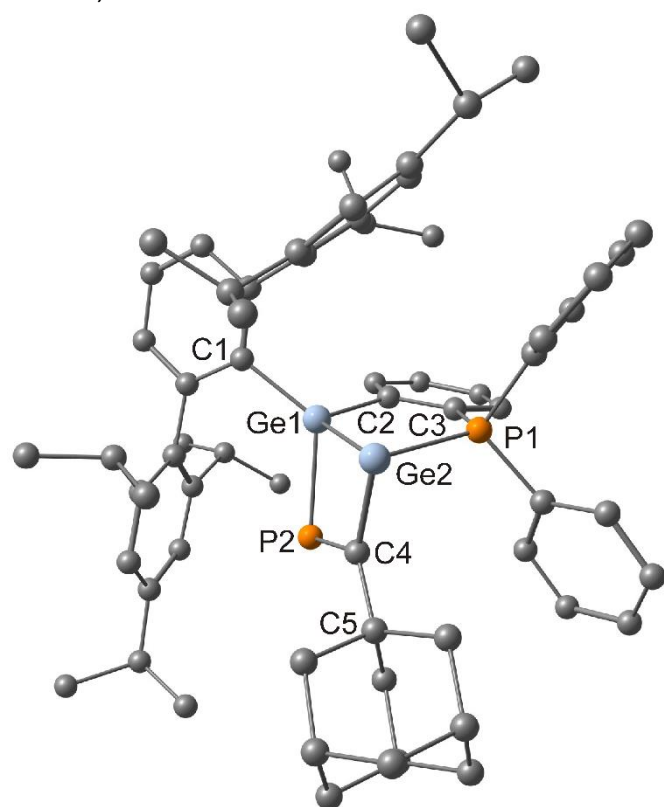
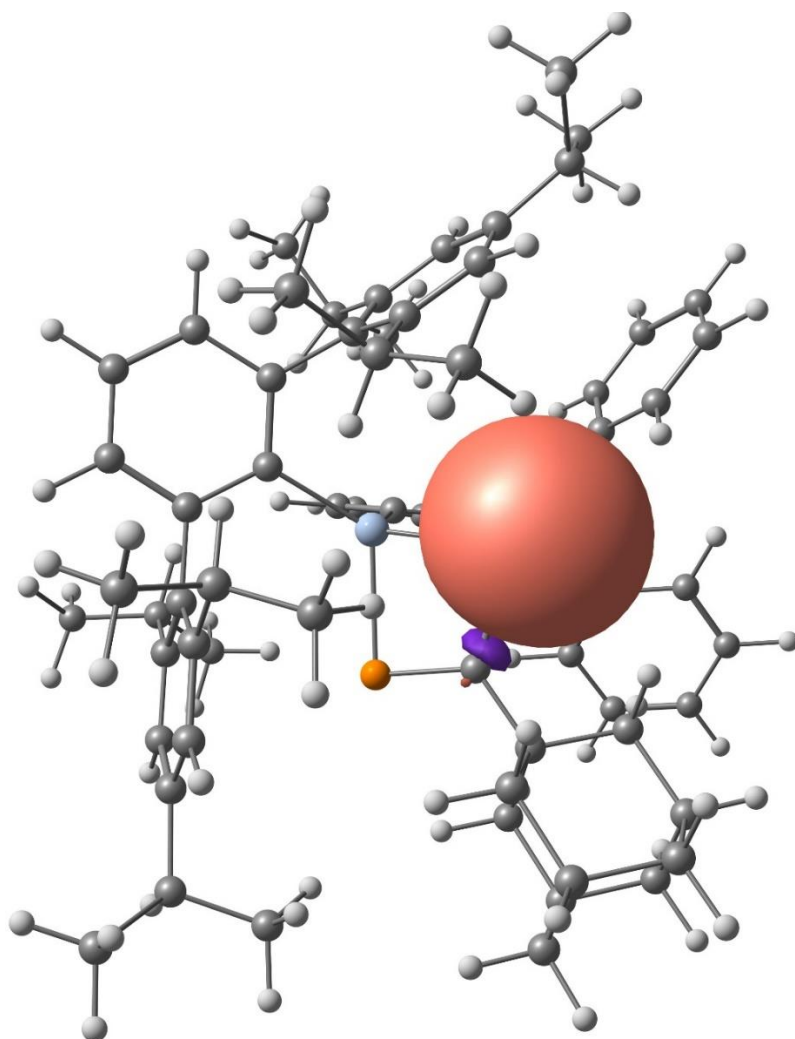


Figure S16. Optimized molecular structure **4**.

Table S3. Selected distances and angles of **4**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge1–Ge2	2.4863(12)	2.518
Ge1–C1	1.976(8)	1.970
Ge1–C2	1.991(8)	1.978
Ge2–C4	2.041(7)	2.076
C2–C3	1.434(11)	1.408
C3–P1	1.806(8)	1.826
Ge2–P1	2.432(2)	2.424
Ge1–P2	2.339(2)	2.360
P2–C4	1.692(8)	1.711
Ge1–Ge2–P1	80.79(6)	80.3
Ge1–Ge2–C4	86.7(2)	74.9
P1–Ge2–C4	91.8(2)	91.2

Figure S17. NMLO 104 of **4** showing a lone pair at Ge2.

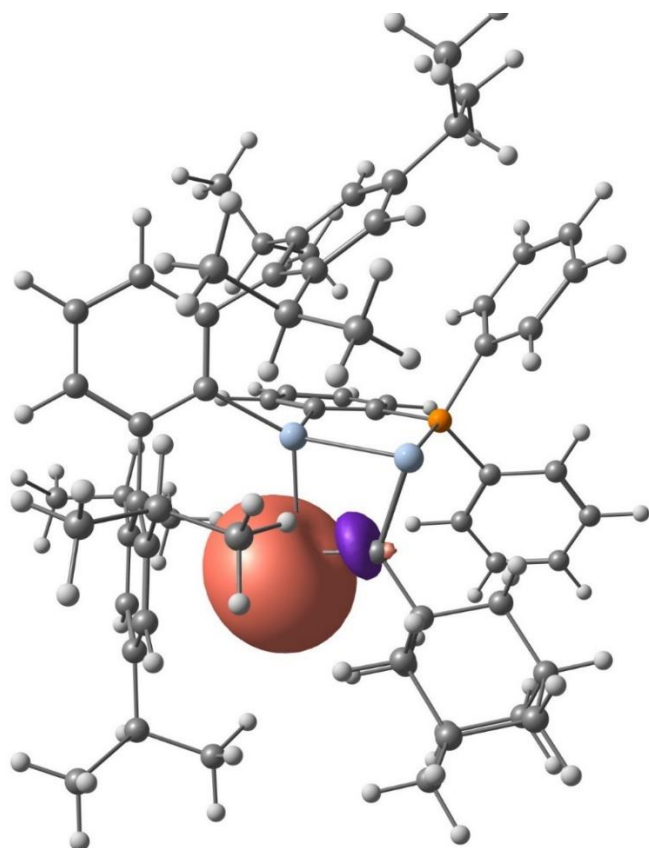


Figure S18. NMLO 105 of **4** showing a lone pair at P2.

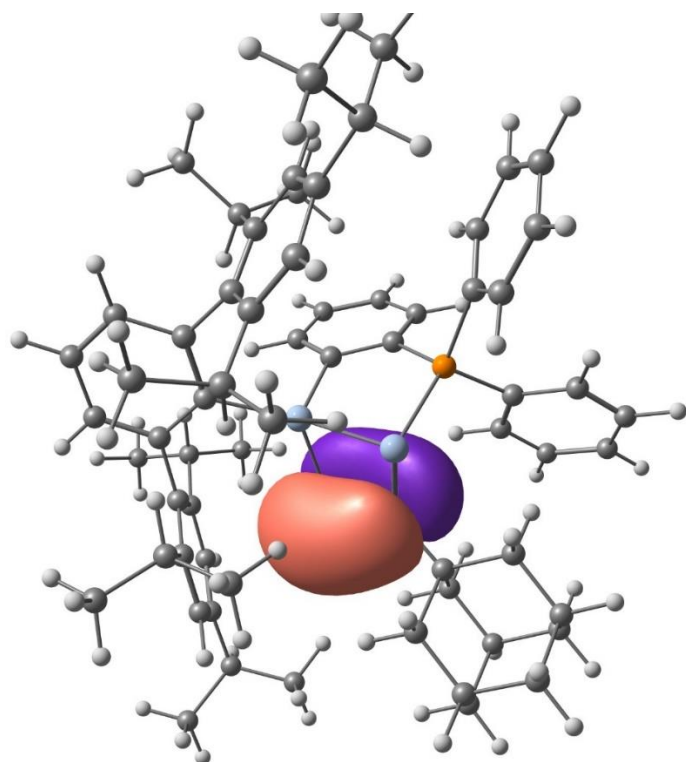


Figure S19. NMLO 116 of **4** showing a π -interaction between C4 and P2.

Optoelectronic Properties: UV/vis absorption and cyclic voltammetry of the digermavinyliden **3**

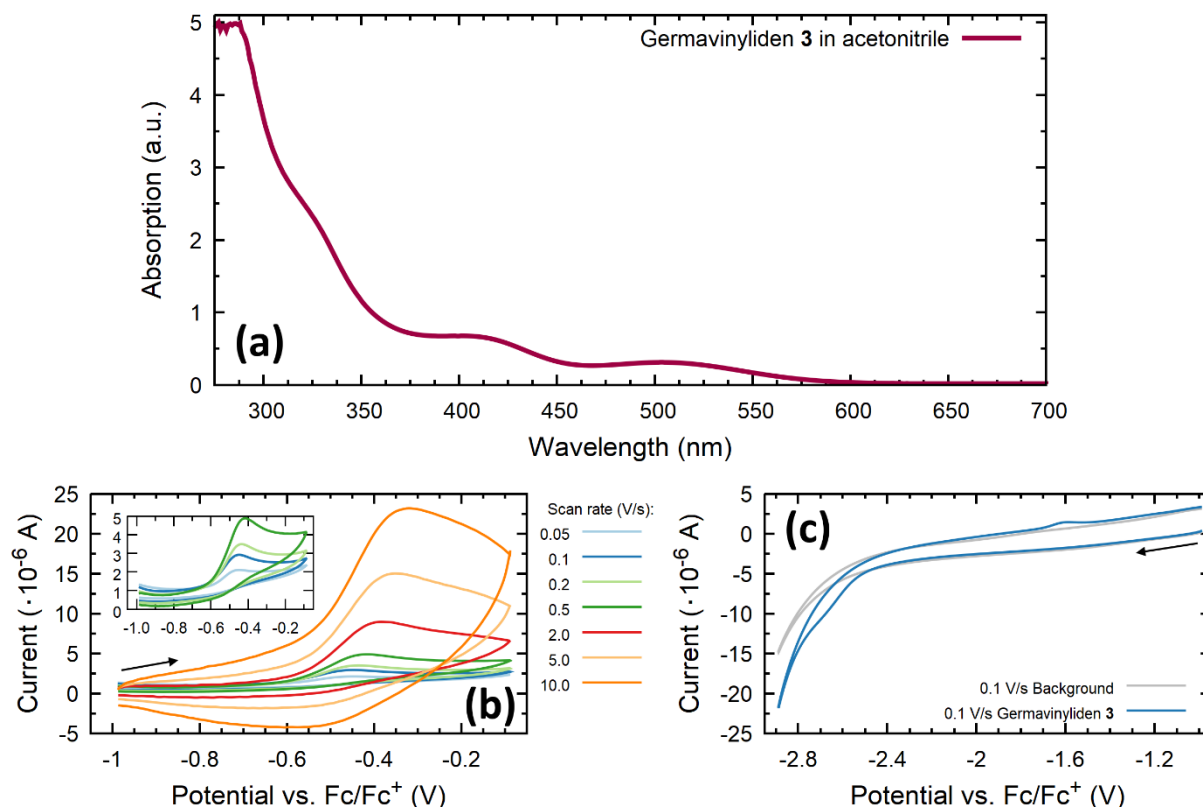


Figure S20. (a) Absorption spectrum of digermavinyliden **3** in acetonitrile. Cyclic voltammograms of **3** (2.8 mg dissolved in 11.5 mL 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$) in the potential range of (b) the first oxidation and (c) the first reduction. The scan direction is indicated by an arrow. For the oxidation, background currents were subtracted. The inset magnifies the oxidation wave at slower scan rates. For the reductive direction, the uncorrected data together with the background scan are displayed for clarity. The shoulder at -2.7 V is associated with charging of the LUMO.

With UV/vis spectroscopy in Figure S20 a), we gauge the optical HOMO-LUMO gap between 2.07 eV and 2.44 eV, which are the onset of optical absorption and the maximum of the first absorption band, respectively.

The molar extinction coefficient in acetonitrile at the maximum of the first absorption band at 508 nm is

$$\epsilon_{508 \text{ nm}} = 1.4 \cdot 10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}.$$

A second absorption band at 402 nm is found with a molar extinction coefficient of

$$\epsilon_{402 \text{ nm}} = 3.1 \cdot 10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

The electrochemical properties of digermavinyliden **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ were investigated by CV. The position of the maximum of the forward peak for the first oxidation varies from -488 mV (0.05

V/s) to -320 mV vs. Fc/Fc⁺ (10 V/s) depending on the scan rate (Figure S20 b)). For slow scan rates, no backward peak could be observed (see inset to Figure S20 b). Even at 10 V/s, only a rather undefined, broad and weak backward signal arises, indicating a mostly irreversible electrochemical reaction.

In the reductive direction at a scan speed of 0.1 V/s (Figure S20 c)), we detect a forward signal at approx. -2.7 V vs. Fc/Fc⁺ without a significant return current. Instead, a feature at approx. -1.6 V vs. Fc/Fc⁺ appears on the return scan, which is probably related to the conversion of an electrochemical product following the reduction. At higher scan rates, the maximum of the reduction wave moves towards more negative potentials as expected, but a backward signal remains absent. Therefore, the reduction of digermavinylidene **3** is presumably also electrochemically irreversible. However, the possible reaction of a reactive reduced species of **3** with the solvent as well as the beginning electrochemical degradation of the solvent (see background scan in Figure S20 c)) complicates the analysis of this CV. With these uncertainties and the irreversible electrochemistry in mind, we may approximate the electrochemical HOMO-LUMO gap based on the CV data to be on the order of 2.2 – 2.4 eV.

In preparation of the CV experiments, we exposed digermavinylidene **3**, which forms a bright-red solution in acetonitrile, to 0.1 mol/L tetrabutylammonium hexafluorophosphate for 8 h under nitrogen and did not observe any color changes. In contrast, after several oxidation cycles during the CV measurements, the solution faints notably in color, indicative of its degradation. Therefore, we performed the measurements in the reductive direction first to exclude any interference with possible oxidation products. For comparison, we have repeated only the CV study in the oxidative direction and found the same wave profile as before, suggesting that the oxidation is not influenced by any residual reduction products. We have also checked the stability of digermavinylidene **3** in pure acetonitrile by NMR spectroscopy and found no changes after several hours under nitrogen.

References

1. Simons, R. S.; Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P., Synthesis and Characterization of the Monomeric Diaryls M{C₆H₃-2,6-Mes₂}₂ (M = Ge, Sn, or Pb; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂-) and Dimeric Aryl–Metal Chlorides [M(Cl){C₆H₃-2,6-Mes₂}₂] (M = Ge or Sn). *Organometallics* **1997**, *16* (9), 1920-1925.
2. Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A., Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds. *Science* **2007**, *318* (5857), 1754-1757.
3. Bonyhady, S. J.; Jones, C.; Nembenna, S.; Stasch, A.; Edwards, A. J.; McIntyre, G. J., β-Diketiminato-Stabilized Magnesium(I) Dimers and Magnesium(II) Hydride Complexes: Synthesis, Characterization, Adduct Formation, and Reactivity Studies. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16* (3), 938-955.
4. Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P., NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (11), 1795-1818.
5. Schundelmeier, S.; Speiser, B.; Bettinger, H. F.; Einholz, R., (Electro)chemical Oxidation of 6,13-Bis[tri(isopropyl)silylethynyl]pentacene to its Radical Cation and Dication. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (16), 2266-2278.
6. Gollas, B.; Krauß, B.; Speiser, B.; Stahl, H., Design of a Single-Unit Haber-Luggin Capillary/Dual Reference-Electrode System. *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42-44.
7. Farrugia, L. J., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), 837-838.
8. Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B., *ShelXle* : a Qt graphical user interface for *SHELXL*. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
9. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Cryst., Sect. A* **2008**, *64* (1), 112-122.

10. SAINT, APEX2, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2007 **2007**.
11. Sheldrick, G., {SADABS (version 2008/1): Program for Absorption Correction for Data from Area Detector Frames}. *SADABS, University of Göttingen, Germany, 2008*.
12. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dapprich, J. J. D. S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009*.
13. Perdew, J. P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8822-8824.
14. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098-3100.
15. Weigend, F.; Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297-3305.
16. Weigend, F., Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057-1065.
17. Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H., Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77* (2), 123-141.
18. Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H., Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Mol. Phys.* **1993**, *80* (6), 1431-1441.
19. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650-654.
20. McLean, A. D.; Chandler, G. S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639-5648.
21. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L., Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456-1465.
22. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F., NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (16), 1429-1437.
23. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F., NBO 6.0. *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison* **2013**.
24. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735-746.
25. G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (<http://www.chemcraftprog.com>).
26. te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T., Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931-967.
27. Fonseca, G. C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J., Towards an order-N DFT method. *Theor. Chim. Acta* **1998**, *99* (6), 391-403.
28. *ADF2018, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*, <http://www.scm.com>.
29. Schreckenbach, G.; Ziegler, T., Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (2), 606-611.
30. Autschbach, J.; Zurek, E., Relativistic Density-Functional Computations of the Chemical Shift of ¹²⁹Xe in Xe@C60. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (24), 4967-4972.

31. Krykunov, M.; Ziegler, T.; Lenthe, E. v., Hybrid density functional calculations of nuclear magnetic shieldings using Slater-type orbitals and the zeroth-order regular approximation. *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109* (8), 1676-1683.
32. Wolff, S. K.; Ziegler, T.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J., Density functional calculations of nuclear magnetic shieldings using the zeroth-order regular approximation (ZORA) for relativistic effects: ZORA nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (16), 7689-7698.
33. Autschbach, J., The role of the exchange-correlation response kernel and scaling corrections in relativistic density functional nuclear magnetic shielding calculations with the zeroth-order regular approximation. *Mol. Phys.* **2013**, *111* (16-17), 2544-2554.
34. Autschbach, J.; Patchkovskii, S.; Pritchard, B., Calculation of Hyperfine Tensors and Paramagnetic NMR Shifts Using the Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation and Density Functional Theory. *J. Chem. Theo. Comp.* **2011**, *7* (7), 2175-2188.
35. Schreckenbach, G.; Ziegler, T., The calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and the frozen-core approximation. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *60* (3), 753-766.
36. Schreckenbach, G.; Ziegler, T., Calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic Pauli-type Hamiltonian. The application to transition metal complexes. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61* (6), 899-918.
37. Wolff, S. K.; Ziegler, T., Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (3), 895-905.

Publikation II

Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3151-3155; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3175-3180.

Photochemistry

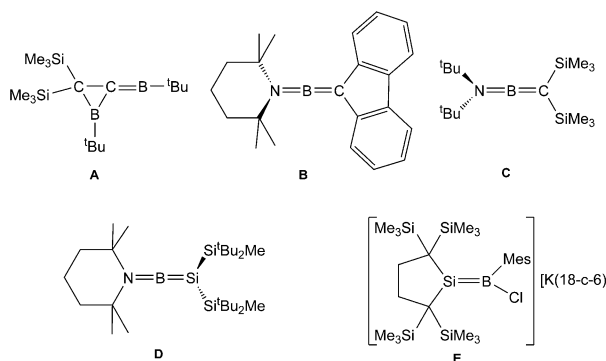
International Edition: DOI: 10.1002/anie.201914608
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201914608Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

Dominik Raiser, Christian P. Sindlinger, Hartmut Schubert, and Lars Wesemann*

Abstract: Phosphine-stabilized germaborenes featuring an unprecedented Ge=B double bond with short B...Ge contacts of 1.886(2) (**4**) and 1.895(3) Å (**5**) were synthesized starting from an intramolecular germylene–phosphine Lewis pair (**1**). After oxidative addition of boron trihalides BX₃ (X = Cl, Br), the addition products were reduced with magnesium and catalytic amounts of anthracene to give the borylene derivatives in yields of 78% (**4**) and 57% (**5**). These halide-substituted germaborenes were characterized by single-crystal structure analysis, and the electronic structures were studied by quantum-chemical calculations. According to an NBO NRT analysis, the dominating Lewis structure contains a Ge=B double bond. The germaborenes undergo a reversible, photochemically initiated [2+2] cycloaddition with the phenyl moiety of a terphenyl substituent at room temperature, forming a complex heterocyclic structure with Ge^{IV} in a strongly distorted coordination environment.

The chemistry of boron–element compounds containing B–E multiple bonds is a challenging field of research.^[1] Currently, the chemistry of B–B double and triple bonds is in the focus of interest.^[1k] In terms of B=E double bonds with elements of Group 14, compounds exhibiting a double bond between boron and carbon were reported more than thirty years ago by Berndt, Nöth and Paetzold et al. (Scheme 1, A–C).^[1p–r]

A double bond between boron and silicon was reported in 2006 (Scheme 1, D).^[1o] Sekiguchi and co-workers reacted a 1,1-dilithiosilane [Li₂Si(Si^tBu₂Me)₂] with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinedichloroborane and isolated the low-valent boron compound as yellow crystals.^[1o] The borasilene features a Si=B double bond of 1.8379(17) Å. A chloride adduct of a borasilene (Scheme 1, E) was isolated after reduction of the



Scheme 1. Examples of B=E double bonds (E = C, Si).

addition product between a cyclic dialkylsilylene and dichloromesitylborane. In the chloride adduct, the double bond between boron and silicon [1.859(2) Å] is only slightly longer than in example **D**.^[1s] A carbene adduct of a borasilene exhibiting a longer Si–B distance of 1.990(2) Å was reported by Inoue and co-workers.^[1x]

We have recently reported the synthesis of a phosphine-stabilized digermavinylidene.^[2] Its synthesis started from an intramolecular Lewis pair between a germylene and a phosphine (**1**).^[3] After addition of germanium dichloride, the addition product was reduced with a strong reducing agent such as {^(Mes)Nacnac}Mg₂, and the digermavinylidene was isolated in 52% yield [^(Mes)Nacnac = {[(Mes)NC(Me)]₂CH}⁻, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂].^[4]

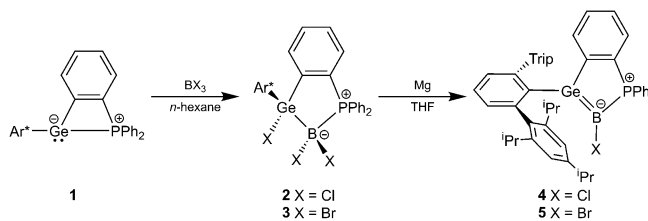
Herein, we report on the synthesis of phosphine-stabilized germaborenes.^[1ag] The intramolecular Lewis pair **1** was reacted with boron trihalides, and the oxidative addition products **2** and **3** were isolated in high yield and characterized (Scheme 2). In the ¹¹B NMR spectrum, the tetracoordinated boron atoms of adducts **2** and **3** lead to resonances at –0.3 (**2**) and –13.1 ppm (**3**). The resonances of the phosphorus atoms were found at 3.9 (**2**) and 6.8 ppm (**3**) in the ³¹P NMR spectrum. These ¹¹B and ³¹P NMR resonances can be

[*] D. Raiser, Dr. H. Schubert, Prof. Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

Dr. C. P. Sindlinger
Institut für Anorganische Chemie
Georg August Universität Göttingen
Tammannstr. 4, 37077 Göttingen (Germany)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201914608>.

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Scheme 2. Synthesis of germaborenes **4** and **5**. Ar* = 2,6-Trip₂C₆H₃, Trip = 2,4,6-triisopropylphenyl.

compared with signals of phosphine adducts of boron trihalides or organoboron dihalides.^[5]

In Figure 1, the molecular structure of the addition product **2** in the solid state is depicted. The molecular structure of the BBr₃ addition product **3**, including crystallographic details, is presented in the Supporting Information. The Ge–B bond lengths of **2** [2.095(5) Å] and **3** [2.089(2) Å] lie in the range of interatomic distances found for B–Ge single bonds [2.033(6)–2.260(13) Å].^[6] The B–P distances in **2** [2.017(5) Å] and **3** [1.979(2) Å] are closely related to B–P distances found in phosphine adducts of boron trihalides [1.952(2)–1.970(2) Å].^[5c,d]

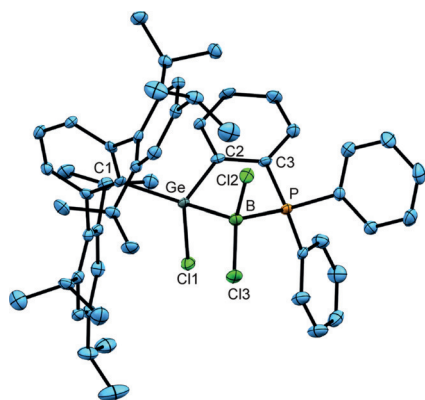


Figure 1. ORTEP^[7] of the molecular structure of **2**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 2.095(5), Ge–Cl1 2.2059(10), Ge–C1 1.990(4), Ge–C2 1.968(4), B–P 2.017(5), B–Cl2 1.845(5), B–Cl3 1.831(4), C2–C3 1.410(5); Ge–B–P 95.9(2), C2–Ge–B 96.5(2), B–P–C3 101.6(2), P–C3–C2 115.9(3), C3–C2–Ge 115.3(3), B–Ge–Cl1 98.3(1), B–Ge–C2 96.5(2), P–B–Cl2 102.4(2), P–B–Cl3 114.1(2).

To reduce the addition products **2** and **3**, reactions with magnesium were studied. The best results were obtained after activation of the magnesium with dibromoethane and addition of catalytic amounts of anthracene.^[8] Reductions were carried out in tetrahydrofuran at ambient temperature (Scheme 2). In the course of the reduction the colorless solution turned deep red, and the reduction products **4** and **5** were isolated as single crystals from a pentane solution. The lowest-energy absorption bands observed in the UV/Vis spectra were located at $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}) = 528 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{5}) = 520 \text{ nm}$. The molecular structures in the solid state of **4** and **5** were determined by single-crystal X-ray diffraction, and in Figure 2, an ORTEP of **4** is shown.

The Ge–B bond lengths of 1.886(2) (**4**) and 1.895(3) Å (**5**) are short distances between these elements and point towards a double bond. Recently, Apeloig, Driess, and co-workers have published a borylsilylgermylene stabilized by a silylene donor.^[9] For this molecule, resonance structures with partial Ge=B character were discussed, and crystal-structure analysis gave a bond length of 1.971(2) Å. In the molecular structures of germaborenes **4** and **5**, the observed short Ge–B interatomic distances go along with trigonal-planar coordination at these atoms, which is manifested by the sum of the bond angles around the Ge and B atoms [**4**: Σ angles at Ge 359.6°, B

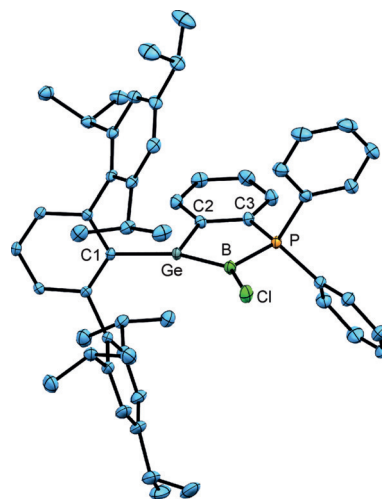


Figure 2. ORTEP of the molecular structure of **4**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 1.886(2), Ge–C1 1.944(1), Ge–C2 1.948(1), B–P 1.888(2), B–Cl 1.786(2), C2–C3 1.411(2), C3–P 1.811(1); C1–Ge–C2 112.9(1), C2–Ge–B 102.0(1), C1–Ge–B 144.7(1), Ge–B–P 103.1(1), B–P–C3 106.4(1), P–C3–C2 114.6(2), C3–C2–Ge 113.8(1), Cl–B–Ge 138.7(1), Cl–B–P 118.2(1).

359.8°; **5**: Ge 359.6°, B 360.0°]. This gives rise to a characterization of this bond as a classic double bond. In comparison to the starting materials **2** and **3**, we found slightly shorter B–P distances in the reduction products [**4**: 1.888(2), **5**: 1.878(3) Å]. The ³¹P NMR signals of **4** and **5** show only slight changes in chemical shift in comparison to the starting materials **2** and **3**. In the ¹¹B NMR spectrum, the resonances for the reduction products were found as doublets at lower field at 17.3 ppm, ¹J_{PB} = 132 Hz (**4**) and 10.3 ppm, ¹J_{PB} = 134 Hz (**5**), corroborating the coordination number three; the coupling with the neighboring phosphorus atom was resolved as a doublet. To evaluate the electronic structures of the germaborenes **4** and **5**, quantum-chemical calculations were carried out (see the Supporting Information).^[10] The density functional theory optimized geometries of both compounds **4** and **5** are in good agreement with the solid-state structures [Ge–B distance in **4**: exp. 1.886(2) Å, calc. 1.910 Å; **5**: exp. 1.895(3) Å, calc. 1.904 Å].

In Figure 3, the HOMO, representing the π -bond between B and Ge of the bromo-substituted germaborene **5**, is shown. A natural bond orbital (NBO) analysis reveals an occupancy of 1.94 electrons for the Ge–B σ -bond and of 1.67 electrons for the π -bond.^[12] Both bonds are slightly polarized: σ -bond Ge(44.2%)–B(55.8%) and π -bond Ge(42.3%)–B(57.8%). This leads to a Wiberg bond index (WBI) of 1.51, indicating a covalent Ge–B bond in line with Ge–B multiple bond character. NBO and NRT (natural resonance theory) analyses on model compounds **4*** and **5***, where Ar* and Ph have been replaced by Me, were also performed. Among all of the suggested structures, the dominating Lewis structure contains a Ge=B double bond as depicted in Figure 3. Similar to the results for **5**, the B–Ge σ -bonds reveal an occupancy of 1.97 (**4***) and 1.96 (**5***) electrons, and the occupancies of the B–Ge π -bonds are 1.77 (**4***) and 1.78 (**5***) electrons, to give a natural

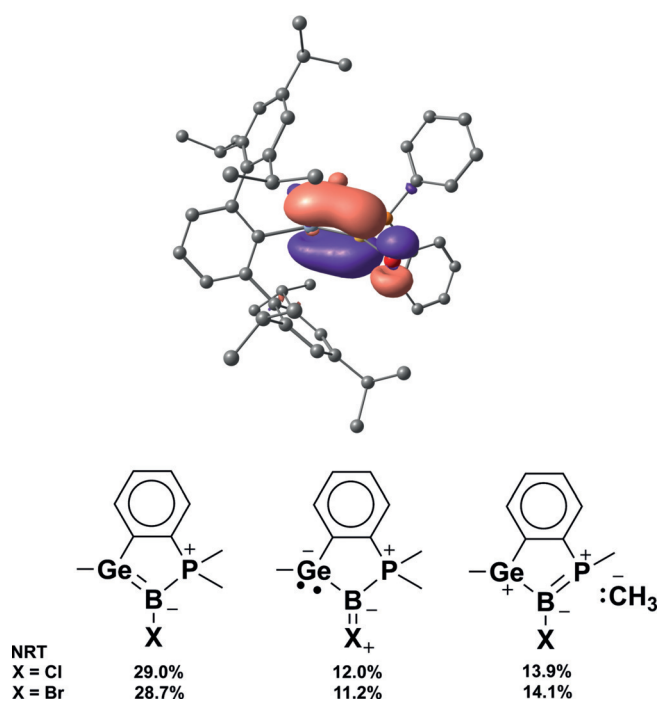
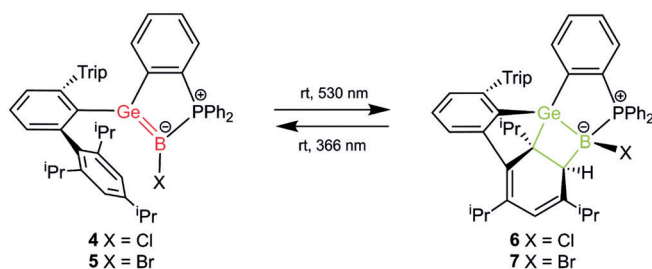


Figure 3. HOMO (top) of **5**. $\Delta E(\text{HOMO-LUMO}) = 1.572 \text{ eV}$.^[11] Results of the NBO NRT calculations (substituents Ar* and Ph replaced by Me groups).

B–Ge bond order of 1.73 (**4*** and **5***). A resonance structure of notable contribution considers π -bonding from a halide lone pair that is donated to boron (see the Supporting Information). However, no relevant contribution of >1% was obtained for a structure that contains a boron-based lone pair as a description of base-stabilized borylenes would implement. This further corroborates the proposed efficient orbital overlap allowing for authentic Ge=B π -bonding.

Both germaborenes **4** and **5** were exposed to the light of a mercury vapor lamp. Upon using this lamp with a relatively broad spectral range, only mixtures of the starting germaborene (**4**, **5**) and the product of cycloaddition (**6**, **7**) were isolated (**4/6**: 30/70%; **5/7**: 10/90%). Using a light source with a wavelength of 530 nm, which is close to that of the lowest-energy absorption band, quantitative formation of the [2+2] cycloaddition products **6** and **7** was observed by NMR spectroscopy (Scheme 3). A computationally predicted absorption spectrum by TDDFT of **4** is in good agreement with the experimental spectrum.^[13] The nature of the lowest-energy excitation around $\lambda = 520 \text{ nm}$ is dominated by a tran-



Scheme 3. Reversible [2+2] cycloaddition of **4** and **5**.

sition from the Ge=B π -orbital into the π -system of the phenylidene moiety (see the Supporting Information). Upon heating compounds **4** and **5** under the exclusion of daylight for 68 h at 60 °C, no transformation of either compound into the corresponding cycloaddition product was observed by NMR spectroscopy.

In the ^{11}B NMR spectrum and in the ^{31}P NMR spectrum, new resonances for compounds **6** and **7** were seen. The ^{11}B NMR signals were observed as singlets at -4.5 (**6**) and -10.1 ppm (**7**), indicating tetracoordination at the boron atoms. However, coupling with the neighboring phosphorus atom was not resolved. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained for both cycloaddition products from hexane or benzene solutions. In both cases, four stereogenic tetracoordinate atoms Ge, B, C4, and C5 are formed upon ring formation. Compound **7** crystallizes in the space group $P2_1$, and we observed only one enantiomer by single-crystal X-ray diffraction, whereas compound **6** crystallizes in the centrosymmetric space group $P2_1/n$.^[14] In Figure 4 an ORTEP of the molecular structure of **6** in the solid state is depicted. The Ge=B double bond of the germaborene has reacted with the double bond of a Trip moiety of a terphenyl substituent giving rise to a complex polyheterocyclic system.

The Ge–B bond of **6** is expectedly elongated upon [2+2] addition to 2.1229(16) Å, which can be compared with the Ge–B single bonds found in **2** and **3**. The length of the bond

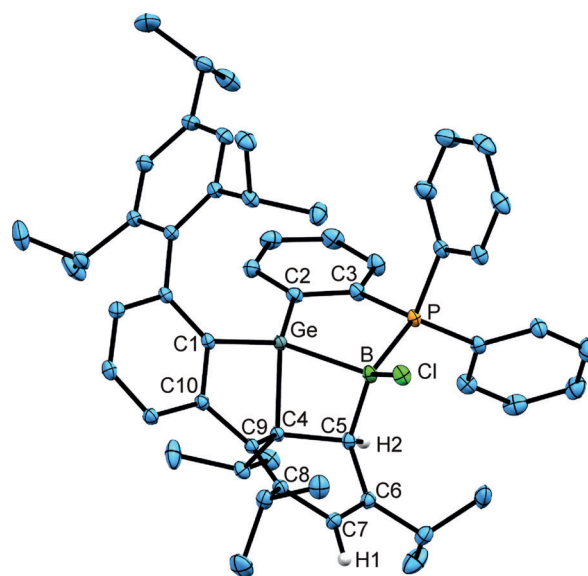


Figure 4. ORTEP of the molecular structure of **6**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms except for H1 and H2 are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 2.1229(16), B–P 1.9766(16), P–C3 1.8227(14), C2–C3 1.407(2), Ge–C2 1.9509(14), Ge–C1 1.9393(14), Ge–C4 1.9920(14), B–C5 1.663(2), B–Cl 1.8395(16), C4–C5 1.5622(19), C4–C9 1.5442(19), C9–C10 1.4952(19), C1–C10 1.4207(19), C5–C6 1.5098(19), C6–C7 1.342(2), C7–C8 1.471(2), C8–C9 1.3588(19); C1–Ge–C2 127.7(1), C1–Ge–B 127.9(1), C1–Ge–C4 93.0(1), C2–Ge–B 102.2(1), C4–Ge–B 74.4(1), C2–Ge–C4 116.8(1), C5–B–P 114.8(1), Ge–B–P 96.2(1), C5–B–Ge 86.3(1), Cl–B–Ge 124.1(1), Cl–B–P 113.6(1), Cl–B–C5 117.9(1), B–P–C3 106.2(1), C3–C2–Ge 112.5(1), P–C3–C2 118.7(1), C10–C1–Ge 105.2(1), C4–C9–C10 114.2(1), C9–C10–C1 115.4(1), Ge–C4–C9 95.0(1), C4–C5–C6 111.1(1), C4–C5–B 101.1(1), C5–C6–C7 117.7(1), C6–C7–C8 123.2(1), C7–C8–C9 118.7(1), C8–C9–C4 119.1(1).

between C4 and C5 of 1.5622(19) Å is in line with a single bond. Double bonds between C6/C7 [1.342(2) Å] and C8/C9 [1.3588(19) Å] were found for the cyclohexadiene moiety. Upon formation of the four-membered cycle, the germanium atom adopts a distorted trigonal (C1, C2, B) pyramidal (C4) geometry. The sum of the bond angles around the germanium atom for the substituents C1, C2, and B is 358.7°. Considering the initial observation of product mixtures with mercury lamps, we probed potential reversibility by exposure of **6** and **7** to light of shorter wavelength. Indeed, the reversibility of the cycloaddition was confirmed upon irradiation of the addition products with light of lower wavelength (366 nm). After irradiation for three days at room temperature, both addition products had been reconverted into the germaborenes (Scheme 3; see the Supporting Information for NMR spectra). The calculated TDDFT spectrum of **6** is also in good agreement with the experimental spectra, and the lowest-energy transitions predicted to occur around 320 nm involve excitations from HOMO and HOMO–1, which contain contributions of the cyclohexadiene π -system and the C–Ge/C–B bonds (HOMO) and the Ge–B single bond (HOMO–1), respectively (see the Supporting Information).

Otherwise, when stored under the exclusion of daylight, compounds **6** and **7** are stable. Even heating up to 60 °C in benzene solution does not result in any reconversion of **6** or **7**. Cycloaddition reactions between alkenes and arenes are widely used in organic synthesis because of their high efficiency and selective stereochemistry.^[15] In the case of main group element chemistry, some rare examples of [4+2] cycloaddition reactions between unsaturated main group element compounds and arenes have been published. Recently, Stephan and co-workers reported a reversible intramolecular [4+2] cycloaddition of a phosphalkene with an arene ring.^[16] Sakurai et al. published the [4+2] addition of a disilene.^[17] [4+2] Cycloaddition reactions with an unsaturated dialuminium species were presented by Power et al. and Tokitoh et al.^[18] Furthermore, Xie and co-workers generated 1,3-dehydro-*o*-carborane and isolated the products of a [4+2] cycloaddition.^[19] The high reactivity of unsaturated element–boron compounds, B=Si, was documented by Iwamoto and co-workers with the CH activation of borasilene.^[15] Cycloaddition reactions of alkynes with homodinuclear multiple bonds of Group 13 and 14 element compounds have been reported for B, Al, Ga, Si, Ge, and Sn.^[18b,20] Germaborenes **4** and **5** undergo a reversible [2+2] cycloaddition with an arene moiety upon photoactivation. In main group element chemistry, the reported reaction is a rare example of this type of cycloaddition.

To conclude, following a reaction sequence of oxidative addition and reduction, halide-substituted germaborenes with the first authentic Ge=B double bond were synthesized in a straightforward fashion starting from an intramolecular, stabilized germylene–phosphine Lewis pair. The electronic structure of the Ge=B double bond was studied by DFT calculations and analyzed by the NBO NRT method. The high reactivity of the Ge=B double bond was manifested by the reversible intramolecular [2+2] cycloaddition with a C=C double bond of a phenyl substituent.

Acknowledgements

We acknowledge support by the State of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant INST 40/467-1 FUGG.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: [2+2] cycloaddition · borylene · germylene · photochemistry · π -bonding

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151–3155
Angew. Chem. **2020**, *132*, 3175–3180

- [1] a) J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451–4456; b) J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359; c) 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; d) J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 180–191; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; f) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347; g) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; h) S. Liu, M.-A. Légaré, D. Auerhammer, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15760–15763; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15968–15971; i) T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15498–15503; j) J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197; k) T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378; l) T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903; m) F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338–342; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 344–348; n) A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878–9883; o) N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422–423; p) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416–417; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; q) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; r) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; s) Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593–4597; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4664–4668; t) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379; u) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; v) K. Horchler von Locquenghien, A. Baceiredo, R. Boese, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062–5063; w) W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050; x) D. Franz, T.

- Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036–11041; y) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 784–786; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 761–763; z) Y. Katsuma, H. Asakawa, M. Yamashita, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1301–1310; aa) K. Edel, S. A. Brough, A. N. Lamm, S.-Y. Liu, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7819–7822; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7930–7933; ab) H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825; ac) H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263–6267; ad) H. F. Bettinger, H. Bornemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11128–11134; ae) A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8628–8631; af) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2006**, 3800–3802; ag) N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582–583.
- [2] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424–3429.
- [3] a) S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640–5643; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750–5754; b) S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785–6791; c) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812–9826; d) K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8081–8088.
- [4] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757; b) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [5] a) Z. M. Heiden, M. Schedler, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1470–1479; b) E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, L. Chęcińska, J. Beckmann, *Organometallics* **2014**, *33*, 7247–7259; c) U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987–991; d) J. Burt, J. W. Emsley, W. Levason, G. Reid, I. S. Tinkler, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8852–8864.
- [6] a) M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14392–14399; b) Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtman, L. A. Paul, I. Siewert, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15419–15424; c) A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1022–1026.
- [7] a) Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamston, Victoria, Australia, **2004**; b) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [8] S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11806–11810; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11932–11936.
- [9] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1655–1664.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. D. S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [11] G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (<http://www.chemcraftprog.com>).
- [12] a) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437; b) E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**; c) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [13] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [14] H. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2009**, *65*, 371–389.
- [15] R. Remy, C. G. Bochet, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9816–9849.
- [16] L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8083–8087.
- [17] A. Sekiguchi, I. Maruki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **1991**, 341–343.
- [18] a) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784–10785; b) T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11018–11021.
- [19] D. Zhao, J. Zhang, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8488–8491; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8628–8631.
- [20] a) T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700–6703; b) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; c) E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989–1003; d) P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372; e) J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020–6027; f) Z. Zhu, X. Wang, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2027–2030; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2061–2064; g) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651; h) S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383–3384; i) C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062–5063; j) P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384–14387.

Manuscript received: November 15, 2019

Accepted manuscript online: December 5, 2019

Version of record online: January 7, 2020

Photochemie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201914608
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201914608

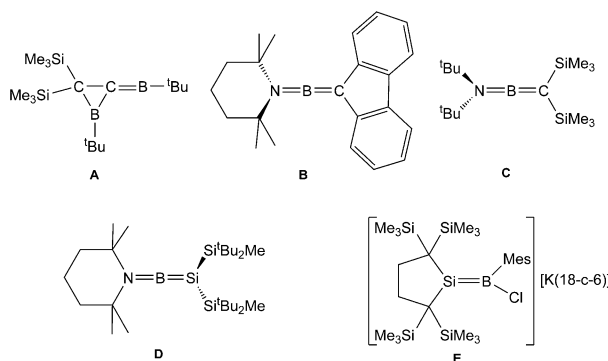
Ge=B- π -Bindung: Synthese und reversible [2+2]-Cycloaddition von Germaborenen

Dominik Raiser, Christian P. Sindlinger, Hartmut Schubert und Lars Wesemann*

Abstract: Phosphan-stabilisierte Germaborene mit einer Ge=B-Doppelbindung konnten ausgehend von einem intramolekularen Germylen-Phosphor-Lewis-Paar (**1**) synthetisiert werden. Die erhaltenen Germaborene haben einen bemerkenswert kurzen B...Ge-Kontakt von 1.886(2) (**4**) und 1.895(3) Å (**5**). Nach oxidativer Addition der Bortrihalogenide BX₃ (X = Cl, Br) konnten die Additionsprodukte mit Magnesium und katalytischen Mengen Anthracen zu den Borylen-Derivaten reduziert werden, mit Ausbeuten von 78 % (**4**) und 57 % (**5**). Die Halogen-substituierten Germaborene wurden mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und ihre elektronische Struktur durch quantenchemische Rechnungen genauer untersucht. Aus NBO-NRT-Analysen lässt sich ebenfalls eine Ge=B-Doppelbindung als dominierende Lewis-Struktur ableiten. Die Germaborene gehen bei Raumtemperatur eine reversible, photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition mit einer Phenylgruppe des Terphenylsubstituenten ein. Hierbei entsteht eine komplexe heterocyclische Struktur, in welcher das Ge^{IV}-Atom in einer stark verzerrten Koordinationsumgebung vorliegt.

Die Chemie von Bor-Verbindungen mit B-E-Mehrfachbindungen ist ein herausforderndes Forschungsgebiet.^[1] Gegenwärtig liegt ein Fokus der Forschung auf der Chemie von B-B-Doppel- und B-B-Dreifachbindungen.^[1k] Im Hinblick auf B=E-Doppelbindungen mit Elementen der Gruppe 14 konnten die ersten Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen Bor und Kohlenstoff schon vor über 30 Jahren von Berndt, Nöth und Paetzold et al. synthetisiert werden (Schema 1, **A-C**).^[1p-r]

Von einer Doppelbindung zwischen Bor und Silicium wurde erstmals im Jahr 2006 berichtet (Schema 1, **D**).^[1o] Die Arbeitsgruppe von Sekiguchi konnte durch Reaktion eines



Schema 1. Beispiele für B=E-Doppelbindungen (E = C, Si).

1,1-Dilithiosilans [Li₂Si(Si^tBu₂Me)₂] mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidindichloroboran die niedervalente Borverbindung **D** in Form von gelben Kristallen isolieren.^[1o] Das Borasilen weist eine Si=B-Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 1.8379(17) Å auf. Ein Chlorid-Addukt eines Borasilens konnte durch Bildung des Additionsproduktes aus einem cyclischen Dialkylsilylen und Dichlormesitylenboran mit anschließender Reduktion erhalten werden (Schema 1, **E**). Die beobachtete Doppelbindung zwischen Bor und Silicium [1.859(2) Å] ist hierbei nur geringfügig länger als in **D**.^[1s] Ein Carben-Addukt eines Borasilens konnte von Inoue und Mitarbeitern synthetisiert werden und weist eine etwas längere Si-B-Bindung von 1.990(2) Å auf.^[1x]

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese eines Phosphan-stabilisierten Digermavinylidens.^[2] Für die Synthese wurde hierbei von dem Germylen-Phosphor-Lewis-Paar (**1**) ausgegangen.^[3] Nach oxidativer Addition von Germaniumdichlorid wurde das Additionsprodukt mit starken Reduktionsmitteln wie {(^{Mes}Nacnac)Mg}₂ reduziert und das Digermavinyliden mit einer Ausbeute von 52 % erhalten [^{Mes}Nacnac = {[(Mes)NC(Me)]₂CH}⁻, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂].^[4]

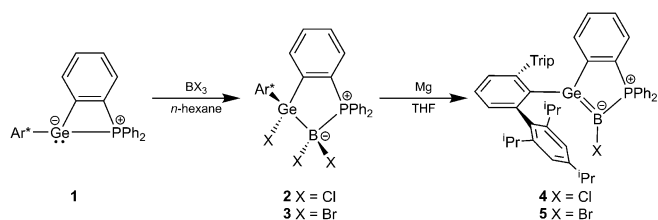
Wir berichten nun über die Synthese von Phosphan-stabilisierten Germaborenen.^[1ag] Das intramolekulare Lewis-Paar **1** wurde mit Bortrihalogeniden umgesetzt, und die Produkte der oxidativen Addition **2** und **3** konnten mit hohen Ausbeuten isoliert und charakterisiert werden (Schema 2). Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird für die tetraedrisch koordinierten Boratome der Additionsprodukte **2** und **3** eine Resonanz bei -0.3 (**2**) und -13.1 ppm (**3**) beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurden die Signale bei 3.9 (**2**) und 6.8 ppm (**3**) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der ¹¹B-NMR- und ³¹P-NMR-Signale sind vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen von Phosphan-Addukten der Bortrihalogenide und Organobordihalogenide.^[5]

*] D. Raiser, Dr. H. Schubert, Prof. Dr. L. Wesemann
 Institut für Anorganische Chemie
 Eberhard Karls Universität Tübingen
 Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
 E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

Dr. C. P. Sindlinger
 Institut für Anorganische Chemie
 Georg August Universität Göttingen
 Tammannstr. 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201914608> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Scheme 2. Synthese der Germaborene **4** und **5** ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Tri}p_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$).

In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur des Additionsproduktes **2** dargestellt. Die Molekülstruktur des Produktes der oxidativen Addition von BBr_3 (**3**) sowie alle kristallographischen Daten sind in den Hintergrundinformationen (SI) abgebildet. Die Ge-B-Bindungslängen von **2** [2.095(5) Å] und **3** [2.089(2) Å] liegen in dem erwarteten Bereich für Ge-B-Einfachbindungen [2.033(6)–2.260(13) Å].^[6] Die B-P-Bindungslängen in **2** [2.017(5) Å] und **3** [1.979(2) Å] können mit den B-P-Abständen von Phosphan-Addukten der Bortrihalogeniden [1.952(2)–1.970(2) Å] verglichen werden.^[5c,d]

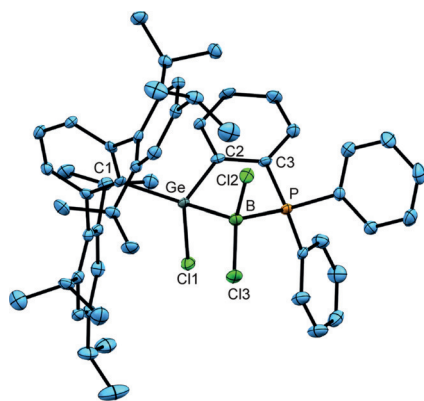


Abbildung 1. ORTEP^[7] der Molekülstruktur im Festkörper von **2**. Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.095(5), Ge-Cl1 2.2059(10), Ge-C1 1.990(4), Ge-C2 1.968(4), B-P 2.017(5), B-Cl2 1.845(5), B-Cl3 1.831(4), C2-C3 1.410(5), Ge-B-P 95.9(2), C2-Ge-B 96.5(2), B-P-C3 101.6(2), P-C3-C2 115.9(3), C3-C2-Ge 115.3(3), B-Ge-Cl1 98.3(1), B-Ge-C2 96.5(2), P-B-Cl2 102.4(2), P-B-Cl3 114.1(2).

Zur Reduktion der Additionsprodukte **2** und **3** wurden Reaktionen mit Magnesium untersucht. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, indem zuerst das Magnesium mit Dibrommethan aktiviert und anschließend katalytische Mengen Anthracen zugegeben wurden.^[8] Die Reduktionen wurden in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 2). Während der Reduktion färbt sich das anfangs farblose Reaktionsgemisch dunkelrot, und die Reduktionsprodukte **4** und **5** konnten als Einkristalle aus Pentan erhalten werden. Die Absorptionsbanden bei geringster Energie konnten im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}) = 528 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{5}) = 520 \text{ nm}$ beobachtet werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper von **4** und **5** wurden mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt; die Kristallstruktur von **4** ist in Abbildung 2

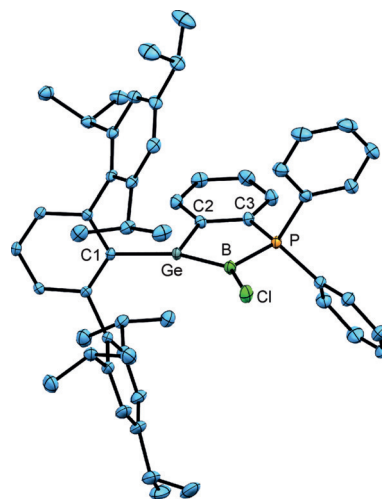


Abbildung 2. ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **4**. Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 1.886(2), Ge-Cl 1.944(1), Ge-C2 1.948(1), B-P 1.888(2), B-Cl 1.786(2), C2-C3 1.411(2), C3-P 1.811(1), C1-Ge-C2 112.9(1), C2-Ge-B 102.0(1), C1-Ge-B 144.7(1), Ge-B-P 103.1(1), B-P-C3 106.4(1), P-C3-C2 114.6(2), C3-C2-Ge 113.8(1), Cl-B-Ge 138.7(1), Cl-B-P 118.2(1).

dargestellt. Die Ge-B-Bindungslängen von 1.886(2) (**4**) und 1.895(3) Å (**5**) sind sehr kurz für diese Elemente und ein Hinweis für eine Doppelbindung. Erst kürzlich publizierten Apeloig, Driess und Mitarbeiter ein Borylsilylgermylen, welches durch einen Silylen-Donor stabilisiert ist.^[9] In diesem Molekül werden unter anderem Resonanzstrukturen mit partiellem $\text{Ge}=\text{B}$ -Doppelbindungscharakter diskutiert, und die Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Ge-B-Bindungslänge von 1.971(2) Å.

In den Molekülstrukturen im Festkörper der Germaborene **4** und **5** ist neben den kurzen Ge-B-Bindungen zusätzlich eine trigonal-planare Koordination um diese Atome zu beobachten, welche durch die Summe der Winkel um die Ge- und B-Atome deutlich wird [**4**: Σ der Winkel an Ge 359.6°, B 359.8°; **5**: Ge 359.6°, B 360.0°]. Daraus ergibt sich eine Charakterisierung dieser Bindung als klassische Doppelbindung. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **2** und **3** sind die beobachteten B-P-Abstände der Reduktionsprodukte [**4**: 1.888(2), **5**: 1.878(3) Å] leicht verkürzt. Die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum der Germaborene **4** und **5** weisen nur geringe Veränderungen im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien **2** und **3** auf. Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die Resonanzen der Reduktionsprodukte mit einer Tieffeldverschiebung und als Dublett bei 17.3 ppm, $^1J_{\text{PB}} = 132 \text{ Hz}$ (**4**) und 10.3 ppm, $^1J_{\text{PB}} = 134 \text{ Hz}$ (**5**). Einerseits wird die Koordinationszahl drei der B-Atome durch die Tieffeldverschiebung bestätigt und andererseits spiegelt die Auflösung der Signale als Dubletts die Kopplung zum benachbarten P-Atom wider. Zur Analyse der elektronischen Strukturen der Germaborene **4** und **5** wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (siehe SI).^[10] Die mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimierten Geometrien der Verbindungen **4** und **5** zeigen eine gute Übereinstimmung mit

den Molekülstrukturen im Festkörper [Ge-B-Bindungs-länge in **4**: 1.886(2) exp. 1.910 ber. Å; **5**: 1.895(3) exp. 1.904 ber. Å].

In Abbildung 3 ist das HOMO, welches die π -Bindung zwischen B und Ge repräsentiert, des Brom-substituierten Germaborens **5** dargestellt. Eine Analyse mittels der Methode der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) ergibt für die

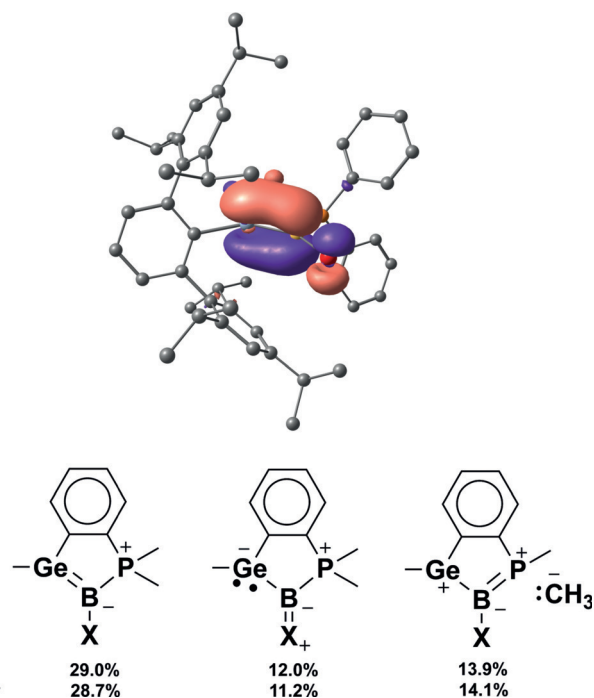
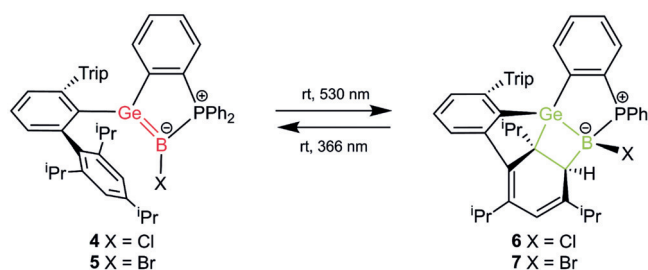


Abbildung 3. HOMO (oben) von **5**. ΔE (HOMO-LUMO) = 1.572 eV.^[11] Resultate der NBO-NRT-Rechnungen (Substituenten Ar* und Ph ersetzt durch Me-Gruppen).

Ge-B- σ -Bindung eine Besetzung mit 1.94 Elektronen sowie für die π -Bindung eine Besetzung mit 1.67 Elektronen.^[12] Beide Bindungen zeigen hierbei eine schwache Polarisierung. Aus der Polarisierung der σ -Bindung mit Ge(44.2%)–B(55.8%) und der π -Bindung Ge(42.3%)–B(57.8%) ergibt sich ein Bindungsindex nach Wiberg (WBI) von 1.51, welcher eine kovalente Ge-B-Bindung in Übereinstimmung mit dem Ge-B-Mehrfachbindungscharakter anzeigt. NBO- und NRT-Analysen (natural resonance theory) wurden an den vereinfachten Verbindungen **4*** und **5*** durchgeführt, in welchen die Substituenten Ar* und Ph durch Methylreste ersetzt wurden. Unter allen vorgeschlagenen Strukturen zeigt die dominierende Lewis-Struktur eine Ge=B-Doppelbindung, wie sie in Abbildung 3 dargestellt ist. Ähnlich zu den Ergebnissen von **5** zeigen die Ge-B- σ -Bindungen eine Besetzung von 1.97 (**4***) und 1.96 Elektronen (**5***) und die π -Bindungen eine Besetzung von 1.77 (**4***) und 1.78 Elektronen (**5***). Hieraus ergibt sich eine natürliche Ge-B-Bindungsordnung von 1.73 (**4*** und **5***). Eine Resonanzstruktur mit nennenswertem Beitrag zeigt eine π -Bindung von einem freien Elektronenpaar des Halogenids zum Bor. Jedoch konnte kein relevanter Beitrag von > 1% für eine Resonanzstruktur mit einem freien Elektronenpaar am B-Atom erhalten werden, welche man für die Beschreibung eines basenstabilisierten Borylens erwarten

würde. Dies ist eine weitere Bestätigung für die effiziente Orbitalüberlappung, welche eine authentische Ge-B- π -Bindung ermöglicht.

Beide Germaborene **4** und **5** wurden mit einer Quecksilberdampf-Lampe belichtet. Bei der Belichtung mit dieser Lampe, welche einen relativ großen Spektralbereich abdeckt, konnten lediglich Gemische aus den Germaborenen (**4**, **5**) und den Cycloadditionsprodukten (**6**, **7**) isoliert werden (**4/6**: 30/70%; **5/7**: 10/90%). Durch Verwendung einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 530 nm, welche nahe bei der Absorptionsbande bei niedrigster Energie liegt, konnte die quantitative Umsetzung zu den [2+2]-Cycloadditionsprodukten **6** und **7** mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden (Schema 3). Ein mithilfe von TDDFT rechnerisch



Schema 3. Reversible [2+2]-Cycloaddition von **4** und **5**.

ermitteltes Absorptionsspektrum von **4** zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum.^[13] Der dominierende Übergang bei Anregung mit geringster Energie ($\lambda = 520$ nm) ist ein Übergang aus dem Ge=B- π -Orbital in das π -System der Phenylsubstituenten (siehe SI). Beim Erhitzen beider Verbindungen **4** und **5** für 68 Stunden auf 60°C unter Lichtausschluss konnte eine Umwandlung der Germaborene in ihre Cycloadditionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden.

Im ¹¹B-NMR- und ³¹P-NMR-Spektrum konnten neue Resonanzen für die Verbindungen **6** und **7** gefunden werden. Die Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum wurden als Singulets bei –4.5 (**6**) und –10.1 ppm (**7**) beobachtet und sind ein Hinweis für eine Vierfachkoordination der B-Atome. Allerdings ist die Kopplung zum benachbarten P-Atom nicht aufgelöst. Einkristalle beider Cycloadditionsprodukte, welche für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genutzt werden konnten, wurden aus Hexan- oder Benzollösung erhalten. In beiden Fällen wurden während des Ringschlusses der [2+2]-Cycloaddition vier stereogene, vierfach koordinierte Atome Ge, B, C4 und C5 gebildet. Verbindung **7** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁* und wir konnten nur ein Enantiomer mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren, wohingegen Verbindung **6** in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2₁/n* kristallisiert.^[14] In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur im Festkörper von **6** dargestellt. Die Ge=B-Doppelbindung hat dabei mit einer Doppelbindung einer Trip-Einheit des Terphenylsystems unter Bildung eines komplexen, polyheterocyclischen Systems reagiert.

Die Ge-B-Bindungs-länge in Verbindung **6** zeigt erwartungsgemäß als Ergebnis der [2+2]-Cycloaddition eine Verlängerung auf 2.1229(16) Å und ist somit vergleichbar mit den

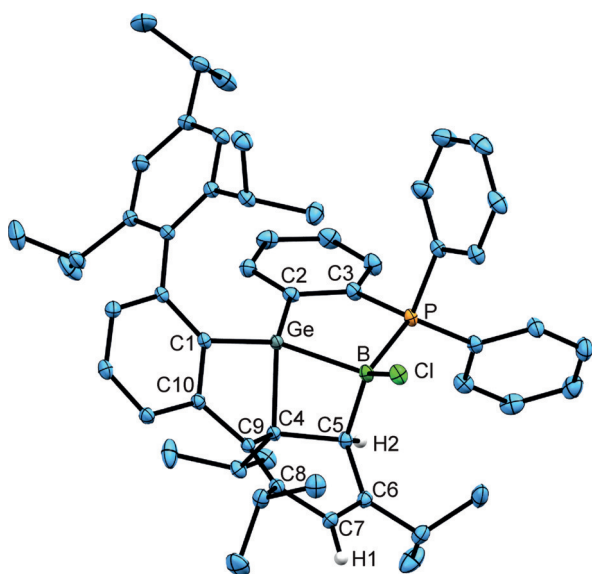


Abbildung 4. ORTEP der Molekülstruktur im Festkörper von **6**. Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome, außer H1 und H2, wurden zur besseren Ansicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.1229(16), B-P 1.9766(16), P-C3 1.8227(14), C2-C3 1.407(2), Ge-C2 1.9509(14), Ge-C1 1.9393(14), Ge-C4 1.9920(14), B-C5 1.663(2), B-Cl 1.8395(16), C4-C5 1.5622(19), C4-C9 1.5442(19), C9-C10 1.4952(19), C1-C10 1.4207(19), C5-C6 1.5098(19), C6-C7 1.342(2), C7-C8 1.471(2), C8-C9 1.3588(19), C1-Ge-C2 127.7(1), C1-Ge-B 127.9(1), C1-Ge-C4 93.0(1), C2-Ge-B 102.2(1), C4-Ge-B 74.4(1), C2-Ge-C4 116.8(1), C5-B-P 114.8(1), Ge-B-P 96.2(1), C5-B-Ge 86.3(1), Cl-B-Ge 124.1(1), Cl-B-P 113.6(1), Cl-B-C5 117.9(1), B-P-C3 106.2(1), C3-C2-Ge 112.5(1), P-C3-C2 118.7(1), C10-C1-Ge 105.2(1), C4-C9-C10 114.2(1), C9-C10-C1 115.4(1), Ge-C4-C9 95.0(1), C4-C5-C6 111.1(1), C4-C5-B 101.1(1), C5-C6-C7 117.7(1), C6-C7-C8 123.2(1), C7-C8-C9 118.7(1), C8-C9-C4 119.1(1).

Ge-B-Einfachbindungen von **2** und **3**. Die Bindung zwischen C4 und C5 entspricht mit 1.5622(19) Å einer Einfachbindung. In der neu gebildeten Cyclohexadien-Einheit sind Doppelbindungen zwischen C6–C7 1.342(2) und C8–C9 1.3588(19) Å zu beobachten. Durch die Bildung des viergliedrigen Cyclus nimmt das Ge-Atom eine verzerrte trigonal (C1, C2, B) pyramidale (C4) Koordination ein. Die Summe der Winkel um das Ge-Atom für die Substituenten C1, C2 und B beträgt 358.7°. Aufgrund der zuerst beobachteten Produktgemische bei der Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe haben wir die mögliche Reversibilität durch Belichtung von **6** und **7** mit Licht kürzerer Wellenlänge untersucht. Tatsächlich konnte die Reversibilität der [2+2]-Cycloaddition durch Belichtung mit Licht geringerer Wellenlänge (366 nm) nachgewiesen werden. Nach dreitägiger Belichtung bei Raumtemperatur konnten beide Additionsprodukte in die Germaborane zurückgewandelt werden (Schema 3, siehe SI für NMR-Spektren). Auch die berechneten TDDFT-Spektren von **6** stimmen mit dem experimentell ermittelten UV/Vis-Spektrum überein. Der Übergang bei niedrigster Energie (320 nm) besitzt unter anderem Übergänge aus dem HOMO und HOMO–1, welche beide Anteile des Cyclohexadien- π -Systems, der C-Ge/C-B-Einfachbindungen (HOMO) und der Ge-B-Einfachbindung (HOMO–1) beinhalten (siehe SI).

Unter Ausschluss von Tageslicht sind die Verbindungen **6** und **7** stabil. Sogar längeres Erhitzen auf 60 °C in Benzol führt nicht zur Cycloreversionsreaktion von **6** oder **7**. Cycloadditionsreaktionen zwischen Alkenen und Arenen finden aufgrund ihrer hohen Effizienz und Stereoselektivität in organischen Synthesen bereits eine breite Anwendung.^[15] Im Falle von Hauptgruppenelementverbindungen wurden bisher wenige Beispiele für [4+2]-Cycloadditionen zwischen ungesättigten Hauptgruppenelementverbindungen und Arenen publiziert. Vor kurzem wurde von Stephan et al. über eine intramolekulare und reversible [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Phosphaalken und Aren berichtet.^[16] Sakurai et al. publizierten die [4+2]-Addition eines Disilylens.^[17] [4+2]-Cycloadditionen von ungesättigten Dialuminiumverbindungen wurden von Power et al. und Tokitoh et al. vorgestellt.^[18] Des Weiteren gelang Xie und Mitarbeitern die Synthese eines 1,3-Dehydro-*o*-carborans und die Isolierung eines [4+2]-Cycloadditions-Produktes.^[19] Die hohe Reaktivität von ungesättigten Element-Bor-Verbindungen B=Si konnte durch die Gruppe von Iwamoto mit einer CH-Aktivierung eines Borasilens gezeigt werden.^[15] Cycloadditionsreaktionen von Alkinen mit homodinuklearen Mehrfachbindungen von Gruppe-13- und Gruppe-14-Elementverbindungen wurden für B, Al, Ga, Si, Ge und Sn bereits beschrieben.^[18b,20] Die Germaborane **4** und **5** zeigen eine photochemisch aktivierte und reversible [2+2]-Cycloaddition mit einer Aren-Einheit. In der Hauptgruppenelementchemie ist die beschriebene Reaktion ein seltenes Beispiel für diese Art der Cycloaddition.

Zusammenfassend konnten durch die Verknüpfung von oxidativer Addition und anschließender Reduktion Halogensubstituierte Germaborane mit der ersten authentischen Ge=B-Doppelbindung direkt aus einem intramolekular stabilisierten Germylen-Phosphor-Lewis-Paar synthetisiert werden. Die elektronische Struktur der Ge=B-Doppelbindung wurde mittels DFT-Rechnungen und NBO-NRT-Analysen untersucht. Die hohe Reaktivität der Ge=B-Doppelbindung konnte durch eine reversible intramolekulare [2+2]-Cycloaddition mit einer C=C-Doppelbindung eines Phenyl-Substituenten belegt werden.

Danksagung

Wir danken dem Land Baden-Württemberg (bwHPC) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (INST 40/467-1 FUGG) für die Förderung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: [2+2]-Cycloaddition · Borylene · Germylene · Photochemie · π -Bindung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151–3155
Angew. Chem. **2020**, *132*, 3175–3180

- [1] a) J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451–4456; b) J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359; c) 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; d) J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 180–191; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; f) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347; g) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; h) S. Liu, M.-A. Légaré, D. Auerhammer, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15760–15763; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15968–15971; i) T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15498–15503; j) J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197; k) T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378; l) T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903; m) F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338–342; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 344–348; n) A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878–9883; o) N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422–423; p) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416–417; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; q) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; r) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; s) Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593–4597; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4664–4668; t) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379; u) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; v) K. Horchler von Locquenghien, A. Baceiredo, R. Boese, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062–5063; w) W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050; x) D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036–11041; y) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 784–786; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 761–763; z) Y. Katsuma, H. Asakawa, M. Yamashita, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1301–1310; aa) K. Edel, S. A. Brough, A. N. Lamm, S.-Y. Liu, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7819–7822; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7930–7933; ab) H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825; ac) H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263–6267; ad) H. F. Bettinger, H. Bornemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11128–11134; ae) A. K. Swarnakar, C. Hering-Jungmans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8628–8631; af) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2006**, 3800–3802; ag) N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582–583.
- [2] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3424–3429.
- [3] a) S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640–5643; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750–5754; b) S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785–6791; c) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812–9826; d) K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8081–8088.
- [4] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757; b) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [5] a) Z. M. Heiden, M. Schedler, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1470–1479; b) E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, L. Chęcińska, J. Beckmann, *Organometallics* **2014**, *33*, 7247–7259; c) U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987–991; d) J. Burt, J. W. Emsley, W. Levason, G. Reid, I. S. Tinkler, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8852–8864.
- [6] a) M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14392–14399; b) Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtmann, L. A. Paul, I. Siewert, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15419–15424; c) A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1022–1026.
- [7] a) Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamston, Victoria, Australia, **2004**; b) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [8] S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11806–11810; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11932–11936.
- [9] Y. Wang, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1655–1664.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. D. S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [11] G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (<http://www.chemcraftprog.com>).
- [12] a) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437; b) E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**; c) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [13] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [14] H. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2009**, *65*, 371–389.
- [15] R. Remy, C. G. Bochet, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9816–9849.
- [16] L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8083–8087.
- [17] A. Sekiguchi, I. Maruki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **1991**, 341–343.

- [18] a) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784–10785; b) T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11018–11021.
- [19] D. Zhao, J. Zhang, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8488–8491; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8628–8631.
- [20] a) T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700–6703; b) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; c) E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989–1003; d) P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372; e) J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020–6027; f) Z. Zhu, X. Wang, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2027–2030; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2061–2064; g) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651; h) S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383–3384; i) C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062–5063; j) P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384–14387.

Manuskript erhalten: 15. November 2019

Akzeptierte Fassung online: 5. Dezember 2019

Endgültige Fassung online: 7. Januar 2020

Supporting Information

Ge=B π -Bonding: Synthesis and Reversible [2+2] Cycloaddition of Germaborenes

*Dominik Raiser, Christian P. Sindlinger, Hartmut Schubert, and Lars Wesemann**

anie_201914608_sm_miscellaneous_information.pdf

Supporting Information

Content

Experimental Details	S2
General Information	S2
Syntheses.....	S2
NMR spectroscopy	S7
NMR spectra of compound 2	S7
NMR spectra of compound 3	S11
NMR spectra of compound 4	S15
NMR spectra of compound 5	S19
NMR spectra of compound 6	S23
NMR spectra of compound 7	S27
Crystallography.....	S34
Computational Details.....	S38
Structure Optimisation, NBO, NRT analyses.....	S38
TDDFT calculations.....	S50
References.....	S61

Experimental Details

General Information

All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun Glovebox. Benzene and toluene were distilled from sodium. Hexane and pentane were obtained from a MBRAUN solvent purification system and degassed by three times freeze pump thaw. Benzene-*d*₆ and toluene-*d*₈ were distilled from sodium and stored over molecular sieve. Terphenyl-Ge(II) chloride (Ar*GeCl), (o-PPh₂)C₆H₄GeAr* **1** and Mg anthracene were prepared according to a literature procedure.^[1] Furthermore, chemicals were purchased commercially and used as received. Elemental analysis was performed by the Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen using a Vario MICRO EL analyser.

NMR spectra were recorded with either a Bruker Avance III HD 300 NanoBay spectrometer equipped with a 5 mm BBFO probe head and operating at 300.13 (¹H), 75.47 (¹³C), 121.49 (³¹P) and 96.29 (¹¹B) MHz, a Bruker Avancell+400 NMR spectrometer equipped with a 5 mm QNP (quad nucleus probe) head and operating at 400.13 (¹H), 100.62 (¹³C), 161.97 (³¹P) MHz, a Bruker AVII+ 500 NMR spectrometer with a variable temperature set up and a 5 mm TBO probe head and operating at 500.13 (¹H), 125.76 (¹³C), 202.47 (³¹P) and 160.46 (¹¹B) MHz, a Bruker Avance III HDX 600 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy BBO cryo probe head operating at 600.13 (¹H), 150.90 (¹³C), 242.94 (³¹P) and 192.55 (¹¹B) MHz or a Bruker Avance III HDX 700 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy TCI cryo probe head operating at 700.29 (¹H), 176.10 (¹³C) MHz. Chemical shifts are reported in δ values in ppm relative to external TMS (¹H, ¹³C) and), 85% aqueous H₃PO₄ (³¹P) referenced in most cases on the residual proton signal of the solvent C₆D₆ (¹H 7.15 ppm; ¹³C 128.0 ppm). ³¹P- as well as ¹H and ¹³C- spectra in toluene-*d*₈, benzene-*d*₆ were referenced using the chemical shift of the solvent ²H resonance frequency and $\Xi = 25.145020\%$ for ¹³C, $\Xi = 40.480742\%$ for ³¹P, $\Xi = 32.083974\%$ ¹¹B.^[2] The multiplicity of the signals is abbreviated as s = singlet, d = doublet, t = triplet, quint = quintet, sept = septet and m = multiplet or unresolved. The proton and carbon signals were assigned by detailed analysis of ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC and ¹³C{¹H} DEPT 135 spectra. Selected 1D-NMR spectra of the compounds and mixtures can be found in the Supporting Information.

UV/vis measurements were performed on a PerkinElmer Lambda 35 instrument.

Syntheses

Elemental analyses were performed with the crystalline substances.

Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄Ge(Cl){Ar*}(BCl₂) (2**).** (o-PPh₂)C₆H₄GeAr* **1** (200 mg, 245 μ mol, 1.00 eq) was dissolved in hexane (10 mL) and added dropwise to a solution of Me₂S·BCl₃ (44.0 mg, 245 μ mol, 1.00 eq) in hexane (8 mL). After stirring over night the orange reaction mixture turned to a colorless suspension. The product **2** was filtered off and washed with cold hexane (1 mL). Further batches of product **2** were received by crystallization from hexane solution at -40 °C (combined yield: 214 mg, 201 μ mol, 98%). Colorless single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated toluene solution with ten drops of *n*-hexane at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.62-7.55 (m, 2 H, C₆H₅), 7.50-7.44 (m, 2 H, C₆H₅), 7.28 (d, 2 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 7.20 (d, 2 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 7.14 (s, 2 H, *m*-C₆H₂, overlapping solvent signal), 7.10 (t, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.03 (t, 1 H, *6*-GeC₆H₄, ³J_{HH} = 8.2 Hz), 7.00-6.95 (m, 2 H, *4*-GeC₆H₄, C₆H₅), 6.94-6.86 (m, 3 H, *3*-GeC₆H₄, C₆H₅), 6.82-6.76 (m, 1 H, *5*-GeC₆H₄), 6.76-6.67 (m, 3 H, C₆H₅), 3.42 (sept., 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.17 (sept., 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.87 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.44 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.33 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.29 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.28 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.20 (d,

6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.11 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 155.4 (d, 1-GeC₆H₄¹J_{PC} = 22.6 Hz), 148.5 (s, *p*-C₆H₂), 147.5 (s, *o*-C₆H₂), 147.4 (s, *o*-GeC₆H₃), 147.2 (s, *o*-C₆H₂), 139.4 (s, *i*-C₆H₂), 139.0 (d, *i*-GeC₆H₃, ⁴J_{PC} = 16.0 Hz), 136.2 (d, 3-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 11.8 Hz), 134.4 (d, *o*-PC₆H₅, ²J_{PC} = 8.0 Hz), 134.1 (d, *o*-PC₆H₅, ²J_{PC} = 8.5 Hz), 133.2 (d, 6-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 4.2 Hz), 132.2 (s, *m*-GeC₆H₃), 131.5 (d, 4-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 2.8 Hz), 131.4 (d, *p*-PC₆H₅, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 131.3 (d, *p*-PC₆H₅, ⁴J_{PC} = 2.4 Hz), 129.6 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 70.6 Hz), 128.7 (d, 5-GeC₆H₄, ⁴J_{PC} = 8.5 Hz), 128.2 (d, *m*-PC₆H₅, ³J_{PC} = 3.8 Hz), 128.1 (d, *m*-PC₆H₅, ³J_{PC} = 3.8 Hz), 127.7 (s, *p*-GeC₆H₃), 125.5 (d, *i*-PC₆H₅, ⁴J_{PC} = 61.7 Hz), 123.2 (d, *i*-PC₆H₅, ⁴J_{PC} = 62.2 Hz), 121.4 (s, *m*-C₆H₂), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 3.85 (br, 230 Hz hw, s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) -0.5 (br, 300 Hz hw, s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃BCl₃GeP: C 69.53, H 6.81; found: C 69.04, H 6.47.

Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄Ge(Br){Ar*}(BBR₂) (3). (o-PPh₂)C₆H₄GeAr* **1** (200 mg, 245 μmol, 1.00 eq) was dissolved in hexane (10 mL) and added dropwise to a solution of Me₂S·BBr₃ (76.7 mg, 245 μmol, 1.00 eq) in hexane (8 mL). After stirring over night the orange reaction mixture turned to a colorless suspension. The product **3** was filtered off and washed with cold hexane (1 mL). Further batches of product **3** were obtained by crystallization from the hexane solution at -40 °C (214 mg, 201 μmol, 82%). Colorless single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated toluene solution with ten drops of *n*-hexane at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (300.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.74-7.63 (m, 4 H, C₆H₅), 7.39 (s, 2 H, *m*-C₆H₂), 7.34-7.16 (br s, 2 H, *m*-GeC₆H₃), 7.12-6.94 (m, 7 H, C₆H₅, *p*-GeC₆H₃, *m*-C₆H₂, GeC₆H₄), 6.91-6.84 (m, 1 H, GeC₆H₄), 6.77-6.65 (m, 4 H, C₆H₅, GeC₆H₄), 6.56-6.45 (m, 1 H, GeC₆H₄), 3.53 (br s, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂), 3.31 (br s, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.91 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.71 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.34 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.33 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.40-1.17 (br s, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.22 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.22 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, 263.2 K, THF-d₈): δ (ppm) 154.2 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 22.6 Hz), 148.9 (s, *p*-C₆H₂), 147.8 (s, *o*-C₆H₂), 147.6 (s, *o*-C₆H₂), 147.1 (s, *o*-GeC₆H₃), 140.7 (s, *i*-C₆H₂), 138.2 (s, *i*-GeC₆H₃), 137.8 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 13.4 Hz), 137.1 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 11.0 Hz), 134.6 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 9.5 Hz), 134.1 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 7.7 Hz), 133.7 (s, GeC₆H₄), 133.1 (s, GeC₆H₄), 132.2 (s, PC₆H₅), 131.6 (s, PC₆H₅), 128.8-128.4 (m, GeC₆H₃, GeC₆H₄, PC₆H₅), 128.2 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 11.0 Hz), 127.4-126.7 (m, PC₆H₅), 121.2 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 69.5 Hz), 121.5 (s, *m*-C₆H₂), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 120.3 (s, *m*-C₆H₂), 34.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 21.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 6.84 (br, 256 Hz hw, s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) -13.1 (br, 392 Hz hw, s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃BBR₃GeP: C 60.83, H 5.96; found: C 60.99, H 6.24.

Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBCl (4). Magnesium (33.9 mg, 1.39 mmol, 10.0 eq) and two drops of dibromoethane were stirred in tetrahydrofuran (2 mL). After a few minutes anthracene (2.48 mg, 13.9 μmol, 0.10 eq) was added and the reaction mixture was stirred for five minutes followed by addition of (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)BCl₂ **2** (130 mg, 139 μmol, 1.00 eq) dissolved in tetrahydrofuran (5 mL). During the reduction the color of the solution turned from colorless to deep red. After four hours the solvent was removed *in vacuo*. After extraction with diethylether (2 mL) and pentane (2 mL) product **4** was obtained as a red powder (94.0 mg, 109 μmol, 78%). Red single crystals of **4** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.50-7.39 (m, 6 H, C₆H₅, *m*-GeC₆H₃), 7.10 (dd, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz), 7.26-7.21 (m, 1 H, 6-GeC₆H₄), 7.14 (s, 4 H, *m*-C₆H₂, overlapping

solvent signal), 7.02-6.90 (m, 7 H, 5-GeC₆H₄, C₆H₅), 6.73-6.86 (m, 1 H, 3-GeC₆H₄), 6.58-6.53 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 3.23 (sept., 4 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.80 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.35 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.19 (d, 12 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 154.5 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 22.6 Hz), 148.1 (s, *p*-C₆H₂), 147.9 (s, *o*-GeC₆H₃), 147.0 (s, *o*-C₆H₂), 143.6 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 24.3 Hz), 138.6 (s, *i*-C₆H₂), 132.5 (d, PC₆H₅, ²J_{PC} = 10.4 Hz), 132.4-132.0 (m, 5-GeC₆H₄, 2-GeC₆H₄, PC₆H₅), 130.9 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 2.4 Hz), 129.6 (d, 3-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 6.6 Hz), 129.4 (s, *m*-GeC₆H₃), 128.6-128.14 (m, 5-GeC₆H₄, PC₆H₅), 128.0 (s, *p*-GeC₆H₃, overlapping solvent signal), 127.0 (s, PC₆H₅, overlapping solvent signal), 125.0 (d, 4-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 8.9 Hz), 120.5 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 5.21 (br, 485 Hz hw, s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 17.3 (d, ¹J_{PB} = 132 Hz). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃BClGeP: C 75.25, H 7.37; found: C 75.89, H 7.74.

Synthesis of (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBBr (5). Magnesium (42.0 mg, 1.73 mmol, 10.0 eq) and two drops of dibromoethane were stirred in tetrahydrofuran (2 mL). After few minutes anthracene (3.08 mg, 17.3 μmol, 0.10 eq) was added and the reaction mixture was stirred for five minutes followed by addition of (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Br)BBr₂ **3** (184 mg, 173 μmol, 1.00 eq) dissolved in tetrahydrofuran (2 mL). The color of the solution turned from colorless to deep red. After four hours the solvent was removed *in vacuo*. After extraction with diethylether (2 mL) and pentane (2 mL) the product **5** could be obtained as a red powder (91.4 mg, 101 μmol, 57%). Red single crystals of **5** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at -40 °C. Analytical data: ¹H NMR (400.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.50-7.45 (m, 4 H, C₆H₅), 7.43 (d, 2 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 7.31 (dd, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 7.28-7.25 (m, 1 H, 6-GeC₆H₄), 7.14 (s, 4 H, *m*-C₆H₂, overlapping solvent signal), 7.02-6.98 (m, 2 H, C₆H₅), 6.98-6.93 (m, 5 H, 5-GeC₆H₄, C₆H₅), 6.79-6.73 (m, 1 H, 3-GeC₆H₄), 6.59-6.54 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 3.23 (sept., 4 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 2.81 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.35 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.21 (d, 12 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.20 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 154.5 (s, 1-GeC₆H₄), 148.2 (s, *p*-C₆H₂), 147.7 (s, *o*-GeC₆H₃), 147.0 (s, *o*-C₆H₂), 143.7 (s, *i*-GeC₆H₃), 138.4 (s, *i*-C₆H₂), 132.6 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 10.3 Hz), 132.5-131.8 (m, 2-GeC₆H₄, 5-GeC₆H₄, 4-GeC₆H₄), 131.0 (s, PC₆H₅), 129.6 (d, 3-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 6.6 Hz), 129.4 (s, *m*-GeC₆H₃), 128.5 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 11.1 Hz), 128.3-127.2 (m, PC₆H₅, *p*-GeC₆H₃, overlapping solvent signal), 125.0 (d, 4-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 8.5 Hz), 120.5 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H} NMR (202.45 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 7.3 (m, 452 Hz hw). ¹¹B{¹H} NMR (160.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 10.3 (d, ¹J_{PB} = 134.0 Hz). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₀H₇₇BBrGeP: C 72.60, H 7.82; found: C 72.85, H 7.40.

Synthesis of (*o*-PPh₂)C₆H₄{(Trip)C₆H₃(C₆H₂/Pr₃GeBCl)} **6. (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBCl **4** (59.1 mg, 68.4 μmol, 1.00 eq) was dissolved in *n*-hexane (6 mL) and exposed to a green LED (530 nm). After 16 hours the color of the reaction mixture changed from deep red to light yellow and a colorless participant was formed. NMR shows a quantitative reaction. All steps were carried out under exclusion of daylight. The solvent was reduced *in vacuo* and the product **6** filtered off as a colorless powder (43.5 mg, 50.2 μmol, 74%). Colorless single crystals of **6** suitable for X-ray crystallography were obtained by diffusing *n*-hexane into a concentrated benzene solution at room temperature. Analytical data: ¹H NMR (700.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.84 (d, 2 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.80-7.75 (m, 2 H, C₆H₅), 7.53-7.49 (m, 2 H, C₆H₅), 7.42 (t, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.36 (dd, 1 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz), 7.26 (d, 1 H, *m*-C₆H₂(Trip), ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 7.11-6.94 (m, 9 H, 3-C₆H₄, 6-C₆H₄, 5-C₆H₄, C₆H₅), 6.85 (d, 1 H, *m*-C₆H₂(Trip), ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 6.75-6.70 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 6.17 (s, 1 H, 4-GeC₆H₂), 3.78 (sept., 1 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.41 (sept., 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 3.10 (sept., 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.74 (sept., 1 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz),**

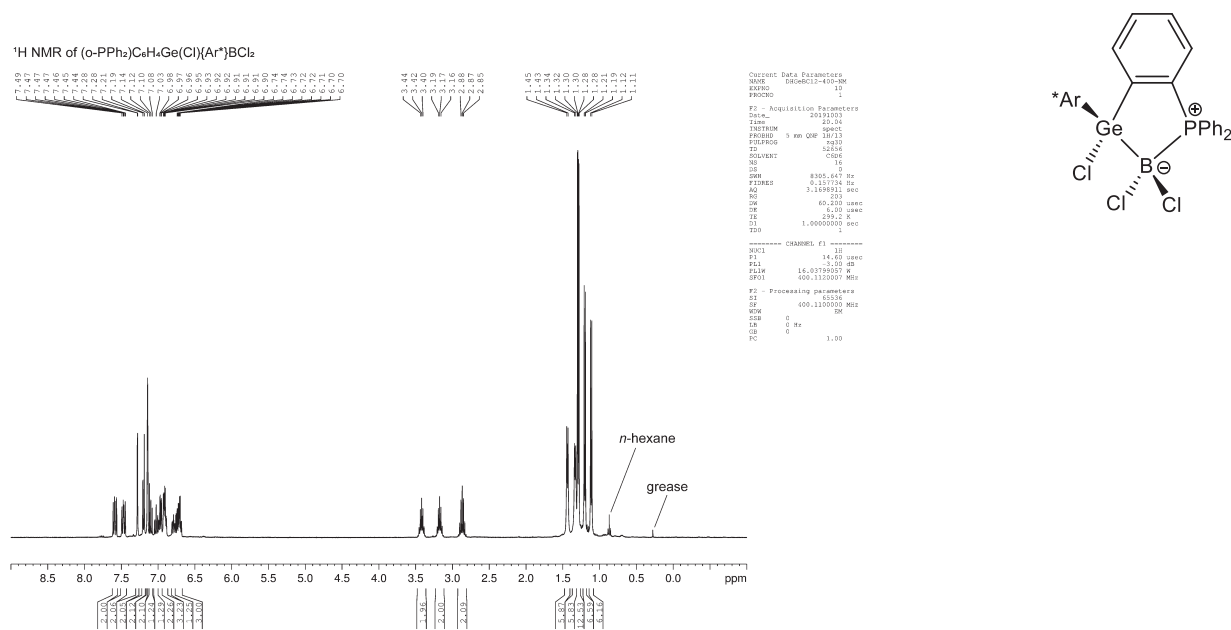
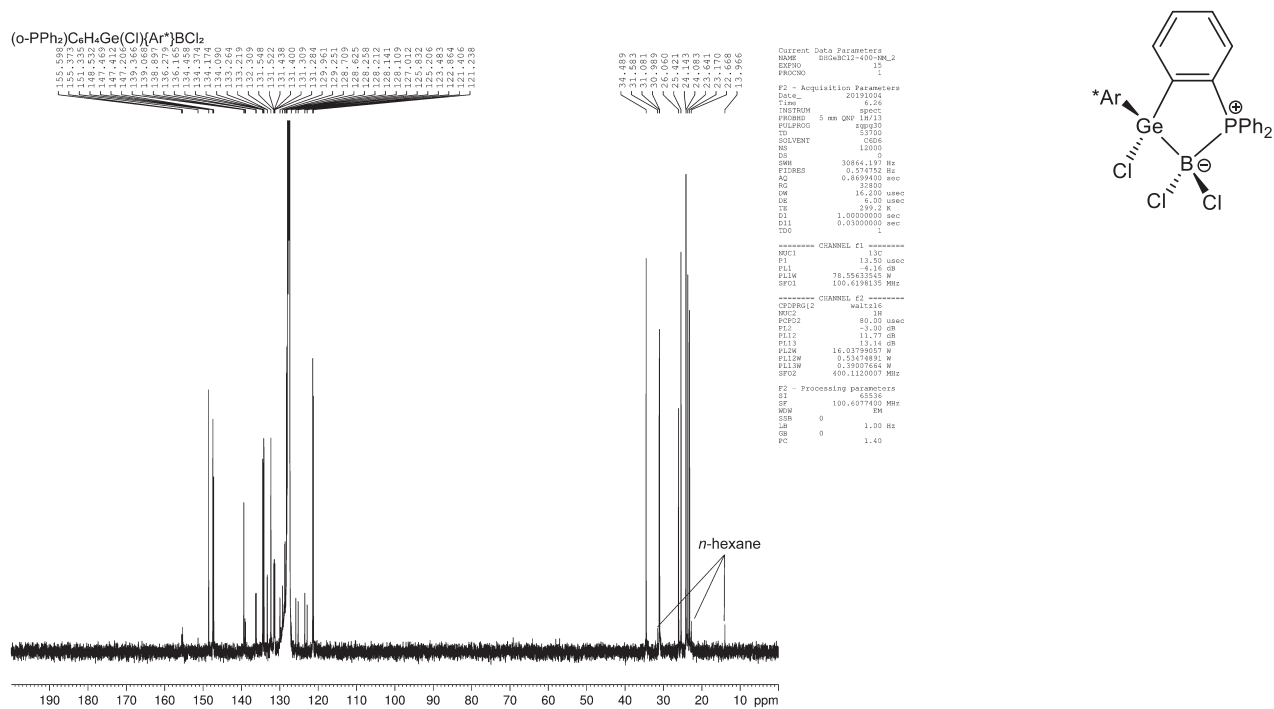
2.69 (d, 1 H, 6-GeC₆H₂, ³J_{PH} = 21.3 Hz), 2.02 (sept., 1 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.72 (sept., 1 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.46 (d, 3 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.38 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.35 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.21 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.19 (d, 3 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.18 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 7.1 Hz), 1.15 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.98 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.89 (d, 3 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 7.5 Hz), 0.88 (d, 3 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 7.1 Hz), 0.84 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.72 (d, 3 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 7.1 Hz). ¹³C{¹H} NMR (176.09 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 151.8 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 23.7 Hz), 151.0 (s, *o*-GeC₆H₃), 149.3 (d, 5-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 3.6 Hz), 146.9 (s, *p*-C₆H₂(Trip)), 146.2 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 145.8 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 144.2 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 8.1 Hz), 142.9 (s, *o*-GeC₆H₃), 141.9 (s, 3-GeC₆H₂), 139.3 (s, *i*-C₆H₂(Trip)), 134.8 (d, 6-GeC₆H₄, ³J_{PC} = 11.7 Hz), 133.3 (d, PC₆H₅, ³J_{PC} = 8.1 Hz), 132.6 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 74.5 Hz), 132.5 (d, 3-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 5.2 Hz), 132.4 (d, PC₆H₅, ³J_{PC} = 9.1 Hz), 131.0 (s, 2-GeC₆H₂), 130.4 (s, PC₆H₅), 130.2 (s, PC₆H₅), 129.8 (s, 5-GeC₆H₄), 127.9 (d, PC₆H₅, ³J_{PC} = 10.1 Hz), 127.4 (s, PC₆H₅), 127.2-126.3 (m, *m*-GeC₆H₃, 4-GeC₆H₄, PC₆H₅, overlapping solvent signal), 125.9 (s, *p*-GeC₆H₃), 124.4 (s, *m*-GeC₆H₃), 119.9 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 119.6 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 115.0 (s, 4-GeC₆H₂), 58.8 (d, 1-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 15.9 Hz), 34.7 (br s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 35.2 (d, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂), ⁴J_{PC} = 3.3 Hz), 33.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 32.9 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 29.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 29.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 28.3 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 25.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 22.5 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 22.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 21.4 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.8 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.3 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.1 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 19.9 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)). ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) 13.4 (s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) -4.5 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃BClGeP: C 75.25, H 7.37; found: C 74.82, H 8.31.

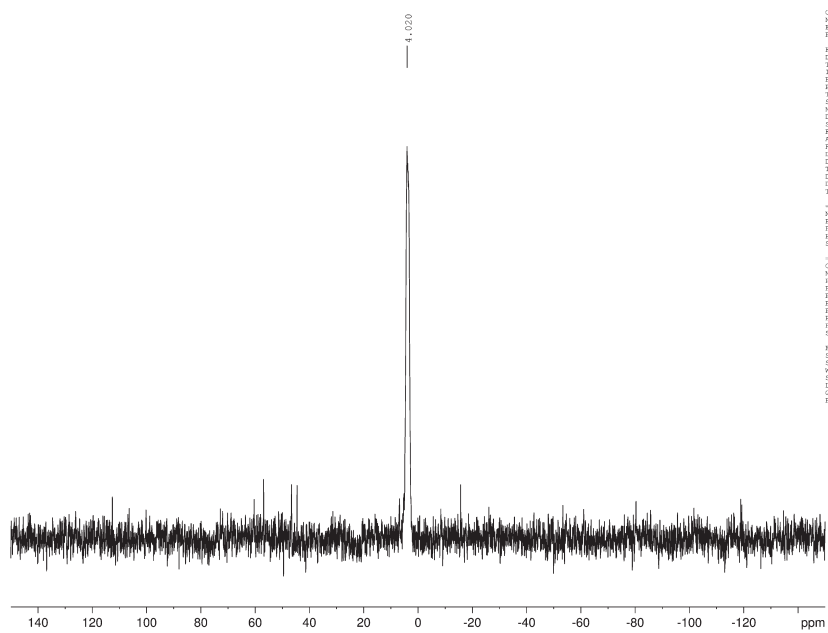
Synthesis of (o-PPh₂)C₆H₄{(Trip)C₆H₃(C₆H₂Pr₃GeBBr)} 7. (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBBr **5** (49.6 mg, 54.6 μmol, 1.00 eq) was dissolved in hexane (6 mL) and exposed to a green LED (530 nm). After 16 hours the color of the reaction mixture had changed from deep red to light yellow. NMR shows a quantitative reaction. All steps were carried out under exclusion of daylight. After washing with cold *n*-pentane (0.2 mL) the product **7** could be obtained as a colorless powder (37.5 mg, 41.3 μmol, 76%). Light yellow single crystals of **7** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution at room temperature. Analytical data: ¹H NMR (400.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.82 (d, 2 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.77-7.70 (m, 2 H, C₆H₅), 7.60-7.52 (m, 2 H, C₆H₅), 7.42 (t, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.31 (dd, 1 H, *m*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz), 7.25 (d, 1 H, *m*-C₆H₂(Trip), ⁴J_{HH} = 1.8 Hz), 7.14-6.91 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.87 (d, 1 H, *m*-C₆H₂(Trip), ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 6.75-6.70 (m, 1 H, C₆H₄), 6.16 (s, 1 H, 4-GeC₆H₂), 3.77 (sept., 1 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.4 Hz), 3.43 (sept., 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.1 Hz), 3.10 (sept., 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.73 (sept., 1 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.63 (d, 1 H, 6-GeC₆H₂, ³J_{PH} = 22.2 Hz), 1.96 (sept., 1 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.65 (sept., 1 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.0 Hz), 1.44 (d, 3 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.37 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.35 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.23 (d, 6 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.16 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.14 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.14 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.88-0.80 (m, 9 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 0.66 (d, 3 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 152.5 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 10.3 Hz), 152.0 (s, *o*-GeC₆H₃), 151.0 (d, 5-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 3.3 Hz), 147.8 (s, *p*-C₆H₂(Trip)), 147.0 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 146.6 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 144.4 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 10.3 Hz), 143.8 (s, *o*-GeC₆H₃), 142.5 (s, 3-GeC₆H₂), 140.1 (s, *i*-C₆H₂(Trip)), 134.8 (d, GeC₆H₄, ³J_{PC} = 11.8 Hz), 134.1 (d, PC₆H₅, ³J_{PC} = 8.0 Hz), 133.5-131.2 (m, GeC₆H₄, PC₆H₅), 132.6 (d, GeC₆H₄, ³J_{PC} = 11.8 Hz), 131.1 (br s, PC₆H₅), 130.5 (br s, PC₆H₅), 128.8 (d, PC₆H₅, ³J_{PC} = 10.1 Hz), 128.3-127.0 (m, *m*-GeC₆H₃, GeC₆H₄, PC₆H₅, overlapping solvent signal),

126.9 (s, *p*-GeC₆H₃), 125.2 (s, *p*-GeC₆H₃), 120.7 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 120.4 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 115.6 (s, 4-GeC₆H₂), 60.0 (d, 1-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 14.8 Hz), 35.2 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 34.7-34.2 (m, 6-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 33.4 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 30.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 30.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 29.1 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 26.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 25.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.5 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 23.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 22.3 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 21.5 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 21.0 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.8 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.5 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)). ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ(ppm) 17.0 (s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ(ppm) -10.1 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃BBrGeP: C 71.56, H 7.01; found: C 71.44, H 6.79.

NMR spectroscopy

NMR spectra of compound 2.

Figure S1. ¹H NMR of compound 2.Figure S2. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 2.



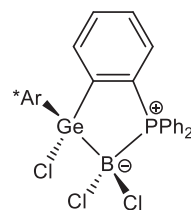
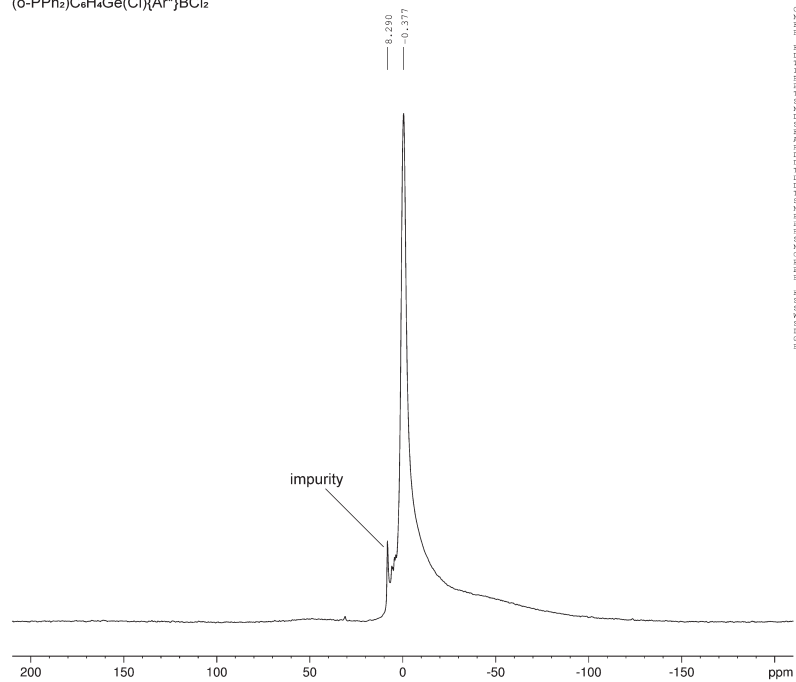
```
Current Data Parameters
NAME DMSd6Cl2-400-MK
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20191001
Time 21.24
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/3
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMS
NS 1024
DS 4
SFE 65789.477 Hz
FIDRES 0.746330 Hz
AQ 0.6026000 sec
RG 2100
RW 4.00 usec
DE 1.00 usec
TE 299.2 K
D1 1.80000000 sec
d11 0.83000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 31P
P1 11.00 usec
PL1 3.00 dB
PL12 45.10648905 W
SFO1 161.9674970 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 13C
PCPD2 80.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 11.77 dB
PL13 15.14 dB
PL14 16.03799057 W
PL15 0.04848914 W
PL16 0.39007661 W
SFO2 400.1100000 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 161.9674970 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 10.00 Hz
GB 0
PC 1.40
```

Figure S3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **2**.

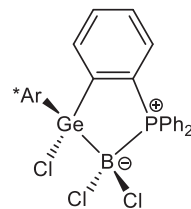
```
Current Data Parameters
NAME DMSd6Cl2-300-MK
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20191001
Time 20.07 h
INSTRUM spect
PROBHD 2104275_0109 (
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMS
NS 1024
DS 4
SFE 48076.922 Hz
FIDRES 11.701038 Hz
AQ 0.8819900 sec
RG 2100
RW 4.00 usec
DE 1.00 usec
TE 298.0 K
D1 0.20000000 sec
d11 0.03000000 sec
TD0 1

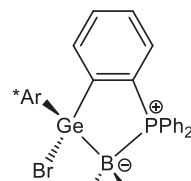
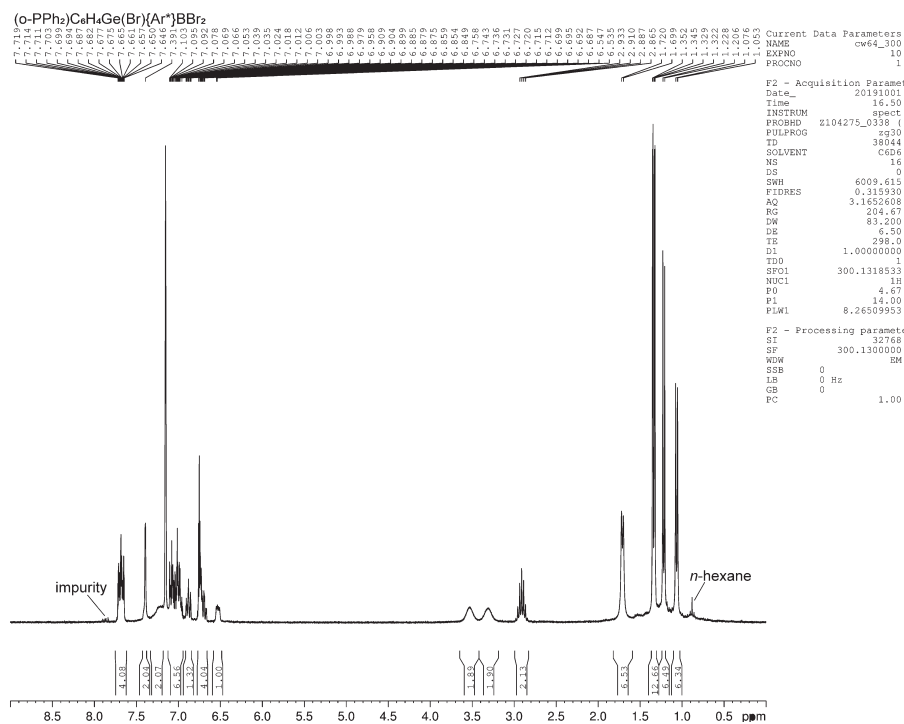
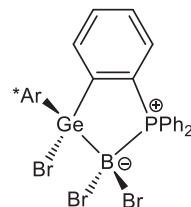
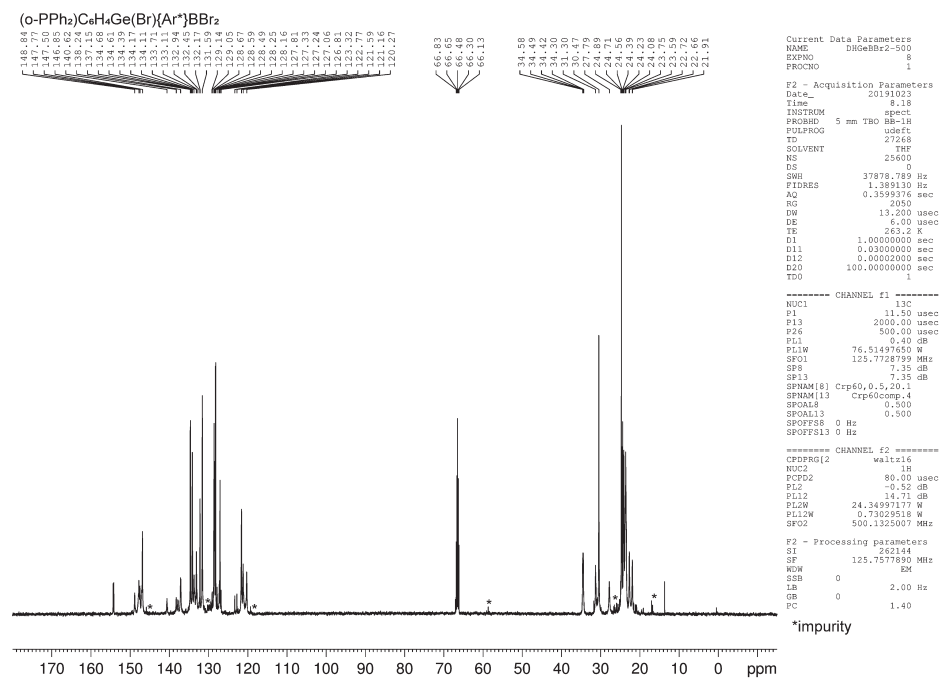
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 11B
P1 5.75 usec
PL1 31.20 dB
PL12 70.00000000 W
SFO1 300.1351000 MHz

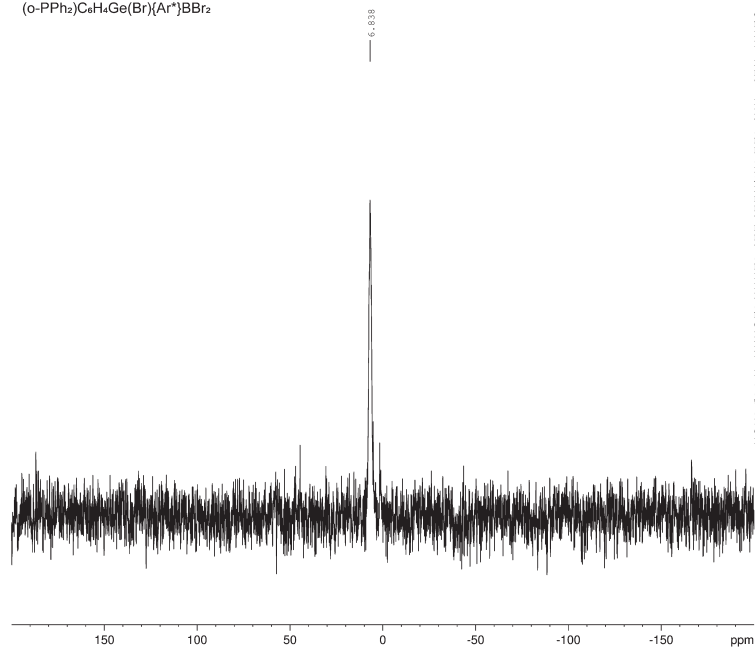
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 80.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 8.26509953 W
PL13 0.19511271 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1351000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 50.00 Hz
GB 0
PC 1.40
```

Figure S4. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **2**.

NMR spectra of compound 3.

Figure S5. ¹H NMR of compound 3.Figure S6. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 3.

$(o\text{-PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Ge}(\text{Br})(\text{Ar}^*)\text{BBr}_2$ 

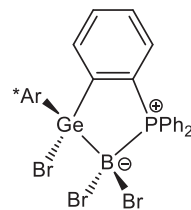
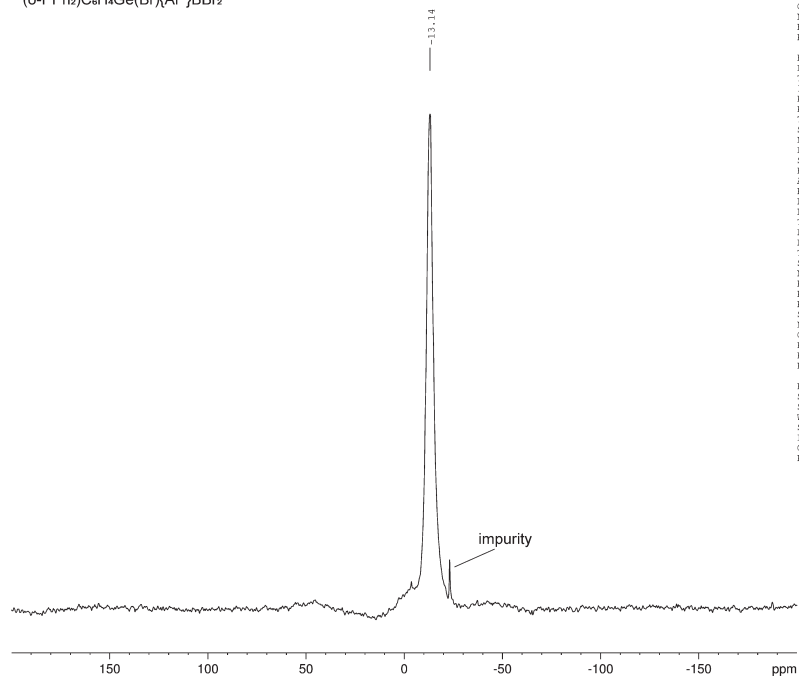
```

Current Data Parameters
NAME      cw64_300
EXPNO    11
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191001
Time     16.54 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg30
TD        78426
SOLVENT  CDCl3
NS        256
DS        0
SWH       73529.414 Hz
FIDRES    1.875128 Hz
AQ        0.5332968 sec
RG        204.67
DM        6.800 usec
DE        6.50 usec
TE        298.0 K
D1        0.10000000 sec
D11       0.03000000 sec
TD0       1
SFO1      121.4948510 MHz
NUC1      31P
P1        12.00 usec
PLW1      11.36400032 W
SFO2      300.1314106 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    30.00 usec
PLW2      8.26509953 W
PLW12     0.19511271 W

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        121.4948510 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        10.00 Hz
GB        0
PC        1.40

```

Figure S7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 3. $(o\text{-PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Ge}(\text{Br})(\text{Ar}^*)\text{BBr}_2$ 

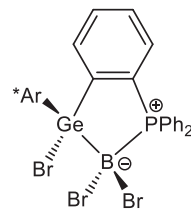
```

Current Data Parameters
NAME      cw64_300
EXPNO    12
PROCNO   1

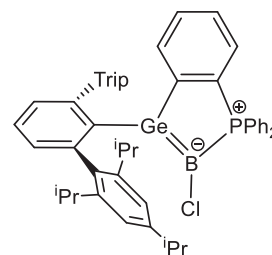
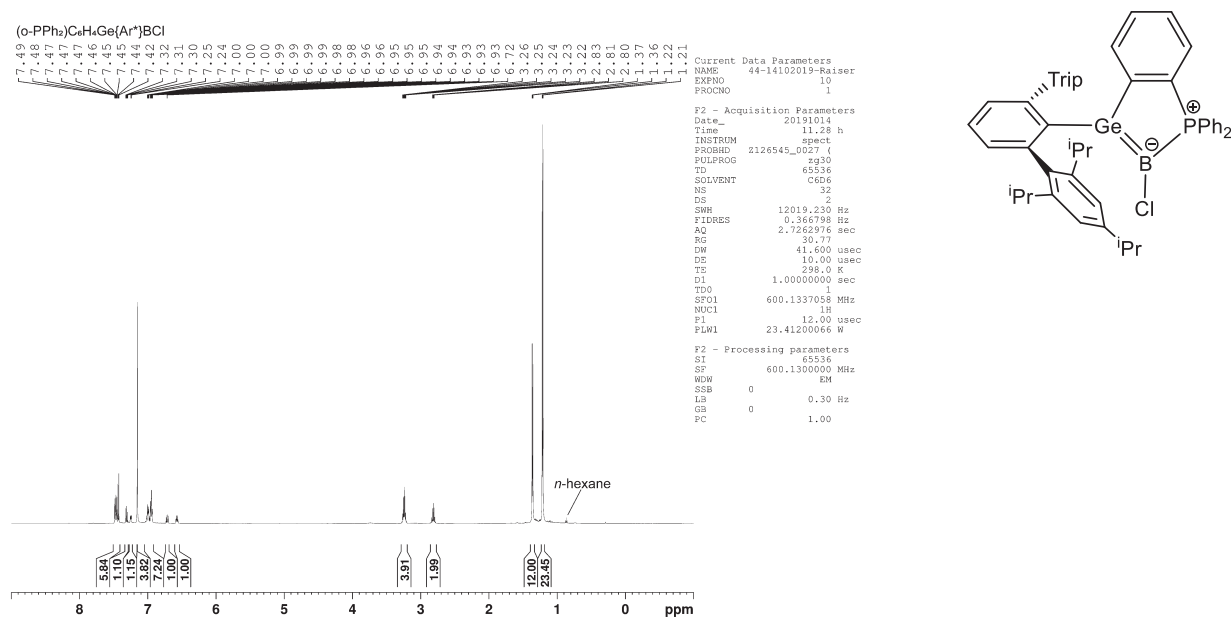
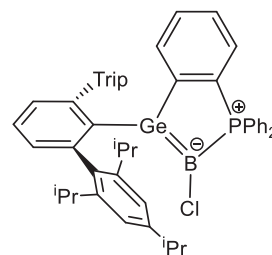
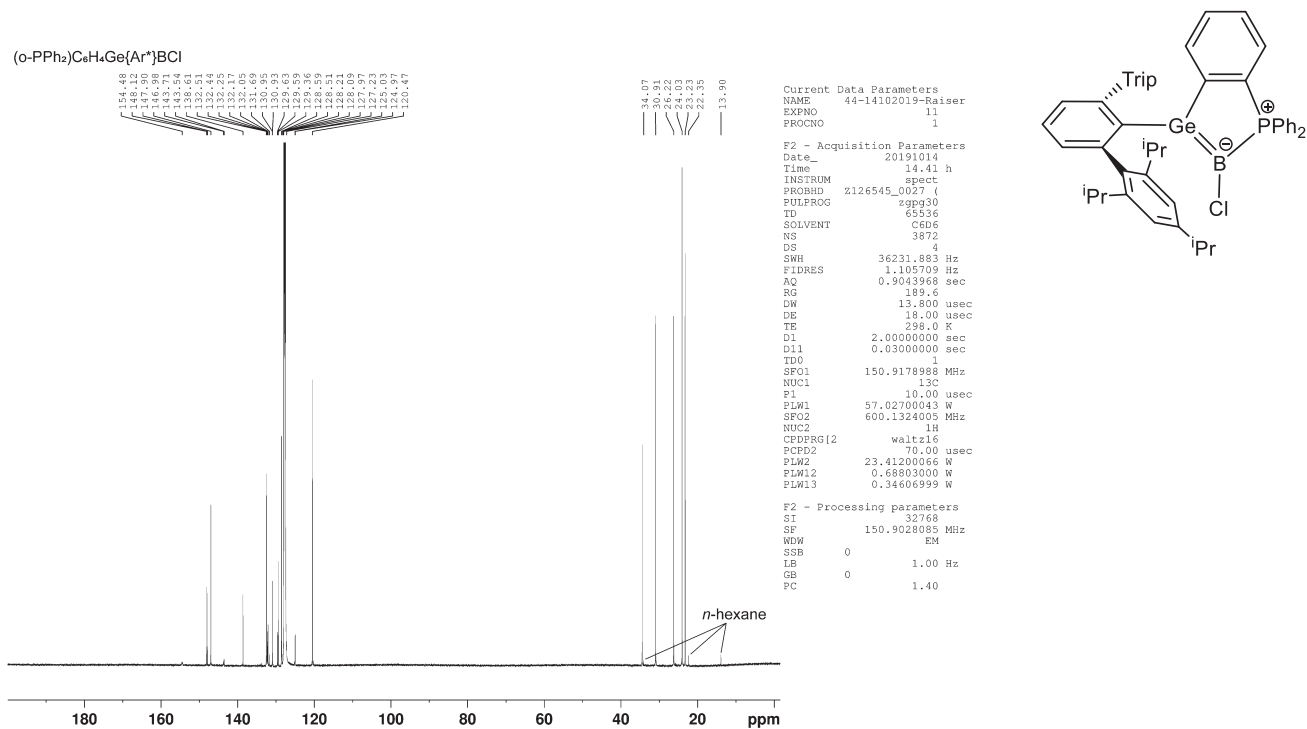
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191001
Time     17.10 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpgsig
TD        8192
SOLVENT  CDCl3
NS        4000
DS        8
SWH       48076.922 Hz
FIDRES    11.737530 Hz
AQ        0.0851968 sec
RG        90.81
DM        10.400 usec
DE        6.50 usec
TE        298.0 K
D1        0.10000000 sec
D11       0.03000000 sec
TD0       1
SFO1      96.2936310 MHz
NUC1      11B
P1        5.75 usec
P2        11.50 usec
PLW1      70.00000000 W
SFO2      300.1314106 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    30.00 usec
PLW2      8.26509953 W
PLW12     0.19511271 W

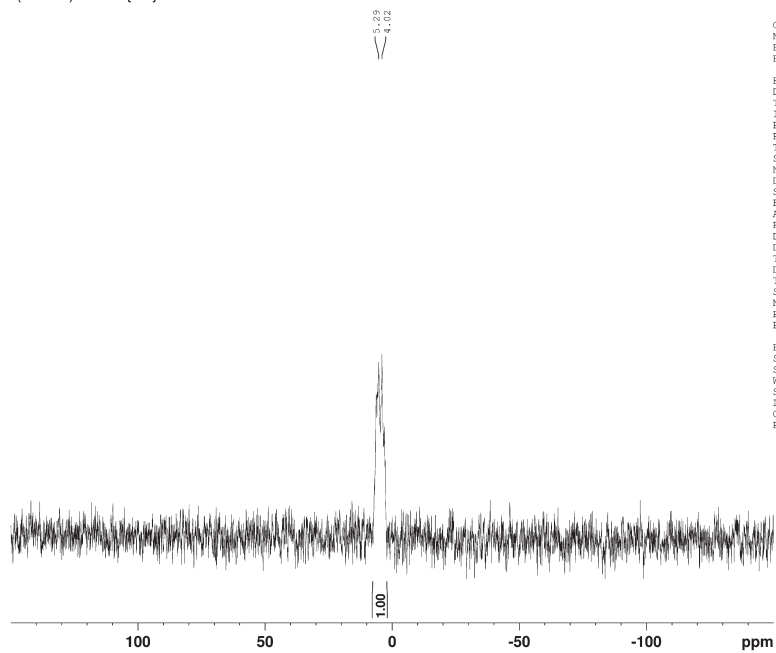
F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        96.2936310 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        50.00 Hz
GB        0
PC        1.40

```

Figure S8. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 3.

NMR spectra of compound 4.

Figure S9. ¹H NMR spectrum of compound 4.Figure S10. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 4.

(o-PPh₂)C₆H₄Ge(Ar*)BCl

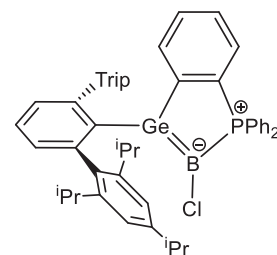
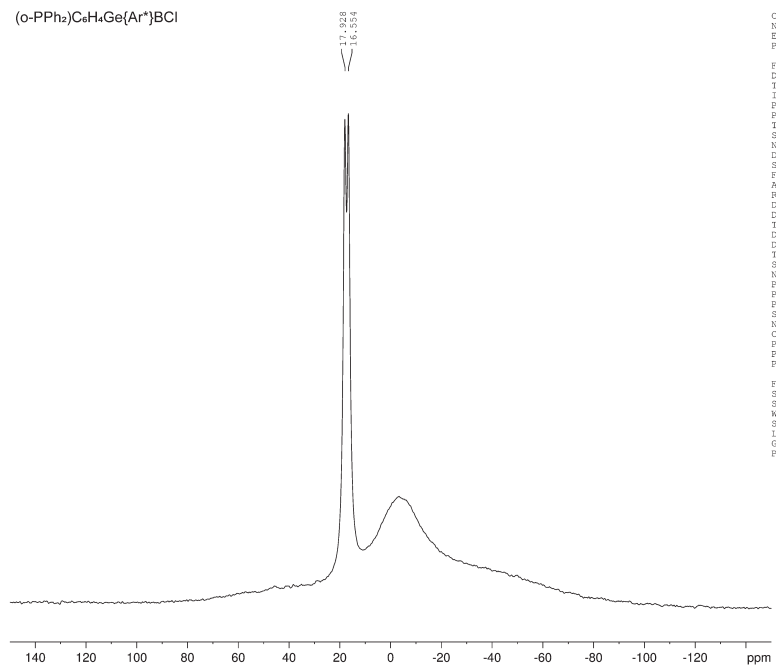
```

Current Data Parameters
NAME      29-15102019-nmr-abt
EXPNO    13
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191015
Time     12.15 h
INSTRUM spect
PROBHD   z104275_0338 (
PULPROG zgpg30
TD       32768
SOLVENT  C6D6
NS       256
DS       0
SWH      49019.609 Hz
FIDRES   2.991920 Hz
AQ       0.3342336 sec
RG       204.67
DW       10.200 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       2.0000000 sec
TD0      1
SF01     121.4887762 MHz
NUC1     31P
F1       12.00 usec
PLW1     11.36400032 W

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       121.4948510 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       10.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Figure S11. ³¹P{¹H} NMR spectrum of compound 4.(o-PPh₂)C₆H₄Ge(Ar*)BCl

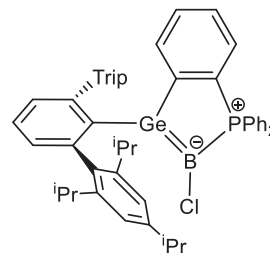
```

Current Data Parameters
NAME      29-15102019-nmr-abt
EXPNO    12
PROCNO   1

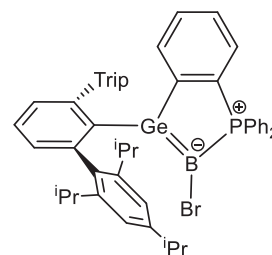
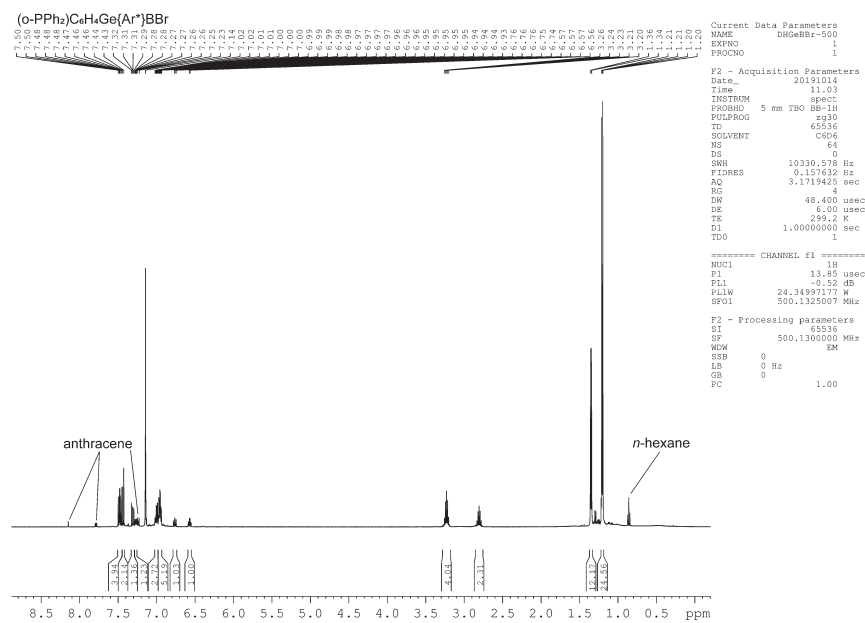
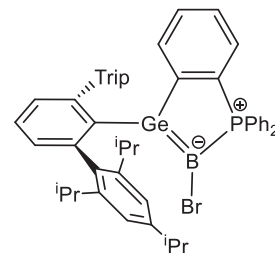
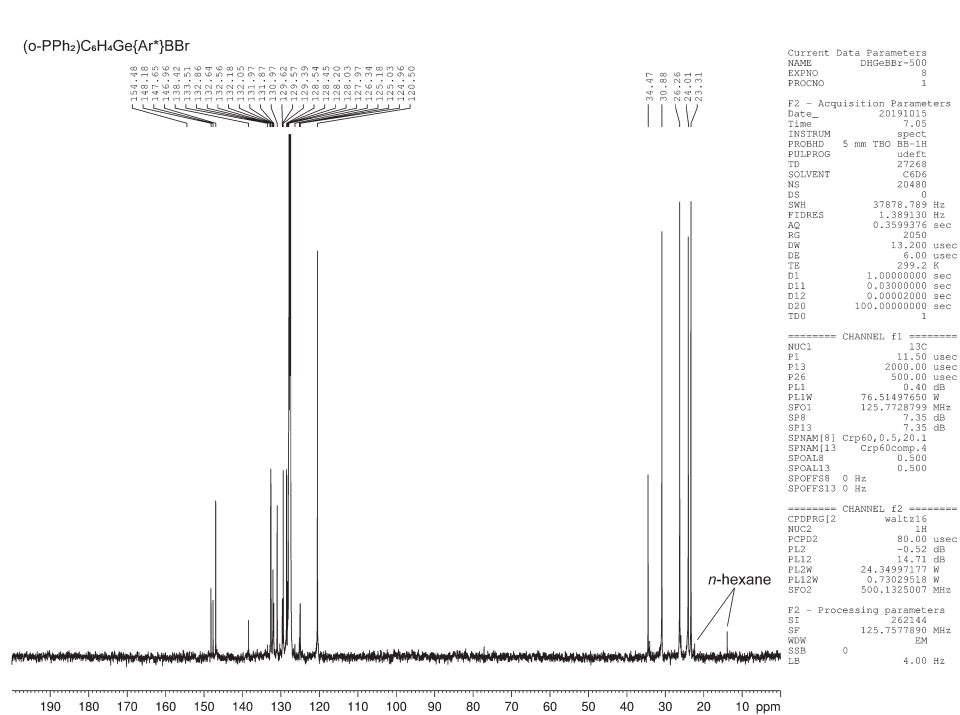
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191015
Time     12.05 h
INSTRUM spect
PROBHD   z104275_0338 (
PULPROG zgpg30
TD       8192
SOLVENT  C6D6
NS       4096
DS       8
SWH      48076.922 Hz
FIDRES   11.737530 Hz
AQ       0.0851968 sec
RG       130.23
DW       10.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.1000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
SF01     96.2936310 MHz
NUC1     11B
F1       5.75 usec
F2       11.50 usec
PLW1     70.0000000 W
SF02     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2    90.00 usec
FLMK     8.26509953 W
PLM12    0.20000000 W

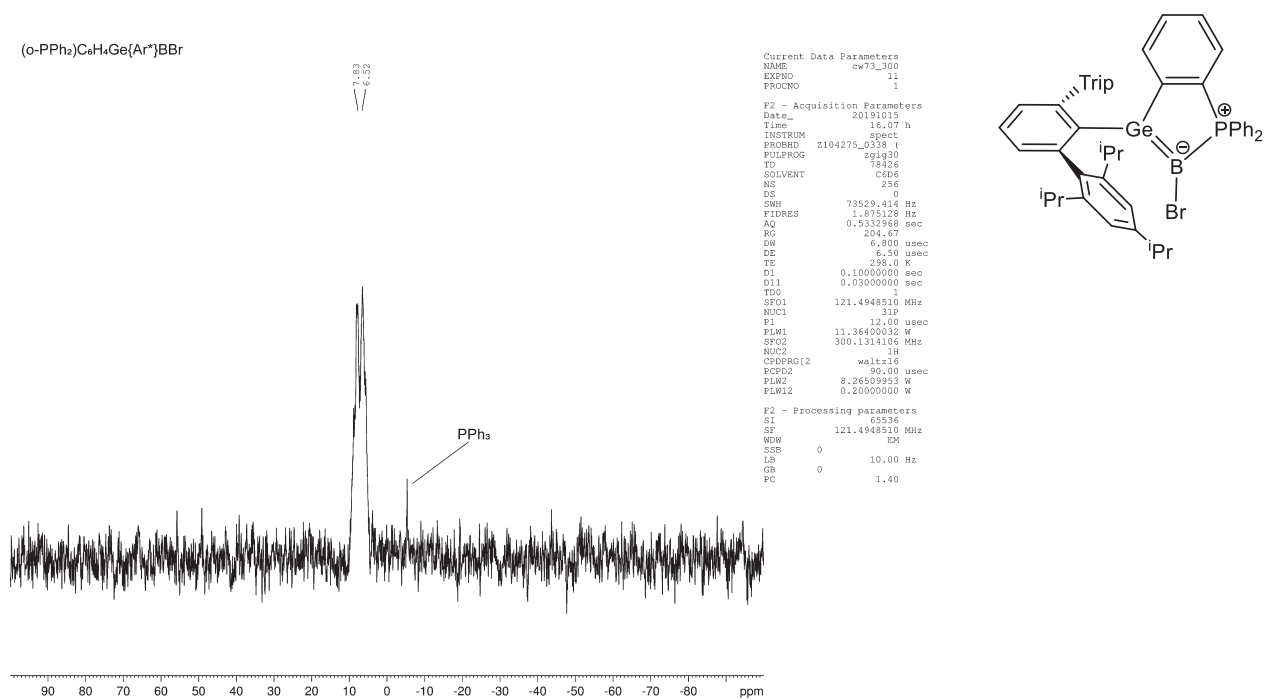
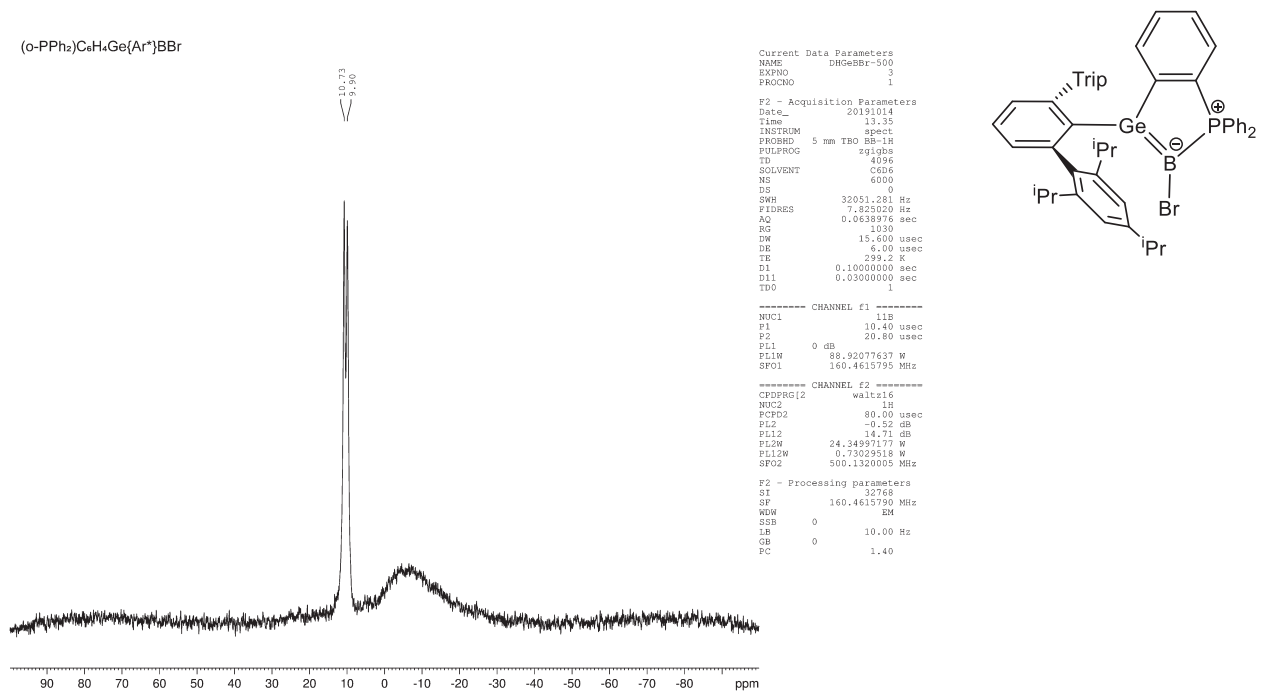
F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       96.2936310 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       50.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

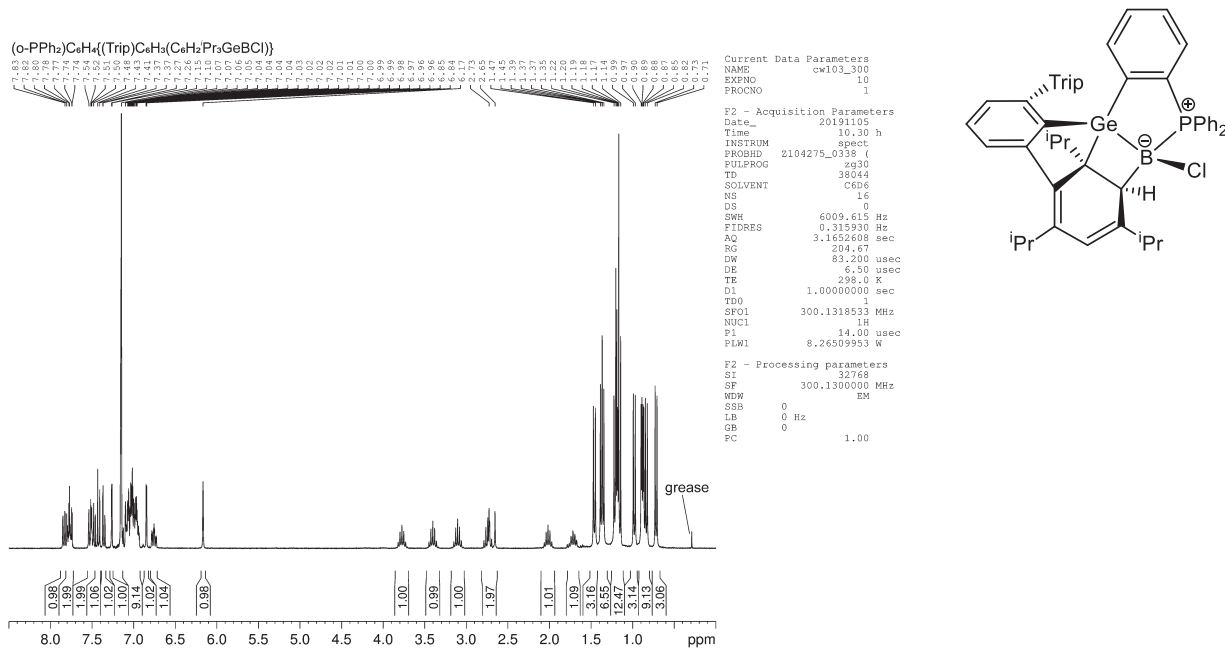
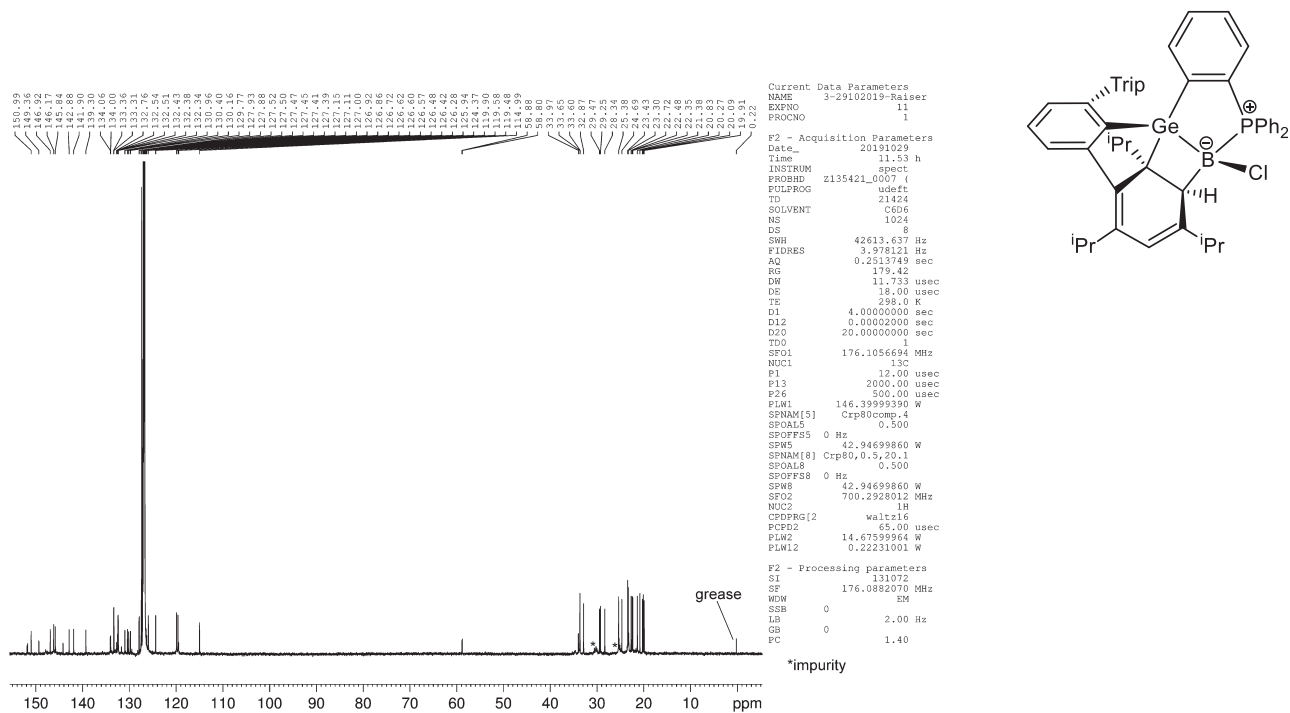
Figure S12. ¹¹B{¹H} NMR spectrum of compound 4.

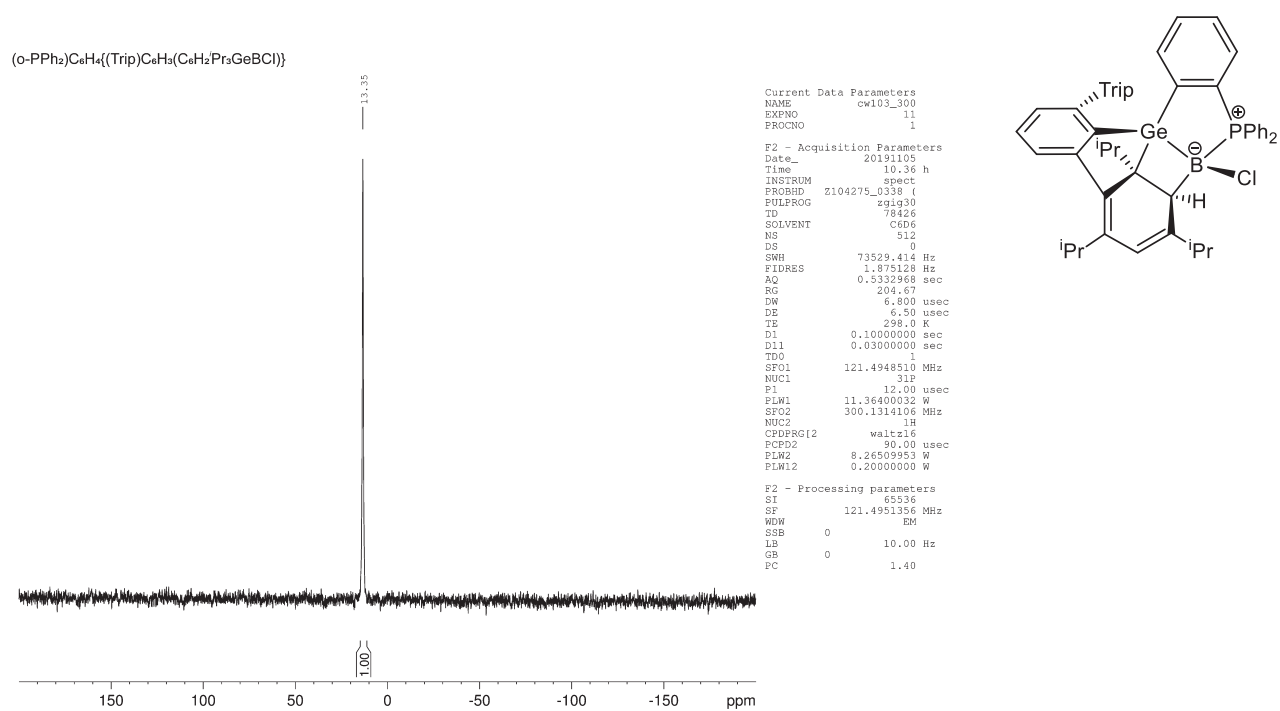
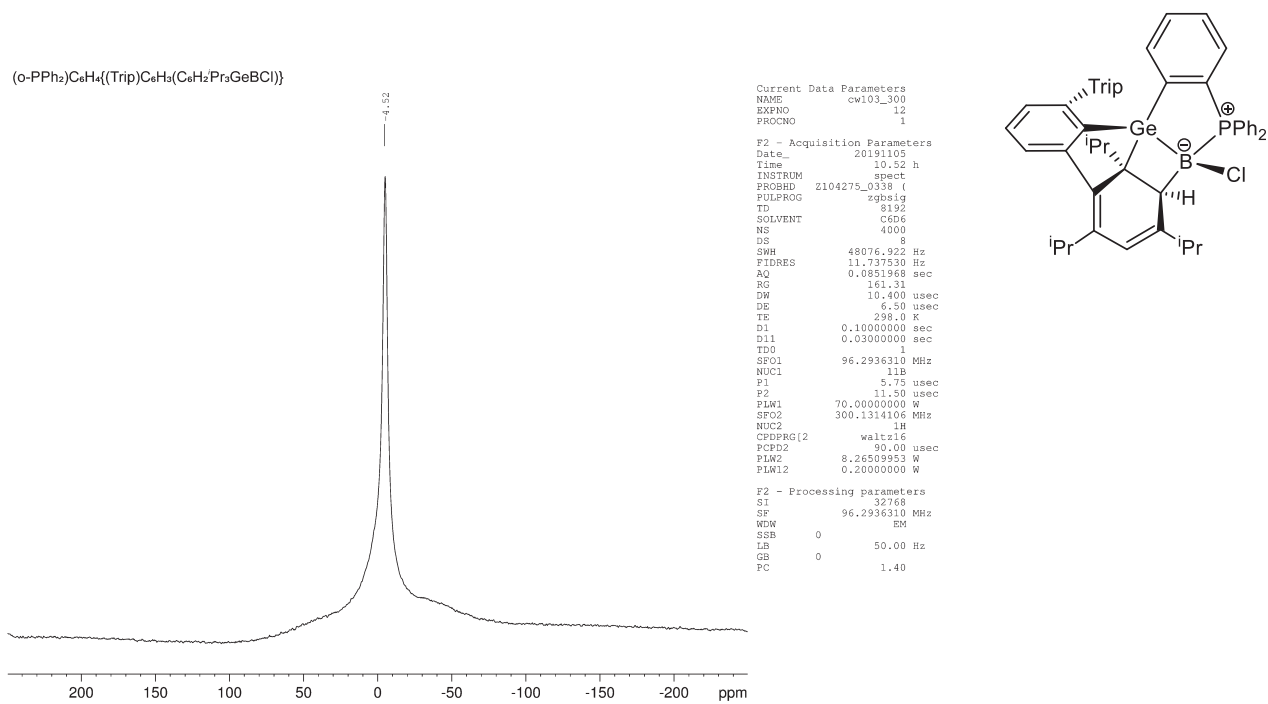
NMR spectra of compound 5.

Figure S13. ¹H NMR spectrum of compound 5.Figure S14. ¹³C NMR spectrum of compound 5

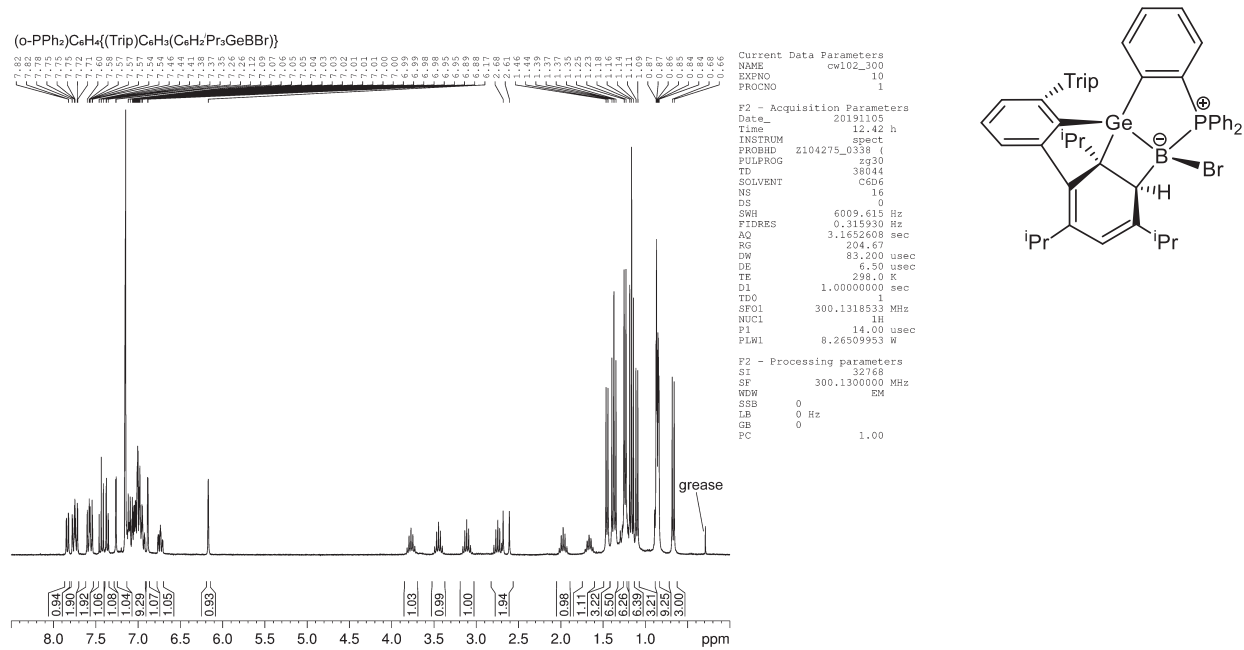
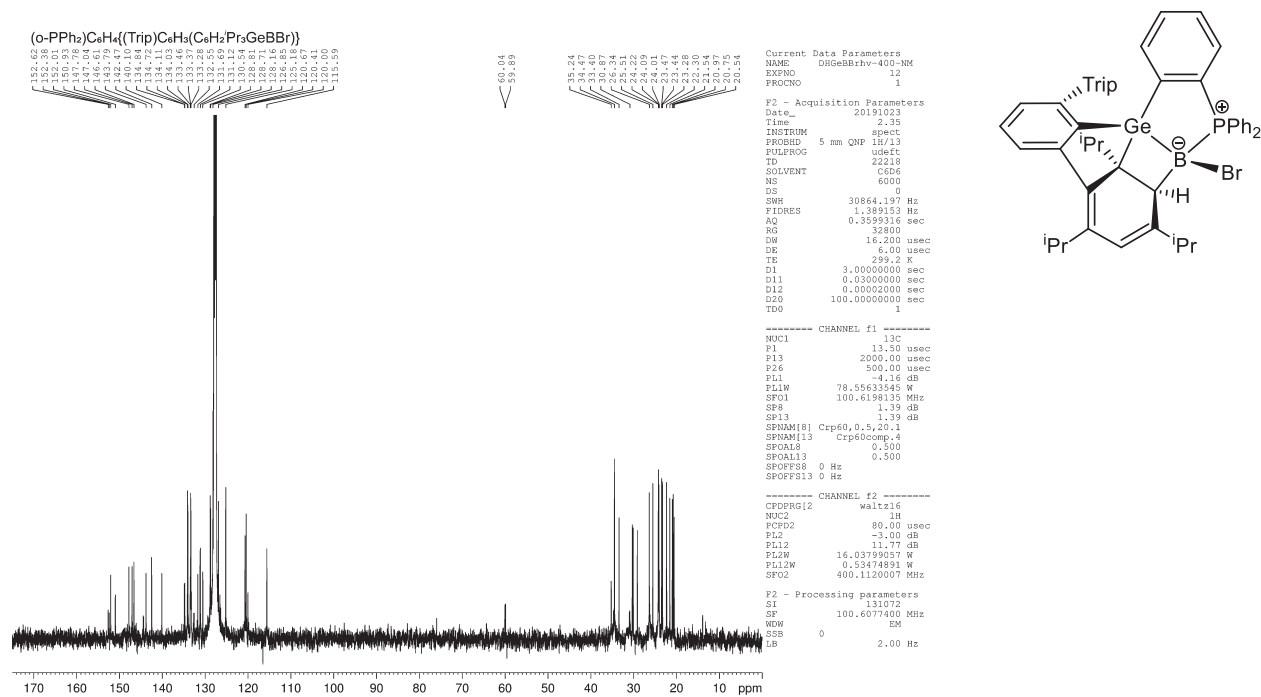
Figure S15. ³¹P{¹H} NMR spectrum of compound 5.Figure S16. ¹¹B{¹H} NMR spectrum of compound 5.

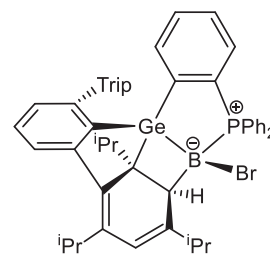
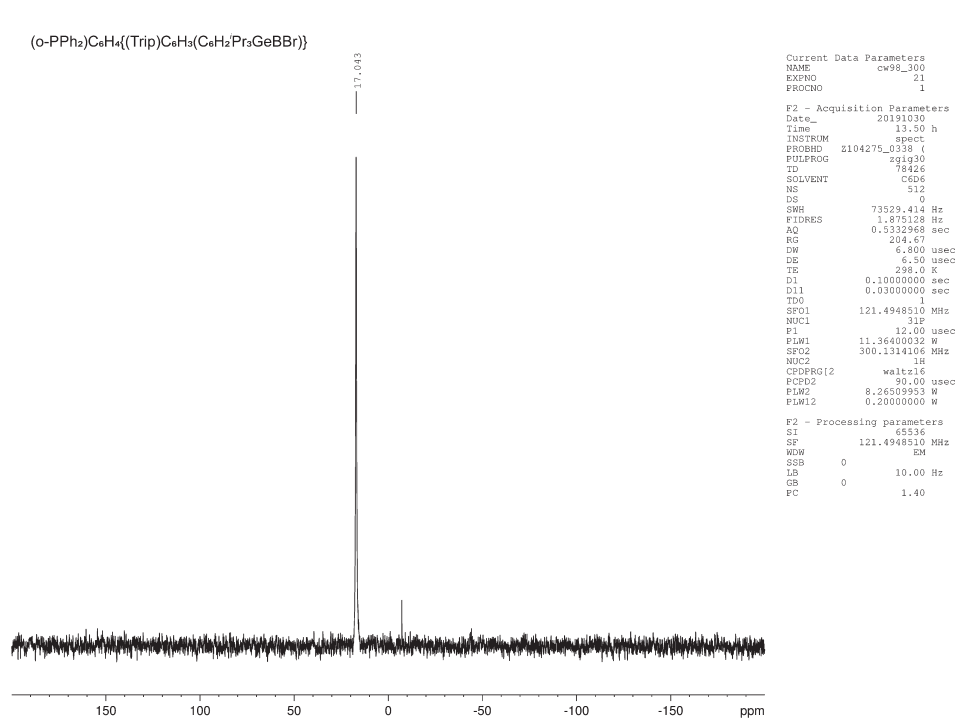
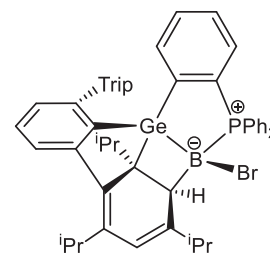
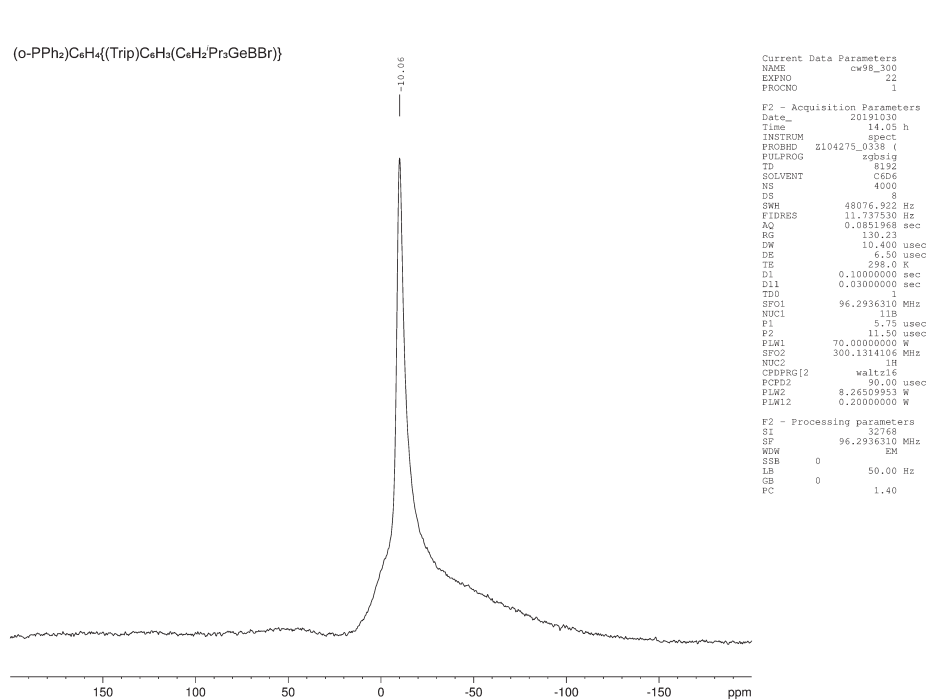
NMR spectra of compound 6.

Figure S17. ¹H NMR spectrum of compound 6.Figure S18. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 6.

Figure S19. ³¹P{¹H} NMR spectrum of compound 6.Figure S20. ¹¹B{¹H} NMR spectrum of compound 6.

NMR spectra of compound 7.

Figure S21. ¹H NMR spectrum of compound 7.Figure S22. ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound 7.

Figure S23. ³¹P{¹H} NMR spectrum of compound 7.Figure S24. ¹¹B{¹H} NMR spectrum of compound 7.

Exposure cycle for (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBBr 5

Second exposure: 366 nm for 72 h leads back to compound 5

First exposure: 530 nm for 24 h gives compound 7

Compound 5 before exposure to light

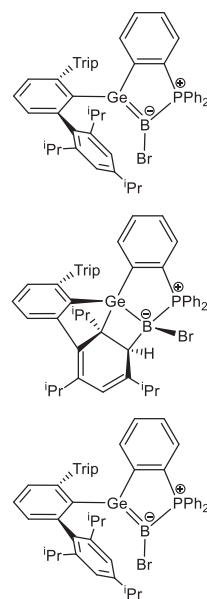
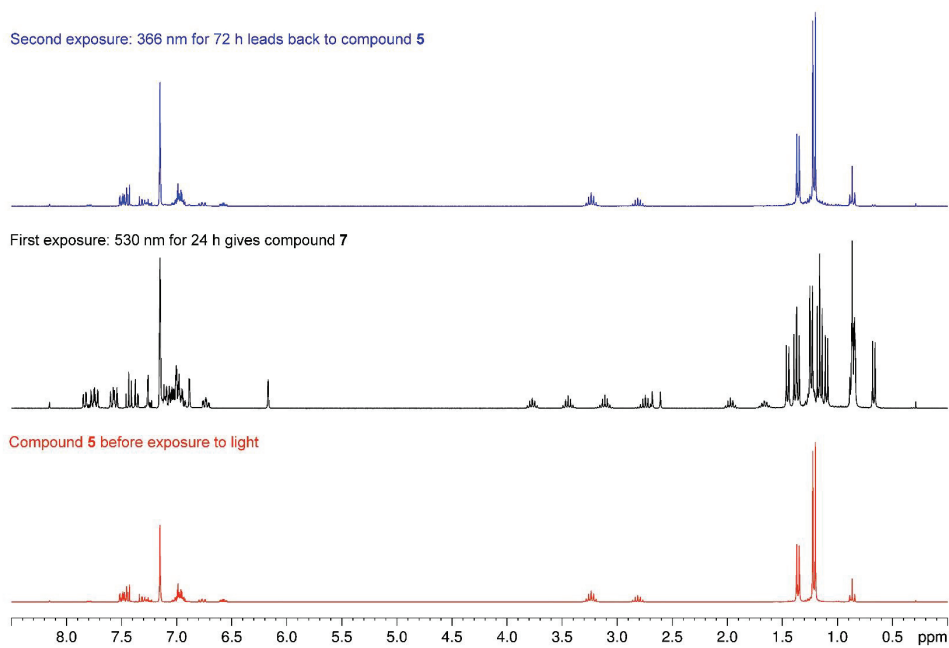


Figure S25. ¹H NMR spectra of reversible cycloaddition from 5 to 7 and reconversion to 5.

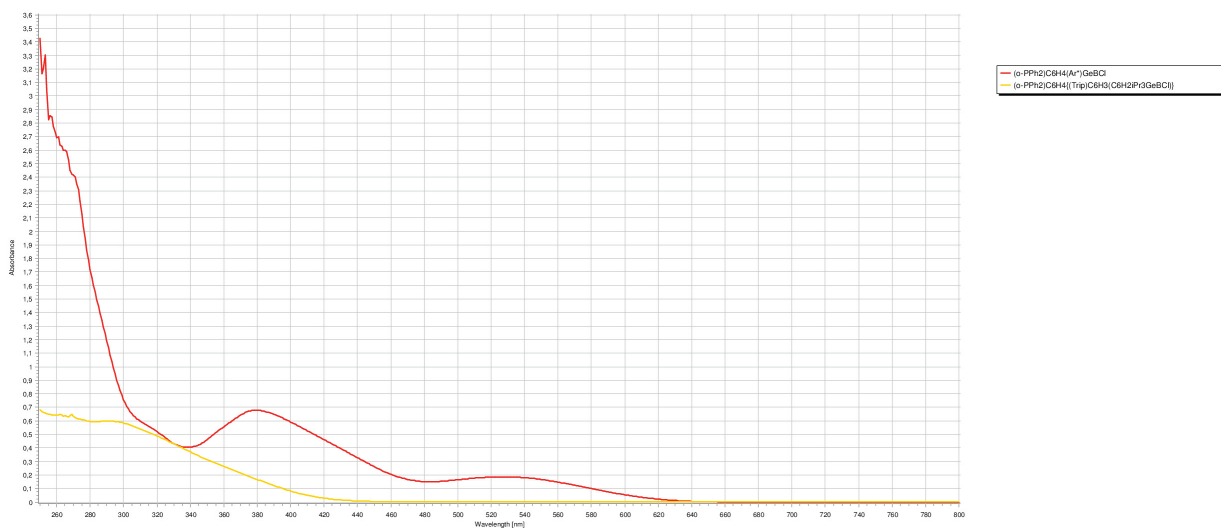


Figure S26. UV-Vis spectra of 4 (red, 1.68×10^{-4} mol/L) and 6 (yellow, 7.11×10^{-5} mol/L).

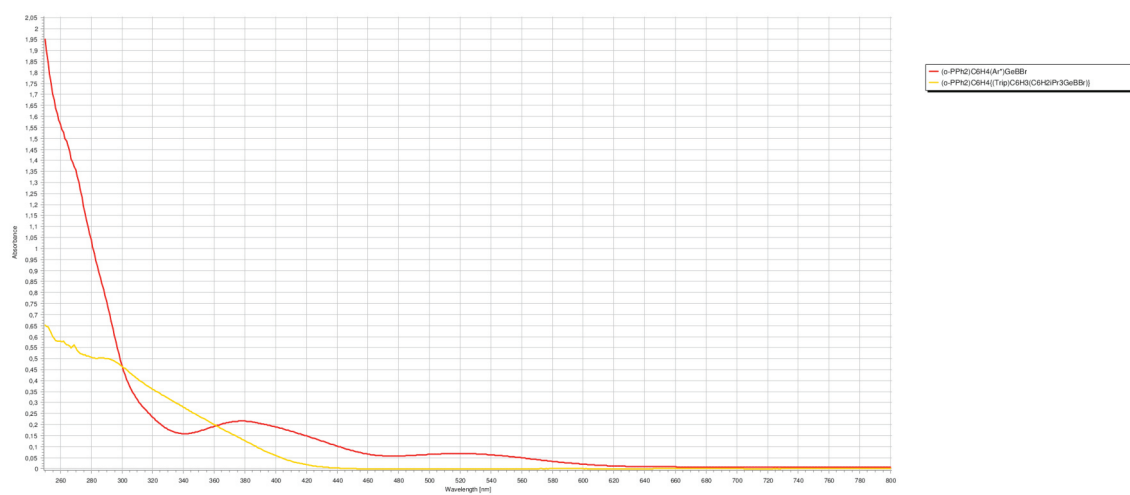


Figure S27. UV-Vis spectra of **5** (red, 1.34×10^{-4} mol/L) and **7** (yellow, 9.0×10^{-5} mol/L).

Table S1. Results of UV-Vis measurements.

Compound	Concentration [mol·L ⁻¹]	Absorption max. [nm]	Absorbance	mol. Absorptivity [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
4	$1.68 \cdot 10^{-4}$	379.3	0.6804	$4.05 \cdot 10^3$
	$1.68 \cdot 10^{-4}$	527.8	0.1877	$1.12 \cdot 10^3$
5	$1.34 \cdot 10^{-4}$	378.5	0.2017	$1.51 \cdot 10^3$
	$1.34 \cdot 10^{-4}$	520.3	0.0635	$4.74 \cdot 10^2$
6	$0.71 \cdot 10^{-4}$	290.9	0.5996	$8.43 \cdot 10^3$
7	$0.9 \cdot 10^{-4}$	287.0	0.5026	$5.58 \cdot 10^3$

Crystallography

X-ray data were collected with a Bruker Smart APEX II diffractometer with graphite-monochromated Mo K α radiation or a Bruker APEX II Duo diffractometer with a Mo I μ S microfoc tube and TRIUMPH monochromator. The programs used were Bruker's APEX2 v2011.8-0, including SADABS for absorption correction, SAINT for data reduction and SHELXS for structure solution, as well as the WinGX suite of programs version 1.70.01 or the GUI ShelXle, including SHELXL for structure refinement.^[3]

Table S2. Selected crystallographic data for compound **2-5**.

	2	3	4	5
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₃ BCl ₃ GeP · 2 C ₇ H ₁₈	C ₅₄ H ₆₃ BBr ₃ GeP	C ₅₄ H ₆₃ BClGeP	C ₅₄ H ₆₃ BBrGeP · C ₆ H ₁₄
M [g/mol]	1117.03	1066.14	861.86	992.5
T [K]	100(2)	100(2)	100(2) K	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073 Å	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	C2/c	P-1	P-1
Z	2	8	2	2
<i>a</i> [Å]	10.4470(3)	26.8698(5)	9.1445(2)	10.0921(5)
<i>b</i> [Å]	16.4339(5)	19.1916(4)	13.3471(3)	17.7847(9)
<i>c</i> [Å]	17.8021(6)	20.7644(4)	20.0750(4)	18.3358(9)
α [°]	83.679(2)	90	76.8550(10)	118.287(2)
β [°]	88.301(2)	109.9780(10)	77.4760(10)	99.387(3)
γ [°]	83.878(2)	90	82.1960(10)	91.300(3)
<i>V</i> [Å ³]	3019.95(16)	10063.3(3)	2319.57(9)	2840.2(3)
<i>D_c</i> [g/cm ³]	1.228	1.407	1.234	1.161
μ [mm ⁻¹]	0.706	3.057	0.788	1.305
<i>F</i> (000)	1180	4352	912	1048
Crystal size [mm]	0.14 x 0.13 x 0.11	0.18 x 0.17 x 0.15	0.22 x 0.20 x 0.17	0.18 x 0.15 x 0.13
θ range [°]	1.151 - 26.384	2.977 - 27.521	3.134 - 29.148	3.112 - 27.191
Limiting indices	-13<= <i>h</i> <=12 -20<= <i>k</i> <=20 -21<= <i>l</i> <=22	-34<= <i>h</i> <=34 -24<= <i>k</i> <=24 -27<= <i>l</i> <=26	-12<= <i>h</i> <=12 -18<= <i>k</i> <=18 -27<= <i>l</i> <=27	-12<= <i>h</i> <=12 -22<= <i>k</i> <=22 -23<= <i>l</i> <=23
Reflections coll.	30483	69079	71000	45944
Independent refl.	11508	11561	12436	12530
<i>R</i> _{int}	0.0500	0.0385	0.0216	0.0469
completeness	95.1	99.8	99.6	99.6
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.7454, 0.6628	0.7456, 0.6336	0.7458, 0.7043	0.7455, 0.6720
Parameters/restraints	697/0	553/0	535/0	523/0
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ]	0.0533, 0.1319	0.0243, 0.0516	0.0325, 0.0865	0.0439, 0.1118
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0926, 0.1775	0.0361, 0.0551	0.0382, 0.0895	0.0668, 0.1210
<i>Goof</i>	1.103	1.014	1.066	1.028
peak / hole [eÅ ⁻³]	0.997/-1.305	0.516/-0.288	1.097/-0.367	1.072/-0.847
Flack				
CCDC	1964301	1964298	1964297	1964300

Table S3. Selected crystallographic data for compound **6**, **7**.

	6	7
Empirical formula	C ₅₇ H ₇₀ BClGeP	C ₅₄ H ₆₃ BBrGeP
M [g/mol]	904.95	906.32
T [K]	100(2)	100(2) K
λ [Å]	0.71073	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁
Z	4	2
a [Å]	10.4043(4)	10.7424(3)
b [Å]	17.7792(6)	18.1923(4)
c [Å]	26.5273(9)	12.7532(3)
α [°]	90	90
β [°]	98.114(2)	109.3410(10)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	4857.9(3)	2351.69(10)
D _c [g/cm ³]	1.237	1.280
μ [mm ⁻¹]	0.755	1.570
F(000)	1924	948
Crystal size [mm]	0.21 x 0.17 x 0.15	0.18 x 0.17 x 0.15
θ range [°]	2.601 – 30.078	3.109 - 27.141
Limiting indices	-14<=h<=14 -25<=k<=25 -37<=l<=37	-13<=h<=13 -23<=k<=21 -16<=l<=16
Reflections coll.	143499	25190
Independent refl.	14212	9965
R _{int}	0.0372	0.0419
completeness	99.8	99.6
Absorption correction	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.7460, 0.6659	0.7455, 0.6607
Parameters/restraints	562/3	529/1
R ₁ , wR ₂ [I>2σ]	0.0353, 0.0866	0.0402, 0.0741
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0444, 0.0909	0.0520, 0.0774
Goof	1.083	1.039
peak / hole [eÅ ⁻³]	0.638/-0.538	1.058/-0.605
Flack		0.032(4)
CCDC	1964299	1964296

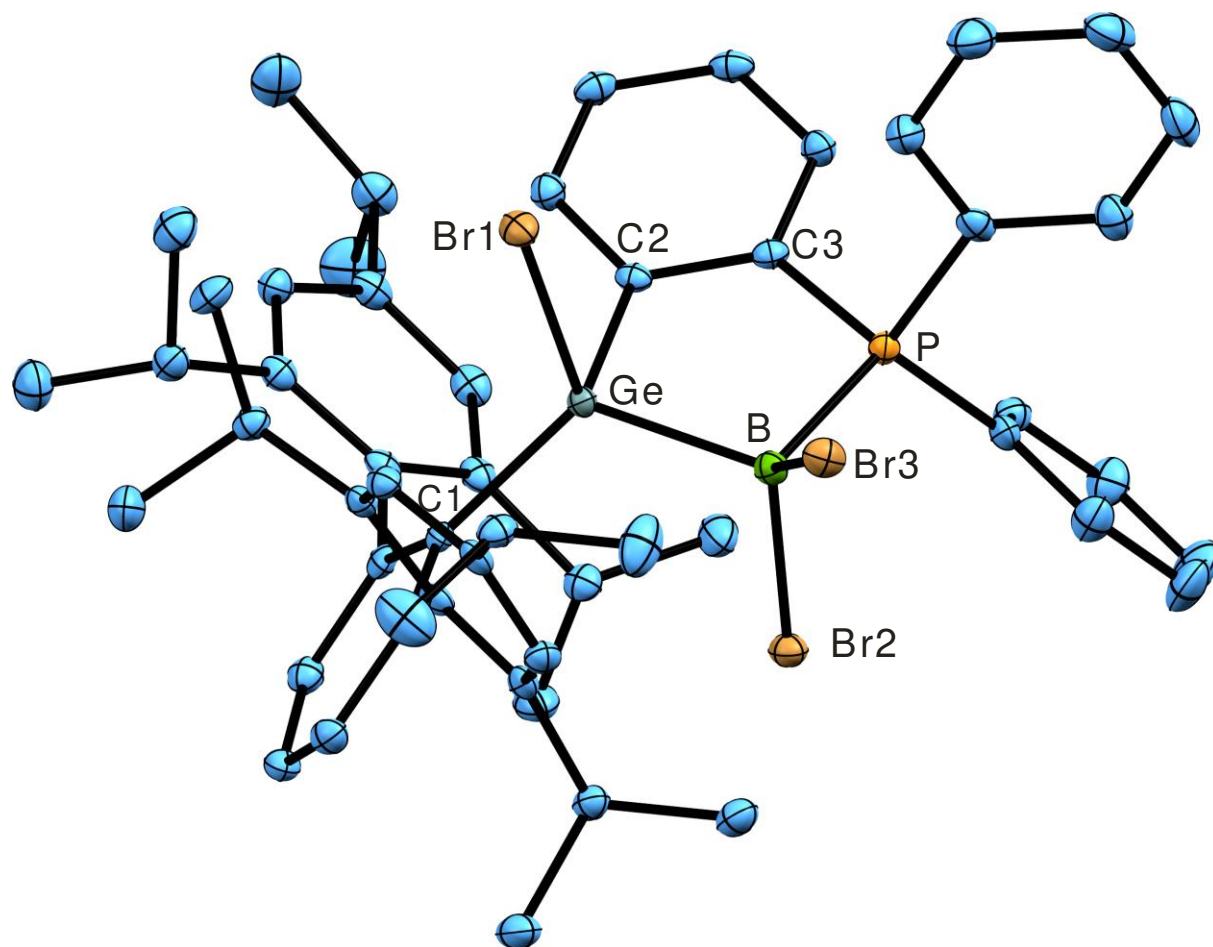


Figure S28. ORTEP of the molecular structure of **3**. Ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 2.089(2), Ge–Br1 2.3708(2), Ge–C1 1.9981(18), Ge–C2 1.9838(13), B–P 1.979(2), B–Br2 2.019(2), B–Br3 2.004(2), C2–C3 1.404(3), Ge–B–P 101.3(1), C2–Ge–B 98.3(1), B–P–C3 105.1(1), P–C3–C2 119.2(1), C3–C2–Ge 115.3(1), B–Ge–Br1 109.1(1), B–Ge–C2 98.3(1), P–B–Br2 106.7(1), P–B–Br3 109.6(1).

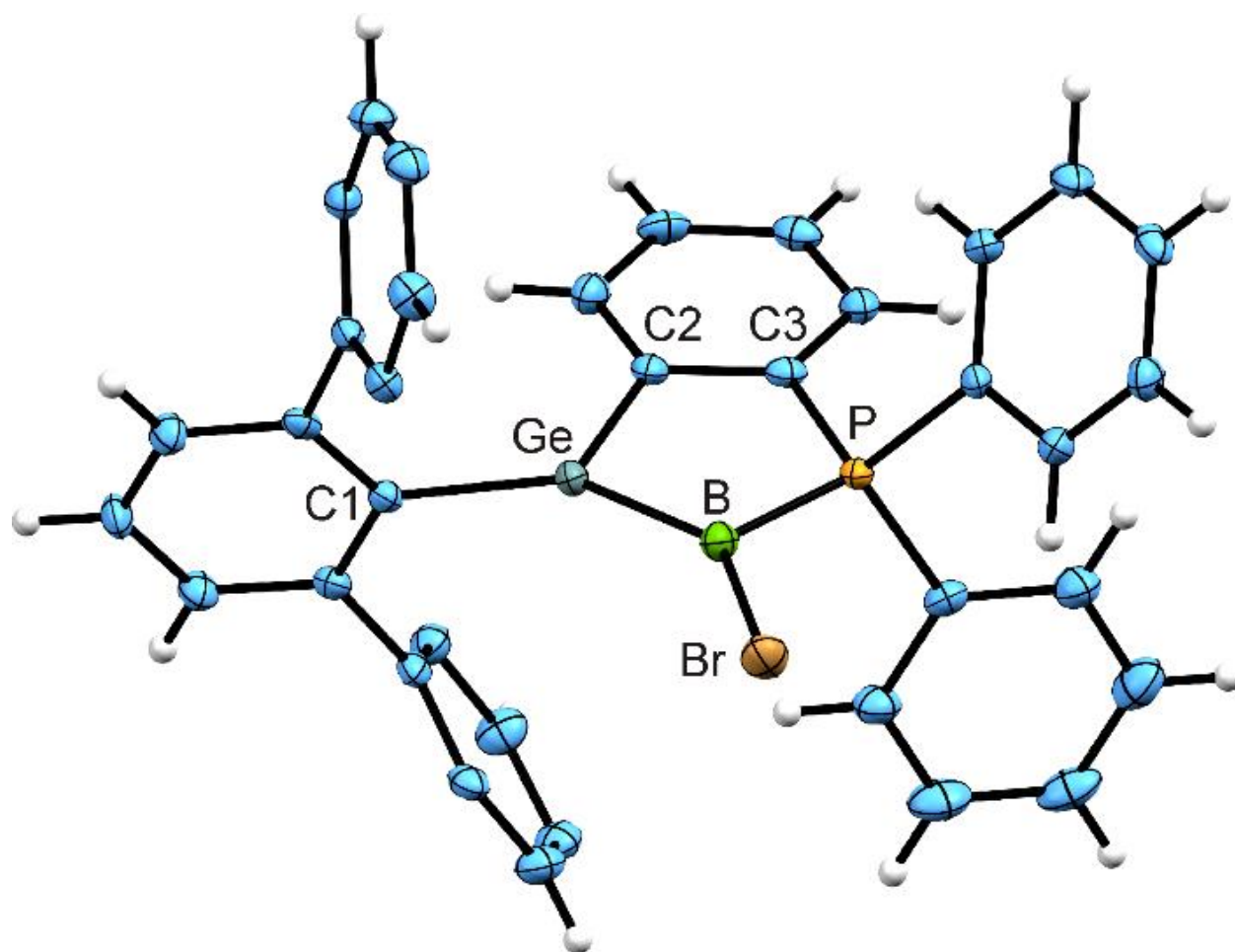


Figure S29. ORTEP of the molecular structure of **5**. Ellipsoids at 50% probability. ⁱPr groups of the aryl substituents are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 1.895(3), Ge–C1 1.949(3), Ge–C2 1.959(3), B–P 1.878(3), B–Br 1.958(3), C2–C3 1.403(4), C3–P 1.810(3), C1–Ge–C2 114.9(1), C2–Ge–B 101.7(1), C1–Ge–B 143.0(1), Ge–B–P 103.1(2), B–P–C3 116.9(1), P–C3–C2 115.2(2), C3–C2–Ge 113.4(2), Br–B–Ge 140.0(2), Br–B–P 116.8(2).

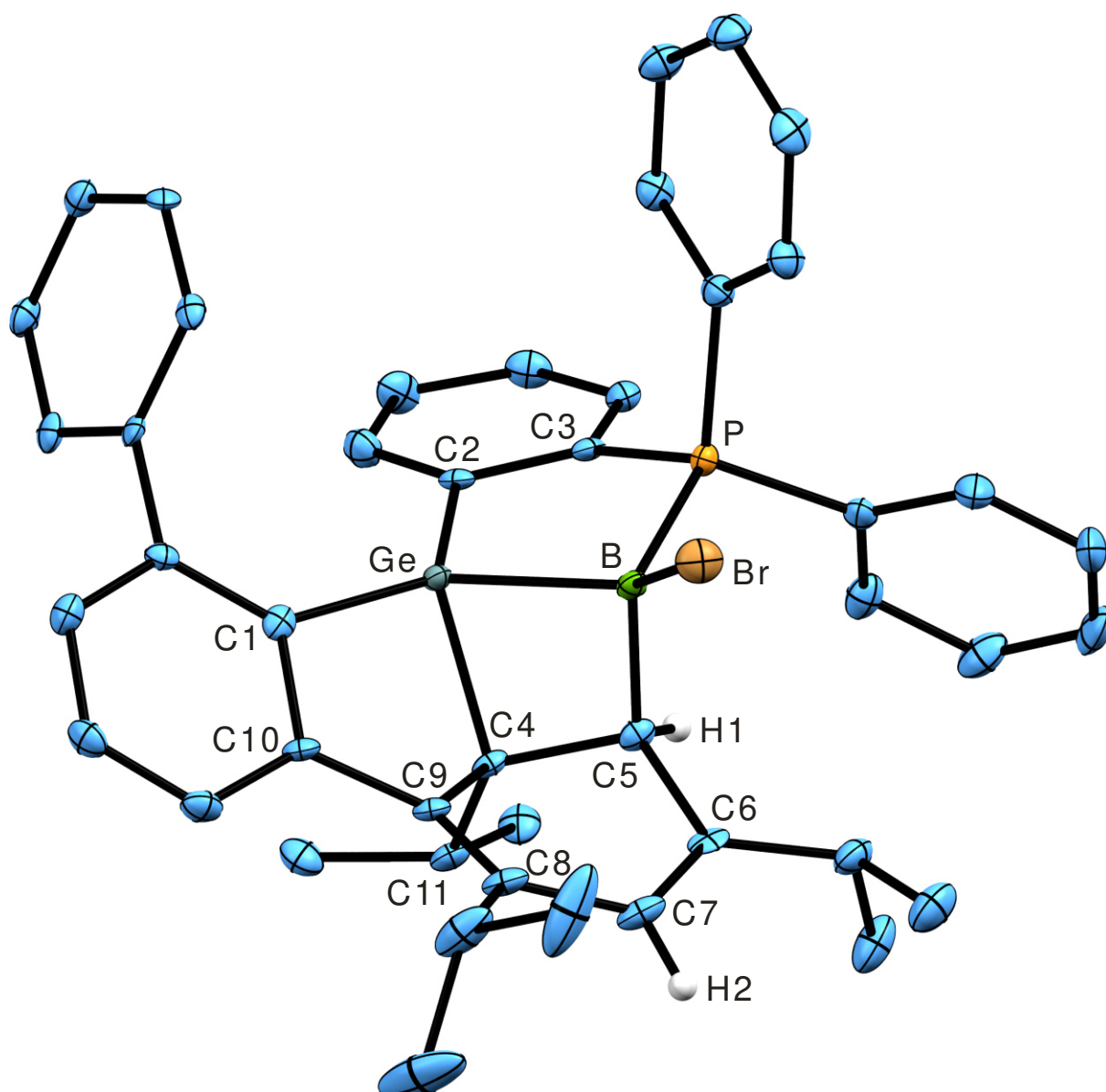


Figure S30. ORTEP of the molecular structure of **7**. Ellipsoids at 50% probability. ⁱPr groups of the aryl substituents are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge–B 2.111(5), B–P 1.950(5), P–C3 1.826(4), C2–C3 1.402(6), Ge–C2 1.961(4), Ge–C1 1.939(4), Ge–C4 1.985(4), B–C5 1.662(7), B–Br 2.005(5), C4–C5 1.547(6), C4–C9 1.549(6), C9–C10 1.499(6), C1–C10 1.419(6), C5–C6 1.499(6), C6–C7 1.337(6), C7–C8 1.474(6), C8–C9 1.340(6), C1–Ge–C2 129.6(2), C1–Ge–B 128.1(2), C1–Ge–C4 92.3(2), C2–Ge–B 101.0(2), C4–Ge–B 74.4(2), C2–Ge–C4 113.5(2), C5–B–P 110.0(3), Ge–B–P 97.5(2), C5–B–Ge 86.4(3), Br–B–Ge 128.2(2), Br–B–P 113.1(2), Br–B–C5 117.8(3), B–P–C3 106.0(2), C3–C2–Ge 113.0(3), P–C3–C2 117.1(3), C10–C1–Ge 105.8(3), C4–C9–C10 113.4(3), C9–C10–C1 116.0(3), Ge–C4–C9 96.6(3), C4–C5–C6 113.0(3), C4–C5–B 101.1(3), C5–C6–C7 117.9(4), C6–C7–C8 122.6(4), C7–C8–C9 119.3(4), C8–C9–C4 119.0(4).

Computational Details

Structure Optimisation, NBO, NRT analyses

DFT calculations were carried out with Gaussian09.^[4] The molecular structures of (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(BCl) (**4**), (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(BBr) (**5**) and products of 2+2 cycloaddition **6** and **7** were optimised using the BP86 functional, along with the implemented def2TZVP basis sets

for Ge, Br, Cl; P, C and H atoms.^[5] Dispersion corrections were included by adding the D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping.^[6] The geometry optimization was performed without imposing any symmetry constraints, and the structure obtained was confirmed as a true minimum by calculating analytical frequencies, which gave one imaginary frequency (5: $i15.5\text{ cm}^{-1}$). Plots were generated with the software Chemcraft.^[7]

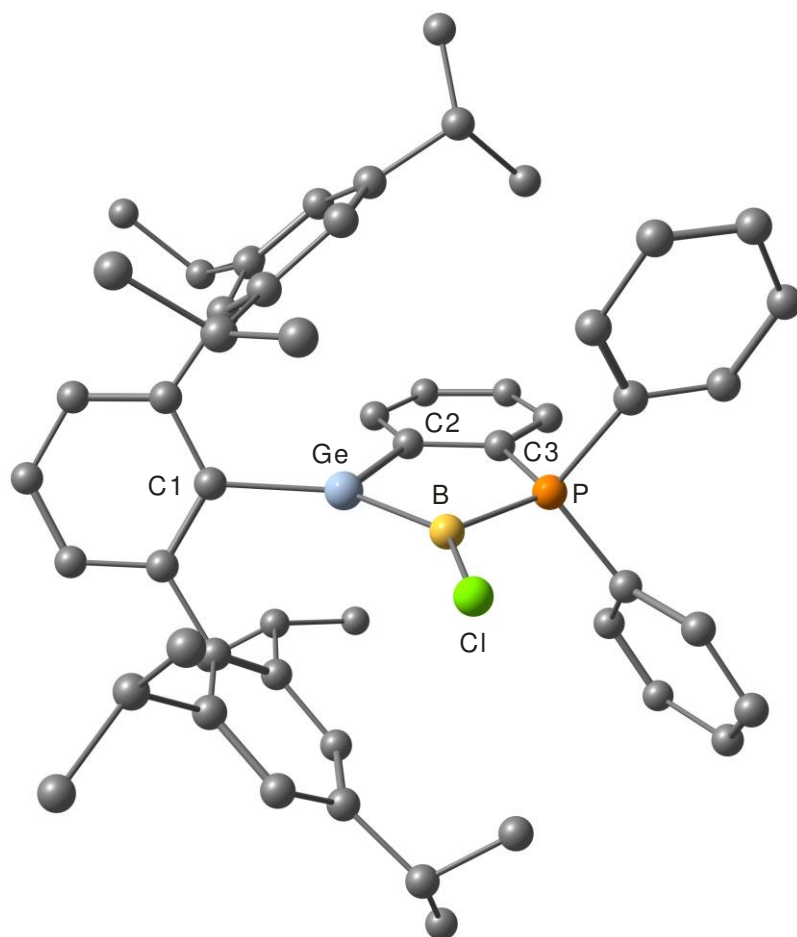


Figure S31. Optimized molecular structure **4**.

Table S4. Selected distances and angles of **4**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge–B	1.886(2)	1.910
Ge–C1	1.944(1)	1.960
Ge–C2	1.948(1)	1.956
B–P	1.888(2)	1.873
C2–C3	1.411(2)	1.412
B–Cl	1.786(2)	1.790
C3–P	1.811(1)	1.814
C1–Ge–C2	112.9(1)	112.6
C2–Ge–B	102.0(1)	102.4
Ge–B–P	103.1(1)	102.1

The summary of the natural population analysis results with natural charges of 1.09 for Ge, -0.68 for B, 1.29 for P, -0.16 for Cl.

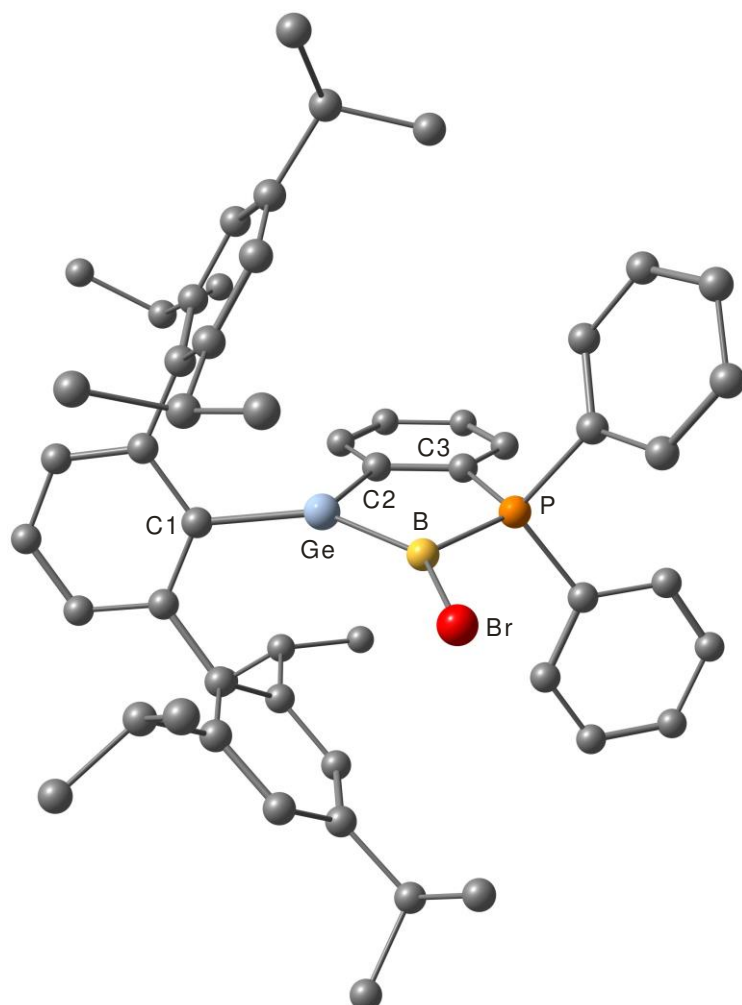


Figure S32. Optimized molecular structure **5**.

Table S5. Selected distances and angles of **5**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge–B	1.895(3)	1.904
Ge–C1	1.949(3)	1.953
Ge–C2	1.959(3)	1.956
B–P	1.878(3)	1.874
C2–C3	1.403(4)	1.407
B–Br	1.958(3)	1.946
C3–P	1.810(3)	1.818
C1–Ge–C2	114.9(1)	112.0
C2–Ge–B	101.7(1)	102.2
Ge–B–P	103.1(2)	102.4

The summary of the natural population analysis results with natural charges of 1.10 for Ge, -0.77 for

B, 1.30 for P, -0.08 for Br. ^[8]

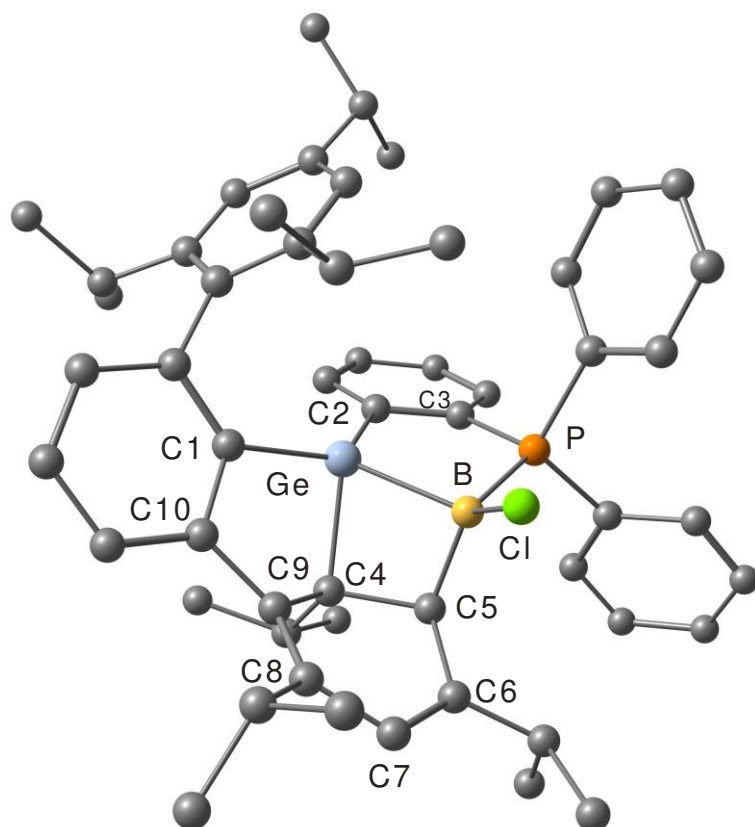


Figure S33. Optimized molecular structure **6**.

Table S6. Selected distances and angles of **6**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge–B	2.1229(16)	2.118
Ge–C1	1.9393(14)	1.934
Ge–C2	1.9509(14)	1.959
B–P	1.9766(16)	1.952
C2–C3	1.407(2)	1.412
B–Cl	1.8395(16)	1.836
C3–P	1.8227(14)	1.827
B–C5	1.663(2)	1.664
C4–C5	1.5622(19)	1.552
C5–C6	1.5098(19)	1.493
C6–C7	1.342(2)	1.352
C7–C8	1.471(2)	1.465
C8–C9	1.3588(19)	1.368
C9–C4	1.5442(19)	1.538
C1–Ge–C2	127.7(1)	129.1
C2–Ge–B	102.2(1)	102.6
Ge–B–P	96.2(1)	96.1

The summary of the natural population analysis results with natural charges of 1.36 for Ge, -0.33 for B, 1.32 for P, -0.19 for Cl.

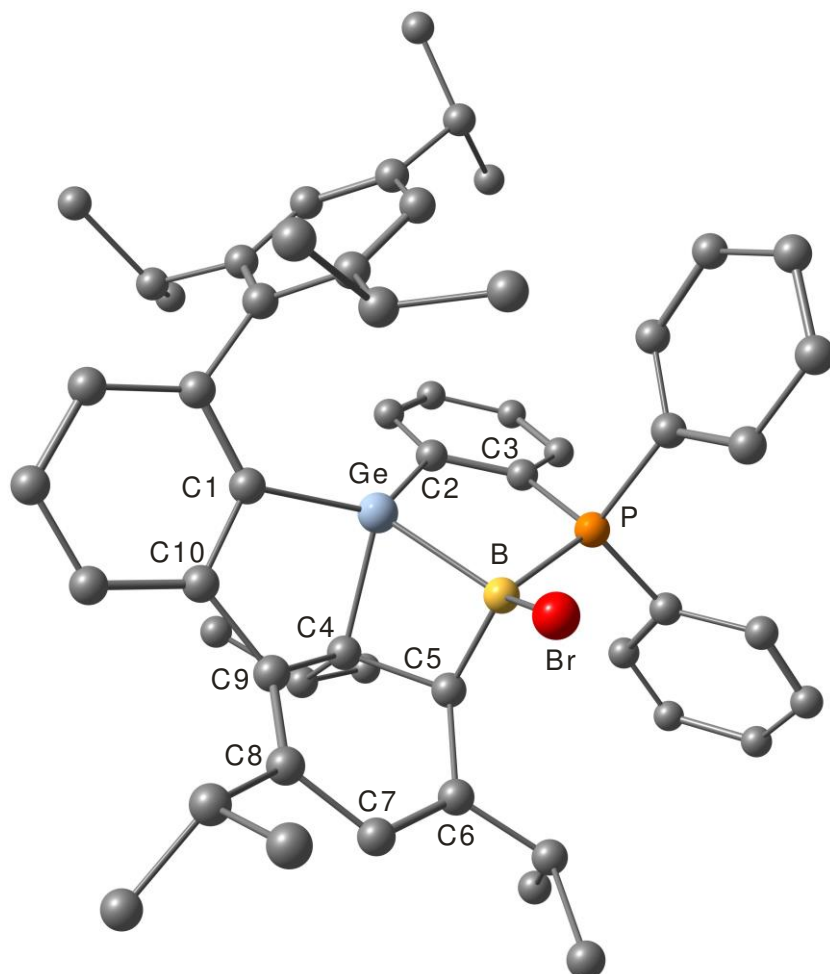


Figure S34. Optimized molecular structure **7**.

Table S7. Selected distances and angles of **7**, measured (molecular structure in the solid state) and calculated values

distance/angle	measured Å / °	calculated Å / °
Ge–B	2.111(5)	2.113
Ge–C1	1.939(4)	1.933
Ge–C2	1.961(4)	1.958
B–P	1.950(5)	1.942
C2–C3	1.402(6)	1.412
B–Br	2.005(5)	2.005
C3–P	1.826(4)	1.828
B–C5	1.662(7)	1.662
C4–C5	1.547(6)	1.552
C5–C6	1.499(6)	1.493
C6–C7	1.337(6)	1.352
C7–C8	1.474(6)	1.464
C8–C9	1.340(6)	1.368
C9–C4	1.549(6)	1.539

C1–Ge–C2	129.6(2)	129.3
C2–Ge–B	101.0(2)	102.2
Ge–B–P	97.5(2)	96.6

The summary of the natural population analysis results with natural charges of 1.37 for Ge, –0.39 for B, 1.32 for P, –0.13 for Br.

Compound **4** Gaussian optimized geometry

121

BGeC54PH63Cl

Ge	-0.034734000	-0.539404000	-0.083977000
Cl	-1.749629000	1.054350000	-2.648885000
P	-0.542449000	2.357437000	-0.054338000
C	0.943191000	-5.177931000	0.144812000
H	1.161961000	-6.246070000	0.201692000
C	-0.377396000	-4.733013000	0.238007000
H	-1.195021000	-5.445717000	0.363402000
C	2.754956000	-1.056228000	-1.477603000
C	1.620788000	0.785225000	3.666662000
H	2.106341000	0.376544000	4.555710000
C	1.988739000	-4.267929000	-0.038419000
H	3.010195000	-4.634948000	-0.138966000
C	-2.206144000	-3.519369000	3.340246000
H	-3.284013000	-3.513385000	3.565412000
H	-1.655690000	-3.622664000	4.288318000
H	-1.994219000	-4.402689000	2.721383000
C	2.029480000	-1.566869000	-2.717734000
H	1.106997000	-2.067975000	-2.386509000
C	0.728996000	2.680735000	2.456406000
H	0.528548000	3.751967000	2.385360000
C	-2.537172000	-2.121532000	1.282434000
C	0.344095000	1.817152000	1.433273000
C	4.369031000	-0.284890000	0.673273000
H	4.995614000	0.019127000	1.513312000
C	1.372523000	2.156983000	3.588383000
H	1.671247000	2.819572000	4.401898000
C	0.615292000	0.432712000	1.483602000
C	-0.663378000	-3.364459000	0.142496000
C	-1.803475000	-2.223473000	2.612326000
H	-0.727232000	-2.299780000	2.386461000
C	1.255909000	-0.071329000	2.618984000
H	1.464421000	-1.140056000	2.691085000
C	-1.996586000	-1.002541000	3.518813000
H	-1.773111000	-0.071492000	2.979626000
H	-1.319851000	-1.062617000	4.383506000
H	-3.024677000	-0.941730000	3.908177000
C	1.735679000	-2.890730000	-0.110115000
C	2.781746000	-1.838223000	-0.292719000
C	3.916904000	-2.438763000	1.923449000
H	2.985530000	-3.001965000	2.101417000
C	3.494117000	0.130885000	-1.518780000
H	3.452930000	0.756015000	-2.412332000
C	0.516033000	3.619447000	-0.837948000
C	-2.250801000	-3.454165000	-2.326811000
H	-1.375819000	-4.054534000	-2.037187000
C	-2.043425000	-2.793632000	0.137831000
C	4.857475000	1.957836000	-0.412991000
H	4.682058000	2.397399000	-1.410293000
C	3.672807000	-1.495055000	0.754039000
C	4.245057000	0.570662000	-0.426151000
C	-2.738823000	4.007393000	-0.470456000
H	-2.317386000	4.161522000	-1.465367000
C	1.414268000	3.180751000	-1.820273000
H	1.398428000	2.128966000	-2.113127000
C	5.017161000	-3.450958000	1.538769000
H	4.787635000	-3.973967000	0.601463000
H	5.153707000	-4.201930000	2.332381000
H	5.973905000	-2.924987000	1.394971000
C	-2.759440000	-2.748810000	-1.077754000
C	2.899502000	-2.640457000	-3.401391000
H	3.856025000	-2.207598000	-3.733490000
H	2.382696000	-3.052440000	-4.281706000
H	3.121561000	-3.468397000	-2.713196000
C	0.395396000	-2.450281000	-0.016393000
C	-1.782922000	-2.441688000	-3.383178000
H	-2.616130000	-1.810243000	-3.724829000
H	-1.360927000	-2.960287000	-4.258003000
H	-1.018308000	-1.765804000	-2.976425000
C	-2.602240000	3.012790000	1.742048000
H	-2.074984000	2.392528000	2.468163000
C	-2.043266000	3.230334000	0.472153000
C	0.519680000	4.961884000	-0.431564000

H	-0.194006000	5.306704000	0.319201000
C	1.627579000	-0.478396000	-3.714716000
H	1.008713000	0.293242000	-3.235907000
H	1.034061000	-0.918361000	-4.529140000
H	2.504852000	0.003321000	-4.174087000
C	2.319996000	4.078289000	-2.386811000
H	3.016437000	3.735224000	-3.154014000
C	4.319343000	-1.748096000	3.233465000
H	5.335113000	-1.328899000	3.169868000
H	4.322983000	-2.478195000	4.056439000
H	3.635998000	-0.931730000	3.496062000
C	-3.300491000	-4.417482000	-2.902263000
H	-3.620689000	-5.151927000	-2.148668000
H	-2.889318000	-4.963302000	-3.765227000
H	-4.195470000	-3.876583000	-3.245709000
C	6.373388000	1.938004000	-0.164976000
H	6.607832000	1.531143000	0.830676000
H	6.787391000	2.956873000	-0.212014000
H	6.891260000	1.318616000	-0.911850000
C	-3.714233000	-1.376880000	1.171477000
H	-4.080430000	-0.835149000	2.043359000
C	-3.831631000	3.585420000	2.070173000
H	-4.258189000	3.416601000	3.060558000
C	1.431385000	5.854920000	-0.997806000
H	1.438280000	6.898931000	-0.679153000
C	2.332485000	5.413721000	-1.973342000
H	3.041426000	6.115717000	-2.416237000
C	-4.403720000	-1.263472000	-0.040761000
C	-3.925617000	-1.978325000	-1.141114000
H	-4.461434000	-1.898316000	-2.091264000
C	-4.517172000	4.367046000	1.134024000
H	-5.480786000	4.809281000	1.392354000
C	-3.970926000	4.571530000	-0.136457000
H	-4.508721000	5.169406000	-0.874330000
C	-5.054061000	1.074919000	-0.600986000
H	-5.884657000	1.773586000	-0.785907000
H	-4.425373000	1.025707000	-1.500561000
H	-4.434131000	1.487085000	0.208418000
C	-5.580342000	-0.318729000	-0.208738000
H	-6.184751000	-0.702606000	-1.049682000
C	-6.487851000	-0.233609000	1.024748000
H	-5.963607000	0.227686000	1.875916000
H	-6.838438000	-1.227622000	1.339400000
H	-7.367714000	0.390955000	0.808763000
B	-0.876495000	0.840523000	-1.101242000
C	4.131214000	2.838116000	0.620299000
H	4.268077000	2.438852000	1.636954000
H	3.051762000	2.868692000	0.420999000
H	4.516844000	3.868885000	0.598456000

Compound 5 Gaussian optimized geometry
121

BGeC54PH63Br

C	0.147720000	1.872161000	1.834402000
C	0.627408000	0.543415000	1.823919000
C	1.225959000	0.047952000	2.986225000
H	1.587328000	-0.981676000	3.012798000
C	1.347987000	0.860317000	4.122699000
H	1.815290000	0.459008000	5.024782000
C	0.870234000	2.172495000	4.117135000
H	0.959901000	2.795908000	5.007908000
C	0.254127000	2.682170000	2.962858000
H	-0.149367000	3.697250000	2.956611000
C	-2.357230000	2.961212000	0.850347000
C	-3.375449000	2.003254000	0.964825000
H	-3.168385000	0.967688000	0.682248000
C	-4.633595000	2.382322000	1.432814000
H	-5.425044000	1.635706000	1.518618000
C	-4.882248000	3.714567000	1.778370000
H	-5.869902000	4.010464000	2.137049000
C	-3.869243000	4.671456000	1.656253000
H	-4.064746000	5.712509000	1.920002000
C	-2.605680000	4.298131000	1.192587000
H	-1.816295000	5.044246000	1.084473000
C	0.119839000	3.819546000	-0.388204000
C	1.417062000	4.179743000	0.007423000
H	1.903983000	3.640662000	0.821308000
C	2.080446000	5.220497000	-0.644508000
H	3.088097000	5.497978000	-0.330824000
C	1.459450000	5.901144000	-1.696613000
H	1.981421000	6.713636000	-2.205258000
C	0.169981000	5.537707000	-2.099076000
H	-0.314390000	6.061770000	-2.924972000
C	-0.501860000	4.501435000	-1.450147000
H	-1.504004000	4.211590000	-1.770739000
C	0.719484000	-2.292610000	0.260237000
C	2.069776000	-2.693301000	0.185604000

C	2.371333000	-4.055970000	0.328522000
H	3.406265000	-4.388063000	0.239842000
C	1.359074000	-4.990296000	0.561595000
H	1.613400000	-6.045335000	0.680497000
C	0.022281000	-4.587503000	0.604799000
H	-0.773299000	-5.322456000	0.741513000
C	-0.311441000	-3.238015000	0.427324000
C	-1.722587000	-2.769604000	0.280670000
C	-2.312696000	-2.839864000	-1.002443000
C	-4.266203000	-1.640907000	-0.157138000
C	-3.671571000	-1.603338000	1.107760000
H	-4.207911000	-1.108086000	1.920607000
C	-2.403302000	-2.144078000	1.348127000
C	-3.575445000	-2.272143000	-1.195376000
H	-4.019716000	-2.300664000	-2.192686000
C	3.107338000	-1.660847000	-0.109659000
C	4.072004000	-1.288168000	0.854854000
C	4.943016000	-0.229367000	0.565833000
H	5.677404000	0.075532000	1.315043000
C	4.892021000	0.467446000	-0.641536000
C	3.962840000	0.054005000	-1.601679000
H	3.921193000	0.571358000	-2.560483000
C	3.075290000	-0.999602000	-1.369783000
C	5.793749000	1.664834000	-0.880240000
H	6.541325000	1.671504000	-0.067867000
C	6.549128000	1.581640000	-2.215274000
H	7.124984000	0.647666000	-2.288208000
H	5.855600000	1.617281000	-3.069068000
H	7.245895000	2.427184000	-2.319687000
C	4.980513000	2.968242000	-0.782255000
H	4.480574000	3.043676000	0.194245000
H	5.629464000	3.848646000	-0.911570000
H	4.200045000	3.001053000	-1.557370000
C	5.319425000	-3.093769000	2.084302000
H	5.132084000	-3.803245000	1.267374000
H	6.293397000	-2.617365000	1.892375000
H	5.395484000	-3.661764000	3.024457000
C	4.215068000	-2.022999000	2.180567000
H	3.262182000	-2.539766000	2.379085000
C	4.511641000	-1.089892000	3.366003000
H	4.414016000	-1.639920000	4.314339000
H	5.540268000	-0.700546000	3.322929000
H	3.827737000	-0.231794000	3.388404000
C	2.178554000	-1.489311000	-2.503700000
H	1.255884000	-1.892794000	-2.062518000
C	2.865499000	-2.658415000	-3.234683000
H	3.084854000	-3.484597000	-2.543017000
H	2.217554000	-3.043846000	-4.036890000
H	3.814565000	-2.329422000	-3.685717000
C	1.762216000	-0.387326000	-3.482774000
H	1.318425000	0.464958000	-2.948942000
H	2.611388000	-0.024687000	-4.082632000
H	1.009319000	-0.774863000	-4.183855000
C	-1.597478000	-3.513473000	-2.165760000
H	-0.546710000	-3.657457000	-1.872685000
C	-1.596059000	-2.663078000	-3.442962000
H	-0.991101000	-3.152129000	-4.221680000
H	-2.610509000	-2.528782000	-3.848522000
H	-1.183034000	-1.663151000	-3.252976000
C	-2.196666000	-4.906926000	-2.424919000
H	-1.657712000	-5.418686000	-3.237162000
H	-2.142920000	-5.535919000	-1.524400000
H	-3.256145000	-4.826220000	-2.714854000
C	-1.768002000	-2.059221000	2.727629000
H	-0.676642000	-2.032002000	2.577180000
C	-2.083766000	-3.327339000	3.541199000
H	-1.597293000	-3.288826000	4.528287000
H	-3.169630000	-3.424949000	3.696160000
H	-1.733042000	-4.229531000	3.020081000
C	-2.151260000	-0.794360000	3.504096000
H	-1.544615000	-0.715557000	4.417637000
H	-1.975371000	0.111123000	2.907109000
H	-3.208562000	-0.805970000	3.810170000
C	-5.562438000	0.068136000	-1.498413000
H	-4.789282000	0.820791000	-1.291195000
H	-5.324124000	-0.386328000	-2.471975000
H	-6.532013000	0.580399000	-1.595851000
C	-6.695388000	-2.056816000	-0.700304000
H	-6.760367000	-2.801824000	0.105999000
H	-7.684059000	-1.587916000	-0.822135000
H	-6.458518000	-2.591400000	-1.633116000
C	-5.621673000	-0.999167000	-0.393623000
H	-5.905545000	-0.498230000	0.549172000
B	-0.805708000	0.869901000	-0.795650000
P	-0.717478000	2.374750000	0.317174000
Ge	0.247592000	-0.400876000	0.153565000
Br	-1.733040000	1.049334000	-2.496867000

Compound **6** Gaussian optimized geometry
121

BGeC54PH63Cl

Cl	-2.005947000	0.027776000	2.329332000
Ge	0.098861000	0.631465000	-0.413941000
P	-1.216562000	-2.054783000	0.071936000
C	-1.490486000	1.596084000	-1.186171000
C	-1.637938000	1.964359000	-2.674832000
H	-2.554634000	2.580790000	-2.768602000
C	-0.456173000	2.804016000	-3.177126000
H	-0.592790000	3.073227000	-4.235719000
H	0.485226000	2.236086000	-3.091351000
H	-0.334594000	3.730944000	-2.601821000
C	-1.806525000	0.732613000	-3.575173000
H	-1.838717000	1.032350000	-4.633759000
H	-2.736195000	0.184872000	-3.364789000
H	-0.961942000	0.036226000	-3.448591000
C	-1.394829000	2.832242000	-0.275361000
C	-0.011730000	3.320220000	-0.035341000
C	0.419426000	4.641606000	0.189758000
H	-0.280601000	5.473179000	0.097405000
C	1.760112000	4.898440000	0.497863000
H	2.080648000	5.929166000	0.663589000
C	2.698721000	3.863950000	0.605287000
H	3.731490000	4.090198000	0.876198000
C	2.307008000	2.538969000	0.358508000
C	0.974312000	2.302933000	0.008830000
C	3.174724000	1.325601000	0.445017000
C	4.126430000	1.039066000	-0.559886000
C	4.533010000	2.102155000	-1.571790000
H	3.717572000	2.840876000	-1.617707000
C	5.795678000	2.829768000	-1.069539000
H	6.072757000	3.651431000	-1.747999000
H	6.643936000	2.129573000	-1.011705000
H	5.642343000	3.247002000	-0.064645000
C	4.764468000	1.573653000	-2.993922000
H	4.999845000	2.408192000	-3.671135000
H	3.877182000	1.062079000	-3.392758000
H	5.608819000	0.869196000	-3.038712000
C	4.728025000	-0.225993000	-0.583328000
H	5.447067000	-0.456926000	-1.372531000
C	4.413536000	-1.208973000	0.358896000
C	5.007838000	-2.603818000	0.278962000
H	4.665417000	-3.146108000	1.177806000
C	4.481289000	-3.357004000	-0.953860000
H	4.861836000	-4.390056000	-0.978415000
H	4.799573000	-2.855682000	-1.880863000
H	3.382736000	-3.389308000	-0.963583000
C	6.544520000	-2.584544000	0.300966000
H	6.948426000	-3.608609000	0.304741000
H	6.921026000	-2.059544000	1.190660000
H	6.945837000	-2.071445000	-0.586509000
C	3.516739000	-0.883529000	1.381028000
H	3.288212000	-1.639353000	2.134534000
C	2.897011000	0.368314000	1.456163000
C	2.002623000	0.723908000	2.639963000
H	1.124601000	1.262853000	2.250829000
C	1.481894000	-0.484492000	3.419707000
H	0.753574000	-0.154255000	4.173023000
H	2.291482000	-1.014531000	3.945968000
H	0.971172000	-1.199240000	2.763342000
C	2.751419000	1.689687000	3.579302000
H	2.109636000	1.974683000	4.426932000
H	3.050896000	2.607141000	3.054389000
H	3.659097000	1.210248000	3.978723000
C	-2.503663000	3.219082000	0.426059000
C	-3.751632000	2.463650000	0.296894000
H	-4.659861000	2.924395000	0.690236000
C	-3.782737000	1.185098000	-0.142170000
C	-5.005090000	0.298449000	-0.157783000
H	-4.651255000	-0.706544000	0.145774000
C	-5.564358000	0.168974000	-1.588584000
H	-6.369575000	-0.580740000	-1.628064000
H	-4.784149000	-0.138107000	-2.299414000
H	-5.969585000	1.134918000	-1.927450000
C	-6.105429000	0.726379000	0.817328000
H	-6.925444000	-0.007565000	0.818494000
H	-6.535978000	1.698884000	0.531624000
H	-5.714004000	0.812785000	1.840838000
C	-2.500693000	0.573001000	-0.600983000
H	-2.739264000	-0.171211000	-1.378718000
C	-2.503292000	4.336160000	1.456670000
H	-1.455603000	4.601543000	1.659533000
C	-3.115523000	3.885528000	2.794442000
H	-2.974800000	4.667149000	3.557067000
H	-2.640378000	2.959729000	3.147954000

H	-4.195639000	3.694603000	2.708897000
C	-3.211495000	5.588421000	0.912047000
H	-3.195255000	6.402020000	1.654129000
H	-4.264905000	5.372870000	0.672783000
H	-2.729596000	5.947499000	-0.009666000
C	0.755639000	-0.868554000	-1.488703000
C	-0.001122000	-2.044016000	-1.292259000
C	-2.652451000	-2.976926000	-0.553284000
C	-3.082320000	-2.723237000	-1.869468000
H	-2.465464000	-2.119801000	-2.537144000
C	-4.289121000	-3.251083000	-2.328121000
H	-4.613763000	-3.044176000	-3.349187000
C	-5.079125000	-4.036675000	-1.483916000
H	-6.025378000	-4.444820000	-1.842736000
C	-4.648964000	-4.304477000	-0.180943000
H	-5.255146000	-4.928050000	0.478566000
C	-3.443543000	-3.777088000	0.285931000
H	-3.115850000	-3.994785000	1.302729000
C	-0.430517000	-3.001932000	1.407522000
C	-1.076557000	-3.132561000	2.650539000
H	-2.054745000	-2.680220000	2.809731000
C	-0.437249000	-3.788238000	3.703131000
H	-0.941792000	-3.877111000	4.666557000
C	0.850656000	-4.305312000	3.534092000
H	1.351208000	-4.806448000	4.364418000
C	1.501431000	-4.163331000	2.306344000
H	2.512684000	-4.550598000	2.170455000
C	0.867445000	-3.512438000	1.247247000
H	1.392540000	-3.380254000	0.301963000
C	0.223113000	-3.184986000	-2.077977000
H	-0.372958000	-4.086467000	-1.919917000
C	1.215906000	-3.162265000	-3.059054000
H	1.397639000	-4.048846000	-3.668699000
C	1.981463000	-2.005423000	-3.251792000
H	2.763678000	-1.992665000	-4.013553000
C	1.749228000	-0.869340000	-2.475343000
H	2.342826000	0.029320000	-2.637483000
B	-1.590350000	-0.201282000	0.556207000

Compound **7** Gaussian optimized geometry
121

BGeC54PH63Br

Br	-2.065737000	0.033716000	2.315451000
Ge	0.191161000	0.626478000	-0.489734000
P	-1.124087000	-2.068219000	-0.056816000
C	-1.373242000	1.581077000	-1.322585000
C	-1.467739000	1.948231000	-2.816235000
H	-2.380692000	2.564337000	-2.942116000
C	-0.269735000	2.788863000	-3.276362000
H	-0.373628000	3.066062000	-4.336594000
H	0.667650000	2.218490000	-3.166743000
H	-0.164905000	3.711226000	-2.690546000
C	-1.605522000	0.715915000	-3.721390000
H	-1.593554000	1.014412000	-4.780739000
H	-2.545813000	0.173508000	-3.547763000
H	-0.770636000	0.015413000	-3.559763000
C	-1.321854000	2.819640000	-0.411312000
C	0.047517000	3.314014000	-0.113701000
C	0.463610000	4.638334000	0.122703000
H	-0.235477000	5.466562000	-0.000321000
C	1.790368000	4.903174000	0.479886000
H	2.098890000	5.936133000	0.654221000
C	2.730667000	3.874709000	0.622029000
H	3.752527000	4.107699000	0.926256000
C	2.355913000	2.546871000	0.364147000
C	1.036806000	2.302294000	-0.027851000
C	3.233512000	1.341829000	0.467307000
C	4.214029000	1.074284000	-0.515273000
C	4.632482000	2.147873000	-1.511355000
H	3.809649000	2.876948000	-1.574321000
C	5.873423000	2.887664000	-0.974199000
H	6.156853000	3.716984000	-1.640624000
H	6.728648000	2.197598000	-0.899556000
H	5.690210000	3.296486000	0.029108000
C	4.905098000	1.630583000	-2.930378000
H	5.148796000	2.471907000	-3.596148000
H	4.033248000	1.113167000	-3.354945000
H	5.757375000	0.934891000	-2.958501000
C	4.831482000	-0.183222000	-0.532241000
H	5.772012000	-0.399977000	-1.305401000
C	4.505964000	-1.176496000	0.395141000
C	5.116996000	-2.564257000	0.318221000
H	4.766932000	-3.114778000	1.209052000
C	4.616258000	-3.315883000	-0.926351000
H	5.007459000	-4.344919000	-0.951439000
H	4.942726000	-2.805421000	-1.845458000

H	3.518326000	-3.359208000	-0.952306000
C	6.652780000	-2.529358000	0.362880000
H	7.067077000	-3.549221000	0.370821000
H	7.010923000	-2.002364000	1.258956000
H	7.062171000	-2.010804000	-0.517705000
C	3.580199000	-0.869084000	1.396811000
H	3.342814000	-1.632592000	2.139635000
C	2.941980000	0.373853000	1.464371000
C	2.006691000	0.706333000	2.623181000
H	1.121281000	1.213031000	2.207559000
C	1.506651000	-0.513274000	3.399175000
H	0.753313000	-0.199321000	4.134614000
H	2.321563000	-1.014181000	3.945642000
H	1.030361000	-1.248609000	2.739451000
C	2.695890000	1.701200000	3.577639000
H	2.021064000	1.965585000	4.405886000
H	2.977578000	2.627265000	3.058359000
H	3.607963000	1.254378000	4.004038000
C	-2.463470000	3.207585000	0.234746000
C	-3.698200000	2.440651000	0.059890000
H	-4.624531000	2.894724000	0.416892000
C	-3.702341000	1.158194000	-0.368970000
C	-4.914885000	0.259445000	-0.415846000
H	-4.558854000	-0.740608000	-0.099143000
C	-5.433682000	0.120755000	-1.860833000
H	-6.227446000	-0.639709000	-1.920590000
H	-4.630481000	-0.176859000	-2.549898000
H	-5.842446000	1.080717000	-2.212236000
C	-6.043885000	0.678820000	0.529636000
H	-6.854705000	-0.065098000	0.514668000
H	-6.478940000	1.644683000	0.228704000
H	-5.677274000	0.774136000	1.561514000
C	-2.400146000	0.552362000	-0.778348000
H	-2.607858000	-0.190016000	-1.566796000
C	-2.517039000	4.339590000	1.247710000
H	-1.481294000	4.615069000	1.493114000
C	-3.186135000	3.908823000	2.564500000
H	-3.090621000	4.708317000	3.315498000
H	-2.716491000	2.997356000	2.959652000
H	-4.258540000	3.701497000	2.433391000
C	-3.207536000	5.577810000	0.650754000
H	-3.229629000	6.403144000	1.379566000
H	-4.247924000	5.351311000	0.368458000
H	-2.686788000	5.924944000	-0.254185000
C	0.889349000	-0.865662000	-1.548006000
C	0.125405000	-2.042076000	-1.390761000
C	-2.540306000	-2.993532000	-0.720356000
C	-2.931415000	-2.745210000	-2.049478000
H	-2.294365000	-2.145534000	-2.701328000
C	-4.125866000	-3.272545000	-2.540006000
H	-4.420670000	-3.069987000	-3.570927000
C	-4.942050000	-4.051241000	-1.714674000
H	-5.878994000	-4.458293000	-2.098318000
C	-4.550403000	-4.313487000	-0.398569000
H	-5.177499000	-4.931170000	0.246721000
C	-3.357307000	-3.787162000	0.099916000
H	-3.060631000	-4.000340000	1.126819000
C	-0.352737000	-3.021683000	1.284479000
C	-1.026752000	-3.204212000	2.505954000
H	-2.020844000	-2.783432000	2.652436000
C	-0.397197000	-3.870837000	3.557550000
H	-0.924483000	-3.999003000	4.504198000
C	0.907934000	-4.349618000	3.409620000
H	1.399810000	-4.860247000	4.239342000
C	1.586173000	-4.156794000	2.203990000
H	2.610870000	-4.512721000	2.084350000
C	0.962758000	-3.493157000	1.146534000
H	1.510027000	-3.319212000	0.221060000
C	0.373031000	-3.172901000	-2.183962000
H	-0.226760000	-4.076489000	-2.055272000
C	1.395085000	-3.137862000	-3.134283000
H	1.594214000	-4.016193000	-3.750402000
C	2.168306000	-1.980168000	-3.286913000
H	2.973817000	-1.958595000	-4.023795000
C	1.914172000	-0.854581000	-2.502156000
H	2.514919000	0.044545000	-2.632062000
B	-1.525968000	-0.224111000	0.402130000

NBO and NRT analyses were performed on model complexes with reduced organic complexity directly derived from the X-ray structures of **4** and **5**. NBO and NRT analyses were performed with NBO7 programme^[9] on a single point calculation using PBE0^[10] functional and def-SVP

basis set^[5c, 5d] for all elements on a structure optimised using BP86-D3BJ functional and def2svp basis set.^[5b, 6, 11] The general geometric characteristics of the central heterocycles are virtually not affected by the computational ligand reduction.

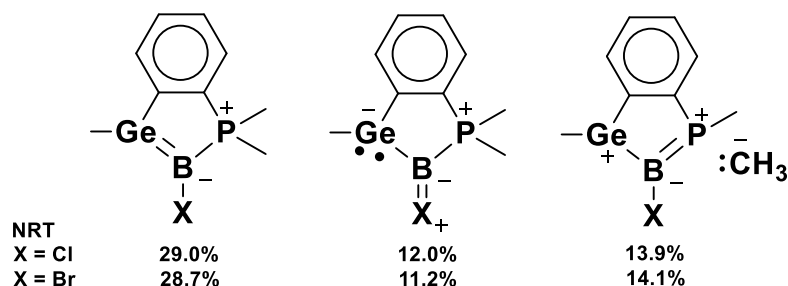


Figure S35. Results of NRT analyses.

XYZ coordinates (4*)

Ge	7.831158000	12.489016000	14.356643000
Cl	11.239320000	12.333888000	14.939700000
P	9.140503000	9.976144000	15.209326000
C	4.597063000	9.608462000	14.576022000
H	3.508675000	9.552024000	14.416485000
C	6.693507000	8.539908000	15.186010000
H	7.250332000	7.643807000	15.504774000
C	7.354561000	9.757334000	14.979464000
C	5.299461000	8.463102000	14.982594000
H	4.770162000	7.511914000	15.142180000
C	6.658613000	10.929808000	14.566998000
C	5.267077000	10.830976000	14.369376000
H	4.691882000	11.714779000	14.050354000
C	9.987484000	8.754024000	14.151626000
C	6.957261000	14.146164000	13.778795000
C	9.544625000	9.460038000	16.912525000
B	9.540852000	11.773508000	14.811854000
H	7.709732000	14.951715000	13.688971000
H	6.467571000	14.002483000	12.795794000
H	6.189072000	14.454921000	14.514642000
H	10.622245000	9.646123000	17.089744000
H	8.956275000	10.082293000	17.612569000
H	9.321282000	8.388720000	17.082201000
H	11.080299000	8.915018000	14.234818000
H	9.743167000	7.714916000	14.446097000
H	9.680042000	8.929636000	13.103866000

XYZ coordinates (5*)

C	1.142292000	0.644239000	2.852833000
C	0.251284000	0.471999000	3.950860000
C	-1.009287000	1.096770000	3.878205000
H	-1.726545000	0.988299000	4.707536000
C	-1.366907000	1.863588000	2.751326000
H	-2.357523000	2.343783000	2.713014000
C	-0.476289000	2.022184000	1.677862000
H	-0.761713000	2.621581000	0.800511000
C	0.791555000	1.405678000	1.730715000
H	1.494414000	1.527830000	0.890639000
B	2.726306000	-1.071492000	4.691873000
P	2.743004000	-0.192197000	3.033620000
Ge	1.002631000	-0.643430000	5.380464000
Br	4.305694000	-2.089521000	5.226635000
C	-0.141880000	-0.935924000	6.943311000
H	-1.099736000	-1.400361000	6.637130000
H	0.370062000	-1.607987000	7.657154000
H	-0.360379000	0.024963000	7.449238000
C	2.964583000	-1.284472000	1.590196000
H	3.907935000	-1.849589000	1.721570000

H	2.122465000	-2.000325000	1.562687000
H	3.004075000	-0.713428000	0.642811000
C	4.047020000	1.070461000	2.856069000
H	3.891639000	1.842379000	3.632528000
H	5.028153000	0.585264000	3.026693000
H	4.034093000	1.538542000	1.852733000

TDDFT calculations

TDDFT calculations were performed in ORCA4.1.^[12] A TDDFT single-point calculation with CAM-B3LYP functional^[13] and RIJCOSX approximation^[14] with def2-SVP basis set on all atoms was performed on structures obtained BP86-D3BJ optimisations with def2-TZVP basis sets.^[5b, 5d, 6, 11] Difference Density plots were obtained using the orca_plot programme that is included in the ORCA4.1 distribution. Graphical depictions were produced with ChemCraft.^[15]

The simulated TDDFT spectra of **4** and **6** are in good agreement with the experimental spectra of **4** and **6**.

Table S8. Summary of TDDFT results for 4 (CAM-B3LYP/def2SVP // BP86-D3BJ/def2TZVP)

excitation	energy (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	F _{osc}	orbital contributions (HOMO: 227a)
1	19863.2	503.4	0.052744534	227a -> 228a : 0.931371 (c= -0.96507559) 227a -> 229a : 0.016008 (c= 0.12652098) 227a -> 230a : 0.010752 (c= -0.10369045)
2	24648.4	405.7	0.01683572	227a -> 228a : 0.020662 (c= -0.14374286) 227a -> 229a : 0.112272 (c= -0.33506958) 227a -> 230a : 0.698987 (c= 0.83605422) 227a -> 231a : 0.037588 (c= 0.19387732) 227a -> 232a : 0.018048 (c= 0.13434117) 227a -> 233a : 0.031730 (c= 0.17812814) 227a -> 240a : 0.022512 (c= -0.15004137) 227a -> 242a : 0.013429 (c= -0.11588308)
3	25632.4	390.1	0.098013396	227a -> 229a : 0.843685 (c= 0.91852302) 227a -> 230a : 0.103121 (c= 0.32112514)
4	28070.3	356.2	0.003391853	227a -> 230a : 0.096680 (c= 0.31093454) 227a -> 231a : 0.681839 (c= -0.82573563) 227a -> 232a : 0.053179 (c= -0.23060522) 227a -> 233a : 0.129020 (c= -0.35919367) 227a -> 234a : 0.012243 (c= -0.11065008)
5	28853.2	346.6	0.036632219	227a -> 232a : 0.587759 (c= -0.76665435) 227a -> 233a : 0.322272 (c= 0.56769049) 227a -> 234a : 0.033557 (c= 0.18318649) 227a -> 235a : 0.016281 (c= 0.12759514)
6	29281.8	341.5	0.031300013	227a -> 230a : 0.018246 (c= 0.13507840) 227a -> 231a : 0.236145 (c= 0.48594704) 227a -> 232a : 0.312308 (c= -0.55884519) 227a -> 233a : 0.362110 (c= -0.60175583) 227a -> 234a : 0.032618 (c= -0.18060548) 227a -> 235a : 0.015243 (c= -0.12346431)
7	31114.0	321.4	0.045998744	227a -> 233a : 0.070566 (c= -0.26564192) 227a -> 234a : 0.871832 (c= 0.93371936) 227a -> 235a : 0.021507 (c= -0.14665434)
8	32615.3	306.6	0.028920477	227a -> 233a : 0.037228 (c= -0.19294477) 227a -> 234a : 0.011704 (c= 0.10818641) 227a -> 235a : 0.908448 (c= 0.95312553)

9	34170.1	292.7	0.007066158	227a -> 236a : 0.895889 (c= -0.94651415) 227a -> 238a : 0.024411 (c= -0.15624102) 227a -> 239a : 0.018812 (c= -0.13715638) 227a -> 240a : 0.010454 (c= 0.10224497)
10	34970.9	286.0	0.016358208	227a -> 237a : 0.656886 (c= 0.81048483) 227a -> 238a : 0.259612 (c= 0.50952100) 227a -> 239a : 0.029950 (c= -0.17306118)

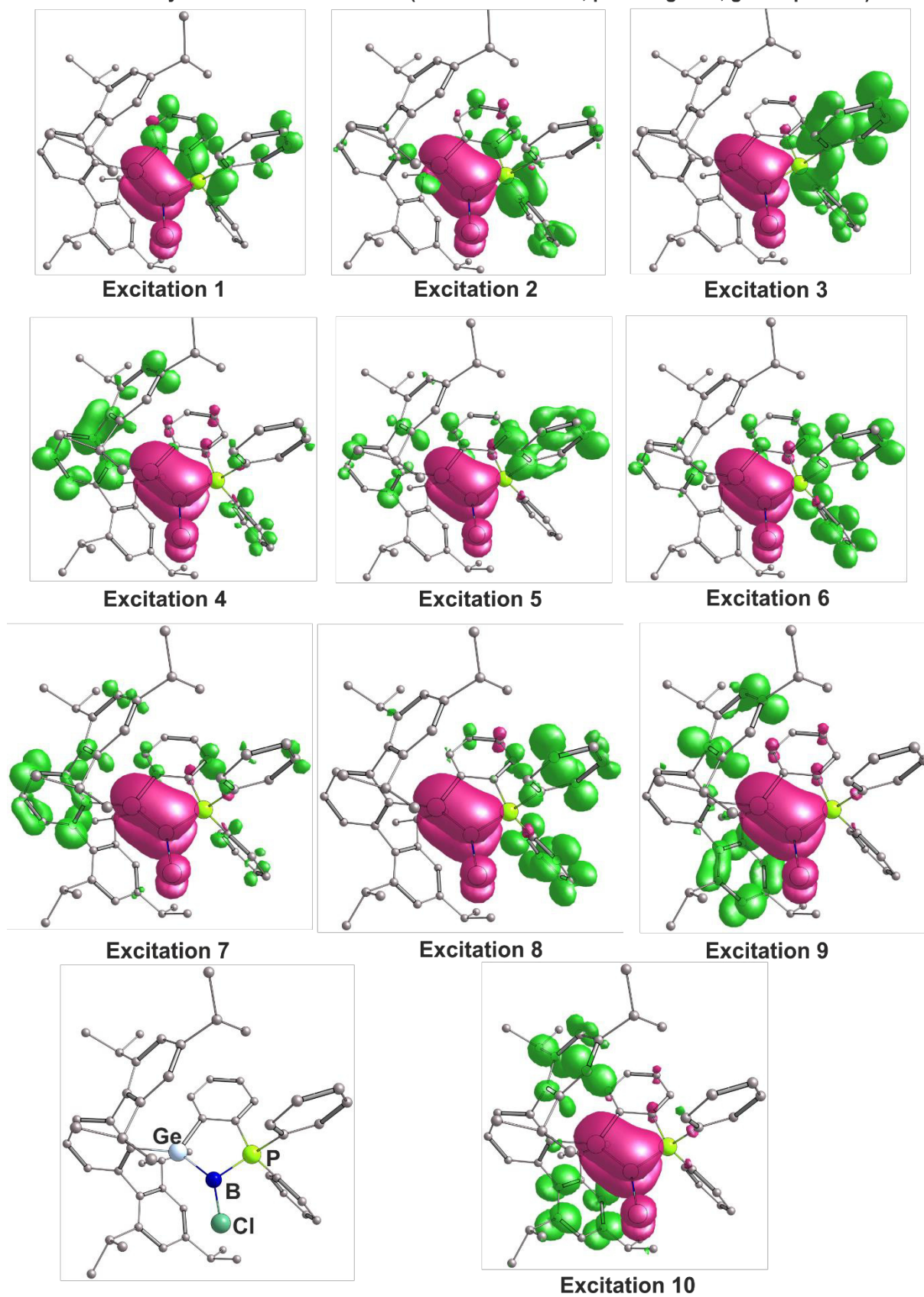
Difference Density Plots for Transitions in **4** (Isovalue 0.002 a.u.; pink: negative, green: positive)Figure S 36. Density plots for Transitions in **4**.

Table S9. Summary of TDDFT results for 6 (CAM-B3LYP/def2SVP // BP86-D3BJ/def2TZVP)

excitation	energy (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	F _{osc}	orbital contributions (HOMO: 227a)
1	31211.5	320.4	0.190329279	226a -> 229a : 0.012824 (c= 0.11324401) 226a -> 230a : 0.013899 (c= -0.11789609) 227a -> 228a : 0.188329 (c= 0.43396851) 227a -> 229a : 0.175921 (c= 0.41942924) 227a -> 230a : 0.159997 (c= -0.39999677) 227a -> 231a : 0.045495 (c= -0.21329450) 227a -> 232a : 0.232766 (c= 0.48245836) 227a -> 233a : 0.059106 (c= -0.24311651) 227a -> 236a : 0.030827 (c= -0.17557657)
2	31379.9	318.7	0.005520074	226a -> 228a : 0.036155 (c= -0.19014503) 226a -> 229a : 0.273445 (c= 0.52292003) 226a -> 230a : 0.025235 (c= -0.15885436) 227a -> 228a : 0.093751 (c= -0.30618753) 227a -> 229a : 0.379522 (c= 0.61605332) 227a -> 232a : 0.086719 (c= -0.29448112) 227a -> 233a : 0.012922 (c= 0.11367633) 227a -> 234a : 0.017127 (c= 0.13087110) 227a -> 235a : 0.022783 (c= 0.15093987)
3	32466.5	308.0	0.016609380	226a -> 228a : 0.265928 (c= -0.51568181) 226a -> 232a : 0.011289 (c= -0.10625202) 227a -> 228a : 0.320404 (c= -0.56604243) 227a -> 229a : 0.017873 (c= -0.13368838) 227a -> 230a : 0.077521 (c= -0.27842643) 227a -> 232a : 0.111764 (c= 0.33431167) 227a -> 234a : 0.058261 (c= -0.24137336) 227a -> 235a : 0.056106 (c= -0.23686675)
4	34073.6	293.5	0.006719637	225a -> 229a : 0.016711 (c= 0.12927012) 226a -> 228a : 0.111616 (c= 0.33408997) 226a -> 229a : 0.227655 (c= 0.47713172) 226a -> 230a : 0.147817 (c= -0.38446987) 226a -> 231a : 0.016685 (c= -0.12916901) 226a -> 234a : 0.013540 (c= 0.11636078) 227a -> 229a : 0.158168 (c= -0.39770369) 227a -> 230a : 0.121283 (c= -0.34825730) 227a -> 233a : 0.023852 (c= 0.15444220) 227a -> 235a : 0.090195 (c= -0.30032542) 227a -> 237a : 0.010556 (c= -0.10274046)
5	35209.0	284.0	0.019329829	225a -> 228a : 0.032237 (c= 0.17954645) 225a -> 229a : 0.019530 (c= -0.13975122) 226a -> 228a : 0.314851 (c= 0.56111612) 226a -> 229a : 0.156181 (c= -0.39519745) 227a -> 228a : 0.216376 (c= -0.46516220) 227a -> 229a : 0.084207 (c= 0.29018518) 227a -> 230a : 0.111813 (c= -0.33438473)
6	35788.0	279.4	0.082291447	222a -> 235a : 0.011044 (c= 0.10508929) 225a -> 229a : 0.016610 (c= -0.12887873) 226a -> 228a : 0.053715 (c= -0.23176533) 226a -> 229a : 0.072121 (c= -0.26855348) 226a -> 231a : 0.024830 (c= 0.15757536) 226a -> 232a : 0.071816 (c= -0.26798443) 226a -> 233a : 0.022175 (c= 0.14891292) 227a -> 228a : 0.081227 (c= 0.28500266) 227a -> 229a : 0.017666 (c= 0.13291245) 227a -> 230a : 0.161521 (c= -0.40189727)

				227a -> 232a : 0.148748 (c= -0.38567865) 227a -> 233a : 0.106516 (c= 0.32636853) 227a -> 234a : 0.021891 (c= 0.14795731) 227a -> 235a : 0.097533 (c= -0.31230303)
7	36479.1	274.1	0.188887121	226a -> 228a : 0.076337 (c= -0.27629133) 226a -> 229a : 0.065548 (c= -0.25602283) 226a -> 230a : 0.191613 (c= -0.43773629) 226a -> 231a : 0.011704 (c= -0.10818348) 226a -> 232a : 0.077768 (c= 0.27886911) 226a -> 235a : 0.010240 (c= -0.10119274) 227a -> 229a : 0.051044 (c= -0.22592912) 227a -> 230a : 0.091760 (c= -0.30291976) 227a -> 231a : 0.020024 (c= -0.14150543) 227a -> 232a : 0.027494 (c= -0.16581366) 227a -> 234a : 0.062820 (c= 0.25063853) 227a -> 235a : 0.199121 (c= 0.44622956) 227a -> 237a : 0.013084 (c= 0.11438726)
8	36850.9	271.4	0.025403705	226a -> 230a : 0.114849 (c= 0.33889352) 226a -> 231a : 0.170720 (c= -0.41318264) 226a -> 234a : 0.014578 (c= 0.12073993) 227a -> 228a : 0.019571 (c= -0.13989564) 227a -> 231a : 0.566622 (c= -0.75274266) 227a -> 234a : 0.048427 (c= 0.22006058)
9	37799.7	264.6	0.120904129	225a -> 230a : 0.020194 (c= 0.14210675) 226a -> 228a : 0.012498 (c= 0.11179486) 226a -> 229a : 0.089998 (c= 0.29999721) 226a -> 230a : 0.206381 (c= 0.45429125) 226a -> 231a : 0.106253 (c= 0.32596455) 226a -> 232a : 0.047963 (c= -0.21900537) 226a -> 235a : 0.024870 (c= 0.15770383) 227a -> 229a : 0.064116 (c= -0.25321049) 227a -> 230a : 0.134724 (c= -0.36704702) 227a -> 232a : 0.013272 (c= -0.11520311) 227a -> 233a : 0.019671 (c= -0.14025328) 227a -> 234a : 0.018155 (c= 0.13474111) 227a -> 235a : 0.166241 (c= 0.40772675)
10	38823.4	257.6	0.008605512	224a -> 232a : 0.016900 (c= -0.12999894) 225a -> 229a : 0.012441 (c= 0.11153797) 225a -> 230a : 0.040186 (c= -0.20046435) 226a -> 228a : 0.013436 (c= 0.11591473) 226a -> 229a : 0.014845 (c= -0.12183971) 226a -> 230a : 0.081354 (c= -0.28522564) 226a -> 232a : 0.388534 (c= -0.62332470) 226a -> 233a : 0.065291 (c= 0.25552166) 226a -> 234a : 0.023772 (c= 0.15418181) 226a -> 236a : 0.019506 (c= 0.13966356) 227a -> 231a : 0.041313 (c= -0.20325536) 227a -> 232a : 0.012950 (c= -0.11379764) 227a -> 233a : 0.077047 (c= -0.27757398) 227a -> 234a : 0.014396 (c= -0.11998208) 227a -> 235a : 0.029153 (c= 0.17074369) 227a -> 238a : 0.013695 (c= 0.11702739)

Difference Density Plots for Transitions in 6 (Isovalue 0.002 a.u.; pink: negative, green: positive)

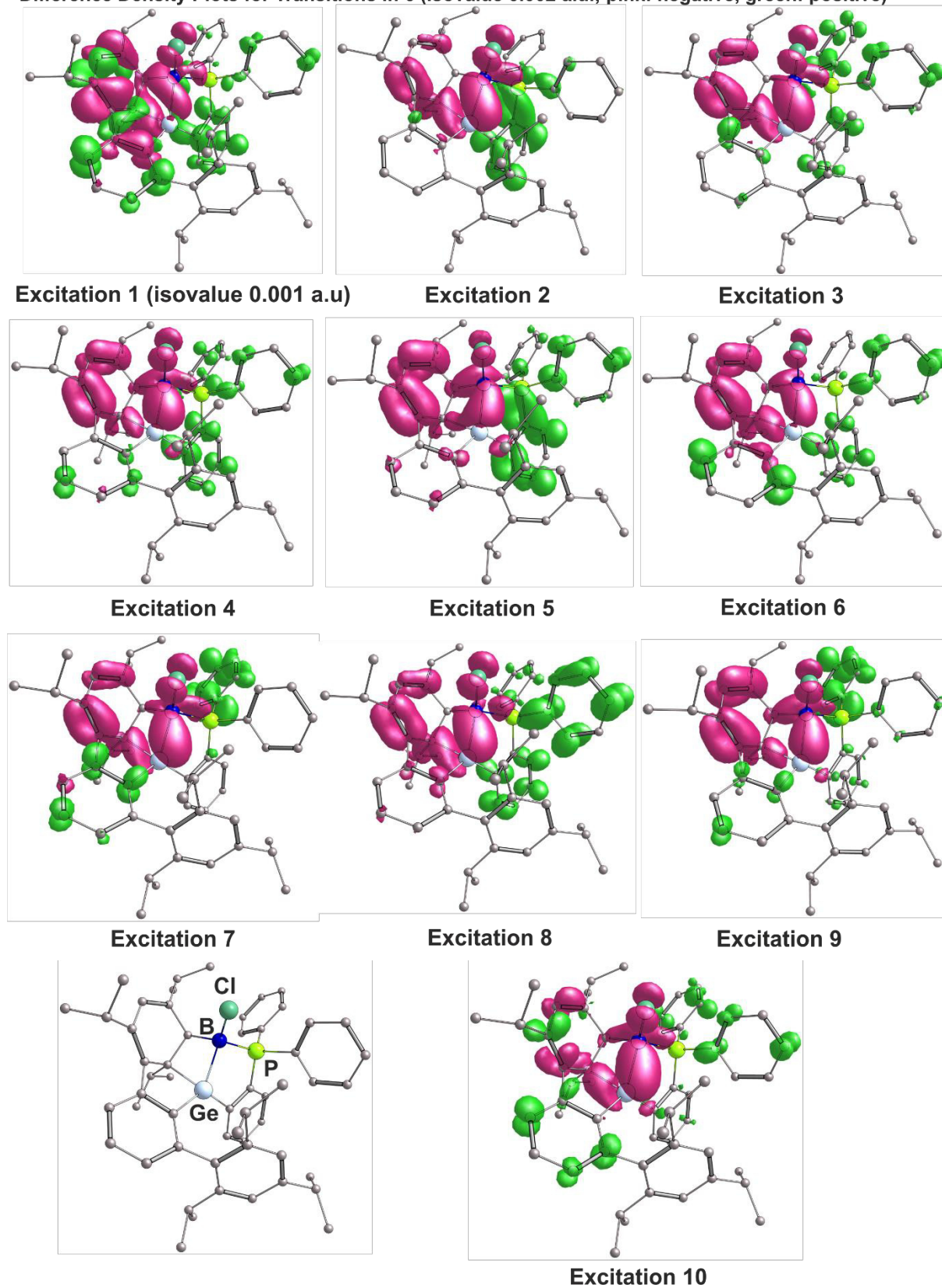


Figure S 37. Density plots for Transitions in 6.

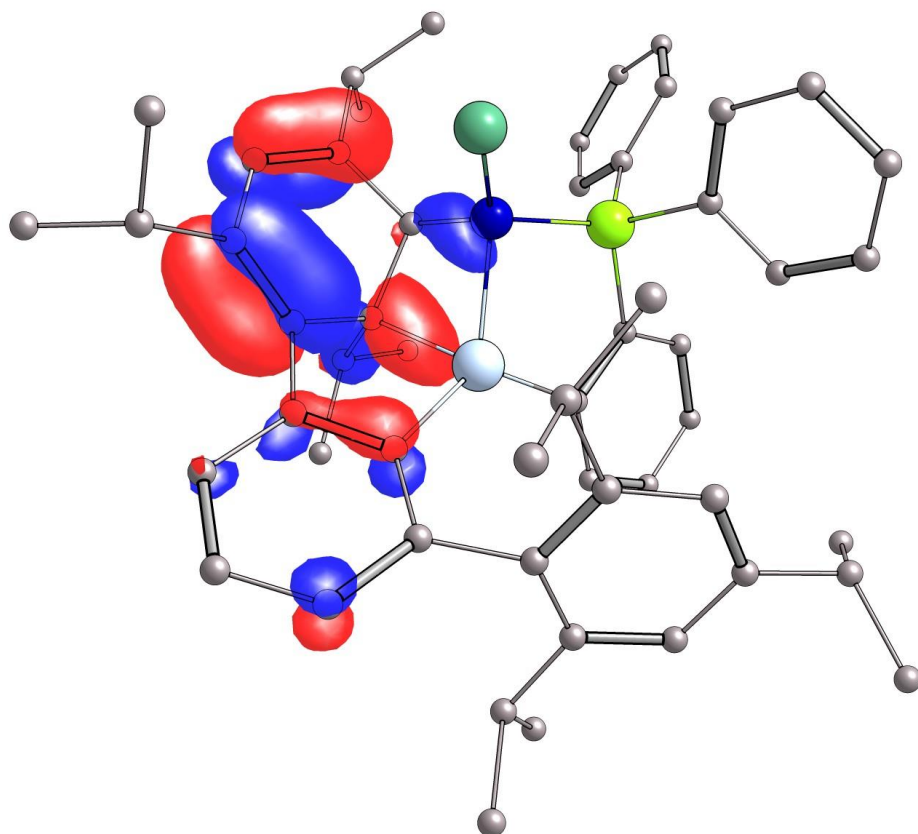


Figure S38. HOMO of 6.

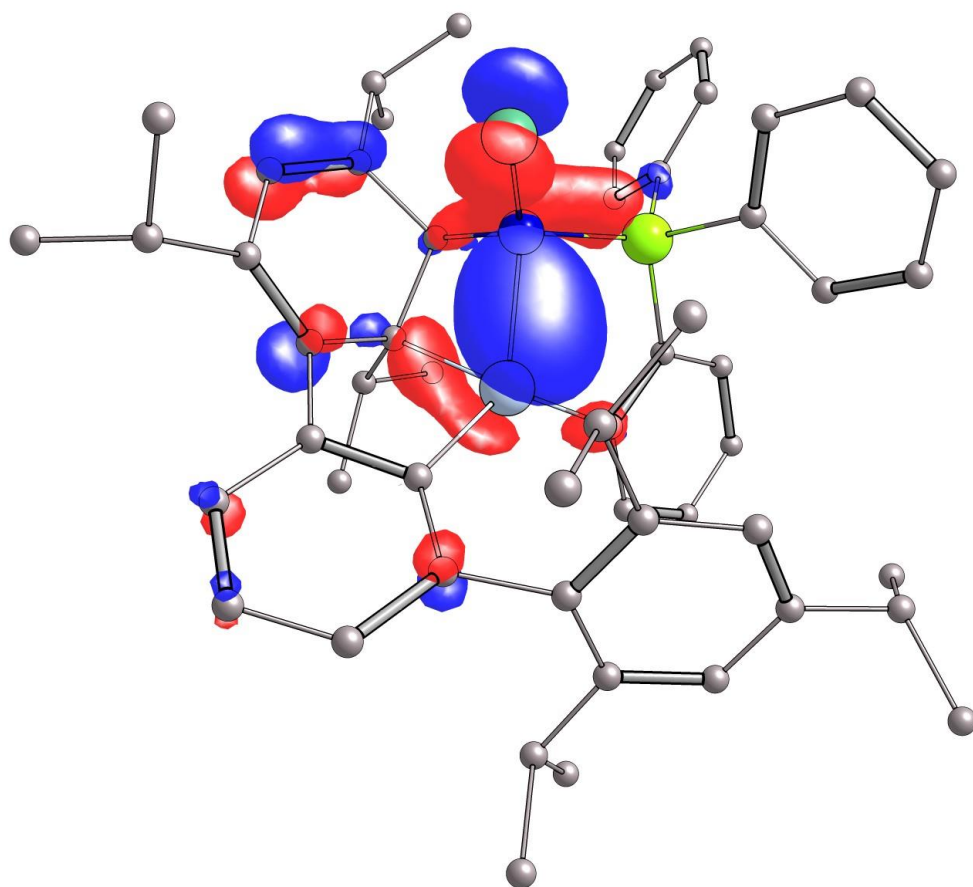


Figure S39. HOMO-1 of 6.

XYZ coordinates (4) (TDDFT calculations)

Ge	7.906855857	13.067492932	14.219285845
Cl	11.100508818	13.342815917	15.548873317
P	9.376094792	10.734642018	15.228931165
C	5.264767517	16.672510295	12.635664718
H	4.654662133	17.503528130	12.278306030
C	5.554697381	16.559131424	13.996671031
H	5.176325594	17.296939449	14.706127326
C	8.492570403	13.439100247	11.168301715
C	5.154683303	9.793862767	13.715554084
H	4.136938396	9.603993970	13.369045117
C	5.757967592	15.736169254	11.722441843
H	5.539603659	15.853027466	10.661370020
C	3.710744331	14.501098130	16.563618318
H	3.629863293	14.660558286	17.649452461
H	2.785347205	14.017439121	16.216029300
H	3.785736156	15.485179426	16.081384383
C	9.405853604	14.615110956	11.493331907
H	8.990247847	15.131853069	12.371021059
C	7.226084672	8.979813530	14.661716126
H	7.836207519	8.160078812	15.044898134
C	6.210912625	14.335483114	16.683836276
C	7.724070626	10.279750671	14.631553023
C	6.810183634	11.411476653	10.231473831
H	6.154465288	10.619961900	9.867583508
C	5.924549415	8.734954750	14.199278182
H	5.518574684	7.723403334	14.222846149
C	6.966945515	11.356748613	14.124981167
C	6.356395622	15.506477223	14.456438216
C	4.937911134	13.630181918	16.238860123
H	4.984340617	13.532902206	15.142581079
C	5.671639203	11.094955632	13.671606972
H	5.057645425	11.912175700	13.291807993
C	4.776199330	12.221345920	16.816819048
H	5.672737246	11.614326697	16.632933129
H	3.924745198	11.713705126	16.342608498
H	4.585719333	12.243888871	17.900275598
C	6.538498743	14.656392073	12.156539170
C	7.084155629	13.579385136	11.274954744
C	4.738204403	12.820052826	10.587046017
H	4.425371218	13.464707134	11.424458959
C	9.014213755	12.246436859	10.657257783
H	10.095561005	12.113549868	10.605568808
C	10.541370612	9.726891682	14.253846940
C	8.576411659	17.134227499	15.483467009
H	7.912398459	17.332784329	14.630100960
C	6.793805598	15.339396915	15.874543284
C	8.778223457	9.839236012	9.909688554
H	9.875309496	9.955398885	9.906976521
C	6.237532357	12.592519838	10.713318821
C	8.190665786	11.193678940	10.254248561
C	10.796585919	10.023454784	17.520092437

H	11.688641704	10.148186624	16.904980507
C	11.077390652	10.311634659	13.098673114
H	10.836151973	11.352694057	12.876725063
C	4.447363295	13.575980939	9.274267860
H	5.033438211	14.499926003	9.193943516
H	3.380048239	13.832589041	9.198287532
H	4.711449202	12.944242259	8.412731844
C	7.928911435	16.046131123	16.327124243
C	9.364541794	15.618239458	10.324518538
H	9.744688971	15.152657143	9.402667957
H	9.985947759	16.497905087	10.548867995
H	8.338179765	15.960700219	10.133725797
C	6.836558357	14.557461858	13.534728926
C	9.923840871	16.667200531	14.914509919
H	10.644025706	16.458222085	15.718165056
H	10.354482670	17.435593414	14.254946041
H	9.811448915	15.739187152	14.338667174
C	8.378979860	10.024207803	17.745891311
H	7.390462471	10.150293808	17.303747314
C	9.523231997	10.160217998	16.943573404
C	10.825555728	8.387871626	14.557760314
H	10.423141831	7.936789826	15.466022152
C	10.845735902	14.227989223	11.830941171
H	10.877752713	13.513969832	12.664913932
H	11.410602982	15.119185095	12.137922185
H	11.368011622	13.791679935	10.966030591
C	11.883350886	9.558298986	12.245150958
H	12.300763783	10.017191971	11.347925641
C	3.889725306	11.542436910	10.622616782
H	4.027710391	10.942838869	9.710641707
H	2.823003458	11.802369833	10.679719770
H	4.138420092	10.907097709	11.480360714
C	8.725017860	18.448085178	16.264837435
H	7.756058333	18.788744619	16.656704300
H	9.131954635	19.237168362	15.615218385
H	9.410263767	18.333783421	17.117764266
C	8.351204405	9.338868760	8.522558877
H	7.264102353	9.176263704	8.476256397
H	8.838793614	8.380804464	8.289163664
H	8.616800583	10.062330790	7.738843667
C	6.813218465	14.018348247	17.904737620
H	6.380019682	13.228207767	18.515721439
C	8.508966431	9.735207703	19.103415637
H	7.615852820	9.624831912	19.719751554
C	11.628910822	7.637025731	13.698429908
H	11.845722679	6.593655416	13.931863222
C	12.155510978	8.220176414	12.541253146
H	12.784352941	7.630140606	11.873062092
C	7.980586652	14.653110116	18.337599318
C	8.501444705	15.682043947	17.548702405
H	9.407723716	16.192713221	17.884388638
C	9.778146732	9.591032832	19.673816323
H	9.876756796	9.371216836	20.737441426

C	10.918697803	9.739205637	18.881282374
H	11.910223036	9.639805512	19.324763601
C	9.932739515	13.337689248	19.154504525
H	10.525213772	13.029754128	20.029106457
H	10.589431019	13.866877081	18.452047657
H	9.575613665	12.432862829	18.644293518
C	8.737506443	14.211369882	19.578147426
H	9.136678600	15.124169945	20.054802775
C	7.875486758	13.477949795	20.609835625
H	7.537413406	12.504672711	20.223496544
H	6.988203623	14.062775852	20.892021509
H	8.460179463	13.279494039	21.519488670
B	9.560572860	12.587529168	15.042508899
C	8.419346559	8.821809670	11.007320705
H	7.330848538	8.670062802	11.056832645
H	8.747741789	9.173720478	11.993630895
H	8.895355783	7.849410491	10.811819874

XYZ coordinates (6) (TDDFT calculations)

Ge	3.693239148	5.911391423	8.510308424
Cl	3.997769542	7.872035464	11.375892129
P	1.575083381	7.909116502	9.308049477
C	7.858340357	3.823249531	8.216918799
H	8.796432446	3.265876131	8.196683590
C	2.100568032	9.617331883	8.991327898
C	5.850730247	7.878517356	6.741404350
C	6.930479381	3.563485416	9.229870947
H	7.143094333	2.793665342	9.972057914
C	3.745811320	4.401591580	12.560886151
H	3.886087213	4.135662550	13.612281969
C	-0.096119756	7.960415473	10.024741743
C	4.771624592	8.511437688	4.639357268
C	2.342451248	6.320522696	7.159164388
C	5.998746415	6.553125731	6.257033597
C	7.613968420	4.788399511	7.232049558
H	8.369658403	4.993645141	6.473160698
C	-0.872894806	6.788840328	9.962440647
H	-0.523988137	5.934319614	9.381177540
C	6.428551585	8.281778467	8.093560703
H	6.205111255	7.477921712	8.810817600
C	4.877572228	4.226760413	11.654066850
C	4.995767141	7.220337807	4.154767436
H	4.665047236	6.965244739	3.146358274
C	2.892385474	11.748183141	9.834189778
H	3.154782247	12.389158080	10.676483851
C	-0.571062157	9.062329726	10.750314661
H	0.013193976	9.981303699	10.791634937
C	1.097724227	6.113915493	5.085527245
H	1.010339071	5.708246627	4.076163447
C	2.429141065	10.454573901	10.072119511
H	2.362810284	10.079795756	11.092515596
C	3.041684368	12.212978040	8.524456507
H	3.415484064	13.221514204	8.343224412

C	1.330143108	7.165755290	7.655740614
C	2.209670093	5.800298597	5.867160671
H	2.983792377	5.143433524	5.474376212
C	5.463048644	5.188725275	8.220083808
C	7.961970725	8.383714409	7.985436561
H	8.403131510	7.434272527	7.654578541
H	8.398860520	8.642661475	8.961190724
H	8.244568839	9.164119616	7.262275633
C	5.714206221	4.270011128	9.267585939
C	5.230035497	8.825546720	5.921141513
H	5.085203388	9.840426661	6.293429350
C	3.223718167	4.427107449	9.786132017
C	5.882236402	4.852574424	4.358455167
H	5.951942275	4.149996374	5.203531655
C	6.397639696	5.486926180	7.223686441
C	4.655751179	4.208459347	10.306234934
C	2.578491289	4.967981632	12.181749174
C	1.455384017	5.193352401	13.166590898
H	1.826493376	4.863791394	14.152423241
C	2.538936348	3.114279020	9.360577728
H	2.518440255	2.455622153	10.251323799
C	6.454145243	5.348763292	13.278565862
H	6.231167413	6.310006357	12.796071042
H	7.493933557	5.367550672	13.638284151
H	5.797620431	5.256654171	14.155767112
C	1.090752317	3.323727375	8.898709708
H	1.045834164	4.044441388	8.067248422
H	0.444122061	3.689381446	9.707836009
H	0.661392185	2.375447037	8.543183561
C	-1.795098348	8.987414632	11.416696987
H	-2.156316326	9.850315925	11.977625929
C	4.033709144	9.549404575	3.814135511
H	4.060055292	10.490151546	4.390701112
C	2.727649422	11.379409041	7.449274702
H	2.855216064	11.730493804	6.424543597
C	0.091188882	6.945165637	5.591356664
H	-0.778978015	7.187053616	4.980101378
C	6.255102629	4.186662536	12.291041209
H	6.997132431	4.316232115	11.490850066
C	-2.554050179	7.815732593	11.367370788
H	-3.506624262	7.758215788	11.895138838
C	-2.092997093	6.719803335	10.632404974
H	-2.685059120	5.805371290	10.580551953
C	0.203396155	7.472245757	6.878650703
H	-0.578864876	8.120462486	7.277137576
C	5.605274555	6.232971378	4.937991569
C	3.322789144	2.386982043	8.260967513
H	2.828123248	1.441333303	7.993863709
H	4.350936088	2.159122023	8.567992449
H	3.378534263	3.007047072	7.351507617
C	2.261900416	10.084763672	7.678833380
H	2.046128922	9.428838947	6.836976407
C	2.427358267	5.366191216	10.742842678

H	1.360627951	5.297669641	10.479582818
C	1.074213940	6.678804269	13.276595206
H	1.951497213	7.295264543	13.512190209
H	0.315977027	6.824889470	14.060314120
H	0.648472851	7.046714751	12.333980768
C	4.803126514	4.330075392	3.401222208
H	3.808460085	4.311404431	3.866191207
H	5.045189651	3.303920271	3.089416156
H	4.735866498	4.939703458	2.488081356
C	0.221630015	4.339722293	12.824258727
H	-0.216033966	4.648315181	11.863641679
H	-0.557241106	4.459407370	13.592415067
H	0.481984164	3.274182097	12.755537123
C	2.560144185	9.155032584	3.625086410
H	2.007715946	9.938237667	3.084363043
H	2.064916302	8.983018756	4.590450178
H	2.477987300	8.221753891	3.048403332
C	6.518781598	2.829432961	12.963512249
H	5.794281322	2.639826107	13.770227090
H	7.526430332	2.801496107	13.405291113
H	6.433100393	2.004674235	12.241201179
C	5.844786528	9.572384626	8.669145738
H	6.120819669	10.453231907	8.069491605
H	6.227248327	9.729654517	9.686394806
H	4.751653443	9.526067858	8.733852474
C	7.246127789	4.861170379	3.641246425
H	7.506605765	3.854612279	3.281093152
H	8.047060839	5.208330234	4.306576217
H	7.216854762	5.540048167	2.775285958
C	4.714875624	9.809526943	2.462249039
H	4.703192449	8.906116602	1.834456964
H	5.763261481	10.109020628	2.598860380
H	4.195379144	10.606248801	1.909260931
B	2.947797212	6.867442729	10.255971563

References

- [1] a) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925; b) S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11806-11810; c) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [2] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [3] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838; b) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284; c) G. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122; d) *Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2007* **2007**; e) G. Sheldrick, *SADABS, University of Göttingen, Germany, 2008*.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A.

- Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. D. S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2009**.
- [5] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; d) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065; e) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141; f) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441; g) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654; h) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [6] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [7] G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (<http://www.chemcraftprog.com>).
- [8] a) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429-1437; b) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison* **2013**; c) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [9] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *Theoretical Chemical Institute, University of Wisconsin Madison*, 2018.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [11] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800-8802.
- [12] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [13] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [14] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98-109.
- [15] G. A. Zhurko, Version 1.7 (build132) ed., **2014**.

Publikation III

Germaborenes: Borylen Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1981-1983.

Synthetic Methods

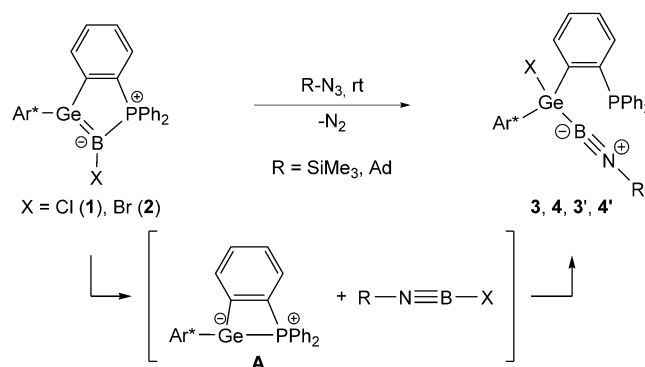
Germaborenes: Borylene Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

Dominik Raiser,^[a] Hartmut Schubert,^[a] Holger F. Bettinger,^[b] and Lars Wesemann^{*[a]}

Abstract: Halide and phenyl substituted germaborenes were shown to react with azides at room temperature and transfer a borylene moiety to give iminoboranes. This iminoborane synthesis based on a borylene transfer route was investigated computationally in the case of the phenyl substituted germaborene.

In borylene transfer chemistry sources of borylenes are almost exclusively transition metal borylene complexes.^[1] Following Braunschweig's ground breaking transfer of borylene ligands between transition metal centers, it was demonstrated that they can be transferred to alkynes resulting in borirenes.^[2] Also the synthesis of iminoboranes from reactions of transition metal borylene complexes with diorganocarbodiimides was presented.^[2,3] More recently Braunschweig et al. reported that a transition metal free system, a phosphine stabilized diborane and a non-stabilized diborane, can act as a borylene source in reaction with 2,2'-bipyridine.^[4] We are studying the chemistry of germaborenes and report here on borylene transfer from germaborenes to organoazides to give iminoboranes.^[5]

Halide substituted germaborenes **1**, **2** described previously were reacted at rt with organoazides RN₃ (R = SiMe₃; adamantyl, Ad) (Scheme 1).^[5a] A color change from deep red to yellow was observed and after extraction with *n*-hexane and crystallization at −30 °C germyl substituted iminoboranes **3** and **4** were isolated and characterized by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Short B–N bond lengths of 1.245(4) Å (**3**, Figure 1) and 1.231(5) Å (**4**, see Supporting Information) which can be compared with other B–N triple bonds



Scheme 1. Reaction of halide substituted germaborenes **1** and **2** with organoazides. **3**: X = Cl, R = SiMe₃ (X-ray), **4**: X = Br, R = Ad (X-ray), **3'**: X = Cl, R = Ad (NMR), **4'**: X = Br, R = SiMe₃ (NMR), (Ar* = TripTp = 2,6-Trip₂C₆H₃, Trip = 2,4,6-triisopropylphenyl).

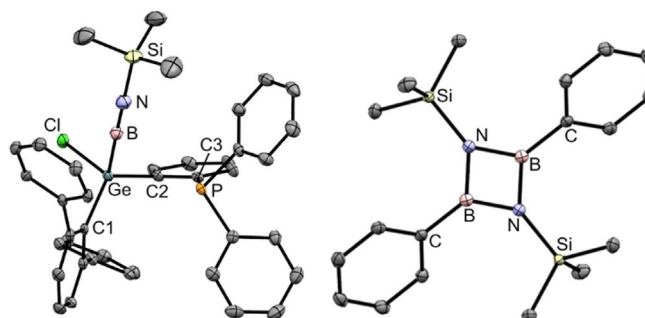


Figure 1. ORTEP^[7] of the molecular structure of **3** (left) and **8** [(PhBNSiMe₃)₂] (right). Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms and *i*Pr-groups are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°] of **3**: B–N 1.245(4), N–Si 1.708(2), Ge–B 2.011(3), Ge–C1 1.953(2), Ge–C2 1.954(2), Ge–Cl 2.2119(6), C2–C3 1.407(3), P–C3 1.836(2); Si–N–B 174.6(2), N–B–Ge 168.0(3), C1–Ge–B 116.82(11), C2–Ge–B 108.16(11), Ge–C2–C3 120.05(18), C2–C3–P 117.87(18). Interatomic distances [Å] and angles [°] of **8**: B–N 1.4619(15), 1.4645(15), N–Si 1.7325(10), B–C 1.5622(16); N–B–N 98.56(9), B–N–B 81.44(9), Si–N–B 139.65(8), 137.34(8), C–B–N 130.67(10), 130.76(10).

[1.190(4)–1.265(7) Å] were found in both molecular structures.^[3c,6] The high bond order between boron and nitrogen is further indicated by the linear alignment of the Ge–B–N–R fragments with two angles close to 180° [Ge–B–N: 168.0(3)° (**3**), 165.1(3)° (**4**); B–N–R: 174.6(2)° (**3**), 177.0(3)° (**4**)]. The signal in the ³¹P NMR spectrum of **3** was found at −9.6 ppm [**4**: −10.5 ppm] and in the ¹¹B NMR spectrum of **3** at 2.8 ppm [**4**: 1.6 ppm]. The ³¹P and ¹¹B NMR spectra of compounds **3'** and **4'** are shown in the Supporting Information.

[a] D. Raiser, Dr. H. Schubert, Prof. Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

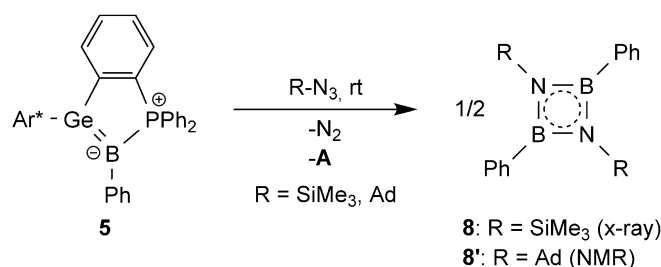
[b] Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.202004579>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

During the formation of germyl substituted iminoborane **3** the formation of germylene Lewis pair **A** was observed by ^{31}P NMR spectroscopy (Scheme 1). Hence, it seems plausible that **3** was formed by transferring the borylene moiety ClB: from germaborene **1** to the azide forming intermediate iminoborane $\text{Me}_3\text{Si-N}\equiv\text{B-Cl}$. This then reacts afterwards via an oxidative addition with germylene **A** to give germyl substituted iminoborane **3** (Scheme 1).

We reasoned that an oxidative addition with the intramolecular Lewis pair **A** could be prevented by using a germaborene with a less reactive carbon substituent. Therefore, the phenyl substituted germaborene **5** was synthesized following the analogous procedure used for the syntheses of **1** and **2**: oxidative addition of PhBCl_2 at the germylene **A** (see Supporting Information, compound **6**) followed by reduction with Mg/anthracene. Following this straightforward procedure phenyl substituted germaborene **5** was isolated in high yield (309 mg, 86% overall yield). An ORTEP of the molecular structure of **5** is placed in the Supporting Information. As in the case of halidegermaborenes **1** and **2** phenylgermaborene **5** exhibits an intramolecular photochemically activated reversible [2+2] cycloaddition with a phenyl moiety of the terphenyl substituent (see Supporting Information, compound **7**).^[5a] With phenylgermaborene **5** in hands the transfer of phenylborylene was studied (Scheme 2).



Scheme 2. Reaction of phenyl germaborene **5** with organoazides.

After addition of Me_3SiN_3 at rt the deep red solution had turned orange and a mixture of iminoborane dimer and trimer was characterized by ^{11}B NMR spectroscopy with signals at 32.3 and 46.4 ppm (Scheme 2).^[8] The dimer of iminoborane **8** was obtained as colorless crystals from an *n*-hexane solution at -40°C and was characterized by X-ray crystallography (Figure 1). The observed B–N bond lengths [1.4619(15) Å and 1.4645(15) Å] are in agreement with known iminoborane dimers.^[8e,9] The analogous phenylborylene transfer was also performed using AdN_3 . ^{11}B NMR analysis suggest that the dimer **8'** was formed (Supporting Information). Phenylborylene which was transferred in the described examples was characterized in 2006 as a highly reactive species in inert gas matrices.^[10]

Due to a Staudinger-type side reaction between germylene phosphine Lewis pair **A** and organoazide two equivalents of azide were used in the reactions of phenylgermaborene.^[11] The characterization of the products **9** and **9'** of these side reactions were placed in the Supporting Information.

The transfer of PhB: to $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ was investigated computationally for derivative **5** at the B3LYP-D3BJ/6-31G*^[12] level of theory for exploration of the potential energy surface (PES). Subsequent energy refinement by single point evaluations used the linearly scaling domain based local pair natural orbital (DLPNO) method for an approximation to the canonical coupled-cluster singles, doubles, and perturbative triples CCSD(T)/cc-pVTZ.^[13] DLPNO-CCSD(T) allows investigation of very large systems with an appropriate auxiliary basis set.^[14] The rigid-rotor, harmonic oscillator model was used for determination of the Gibbs free energies at the B3LYP-D3BJ/6-31G* level which were added to the DLPNO-CCSD(T) electronic energies (Figure 2). The reaction starts with an exergonic ($\Delta G = -28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) concerted 1,3-dipolar cycloaddition of $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ to the Ge=B double bond. This reaction has a low Gibbs free energy of activation ΔG^\ddagger of 12 kcal mol^{-1} . The resulting five-membered triazole corresponds to a very shallow minimum on the PES as the classical barrier for fragmentation to the iminoborane ($\text{PhBNSi}(\text{CH}_3)_3$, N_2 , and **A**) is only $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, even disappears on the ΔG scale.

Overall, the borylene transfer reaction is strongly exergonic, $\Delta G = -71.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. The computations thus support the experimental observation of a fast reaction of **5** with $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ and suggest a very facile fragmentation of the reactive intermediate.

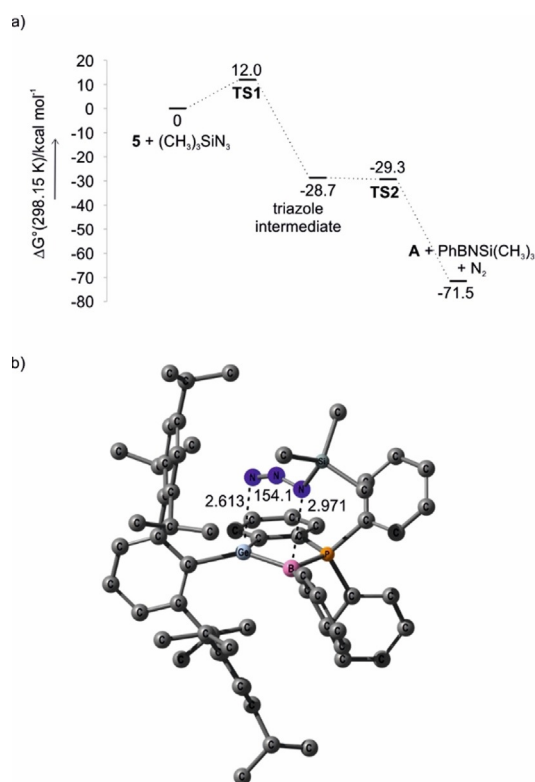


Figure 2. a) Gibbs free energy (in kcal mol^{-1}) diagram for iminoborane formation from **5** and $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ as computed at the DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D3BJ/6-31G* level of theory. b) Transition structure **TS1** as computed at the B3LYP-D3BJ/6-31G* level of theory. Hydrogen atoms were omitted for clarity, distances Ge–N and B–N are given in Å, the N–N–N angle is given in degrees.

To conclude, halide and phenyl substituted germaborenes react as main group element based borylene sources in reactions with organoazides. Thus, a straightforward synthetic room temperature route to iminoboranes was presented.

Acknowledgements

The authors acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/467-1 FUGG. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: borylene transfer agent · germaborenes · iminoboranes · main group chemistry

- [1] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; b) D. L. Kays, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; c) M.-A. Légaré, C. Prancevicus, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330; e) H. Braunschweig, R. Shang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3099–3106.
- [2] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629.
- [3] a) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839–7842; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7959–7962; b) H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, K. Radacki, F. Weißenberger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8596–8602; c) M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deisenberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8084–8089.
- [4] 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.
- [5] a) D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151–3155; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3175–3180; b) B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3147–3150; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3171–3174; c) N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 582–583; d) P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtman, L. Albers, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13319–13324; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13503–13508.
- [6] a) P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [7] a) *Persistence of Vision Pty. Ltd.*, Williamston, Victoria, Australia, **2004**; b) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [8] a) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 988–994; b) P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069; c) P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahé, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 853; d) P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1678–1681; e) D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1065–1076.
- [9] a) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216; b) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827; c) K. Edel, X. Yang, J. S. A. Ishibashi, A. N. Lamm, C. Maichle-Mössmer, Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5296–5300; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5394–5398.
- [10] a) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535; b) K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151–15159.
- [11] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812–9826.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119; d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [13] a) G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918; b) T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; c) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371; d) A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667–7676.
- [14] a) C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106; b) C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109; c) C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101; d) F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175–3183.

Manuscript received: October 15, 2020

Accepted manuscript online: October 19, 2020

Version of record online: December 23, 2020

Supporting Information

Germaborenes: Borylene Transfer Agents for the Synthesis of Iminoboranes

Dominik Raiser, Hartmut Schubert, Holger F. Bettinger, Lars Wesemann*

Content	
Experimental Details	2
General Information	2
Reaction schemes	10
Reactions of germaborenes with azides	10
Synthesis of germaborene 5	11
Reversible [2+2] cycloaddition of phenylgermaborene 5	11
NMR Spektren	12
NMR spectra of compound 3	12
NMR spectra of the reaction mixture of 3'	17
NMR spectra of compound 4	19
NMR spectra of the reaction mixture of 4'	23
NMR spectra of compound 5	24
NMR spectra of compound 6	28
NMR spectra of compound 7	32
NMR spectra of compound 8	36
NMR spectra of the reaction mixture of 8'	41
NMR spectra of compound 9	43
NMR spectra of the reaction mixture of 9'	47
¹ H NMR spectra and UV-VIS spectra of reversible [2+2] cycloaddition	48
Crystallography	50
Computational Methods	57
Cartesian Coordinates	57
References	71

Experimental Details

General Information

All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun Glovebox. Benzene, toluene and tetrahydrofuran were distilled from sodium. Hexane and pentane were obtained from a MBRAUN solvent purification system and degassed by three times freeze pump thaw. Benzene- d_6 , toluene- d_8 and tetrahydrofuran- d_8 were distilled from sodium and stored over molecular sieves. Terphenyl-Ge(II) chloride (Ar^*GeCl), Mg anthracene, compound **1** and **2** were prepared according to literature procedures.^[1] Furthermore, chemicals were purchased commercially and used as received. Elemental analysis was performed by the Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen using a Vario MICRO EL analyser.

NMR spectra were recorded with either a Bruker Avance III HD 300 NanoBay spectrometer equipped with a 5 mm BBFO probe head and operating at 300.13 (1H), 75.47 (^{13}C), 121.49 (^{31}P) and 96.29 (^{11}B) MHz, a Bruker Avancell+400 NMR spectrometer equipped with a 5 mm QNP (quad nucleus probe) head and operating at 400.13 (1H), 100.62 (^{13}C), 161.97 (^{31}P) MHz, a Bruker AVII+ 500 NMR spectrometer with a variable temperature set up and a 5 mm TBO probe head and operating at 500.13 (1H), 125.76 (^{13}C), 202.47 (^{31}P) and 160.46 (^{11}B) MHz, a Bruker Avance III HDX 600 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy BBO cryo probe head operating at 600.13 (1H), 150.90 (^{13}C), 242.94 (^{31}P) and 192.55 (^{11}B) MHz or a Bruker Avance III HDX 700 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy TCI cryo probe head operating at 700.29 (1H), 176.10 (^{13}C) MHz. Chemical shifts are reported in δ values in ppm relative to external standard TMS (1H , ^{13}C), 85% aqueous H_3PO_4 (^{31}P) and referenced in most cases on the residual proton signal of the solvent C_6D_6 (1H 7.15 ppm; ^{13}C 128.0 ppm). ^{31}P -, ^{11}B - as well as 1H and ^{13}C -spectra in toluene- d_8 , benzene- d_6 , tetrahydrofuran- d_8 were referenced using the chemical shift of the solvent 2H resonance frequency and $\Xi = 25.145020\%$ for ^{13}C , $\Xi = 40.480742\%$ for ^{31}P , $\Xi = 32.083974\%$ ^{11}B .^[2] The multiplicity of the signals is abbreviated as s = singlet, d = doublet, t = triplet, quint = quintet, sept = septet and m = multiplet or unresolved. The proton and carbon signals were assigned by detailed analysis of 1H , $^{13}C\{^1H\}$ or $^{13}C\{^1H\}$ UDEFT, 1H - 1H COSY, 1H - ^{13}C HSQC, 1H - ^{13}C HMBC and $^{13}C\{^1H\}$ DEPT 135 spectra. Selected 1D-NMR spectra of the compounds and mixtures can be found in the Supporting Information.

UV/vis measurements were performed on a PerkinElmer Lambda 35 instrument. IR spectroscopy was performed using a Bruker Vertex 70 spectrometer and previously vacuum dried KBr.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeClBNSiMe₃ **3**

(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBCl **1** (12.0 mg, 13.9 μ mol, 1.00 eq) was dissolved in C_6D_6 (0.4 mL) and then Me_3SiN_3 (1.85 μ L, 13.9 μ mol, 1.00 eq) was added. The deep red solution became yellow and formation of the product **3** (about 89 %) was observed by ^{31}P NMR spectroscopy. Colourless crystals of **3** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution at -40 °C (4.7 mg, 4.9 μ mol, 36%). **1H NMR** (600.13 MHz, 233.0 K, C_7D_8): δ (ppm) 7.46-7.39 (m, 3 H, C_6H_5), 7.30 (s, 1 H, *m*- C_6H_2), 7.28 (s, 1 H, *m*- C_6H_2), 7.25 (s, 1 H, *m*- C_6H_2), 7.22-7.15 (m, 4 H, aryl-*H*), 7.12-7.10 (m, 1 H, aryl-*H*), 7.05-7.00 (m, 2 H, aryl-*H*, overlapping solvent signal), 6.97-6.90 (m, 7 H, aryl-*H*, overlapping solvent signal), 6.58 (s, 1 H, *m*- C_6H_2), 3.70 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz), 3.51 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz), 2.99 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz), 2.93 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz), 2.80 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz), 2.08 (sept, 1 H, $CH(CH_3)_2$, overlapping solvent

signal), 1.77 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.74 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.1 Hz), 1.49 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.1 Hz), 1.40 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 5.7 Hz), 1.36 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.33 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.26 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.6 Hz), 1.25 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.6 Hz), 1.06 (br s, 6 H, CH(CH₃)₂), 0.88 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.4 Hz), -0.26 (s, Si(CH₃)₃). -0.89 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 5.9 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (150.90 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) 147.8 (d, C-aryl, J_{PC} = 56.3 Hz), 147.8 (s, C-aryl), 147.7 (s, C-aryl), 146.8 (s, C-aryl), 146.1 (s, C-aryl), 145.9 (s, C-aryl), 145.6 (s, C-aryl), 144.9 (s, C-aryl), 141.4 (s, C-aryl), 137.5 (s, C-aryl), 137.0 (s, C-aryl), 136.6-135.9 (m, C-aryl, overlapping solvent signal), 135.6 (s, C-aryl), 134.8 (d, C-aryl, J_{PC} = 19.1 Hz), 134.4 (d, C-aryl, J_{PC} = 21.4 Hz), 133.0 (s, C-aryl), 132.9 (d, C-aryl, J_{PC} = 19.7 Hz), 132.2 (s, C-aryl), 131.7 (d, C-aryl, J_{PC} = 5.7 Hz), 131.6 (d, C-aryl, J_{PC} = 8.9 Hz), 129.2 (s, C-aryl), 129.1 (s, C-aryl), 128.1-126.2 (m, C-aryl, overlapping solvent signal), 124.7 (s, C-aryl), 123.5 (s, C-aryl), 120.7 (s, *m*-C₆H₂), 120.2 (s, *m*-C₆H₂), 119.6 (s, *m*-C₆H₂), 119.0 (s, *m*-C₆H₂), 33.8 (s, CH(CH₃)₂), 31.5 (s, CH(CH₃)₂, J = 5.5 Hz), 30.3 (s, CH(CH₃)₂), 30.0 (s, CH(CH₃)₂), 29.4 (s, CH(CH₃)₂), 25.5 (s, CH(CH₃)₂), 25.2 (s, CH(CH₃)₂), 25.0 (s, CH(CH₃)₂), 24.5 (d, CH(CH₃)₂, J = 8.8 Hz), 24.1 (s, CH(CH₃)₂), 24.0 (s, CH(CH₃)₂), 23.8 (s, CH(CH₃)₂), 23.5 (s, CH(CH₃)₂), 22.2 (s, CH(CH₃)₂), 21.8 (s, CH(CH₃)₂), 21.4 (s, CH(CH₃)₂), 18.6 (s, CH(CH₃)₂), 13.4 (s, CH(CH₃)₂), 0.4 (s, Si(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (242.93 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) -9.6 (s). **¹¹B{¹H} NMR** (192.54 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) 3.0 (br s). **²⁹Si NMR** (119.22 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) -10.2 (s). **IR** (solid): ν = 1904 cm⁻¹. **Anal.** Calcd. (%) for C₅₇H₇₂GeBCINPSi: C 72.13, H 7.65, N 1.48; found: C 72.26, H 8.00, N 1.29.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeCIBNAd **3'** (Ad = C₁₀H₁₅) was achieved in the same way. **³¹P** and **¹¹B** NMR spectrum of the reaction are shown below. Only NMR scale reactions were performed without further purification of the products. Product signals in **³¹P{¹H} NMR** (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) -10.5 (s). **¹¹B{¹H} NMR** (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 2.7 (s).

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBrBNAd **4**

(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBBr **2** (20.0 mg, 22.1 μmol, 1.00 eq) was dissolved in C₆D₆ (0.4 mL) and then AdN₃ (3.91 mg, 22.1 μmol, 1.00 eq) was added. The deep red solution became yellow and quantitative formation the product **4** was observed by **³¹P** NMR spectroscopy. The solvent was removed in vacuo and the residue washed with cold *n*-hexane (0.1 mL, -40 °C). More product **4** was obtained as a colourless powder in several fractions from the wash solution at -40 °C (15.2 mg, 14.4 μmol, 65%). Colourless crystals of **4** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution with two drops of THF at -40 °C. **¹H NMR** (700.29 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) 7.46-7.40 (m, 3 H, C₆H₅), 7.34 (s, 1 H, *m*-C₆H₂),

7.33 (s, 1 H, *m*-C₆H₂), 7.23 (s, 1 H, *m*-C₆H₂), 7.20-7.16 (m, 4 H, aryl-*H*), 7.11-7.09 (m, 1 H, aryl-*H*), 7.06 (s, 1 H, aryl-*H*, overlapping solvent signal), 6.97-6.93 (m, 8 H, aryl-*H*, overlapping solvent signal), 6.60 (s, 1 H, *m*-C₆H₂), 3.72 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.61 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 3.08 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.01 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 2.82 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.08 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, overlapping solvent signal), 1.83 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.81 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.77 (s, 3 H, C₁₀H₁₅), 1.54 (s, 1 H, C₁₀H₁₅), 1.49 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 1.49 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 1.54 (s, 3 H, C₁₀H₁₅), 1.42-1.37 (m, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.31-1.24 (m, 10 H, aryl-*H*, C₁₀H₁₅, CH(CH₃)₂), 1.09 (d, 6 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 1.49 (d, 4 H, C₁₀H₁₅, J_{HH} = 11.6 Hz), 0.90 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), -0.85 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (176.08 MHz, 233.0 K, C₇D₈): δ (ppm) 143.2 (s, *C*-aryl), 147.8 (s, *C*-aryl), 147.8 (s, *C*-aryl), 147.0 (s, *C*-aryl), 146.8 (s, *C*-aryl), 146.1 (s, *C*-aryl), 145.9 (s, *C*-aryl), 145.8 (s, *C*-aryl), 145.5 (s, *C*-aryl), 145.1 (s, *C*-aryl), 141.2 (s, *C*-aryl), 138.2 (s, *C*-aryl), 137.5 (s, *C*-aryl), 137.1 (d, *C*-aryl, J_{PC} = 12.0 Hz), 136.8 (s, *C*-aryl), 136.6-136.1 (m, *C*-aryl, overlapping solvent signal), 134.5 (d, C₆H₅, J_{PC} = 22.4 Hz), 132.5-131.9 (m, *C*-aryl), 129.1-128.9 (m, *C*-aryl), 128.1 (s, *C*-aryl), 127.2 (s, *C*-aryl), 127.1 (s, *C*-aryl), 127.1-126.8 (m, *C*-aryl, overlapping solvent signal), 126.2 (s, *C*-aryl), 124.6 (s, *C*-aryl), 124.3 (s, *C*-aryl), 123.7 (s, *C*-aryl), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 119.8 (s, *m*-C₆H₂), 119.6 (s, *m*-C₆H₂), 119.2 (s, *m*-C₆H₂), 46.7 (s, C₁₀H₁₅), 44.1 (s, C₁₀H₁₅), 40.2 (s, C₁₀H₁₅), 33.9 (s, C₁₀H₁₅), 32.8 (s, CH(CH₃)₂), 31.5 (s, CH(CH₃)₂), 30.5 (s, CH(CH₃)₂), 30.1 (s, CH(CH₃)₂), 29.7 (s, CH(CH₃)₂), 28.4 (s, C₁₀H₁₅), 25.7 (s, CH(CH₃)₂), 25.3 (s, CH(CH₃)₂), 25.2 (s, CH(CH₃)₂), 24.7 (s, CH(CH₃)₂), 24.3 (s, CH(CH₃)₂), 24.0 (s, CH(CH₃)₂), 23.6 (s, CH(CH₃)₂), 23.3 (s, CH(CH₃)₂), 22.9 (s, CH(CH₃)₂), 22.2 (s, CH(CH₃)₂), 22.1 (s, CH(CH₃)₂), 15.0 (s, CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (121.49 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) -10.5 (s). **¹¹B{¹H} NMR** (160.46 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) 1.4 (br s). **IR** (solid): ν = 1966 cm⁻¹. **Anal.** Calcd. (%) for C₆₄H₇₈GeBBBrNP · C₄H₈O: C 72.42, H 7.69, N 1.24; found: C 72.57, H 8.18, N 1.66. **4** crystallizes with three equivalents of thf (see crystal data of **4**). Under vacuum only two equivalents thf could be removed and one equivalent thf is visible in the ¹H NMR spectra of **4**.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBrBNSiMe₃ **4'** was achieved in the same way. ³¹P spectrum of the reaction is shown below. Only NMR scale reactions were performed without further purifications. Product signal in **³¹P{¹H} NMR** (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) -9.4 (br s).

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBPh **5** (see Scheme S2)

First Magnesium (89.3 mg, 3.67 mmol, 10.0 eq) and five drops of dibromoethane were stirred in tetrahydrofuran (2 mL). After a few minutes anthracene (6.55 mg, 36.7 μmol, 0.10 eq) was

added and the reaction mixture was stirred again for a couple of minutes. Then (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)BClPh **6** (358 mg, 367 μmol, 1.00 eq) was dissolved in tetrahydrofuran (5 mL) and also added to the reaction mixture. During the reduction the color of the solution turned from colorless to deep red. After four hours the solvent was removed *in vacuo*. After extraction with benzene (5 mL) and washing with *n*-hexane (5 mL) the product **5** could be obtained as a red powder (309 mg, 342 μmol, 93%). Red single crystals of **5** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution at -40 °C. **¹H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.48-7.42 (m, 6 H, PC₆H₅, *m*-GeC₆H₃), 7.10 (dd, 1 H, *p*-GeC₆H₃, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 7.29-7.26 (m, 1 H, 6-GeC₆H₄), 7.15-7.11 (m, 6 H, *m*-C₆H₂, BC₆H₅, overlapping solvent signal), 7.07-7.03 (m, 2 H, BC₆H₅), 7.00-6.95 (m, 4 H, BC₆H₅, 5-GeC₆H₄, PC₆H₅), 6.95-6.90 (m, 4 H, PC₆H₅), 6.85-6.81 (m, 1 H, 3-GeC₆H₄), 6.62-6.58 (m, 1 H, 4-GeC₆H₄), 3.24 (sept., 4 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 2.83 (sept., 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.24 (d, 12 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.19 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.09 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 155.3 (d, 1-GeC₆H₄²J_{PC} = 27.3 Hz), 147.9 (s, *p*-C₆H₂), 147.5 (s, *o*-GeC₆H₃), 147.1 (s, *o*-C₆H₂), 145.4 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 25.1 Hz), 139.0 (s, *i*-C₆H₂), 132.5 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 10.4 Hz), 135.4 (s, BC₆H₅), 135.3 (s, BC₆H₅), 134.6 (d, 2-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 82.6 Hz), 132.5 (d, PC₆H₅, ²J_{PC} = 10.3 Hz), 131.6-131.3 (m, GeC₆H₄, PC₆H₅), 130.6.0 (s, PC₆H₅), 129.6-128.9 (m, GeC₆H₄, PC₆H₅), 128.3 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 10.5 Hz), 128.2 (s, BC₆H₅), 128.1-127.3 (m, GeC₆H₃, overlapping solvent signal), 126.6 (s, BC₆H₅), 125.4-124.6 (m, GeC₆H₄, BC₆H₅, PC₆H₅), 120.5 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 12.6 (br s). **¹¹B{¹H} NMR** (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 16.2 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₀H₆₈BGeP: C 79.75, H 7.59; found: C 79.14, H 7.32.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)BPhCl **6** (see Scheme S2)

(*o*-PPh₂)C₆H₄GeAr* **A** (300 mg, 368 μmol, 1.00 eq) was dissolved in hexane (8 mL) and benzene (2 mL) before PhBCl₂ (47.9 μL, 368 μmol, 1.00 eq) was added to the solution. After stirring over night the clear orange reaction mixture turned to a light yellow suspension. The product **6** was isolated by filtration and washed with cold hexane (1 mL, -40 °C). More product **6** was obtained by crystallization from the concentrated *n*-hexane solution at -40 °C (331 mg, 340 μmol, 92%). Colorless single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution at -40 °C. **¹H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.75-7.65 (m, 2 H, C₆H₅), 7.56 (d, 2 H, C₆H₅, J = 6.6 Hz), 7.27-7.21 (m, 1 H, GeC₆H₄), 7.16-7.12 (m, 3 H, *m*-C₆H₃, *p*-C₆H₃, overlapping solvent signal), 7.11-6.39 (m, 12 H, *m*-C₆H₂, GeC₆H₄, C₆H₅), 6.89-6.81 (m, 1 H, GeC₆H₄), 6.70-6.63 (m, 1 H, BC₆H₅), 6.61-6.53 (m, 2 H, BC₆H₅), 6.50-6.41 (m, 2 H, BC₆H₅), 3.55 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.17 (sept,

2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 2.86 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.33-1.27 (m, 18 H, *p*-CH(CH₃)₂, *o*-CH(CH₃)₂), 1.18 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.19-1.13 (br s, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.09 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 156.0 (d, 1-GeC₆H₄²J_{PC} = 24.3 Hz), 148.1 (s, *p*-C₆H₂), 147.6 (s, *i*-C₆H₂), 147.5 (s, *i*-C₆H₂), 147.6 (s, *o*-C₆H₂), 139.9 (s, *o*-GeC₆H₃), 139.0 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 16.0 Hz), 136.3 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 13.3 Hz), 135.2 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 6.0 Hz), 134.8 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 7.7 Hz), 133.5 (d, BC₆H₅, J_{PC} = 7.7 Hz), 132.9-132.6 (m, PC₆H₅, GeC₆H₄), 134.4 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 3.3 Hz), 131.2 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 2.8 Hz), 130.7 (d, BC₆H₅, J_{PC} = 2.8 Hz), 130.2 (d, 2-GeC₆H₄, ¹J_{PC} = 69.1 Hz), 128.2-127.3 (m, BC₆H₅, *m*-GeC₆H₃, *p*-GeC₆H₃, GeC₆H₄, overlapping solvent signal), 127.6-127.0 (m, GeC₆H₄), 126.5 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 3.2 Hz), 125.5 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 58.6 Hz), 124.6 (d, *i*-PC₆H₅, ¹J_{PC} = 55.3 Hz), 121.4 (s, *m*-C₆H₂), 120.6 (s, *m*-C₆H₂), 34.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 9.3 (s). **¹¹B{¹H} NMR** (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) -5.5 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₀H₆₈BCl₂GeP: C 73.95, H 7.03; found: C 73.58, H 6.46.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄{(Trip)C₆H₃(C₆H₂/Pr₃GeBPh)} **7** (see Scheme S3)

(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBPh **5** (21.0 mg, 23.2 μmol, 1.00 eq) was dissolved in benzene-d₆ (0.4 mL) and illuminated with a green LED (530 nm). After 10 hours the colour of the reaction mixture had changed from deep red to light yellow. ³¹P and ¹¹B NMR spectra show a complete conversion of **5** to **7** and all steps were carried out under exclusion of light. The solvent was removed *in vacuo* and product **7** was obtained as a yellow powder (19.6 mg, 21.7 μmol, 98%). Yellow single crystals of **7** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated toluene solution at -40 °C. **¹H NMR** (700.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 7.76-7.73 (m, 1 H, *p*-GeC₆H₃), 7.65-7.60 (m, 2 H, C₆H₅), 7.37-7.32 (m, 3 H, *m*-GeC₆H₃, *m*-C₆H₂(Trip)), 7.31-7.27 (m, 2 H, C₆H₅), 7.23-7.18 (m, 1 H, C₆H₄), 7.11-7.01 (m, 8 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.94-6.89 (m, 2 H, BC₆H₅), 6.88 (d, 1 H, *m*-C₆H₂(Trip), ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 6.88-6.84 (m, 1 H, GeC₆H₄), 6.81-6.77 (m, 1 H, BC₆H₅), 6.75-6.71 (m, 1 H, BC₆H₅), 5.79 (s, 1 H, GeC₆H₂), 3.80 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.44 (sept, 1 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.10 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.80 (d, 1 H, 6-GeC₆H₂, ³J_{PH} = 24.2 Hz), 2.79 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.01 (sept, 1 H, 1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), 1.64 (sept, 1 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), 1.45 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.37 (d, 3 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.36 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.23 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.20 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.19 (d, 3 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 5.5 Hz), 1.18 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂(Trip), ³J_{HH} = 6.6 Hz), 0.92 (d, 3 H, 5-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.88-0.84 (m, 9 H,

1-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 0.30 (d, 3 H, 3-CH(CH₃)₂(GeC₆H₂), ³J_{HH} = 6.6 Hz). ¹³C{¹H} NMR (176.09 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 152.9 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 26.8 Hz), 151.3 (s, *o*-GeC₆H₃), 151.1 (d, 5-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 3.9 Hz), 147.8 (s, *p*-C₆H₂(Trip)), 147.1 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 146.5 (d, *i*-GeC₆H₃, ³J_{PC} = 6.6 Hz), 146.4 (s, *o*-C₆H₂(Trip)), 130.4 (br s, PC₆H₅), 143.5 (s, *o*-GeC₆H₃), 141.1 (s, 3-GeC₆H₂), 140.5 (s, *i*-C₆H₂(Trip)), 136.8 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 8.3 Hz), 134.7 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 12.4 Hz), 134.2 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 73.5 Hz), 133.8 (d, BC₆H₅, J_{PC} = 19.9 Hz), 133.7 (d, BC₆H₅, J_{PC} = 8.1 Hz), 133.4 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 5.3 Hz), 133.3 (s, 2-GeC₆H₂), 132.9 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 8.8 Hz), 130.7-130.2 (m, GeC₆H₄, PC₆H₅, BC₆H₅), 128.6 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 9.7 Hz), 128.0 (s, BC₆H₅), 127.9-127.4 (m, *p*-GeC₆H₃, GeC₆H₄, BC₆H₅, overlapping solvent signal), 126.8 (s, PC₆H₅), 126.7 (s, *m*-GeC₆H₃), 126.2 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 47.8 Hz), 125.2-124.9 (m, *m*-GeC₆H₃, PC₆H₅), 120.6 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 120.5 (s, *m*-C₆H₂(Trip)), 114.3 (s, 4-GeC₆H₂), 59.3 (d, 1-GeC₆H₂, ³J_{PC} = 14.1 Hz), 36.3 (br s, 6-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 34.2 (d, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂), ⁴J_{PC} = 2.5 Hz), 33.3 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 30.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 30.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 28.7 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 26.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 25.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.7 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 23.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂(Trip)), 23.4 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 21.3 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 21.0 (s, 1-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 20.0 (s, 5-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)), 19.5 (s, 3-GeC₆H₂(CH(CH₃)₂)). ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) 22.4 (s). ¹¹B{¹H} NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) -10.8 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₀H₆₈BGeP · 2 C₇H₈: C 81.70, H 7.80; found: C 81.87, H 7.66. Two equivalents of toluene were also found in the crystal structure determination of **7**.

Synthesis of compound [C₆H₅BNSiMe₃]₂ **8**

(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeBPh **5** (50.0 mg, 55.3 μmol, 1.00 eq) was dissolved in toluene (0.2 mL) and then Me₃SiN₃ (7.34 μL, 55.3 μmol, 1.00 eq) was added. The deep red solution became orange and formation of **A** was observed by ³¹P NMR spectroscopy. Dimer **8** was crystallized directly from the reaction mixture at -40 °C (4.1 mg, 23.4 μmol, 42%). Colourless crystals of **8** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution at -40 °C. ¹H NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) 7.75-7.70 (m, 2 H, C₆H₅), 7.27-7.20 (m, 3 H, C₆H₅), 0.07 (s, 9 H, Si(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) 133.0 (s, C₆H₅), 130.4 (s, C₆H₅), 129.1 (s, C₆H₅, overlapping solvent signal), 127.9 (s, C₆H₅, overlapping solvent signal), 2.2 (s, Si(CH₃)₃). ¹¹B NMR (160.46 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) 46.3 (br s, dimer), 32.3 (s, trimer). ²⁹Si NMR (119.22 MHz, 298.2 K, C₇D₈): δ (ppm) 3.0 (s, trimer), -1.5 (s, dimer). **Anal.** Calcd. (%) for C₉H₁₄BNSi · C₇H₈: C 76.87, H 8.41, N 3.90; found: C 76.01, H 8.44, N 3.41.

Synthesis of compound C_6H_5BNAAd **8'** was achieved in the same way but 2 equivalents of $C_{10}H_{15}N_3$ were needed as **A** seems to react faster with $C_{10}H_{15}N_3$ than **5**. ^{31}P and ^{11}B NMR spectrum of the reaction are shown below. Only NMR scale reactions were performed without further purification of the product. Product signals in $^{11}B\{^1H\}$ NMR (96.29 MHz, 298.2 K, C_6D_6): δ (ppm) 43.8 (br s), 24.8 (s).

Synthesis of compound $(o-PPh_2)C_6H_4(Ar^*)GeNSiMe_3$ **9** (see Scheme S1)

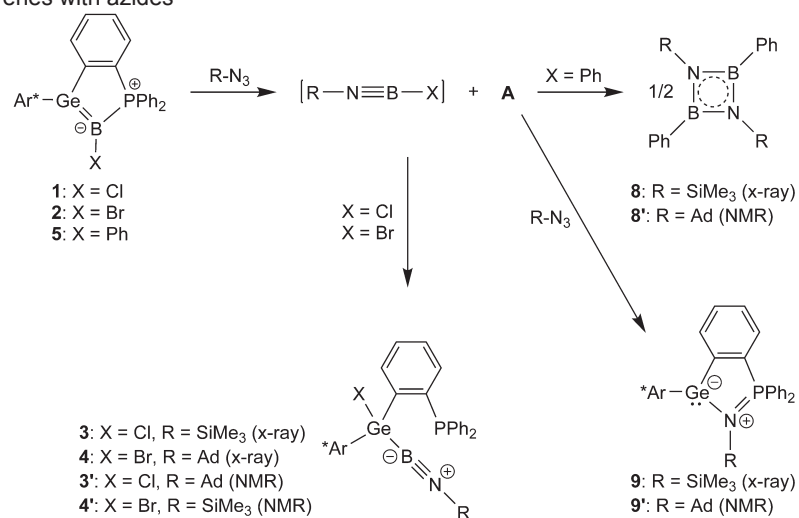
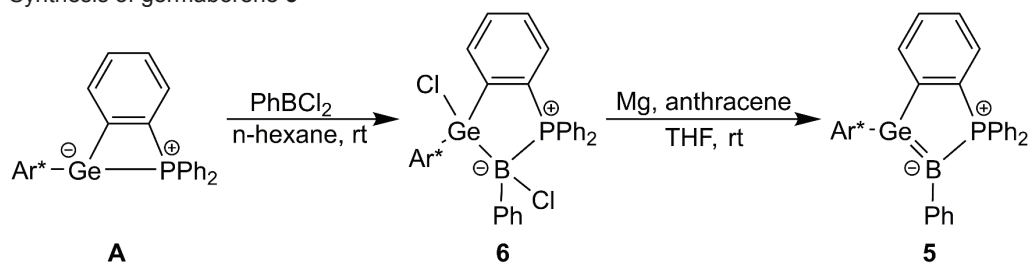
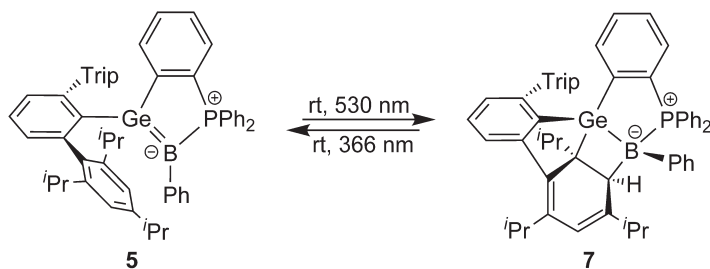
$(o-PPh_2)C_6H_4GeAr^*$ **A** (30.0 mg, 36.8 μ mol, 1.00 eq) was dissolved in C_6D_6 (0.4 mL) and then Me_3SiN_3 (4.88 μ L, 36.8 μ mol, 1.00 eq) was added. After 30 min the orange solution was more intense and conversion to product **9** was observed by ^{31}P NMR spectroscopy. After one week yellow single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from the concentrated reaction mixture at room temperature (18.6 mg, 20.6 μ mol, 56%). 1H NMR (400.11 MHz, 298.2 K, C_7D_8): δ (ppm) 7.72-7.63 (m, 2 H, C_6H_5), 7.61-7.52 (m, 2 H, C_6H_5), 7.39-7.33 (m, 2 H, C_6H_4), 7.27 (d, 2 H, $m-C_6H_2$, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz), 7.15-7.13 (m, 3 H, C_6H_3), 7.11-7.04 (m, 2 H, C_6H_5 , overlapping solvent signal), 7.03-6.98 (m, 2 H, C_6H_5 , overlapping solvent signal), 6.96 (br s, 3 H, C_6H_5 , C_6H_4 , overlapping solvent signal), 6.94-6.87 (m, 3 H, C_6H_5 , $m-C_6H_2$, overlapping solvent signal), 6.40 (d, 1 H, C_6H_4 , $J_{HH} = 7.0$ Hz), 3.41 (sept, 2 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz), 2.88 (sept, 2 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz), 2.68 (sept, 2 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz), 1.62 (d, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz), 1.33 (d, 12 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz), 1.25 (d, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz), 1.03 (d, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz), 0.74 (br s, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$), 0.74 (br s, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$), -0.74 (s, 9 H, $Si(CH_3)_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.60 MHz, 298.2 K, C_7D_8): δ (ppm) 148.8 (d, C_6H_4 , $J_{PC} = 23.5$ Hz), 148.3 (s, $p-C_6H_2$), 148.1 (s, $o-C_6H_2$), 147.6 (s, $o-C_6H_2$), 146.8 (s, $o-GeC_6H_3$), 139.9 (d, C_6H_4 , $J_{PC} = 79.1$ Hz), 139.8 (d, $i-GeC_6H_3$, $^3J_{PC} = 10.4$ Hz), 139.4 (s, $i-C_6H_2$), 135.6 (d, C_6H_5 , $J_{PC} = 102.0$ Hz), 135.2 (d, C_6H_5 , $J_{PC} = 99.6$ Hz), 133.2 (d, C_6H_4 , $J_{PC} = 16.5$ Hz), 132.5 (d, C_6H_5 , $J_{PC} = 9.7$ Hz), 132.3 (d, C_6H_5 , $J_{PC} = 9.8$ Hz), 131.3-130.8 (m, C_6H_3 , C_6H_5), 130.0 (d, C_6H_4 , $J_{PC} = 2.8$ Hz), 129.1 (s, C_6H_5 , overlapping solvent signal), 128.3-127.9 (m, C_6H_4 , C_6H_3 , C_6H_5), 127.3 (d, C_6H_4 , $J_{PC} = 8.5$ Hz), 121.0 (s, $m-C_6H_2$), 120.6 (s, $m-C_6H_2$), 34.9 (s, $p-CH(CH_3)_2$), 31.8 (s, $o-CH(CH_3)_2$), 31.2 (s, $o-CH(CH_3)_2$), 26.2 (s, $o-CH(CH_3)_2$), 26.1 (s, $o-CH(CH_3)_2$), 24.6 (s, $p-CH(CH_3)_2$), 24.5 (s, $p-CH(CH_3)_2$), 24.1 (s, $o-CH(CH_3)_2$), 22.4 (s, $o-CH(CH_3)_2$), -0.7 (s, $Si(CH_3)_3$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.93 MHz, 298.2 K, C_7D_8): δ (ppm) 30.2 (s). ^{29}Si NMR (59.62 MHz, 298.2 K, C_7D_8): δ (ppm) 27.7 (s). **Anal.** Calcd. (%) for $C_{57}H_{72}GeNPSi$: C 75.83, H 8.04; found: C 75.51, H 7.64.

Synthesis of compound $(o-PPh_2)C_6H_4(Ar^*)GeNAd$ **9'** was achieved by adding AdN_3 to a solution of **A**. Only NMR reactions were performed without further purification of the product.

^{31}P NMR spectrum of the reaction is shown below. Product signal in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.49 MHz, 298.2 K, C_6D_6): δ (ppm) 24.9 (s).

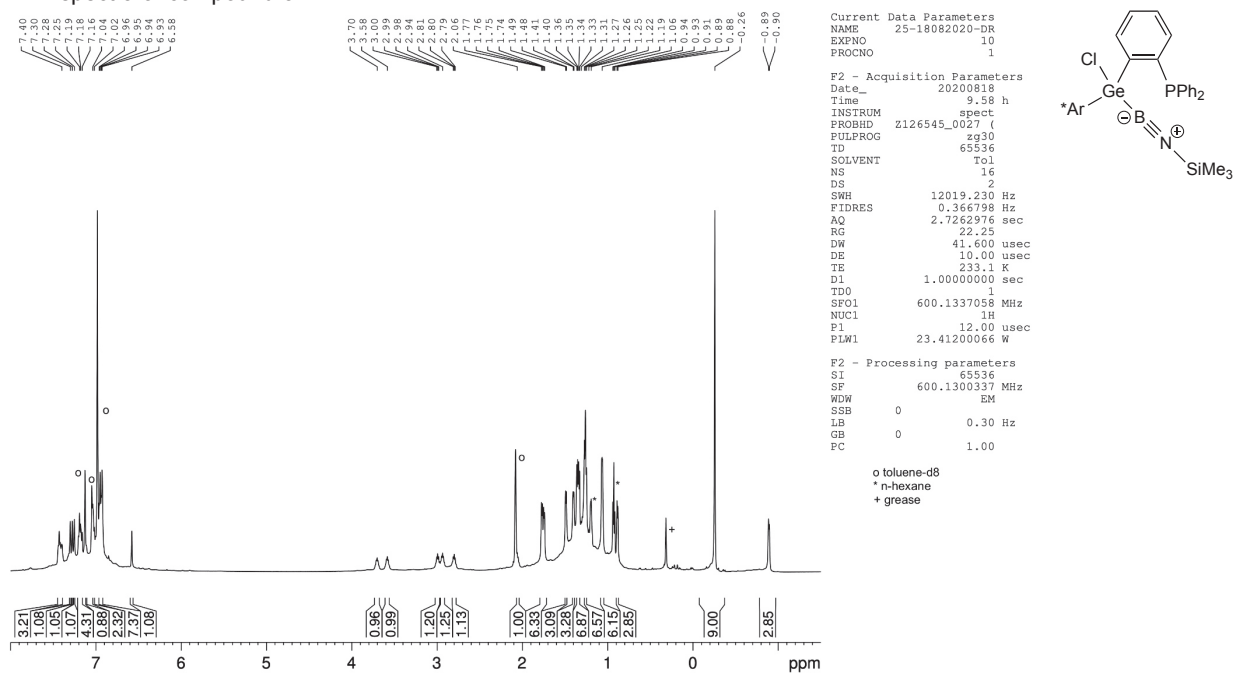
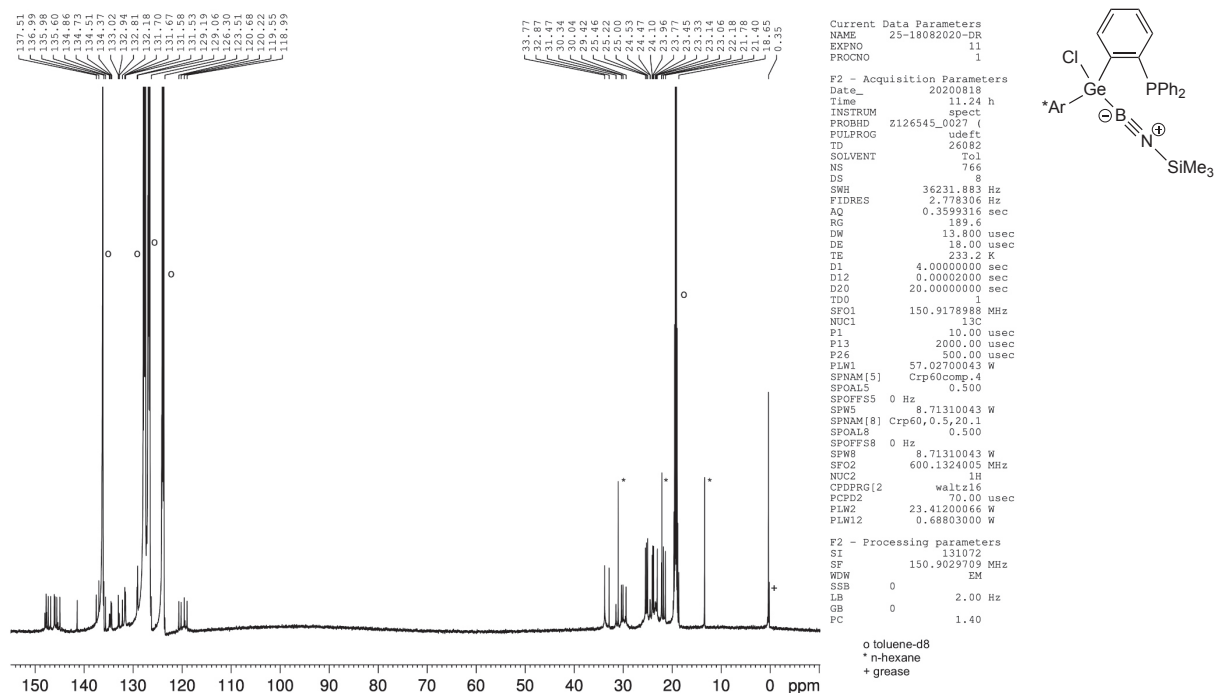
Reaction schemes

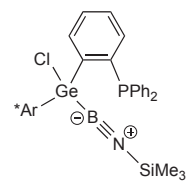
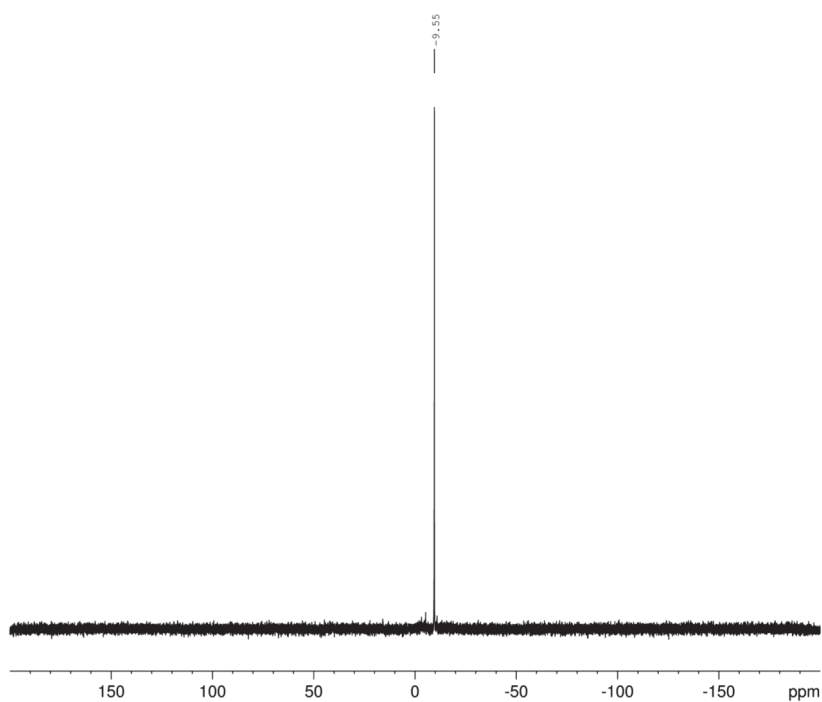
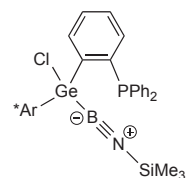
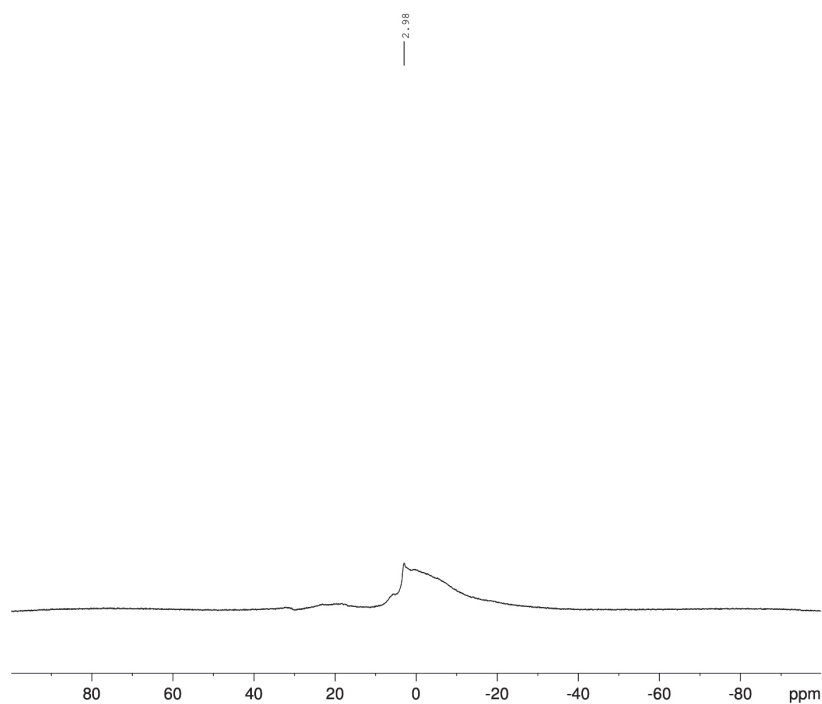
Reactions of germaborenes with azides

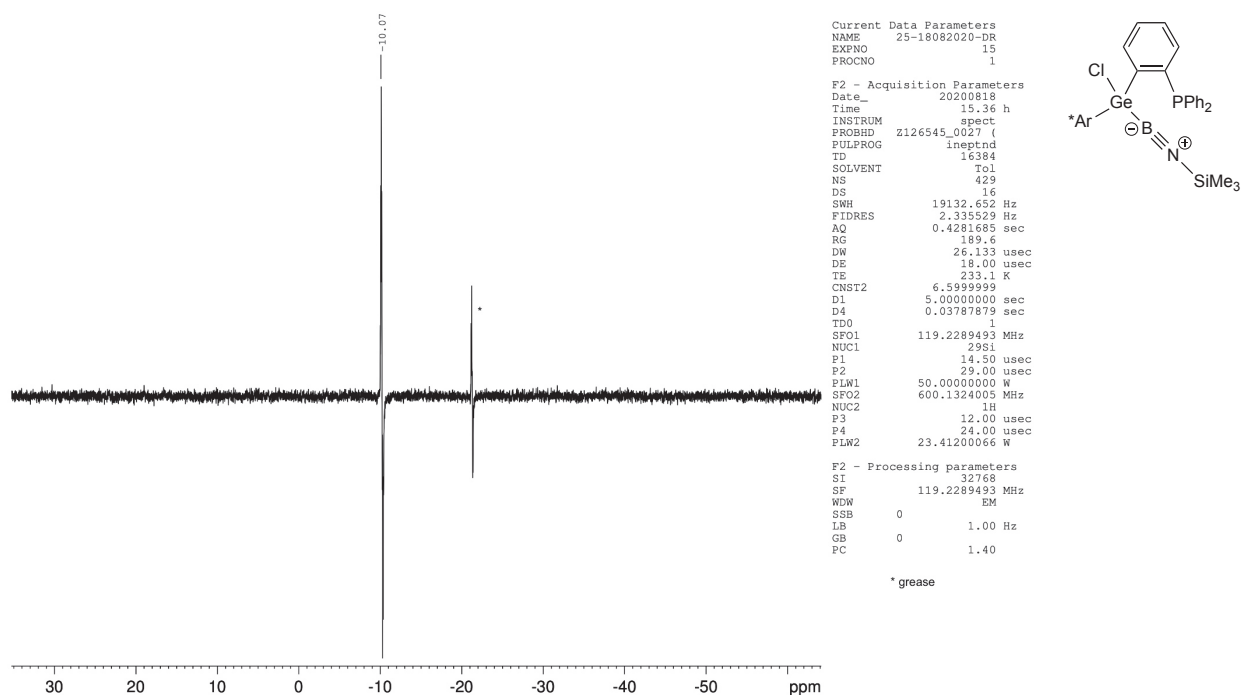
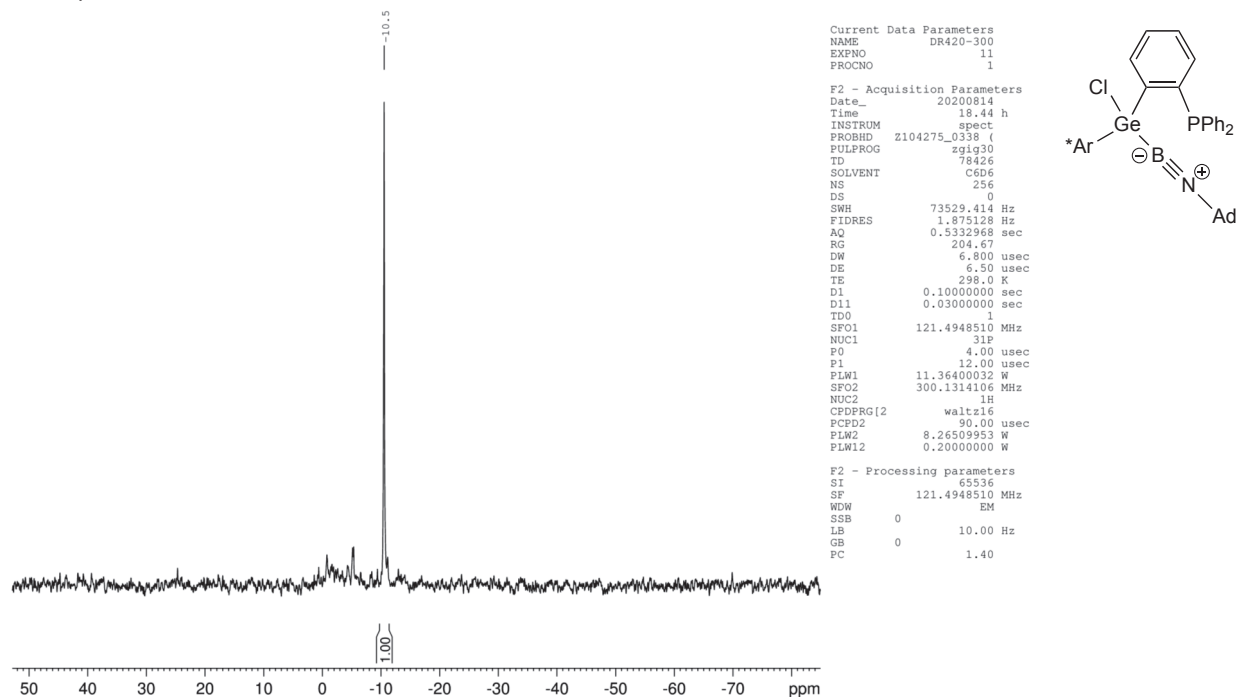
Scheme S1. Reactions of germaborenes **1**, **2** and **5** with azides and side products **9** and **9'** of these reactions.Synthesis of germaborene **5**Scheme S2. Synthesis of germaborene **6**.Reversible [2+2] cycloaddition of phenylgermaborene **5**Scheme S3. Reversible [2+2] cycloaddition reaction of phenylgermaborene **5**.

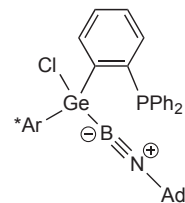
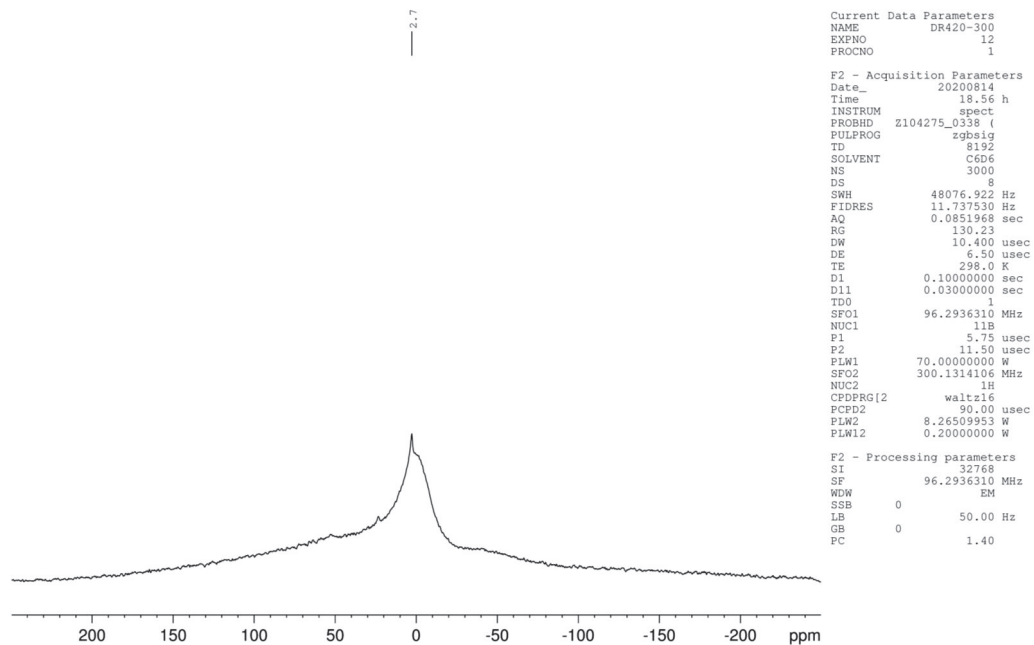
NMR Spektren

NMR spectra of compound 3

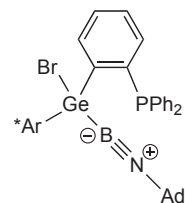
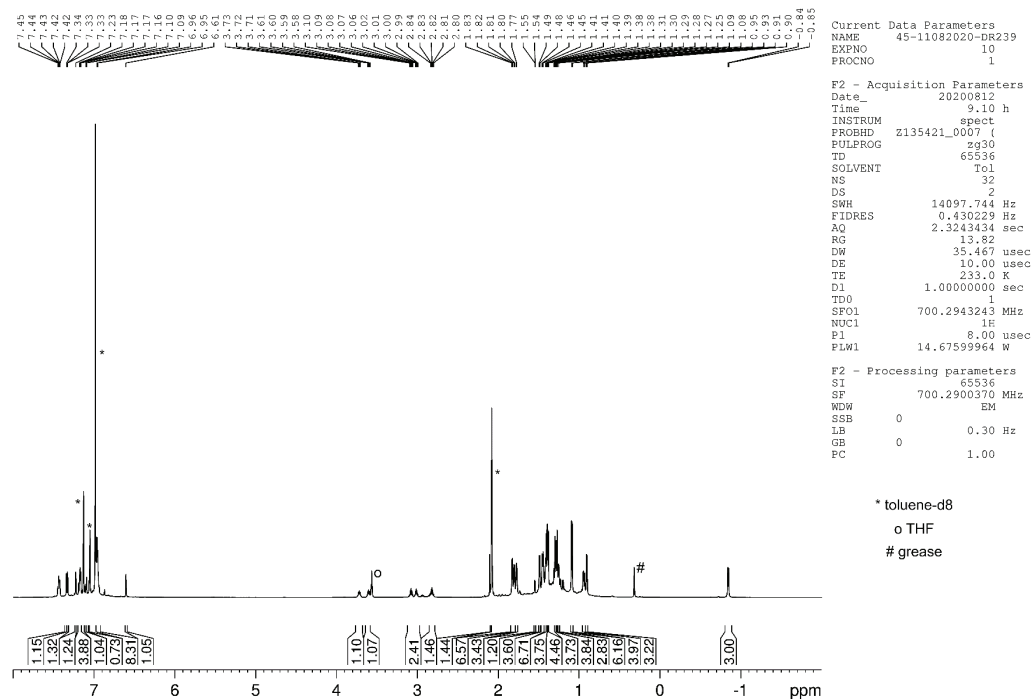
Figure S1. ¹H NMR (Tol-*d*₈) of compound 3.Figure S2. ¹³C NMR (Tol-*d*₈) of compound 3.

Figure S3. ^{31}P NMR (CDCl_3) of compound **3**.Figure S4. ^{11}B NMR (CDCl_3) of compound **3**.

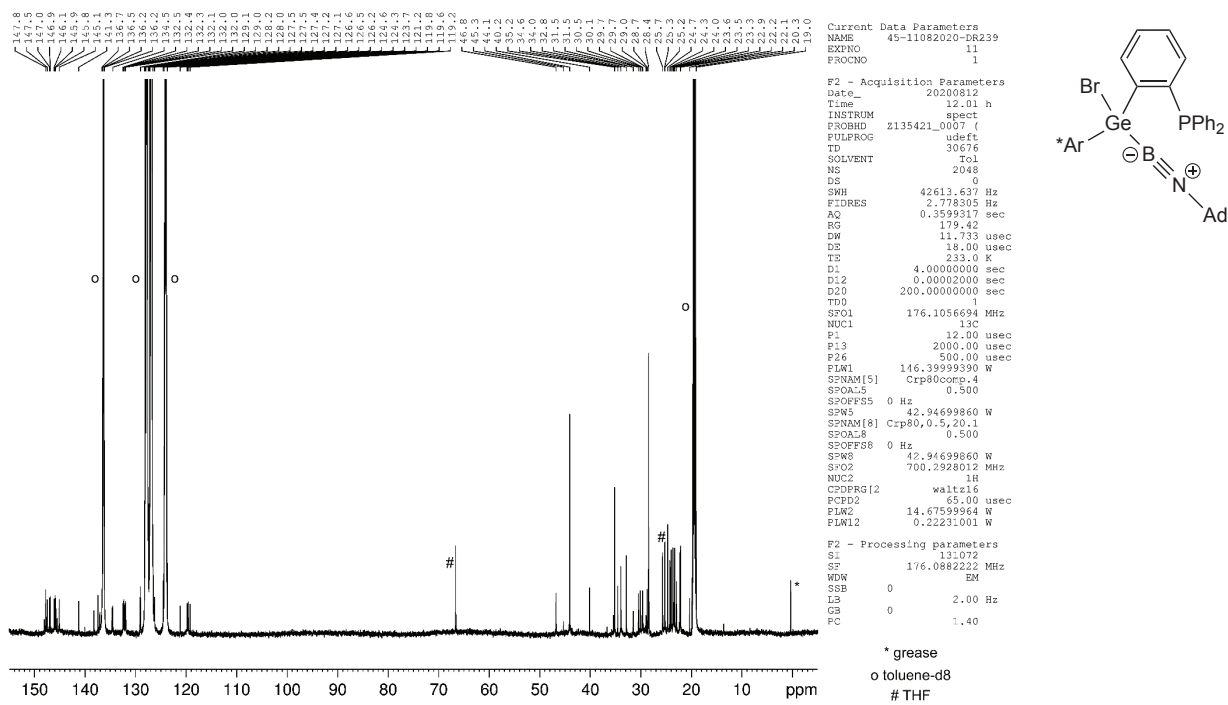
Figure S5. ^{29}Si INEPT NMR (Tol- d_3) of compound **3**.NMR spectra of the reaction mixture of **3'**Figure S6. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound **3'**.

Figure S7. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound 3'.

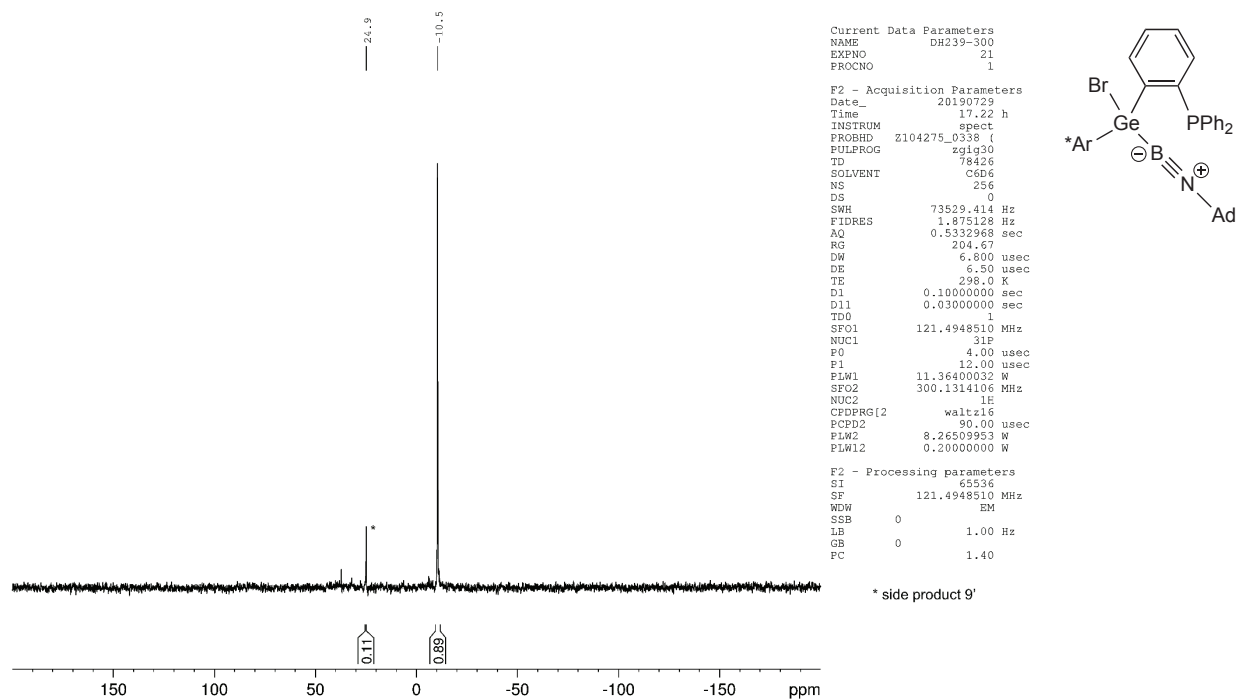
NMR spectra of compound 4

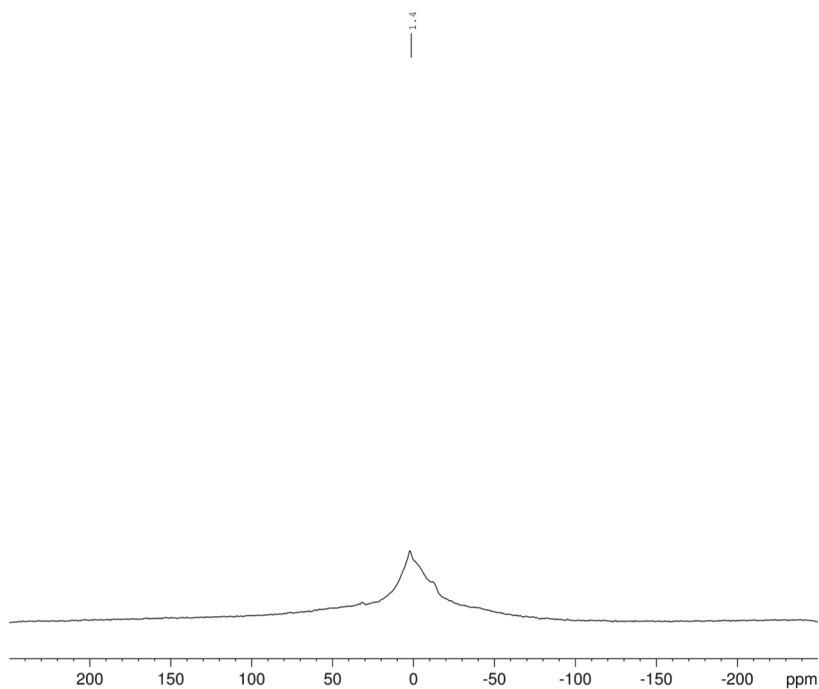
Figure S8. ^1H NMR ($\text{Tol}-d_8$) of compound 4.

S20

Figure S9. ^{13}C NMR (Tol- d_8) of compound 4.

S21

Figure S10. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 4.

Figure S11. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound **4**.

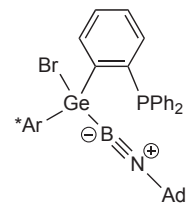
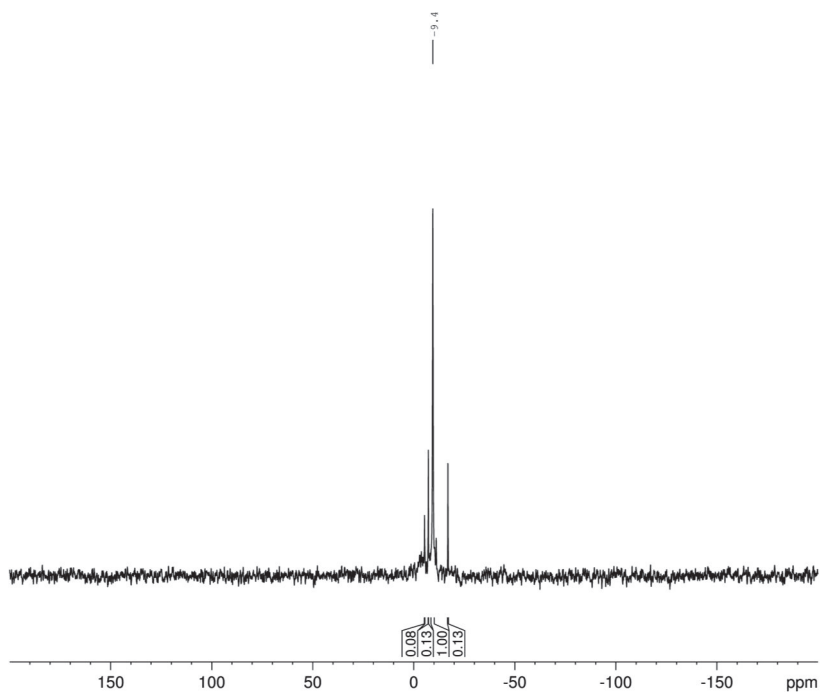
```

Current Data Parameters
NAME      DH239-300
EXPNO    22
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190729
Time     17.37 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpgsig
TD       8192
SOLVENT  CDCl3
NS       4000
DS       8
SWH      48076.922 Hz
FIDRES   11.737530 Hz
AQ       0.0851968 sec
RG       146.61
DW       10.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
SFO1     96.2936310 MHz
NUC1     11B
F1       5.75 usec
P2       11.50 usec
PLW1     70.00000000 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       96.2936310 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       50.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

NMR spectra of the reaction mixture of **4'**Figure S12. ^{31}P NMR (C_6D_6) of the reaction mixture of **4'**.

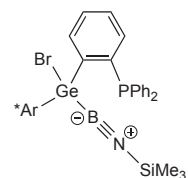
```

Current Data Parameters
NAME      DR416-300
EXPNO    21
PROCNO   1

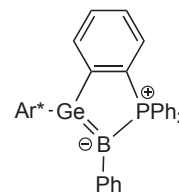
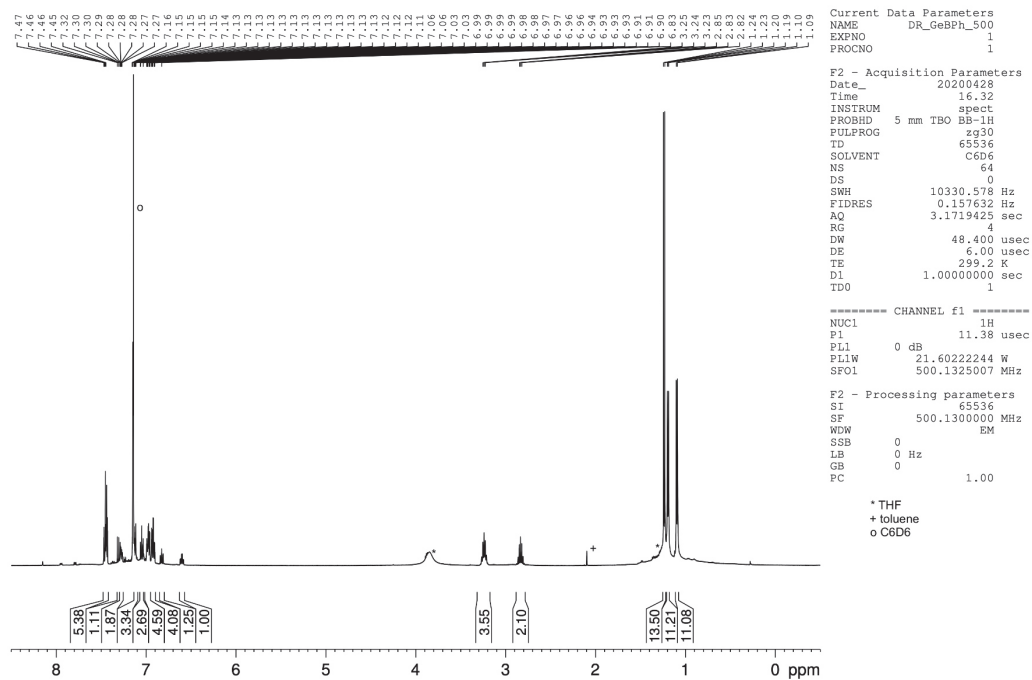
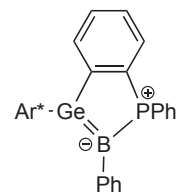
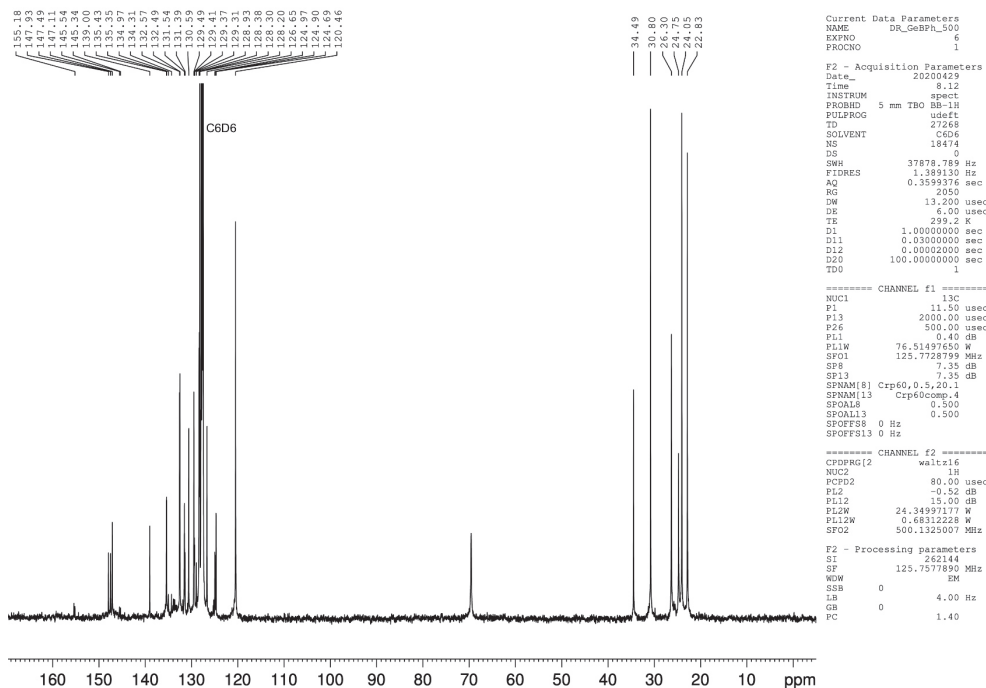
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200814
Time     18.21 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg30
TD       78426
SOLVENT  CDCl3
NS       256
DS       0
SWH      73529.414 Hz
FIDRES   1.875128 Hz
AQ       0.5332968 sec
RG       204.67
DW       6.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
SFO1     121.4948510 MHz
NUC1     31P
FO       4.00 usec
P1       12.00 usec
PLW1     11.36400032 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

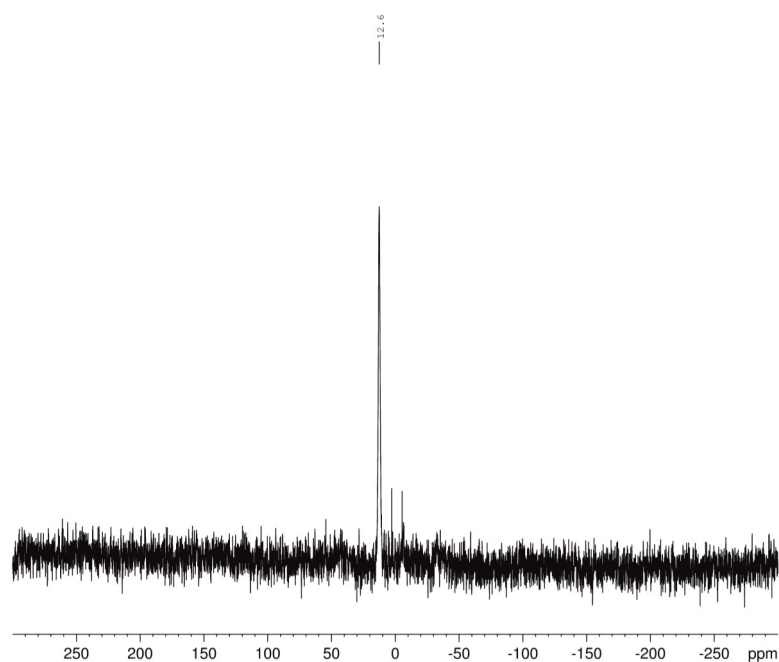
F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       121.4948510 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       20.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```



NMR spectra of compound 5

Figure S13. ¹H NMR (C₆D₆) of compound 5.Figure S14. ¹³C NMR (C₆D₆) of compound 5.

Figure S15. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound **5**.

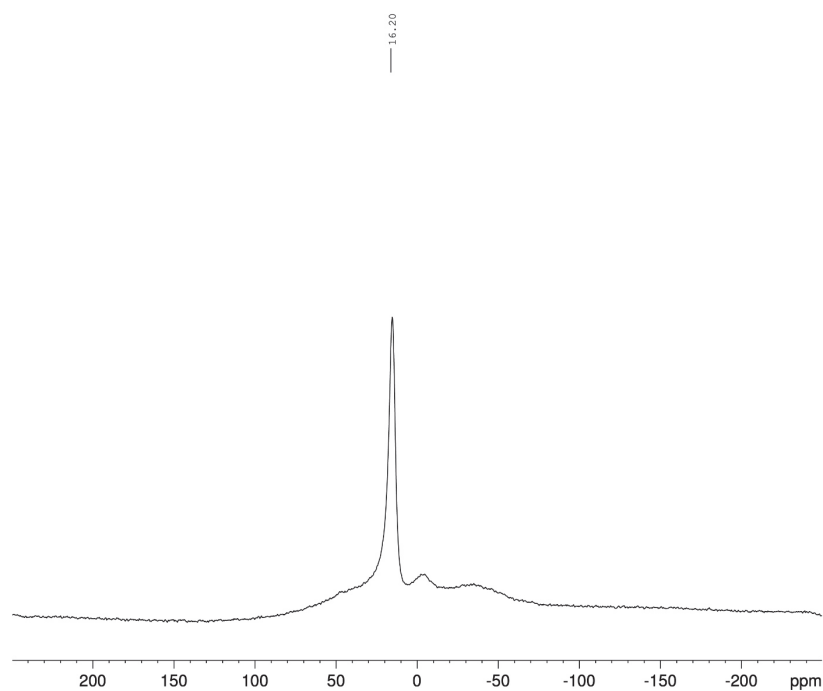
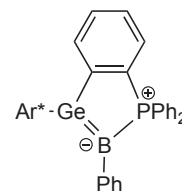
```

Current Data Parameters
NAME      DR358-300
EXPNO    11
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200428
Time     12.44 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgig30
TD       78426
SOLVENT  C6D6
NS       256
DS       0
SWH      73529.414 Hz
FIDRES   1.875128 Hz
AQ       0.5332968 sec
RG       204.67
DW       6.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TDO      1
SFO1     121.4948510 MHz
NUC1     31P
P0       4.00 usec
P1       12.00 usec
PLW1     11.36400032 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       121.4948510 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       10.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Figure S16. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound **5**.

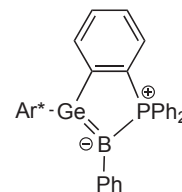
```

Current Data Parameters
NAME      DR376-300
EXPNO    22
PROCNO   1

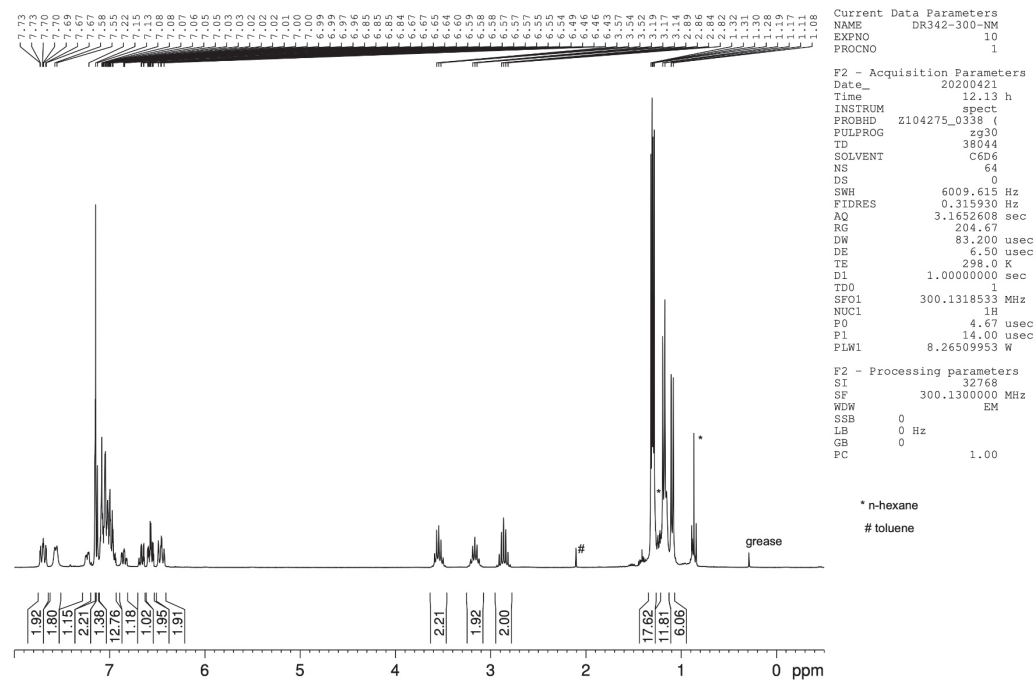
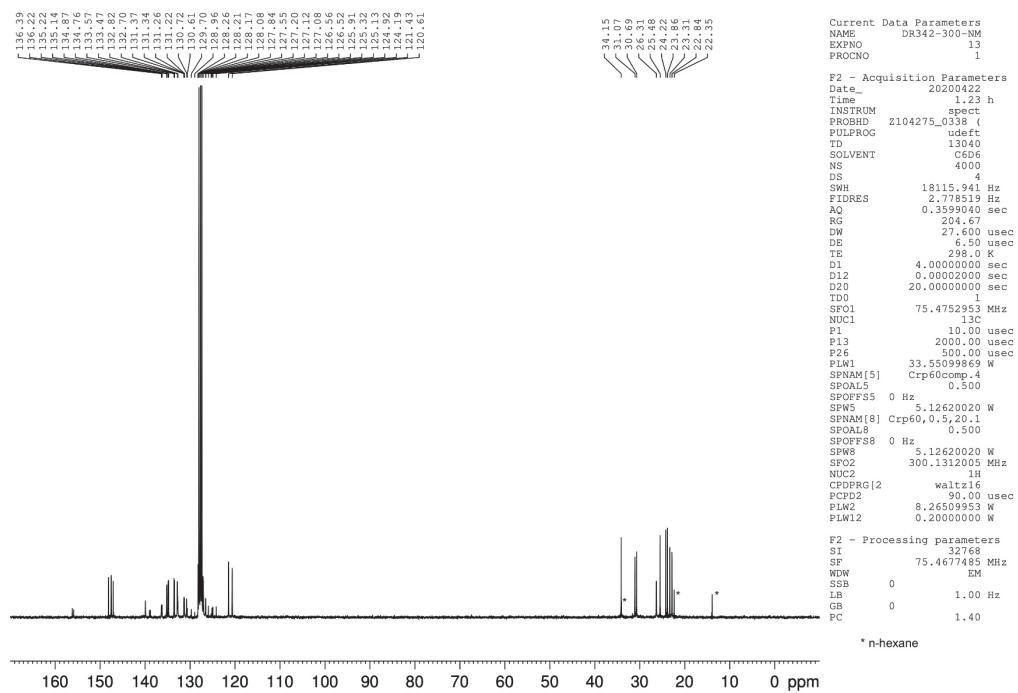
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200513
Time     8.39 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg19
TD       8192
SOLVENT  C6D6
NS       3000
DS       8
SWH      48076.922 Hz
FIDRES   11.737530 Hz
AQ       0.0851968 sec
RG       181.04
DW       10.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TDO      1
SFO1     96.2936310 MHz
NUC1     11B
P1       5.75 usec
P2       11.50 usec
PLW1     70.00000000 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

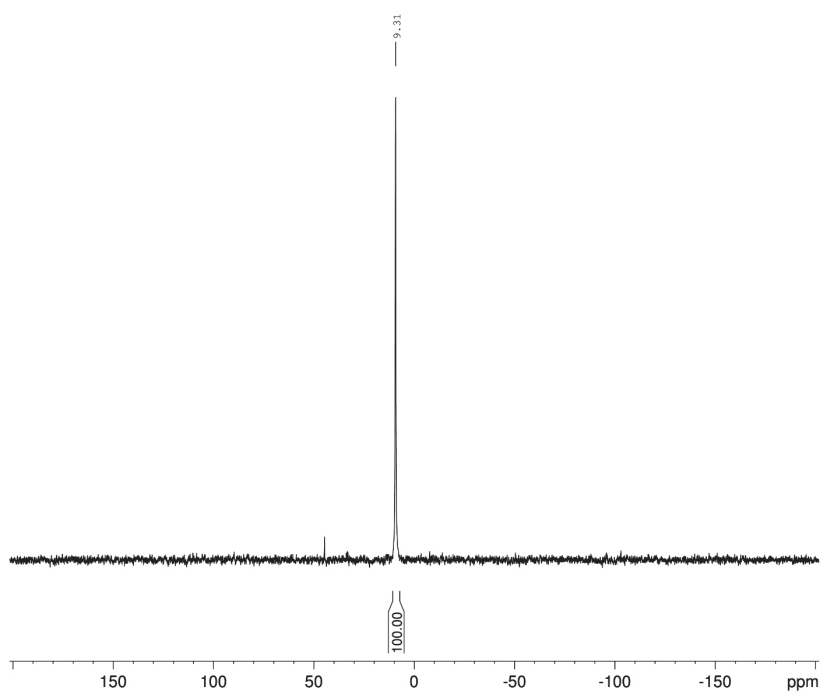
F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       96.2936310 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       50.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```



NMR spectra of compound 6

Figure S17. ¹H NMR (C₆D₆) of compound 6.Figure S18. ¹³C NMR (C₆D₆) of compound 6.

Figure S19. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound **6**.

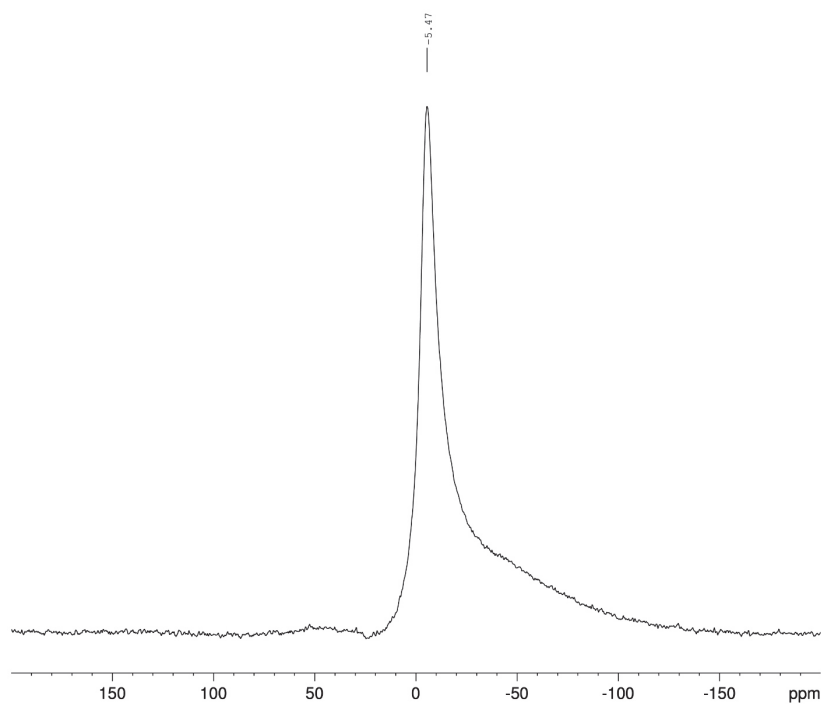
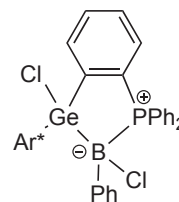
```

Current Data Parameters
NAME      DR342-300-NM
EXPNO    11
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200421
Time     12.22 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg30
TD       78426
SOLVENT  C6D6
NS       512
DS       0
SWH      49019.609 Hz
FIDRES   1.250086 Hz
AQ       0.7399452 sec
RG       204.67
DW       10.200 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
SFO1     121.4948510 MHz
NUC1     31P
PQ       4.00 usec
P1       12.00 usec
PLW1     11.36400032 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       121.4948510 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       10.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Figure S20. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound **6**.

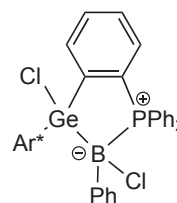
```

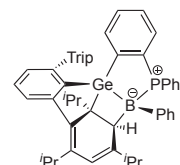
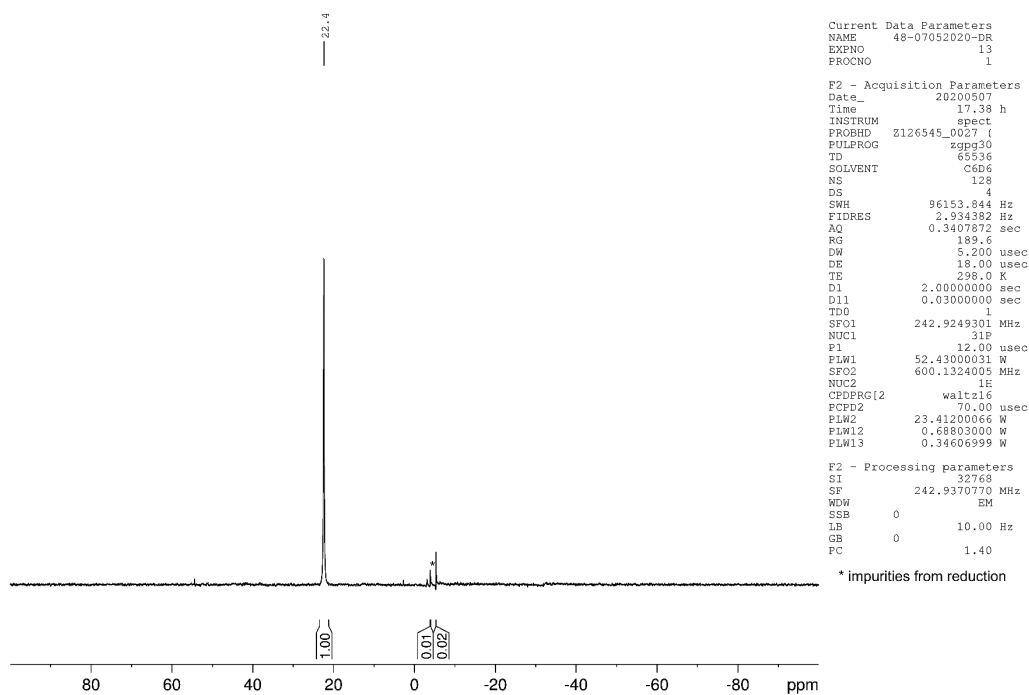
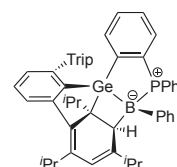
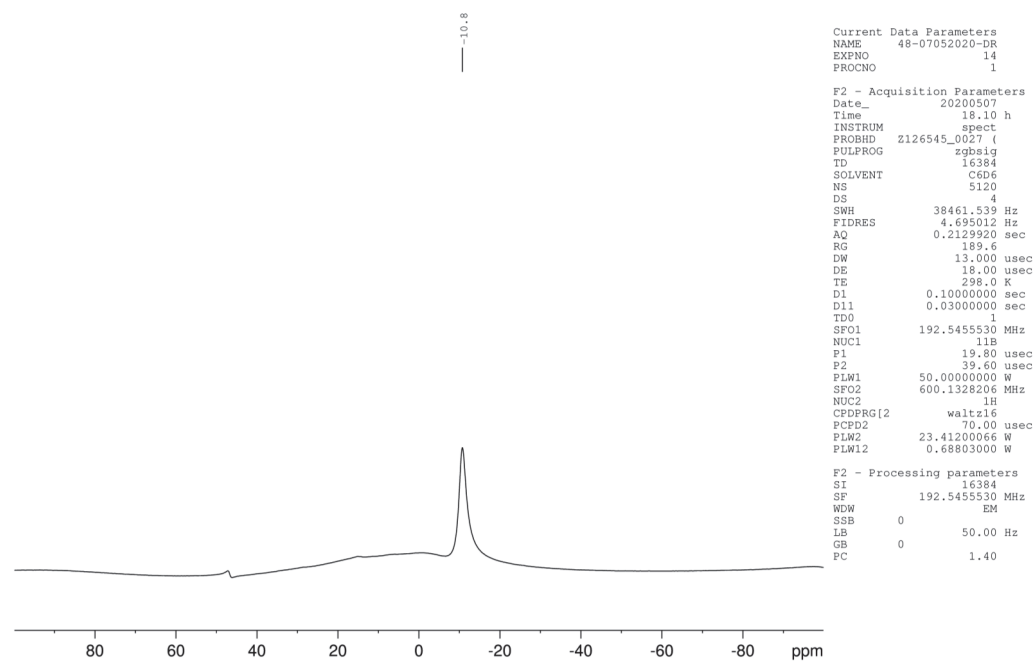
Current Data Parameters
NAME      DR342-300-NM
EXPNO    12
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200421
Time     12.38 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg30
TD       8192
SOLVENT  C6D6
NS       4000
DS       8
SWH      48076.922 Hz
FIDRES   11.737530 Hz
AQ       0.0851968 sec
RG       161.31
DW       10.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.10000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
SFO1     96.2936310 MHz
NUC1     11B
PQ       5.75 usec
P1       11.50 usec
PLW1     70.00000000 W
SFO2     300.1314106 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    90.00 usec
PLW2     8.26509953 W
PLW12    0.20000000 W

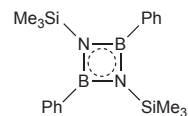
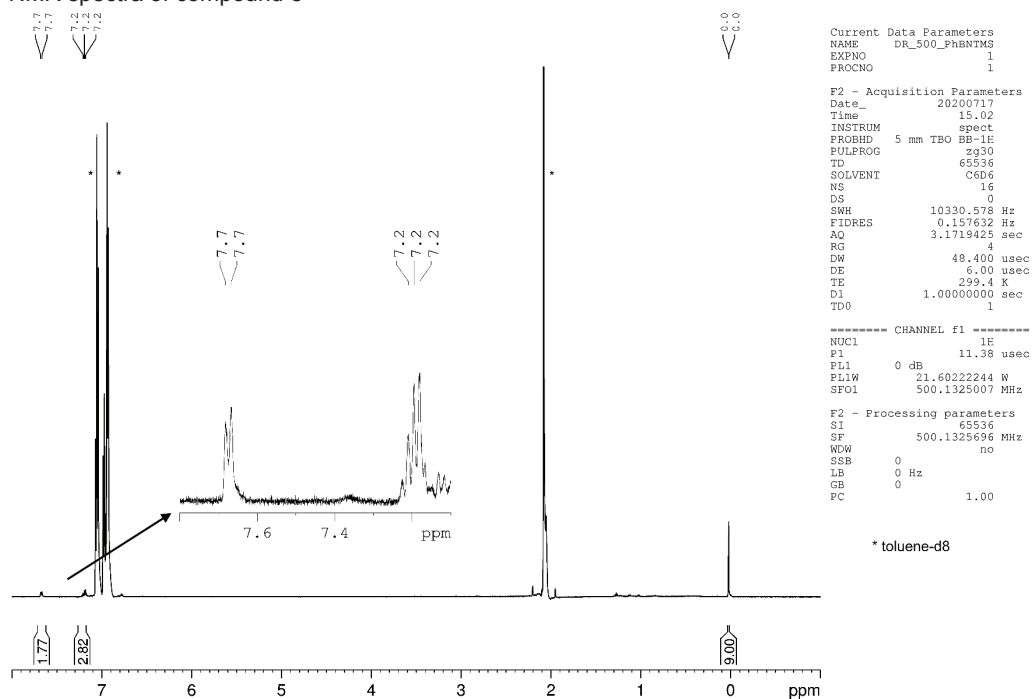
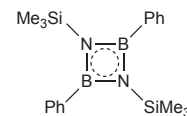
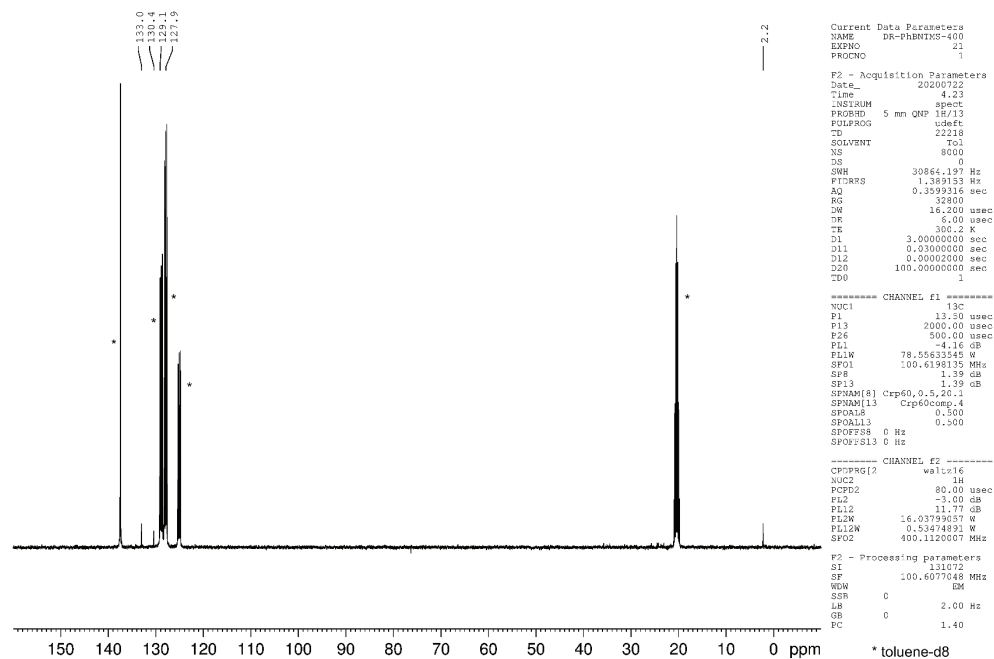
F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       96.2936310 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       50.00 Hz
GB       0
PC       1.40

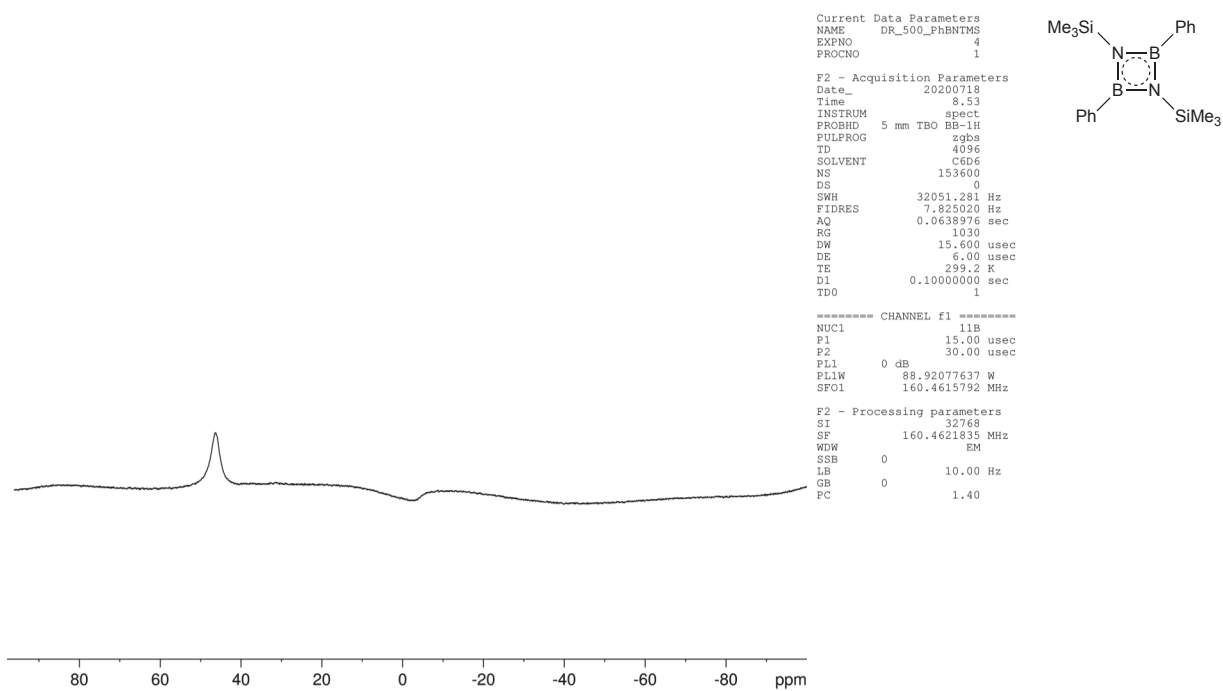
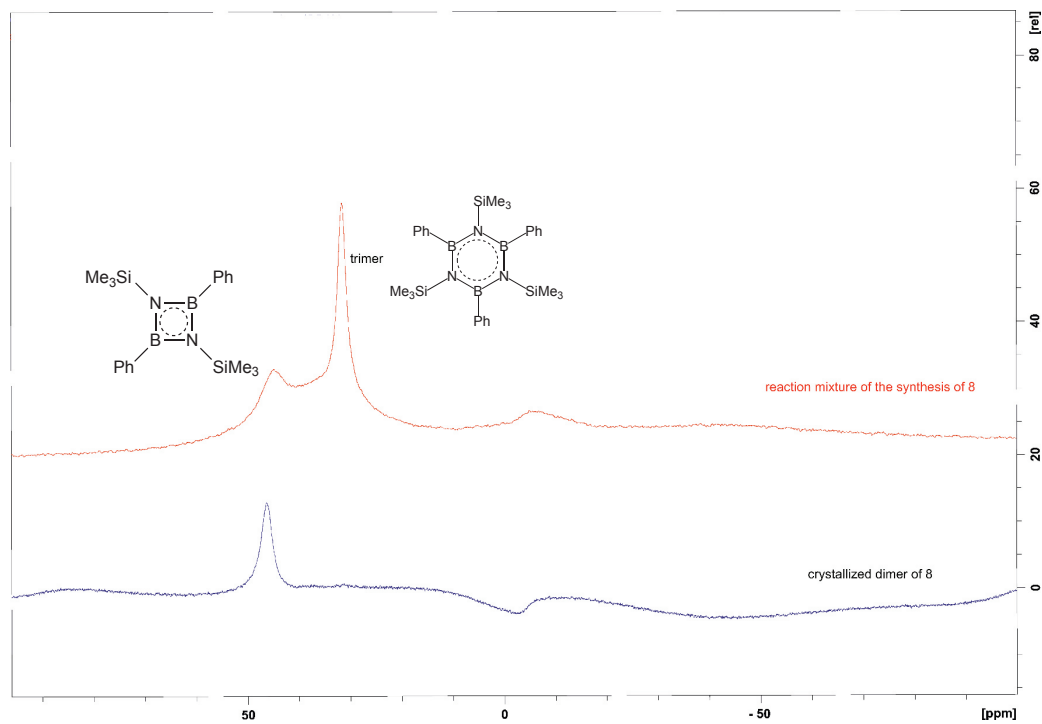
```

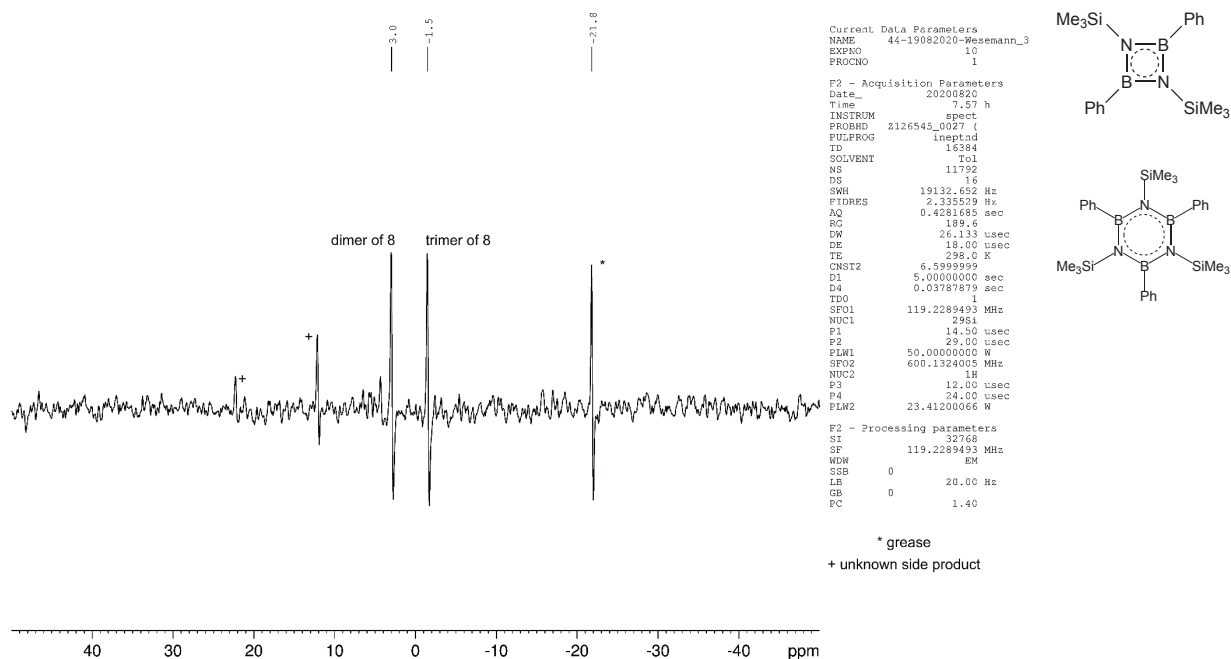
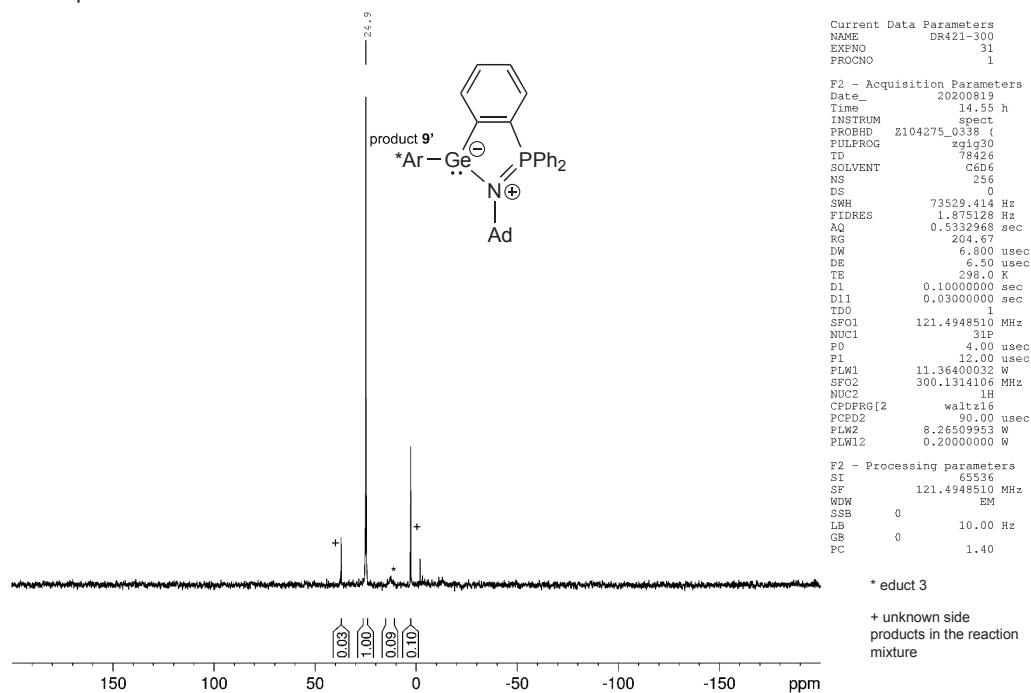


Figure S23. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 7.Figure S24. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound 7.

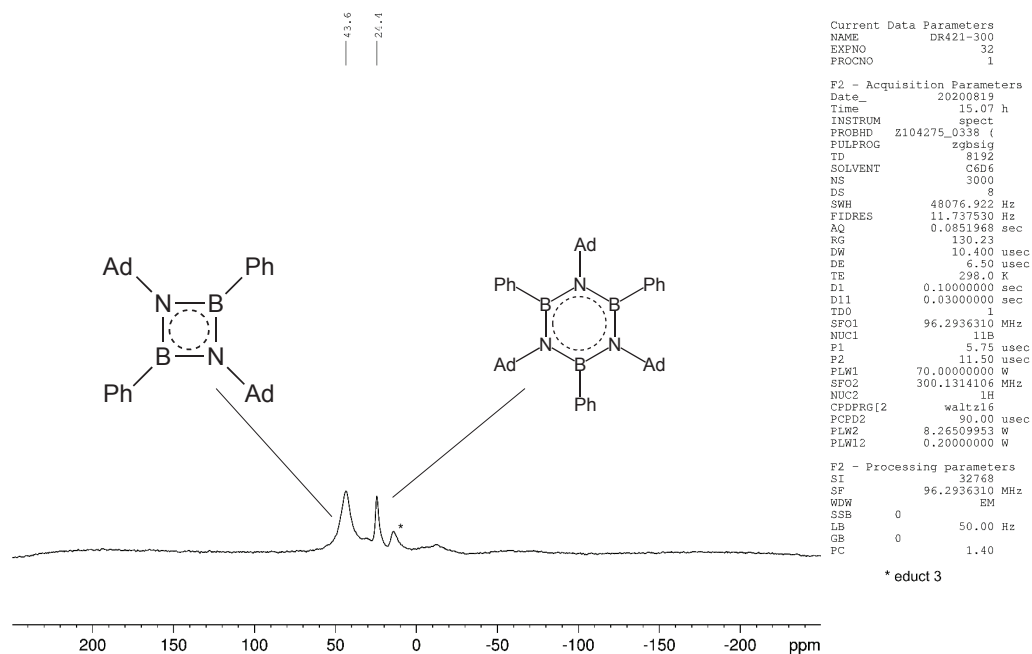
NMR spectra of compound 8

Figure S25. ¹H NMR (Tol-*d*₈) of compound 8 (dimer).Figure S26. ¹³C NMR (Tol-*d*₈) of compound 8 (dimer).

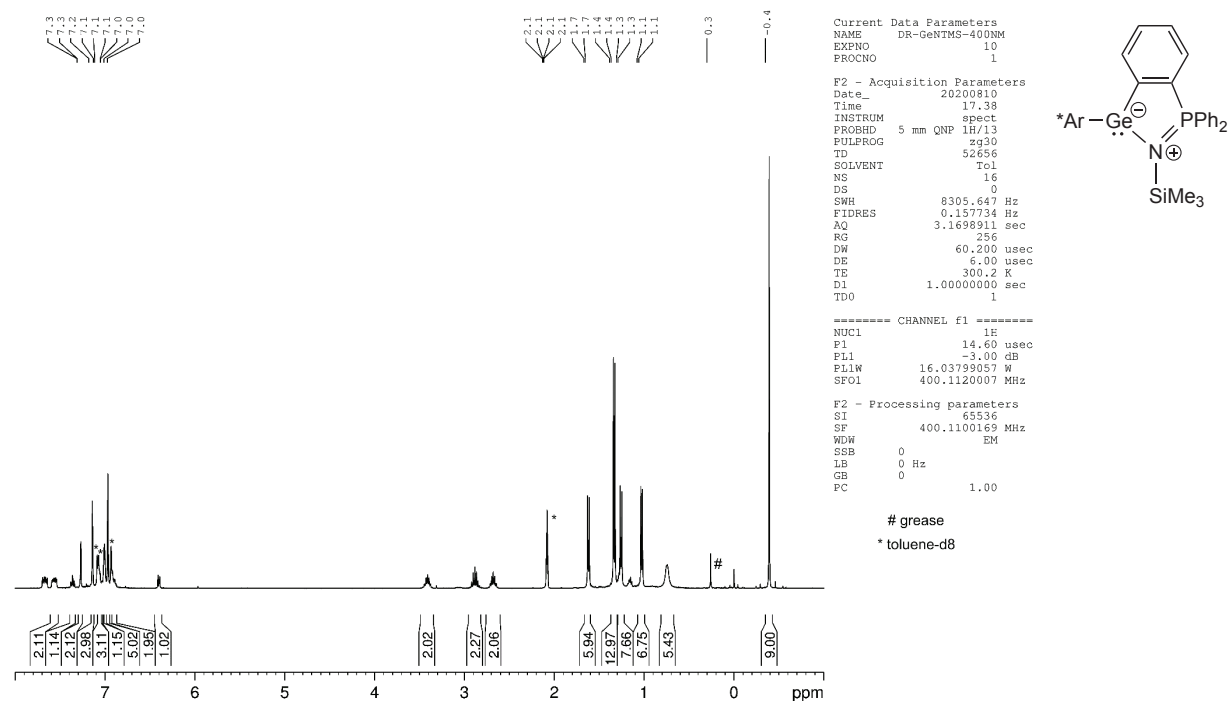
Figure S27. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound **8** (dimer).Figure S28. ^{11}B NMR (C_6D_6) of compound **8** (dimer, black) and the reaction mixture (dimer and trimer, red).

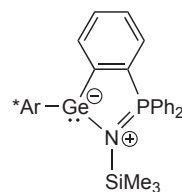
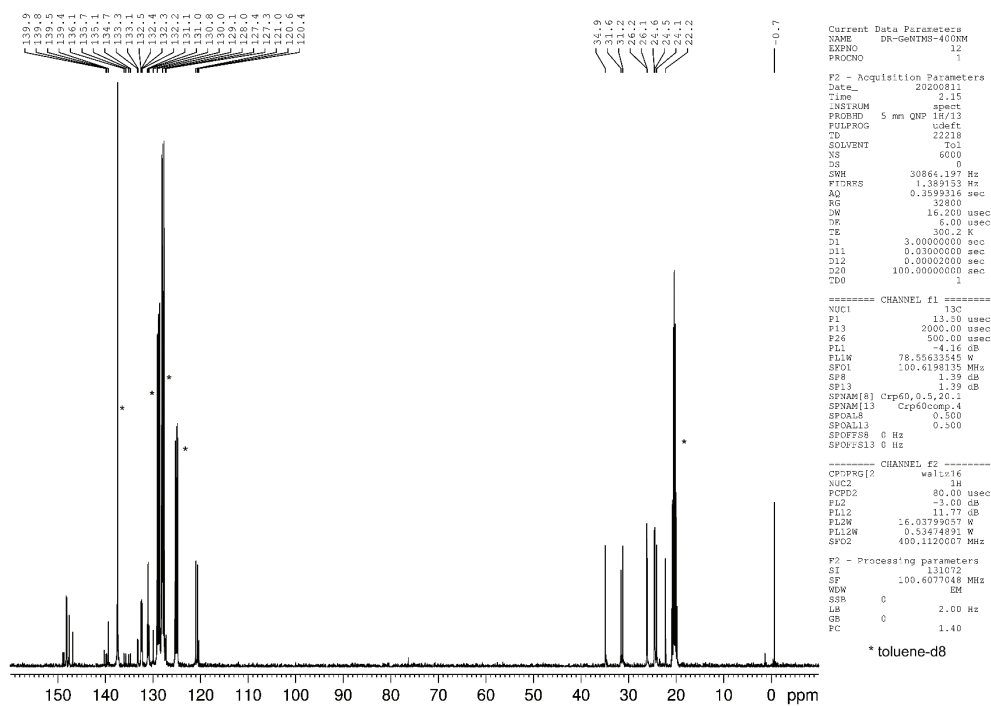
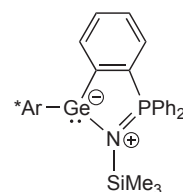
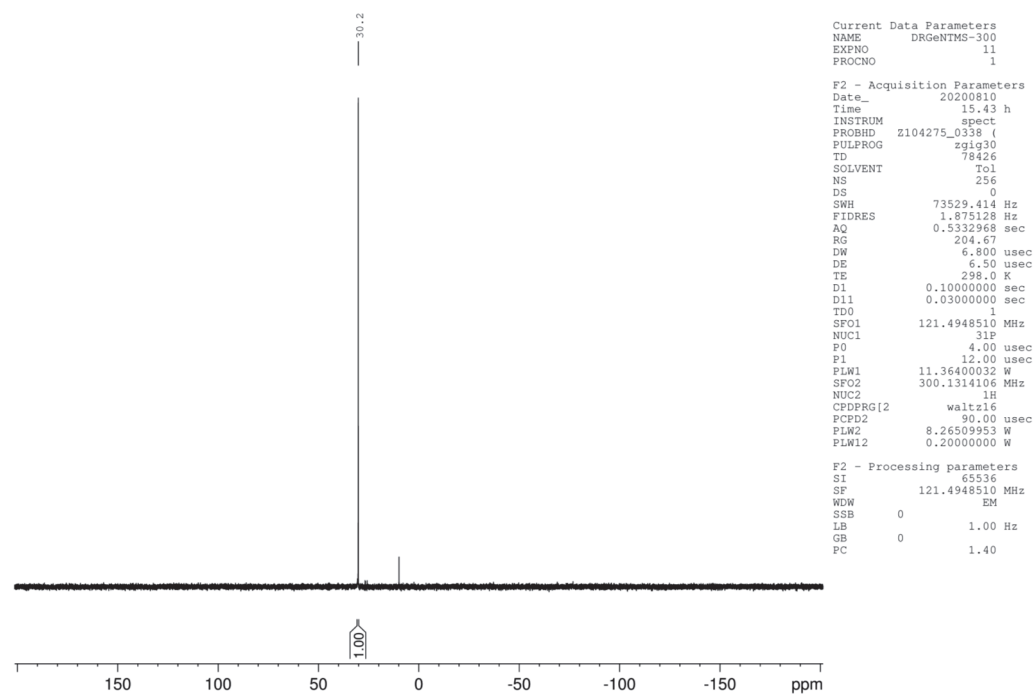
Figure S29. ^{29}Si INEPT NMR ($\text{Tol}-d_8$) of compound **8**.NMR spectra of the reaction mixture of **8'**Figure S30. ^{31}P NMR (C_6D_6) of the reaction mixture of **8'**.

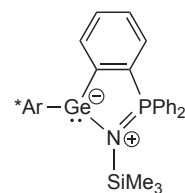
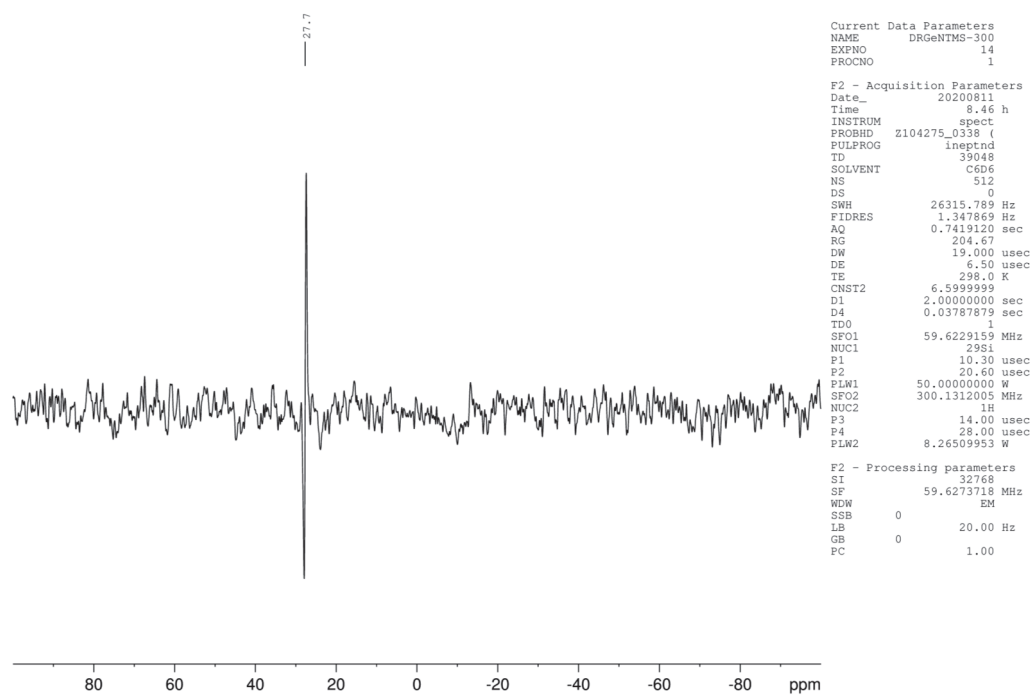
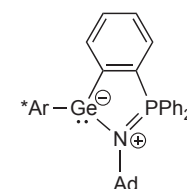
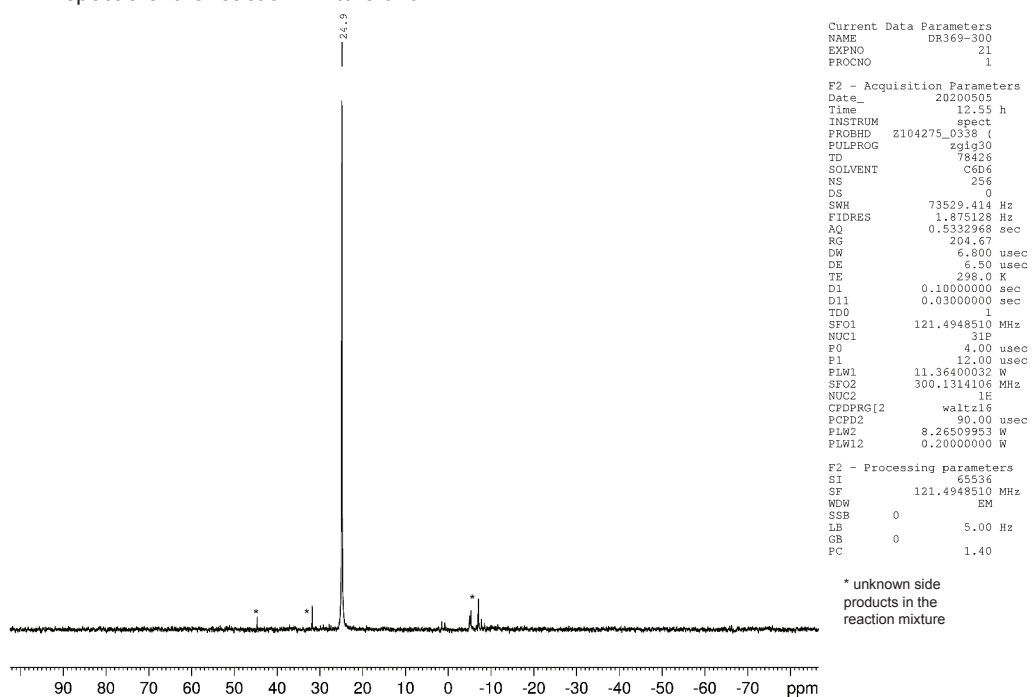
S42

Figure S31. ^{11}B NMR (C_6D_6) of the reaction mixture of **8'**.

S43

NMR spectra of compound **9**Figure S32. ^1H NMR ($\text{Tol}-d_8$) of compound **9**.

Figure S33. ^{13}C NMR (Tol- d_6) of compound **9**.Figure S34. ^{31}P NMR (Tol- d_6) of compound **9**.

Figure S35. ^{29}Si INEPT NMR (C_6D_6) of compound **9**.NMR spectra of the reaction mixture of **9'**Figure S36. ^{31}P NMR (C_6D_6) of the reaction mixture of **9'**.

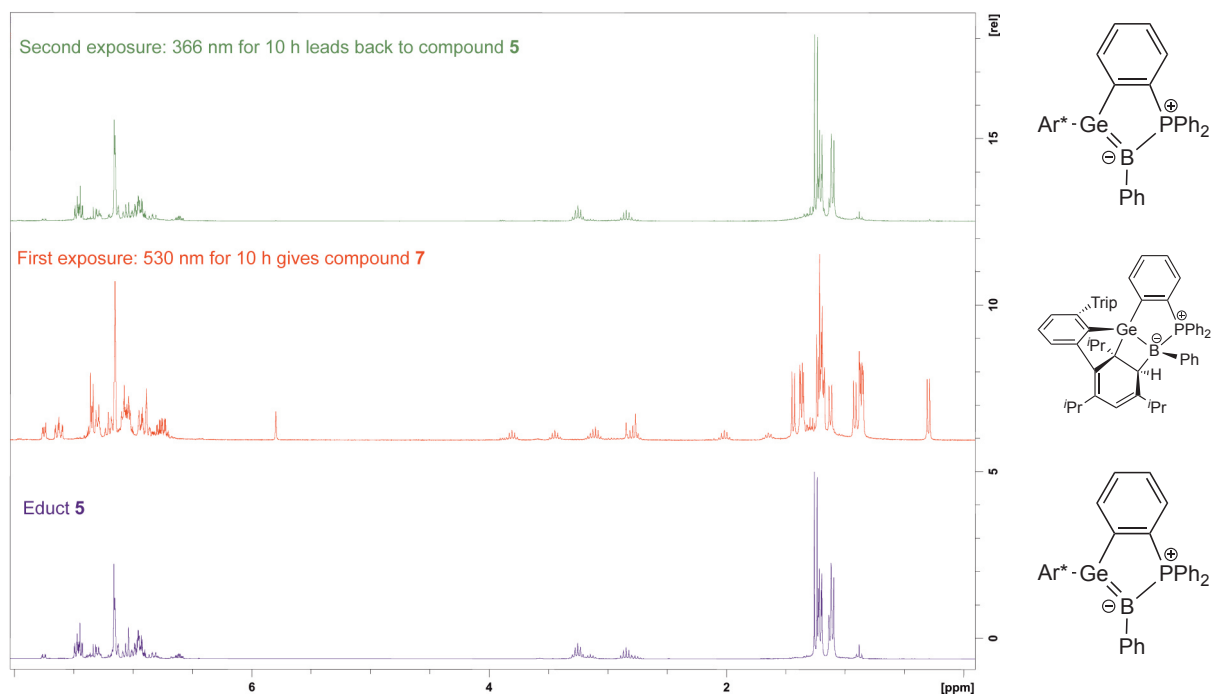
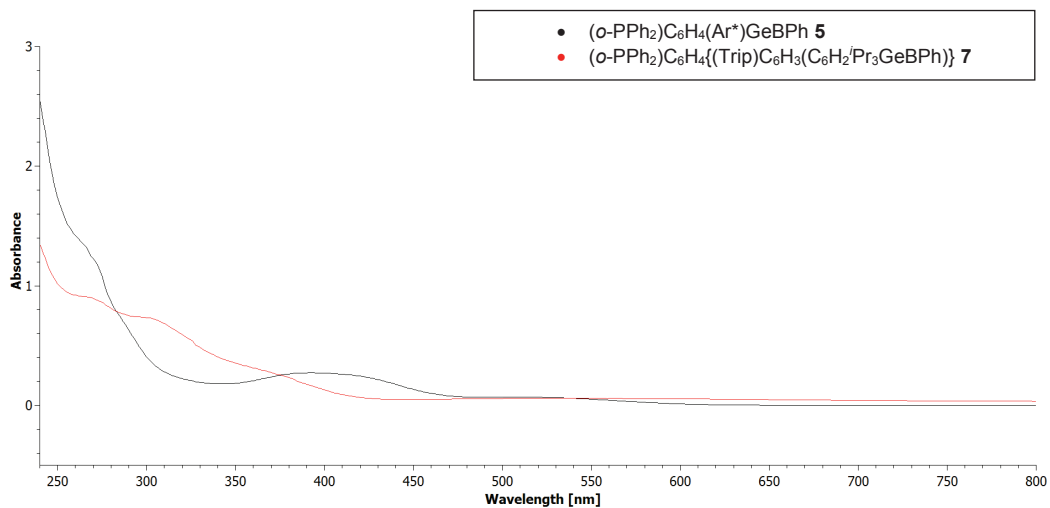
¹H NMR spectra and UV-VIS spectra of reversible [2+2] cycloadditionFigure S37. ¹H NMR spectra of reversible cycloaddition from **5** to **7** and reconversion to **5**.Figure S37. UV-Vis spectra of **5** (black, 1.33×10^{-4} mol/L) and **7** (red, 5.54×10^{-5} mol/L).

Table S1. Results of UV-Vis measurements.

Compound	Concentration [mol·L ⁻¹]	Absorption max. [nm]	Absorbance	Mol. Absorptivity [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
5	$1.33 \cdot 10^{-4}$	510	0.0685	$5.15 \cdot 10^2$
	$1.33 \cdot 10^{-4}$	390	0.2722	$2.05 \cdot 10^3$
7	$5.54 \cdot 10^{-5}$	375	0.2537	$4.58 \cdot 10^3$
	$5.54 \cdot 10^{-5}$	298	0.7375	$1.33 \cdot 10^4$
	$5.54 \cdot 10^{-5}$	266	0.9097	$1.64 \cdot 10^4$

Crystallography

X-ray data were collected with a Bruker Smart APEX II diffractometer with graphite-monochromated Mo K α radiation or a Bruker APEX II Duo diffractometer with a Mo I μ S microfocus tube and TRIUMPH monochromator. The programs used were Bruker's APEX2 v2011.8-0, including SADABS for absorption correction, SAINT for data reduction and SHELXS for structure solution, as well as the WinGX suite of programs version 1.70.01 or the GUI ShelXle, including SHELXL for structure refinement.^[3]

Table S2. Selected crystallographic data for compound **3**, **4** and **8**.

	3	4	8
Empirical formula	C ₅₇ H ₇₂ BClGeNPSi · 2 C ₇ H ₈	C ₆₄ H ₇₈ BBrGeNP · 3 C ₄ H ₈ O	C ₉ H ₁₄ BNSi
M [g/mol]	1133.33	1271.88	175.11
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ /n
Z	4	2	4
a [Å]	11.0282(3)	11.1735(3)	11.1368(2)
b [Å]	19.8165(6)	15.3255(3)	5.99770(10)
c [Å]	31.6666(9)	21.2175(4)	15.2596(3)
α [°]	103.474(2)	107.7790(10)	90.0
β [°]	90.667(2)	95.4490(10)	99.2150(10)
γ [°]	106.154(2)	98.4500(10)	90.0
V [Å ³]	6442.5(3)	3384.27(13)	1006.11(3)
D _c [g/cm ³]	1.168	1.248	1.156
μ [mm ⁻¹]	0.601	1.114	0.178
F(000)	2416	1352	376
Crystal size [mm]	0.21 x 0.19 x 0.17	0.22 x 0.21 x 0.17	0.24 x 0.22 x 0.19
θ range [°]	1.503 - 27.937	2.072 - 27.196	3.656 - 26.374
Limiting indices	-14<=h<=14 -26<=k<=25 -41<=l<=41	-14<=h<=14 -18<=k<=19 -27<=l<=27	-13<=h<=13 -7<=k<=7 -19<=l<=19
Reflections coll.	180418	54230	12326
Independent refl.	30582	14907	2044
R _{int}	0.0449	0.0587	0.0196
completeness	99.8	99.5	99.6
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.7003, 0.7456	0.6586, 0.7455	0.7214, 0.7454
Parameters/restraints	1442/0	769/0	112/0
R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ]	0.0523, 0.1184	0.0515, 0.1216	0.0274, 0.0801
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0763, 0.1289	0.0801, 0.1331	0.0289, 0.0815
Goof	1.065	1.012	0.961
peak / hole [eÅ ⁻³]	1.042/-0.678	1.667/-0.675	0.362/-0.170
Flack			
CCDC	2033550	2033551	2033548

Table S3. Selected crystallographic data for compound **5-7** and **9**.

	5	6	7	9
Empirical formula	C ₆₀ H ₆₈ BGeP	C ₆₀ H ₆₈ BCl ₂ GeP	C ₆₀ H ₆₈ BGeP · 2 C ₇ H ₈	C ₅₇ H ₇₂ GeNPSi
M [g/mol]	903.53	974.4	995.64	902.80
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P-1
Z	4	4	4	4
a [Å]	14.3692(5)	13.2152(3)	12.1325(2)	11.9396(3)
b [Å]	23.1639(9)	16.3380(3)	13.9641(3)	13.0624(3)
c [Å]	15.5230(6)	17.0565(4)	17.6921(4)	17.6197(4)
α [°]	90.0	62.3770(10)	87.5990(10)	78.7240(10)
β [°]	100.6760(10)	72.3310(10)	75.2580(10)	72.440(2)
γ [°]	90.0	75.4220(10)	73.6390(10)	75.327(2)
V [Å ³]	5077.3(3)	3082.01(12)	2779.90(10)	2513.25(11)
D _c [g/cm ³]	1.182	1.050	1.189	1.193
μ [mm ⁻¹]	0.672	0.641	0.620	0.702
F(000)	1920	1028	1060	964
Crystal size [mm]	0.22 x 0.17 x 0.16	0.22 x 0.21 x 0.18	0.21 x 0.16 x 0.13	0.22 x 0.21 x 0.17
θ range [°]	3.198 - 28.189	1.419 - 27.630	3.123 - 27.943	2.756 - 27.219
Limiting indices	-18<=h<=19 -30<=k<=30 -20<=l<=18	-17<=h<=17 -21<=k<=21 -22<=l<=22	-15<=h<=15 -18<=k<=18 -23<=l<=23	-15<=h<=15 -16<=k<=16 -22<=l<=22
Reflections coll.	87253	83530	47090	35236
Independent refl.	12414	14172	13125	11084
R _{int}	0.0505	0.0449	0.0459	0.0703
completeness	99.6	99.6	99.3	99.8
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.6697, 0.7457	0.6820, 0.7456	0.7149, 0.7456	0.6621, 0.7455
Parameters/restraints	591/0	598/0	709/46	565/40
R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ]	0.0496, 0.1153	0.0436, 0.1212	0.0425, 0.1000	0.0579, 0.1215
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0722, 0.1264	0.0633, 0.1313	0.0585, 0.1075	0.1007, 0.1393
Goof	1.033	1.043	1.023	1.020
peak / hole [eÅ ⁻³]	0.713/-1.051	0.933/-0.306	1.949/-0.352	1.222/-1.463
Flack				
CCDC	2033553	2033549	2033552	2033554

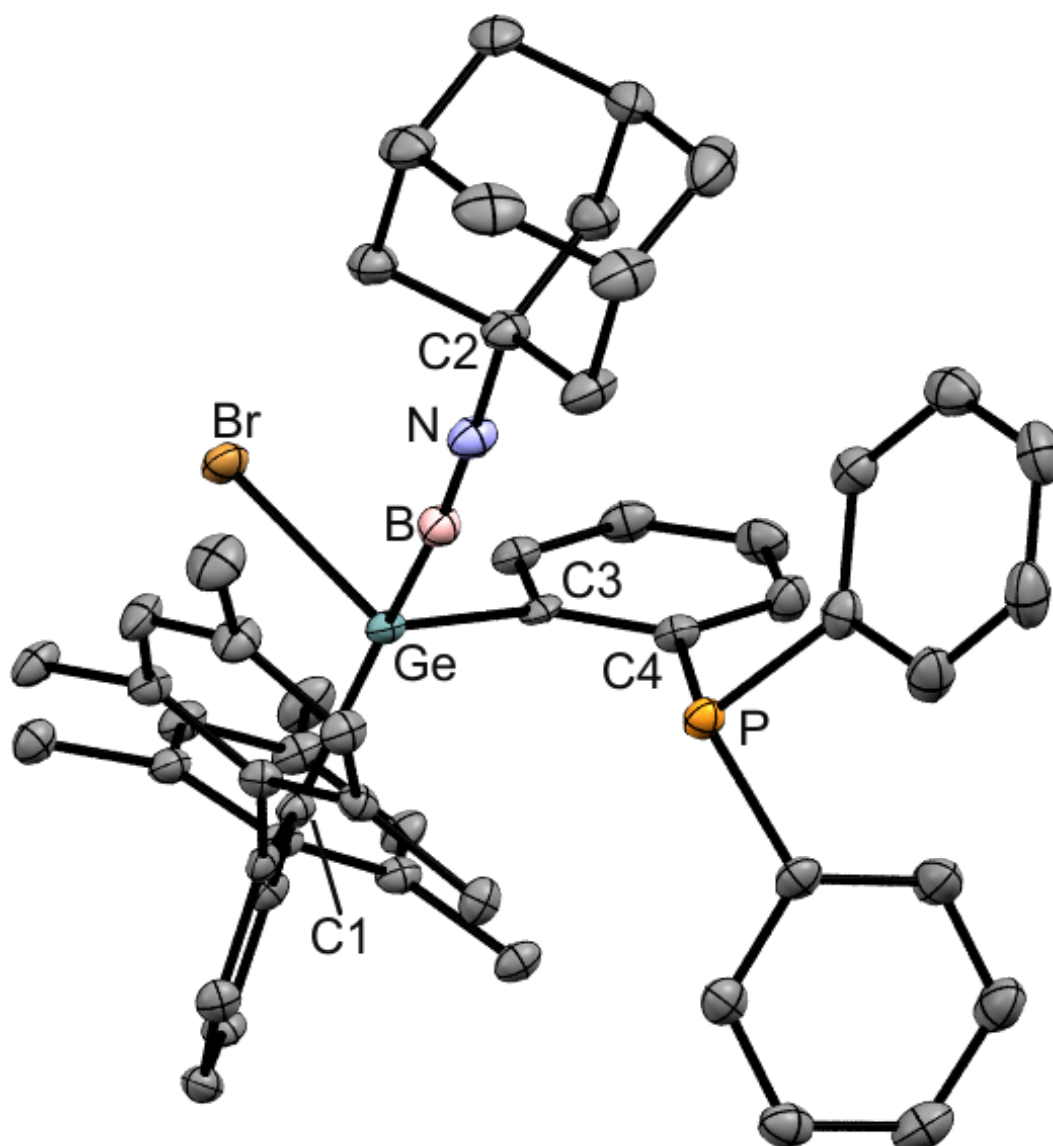


Figure S38. ORTEP of the molecular structure of **4**. Hydrogen atoms and CH₃-groups are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] of **4**: B-Ge 2.006(4), B-N 1.231(5), Br-Ge 2.3584(4), Ge-C1 1.963(3), Ge-C3 1.969(3), C2-N 1.428(4), P-C4 1.839(3), C3-C4 1.401(4), N-B-Ge 165.1(3), B-N-C2 177.0(3), C1-Ge-C3 117.69(13), C1-Ge-B 118.50(13), C3-Ge-B 107.98(14), C1-Ge-Br 109.82(9), C3-Ge-Br 102.23(8), B-Ge-Br 97.49(10), C4-C3-Ge 120.1(2), C3-C4-P 118.0(2).

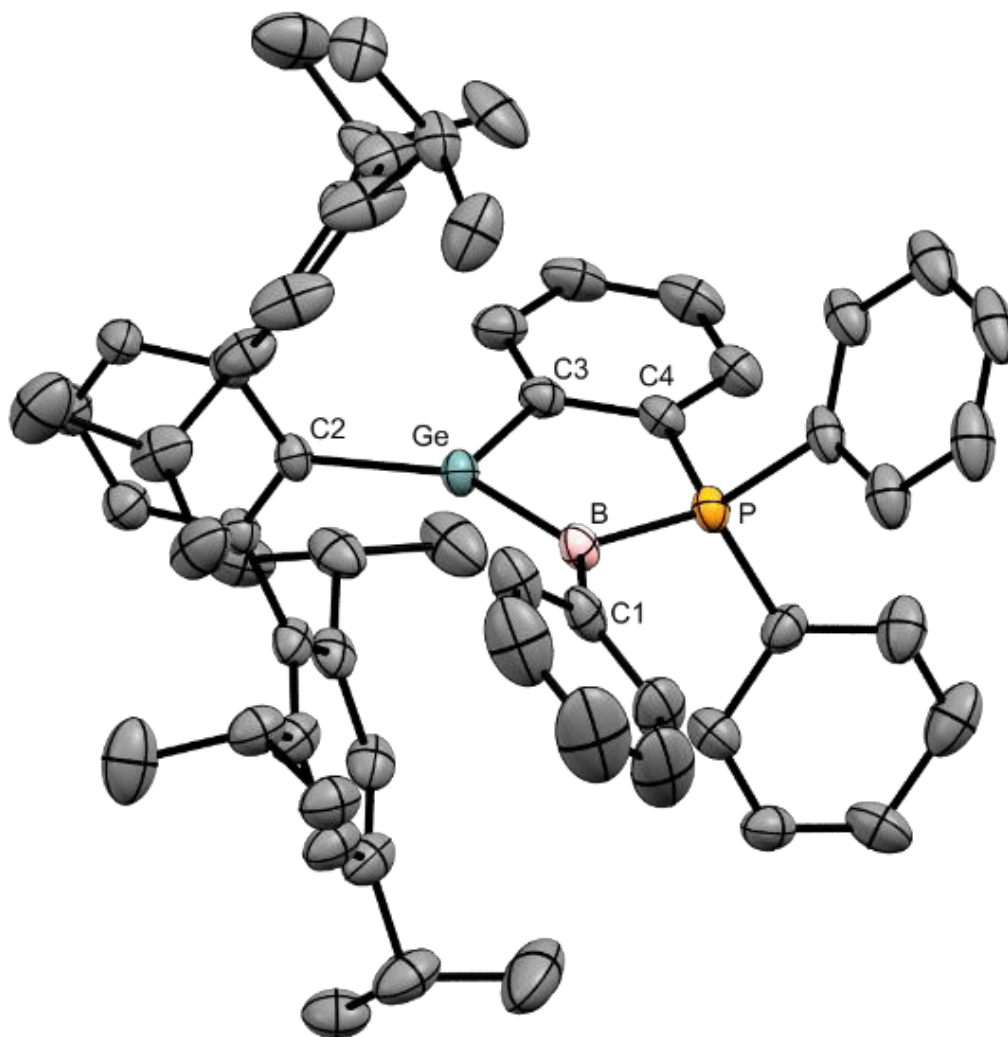


Figure S39. ORTEP of the molecular structure of **5**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°] of **5**: Ge-B 1.899(3), Ge-C2 1.949(2), Ge-C3 1.954(2), B-P 1.898(3), B-C1 1.555(3), C3-C4 1.404(3), C4-P 1.814(2); C2-Ge-C3 109.69(10), C2-Ge-B 146.00(11), C3-Ge-B 103.62(11), Ge-B-P 101.05(12), B-P-C4 107.53(11), P-C4-C3 115.00(17), C4-C3-Ge 112.75(16), C1-B-Ge 134.60(19), C1-B-P 124.16(18).

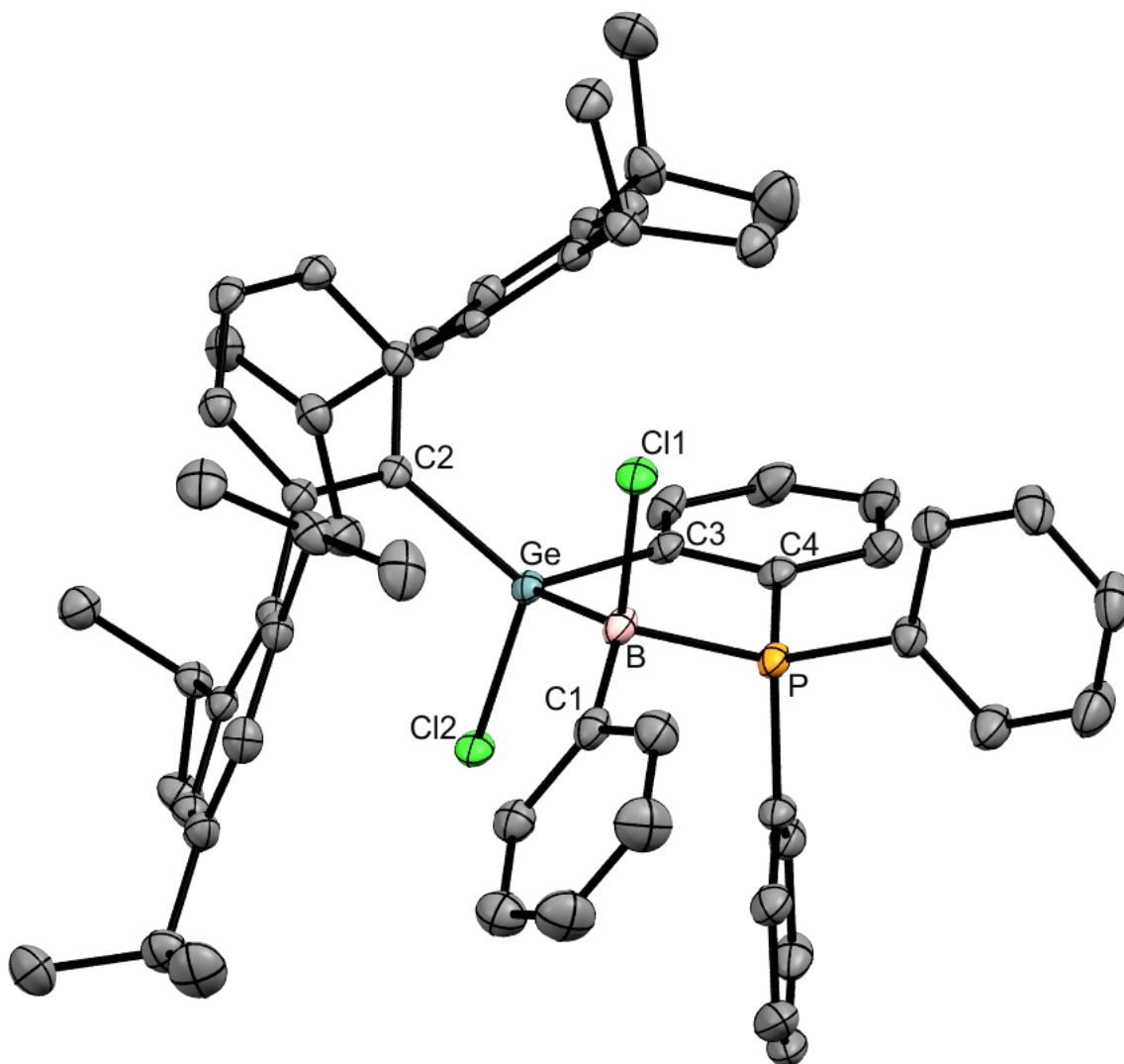


Figure S40. ORTEP of the molecular structure of **6**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] of **6**: Ge-B 2.103(3), Ge-Cl2 2.2101(6), P-B 1.978(3), Cl1-B 1.890(3), Ge-C3 1.997(2), Ge-C2 2.000(2), C1-B 1.586(4), P-C4 1.796(3), P-B-Ge 96.63(12), C3-Ge-C2 118.51(9), C3-Ge-B 98.47(11), C2-Ge-B 117.31(9), C3-Ge-Cl2 96.68(7), C2-Ge1-Cl2 111.51(6), B-Ge-Cl2 112.07(7), C1-B-Cl1 113.93(17), C1-B-P 108.25(16), Cl1-B-P 105.75(13), C1-B-Ge 127.08(18), Cl1-B-Ge 102.38(12).

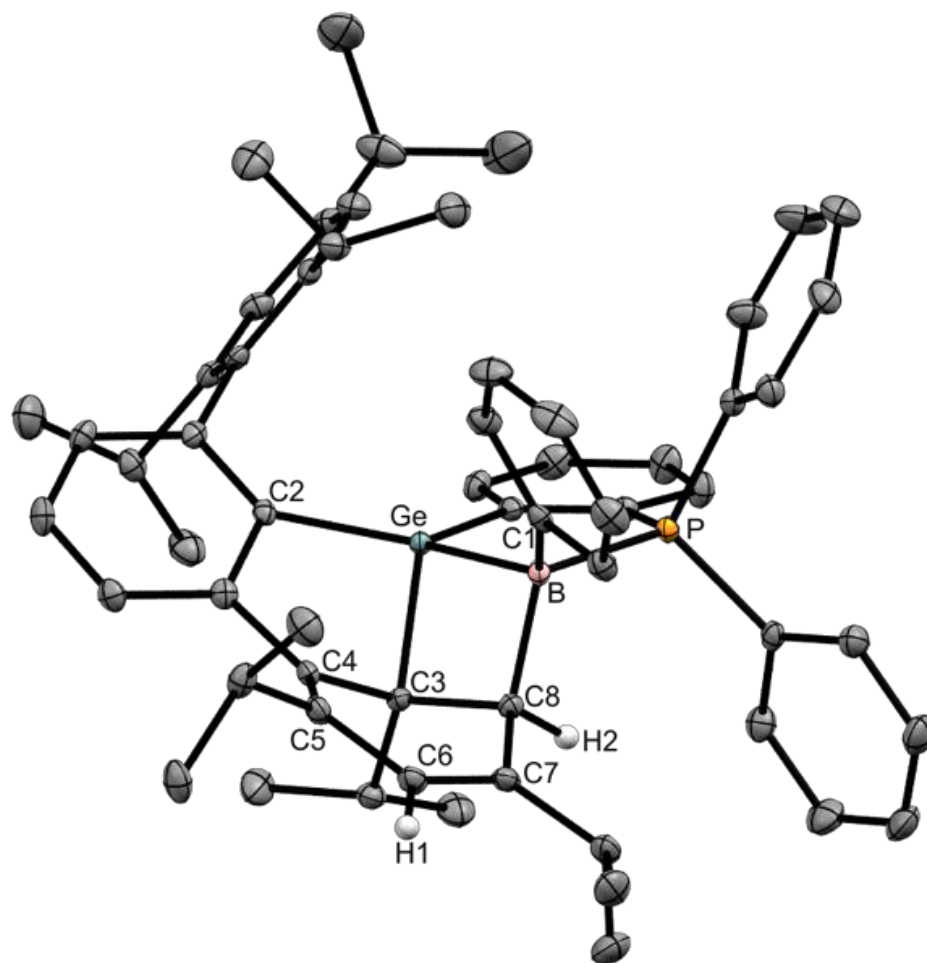


Figure S41. ORTEP of the molecular structure of 7. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms except for H1 and H2 are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°] of 7: Ge-B 2.124(2), B-P 1.968(2), Ge-C2 1.9466(19), Ge-C3 1.9939(17), B-C1 1.589(3), B-C8 1.682(3), C3-C4 1.546(3), C4-C5 1.360(3), C5-C6 1.474(3), C6-C7 1.342(3), C7-C8 1.503(2), C3-C8 1.548(3); C2-Ge-B 129.21(8), C2-Ge-C3 91.86(8), C3-Ge-B 74.62(8), C1-B-P 112.11(13), C1-B-Ge 125.79(14), Ge-B-P 96.32(9), C8-B-Ge 85.53(11), C8-B-P 110.07(13), C1-B-C8 122.26(15), C3-C8-B 101.23(14), C7-C8-B 117.92(15), C3-C8-C7 112.34(15), C8-C7-C6 117.69(17), C7-C6-C5 121.92(17), C6-C5-C4 119.25(18), C5-C4-C3 119.33(17), C4-C3-C8 109.08(15).

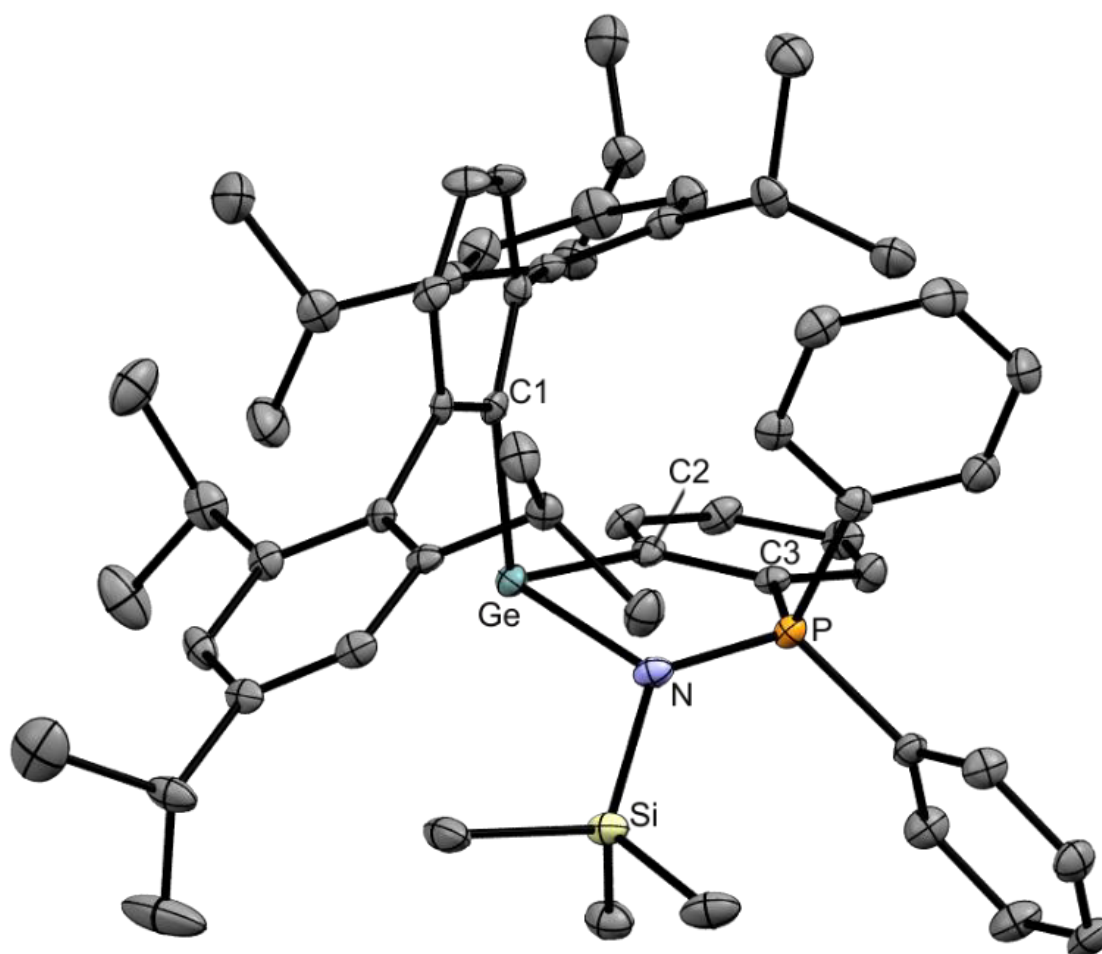


Figure S42. ORTEP of the molecular structure of **9**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] of **9**: Ge-N 2.153(3), N-P 1.611(3), N-Si 1.768(3), Ge-C1 2.093(3), Ge-C2 2.029(3), P-C3 1.786(3), P-N-Ge 110.60(14), Si-N-Ge 108.40(14), C1-Ge-N 102.96(11), C2-Ge-N 85.27(11), C2-Ge-C1 103.35(12), C3-C2-Ge 119.8(2), P-N-Si 123.93(16), N-P-C3 106.54(15).

Computational Methods

The structures of all stationary points were optimized at the B3LYP-D3BJ/6-31G* level of theory. The nature of the stationary points as minima or transition states was confirmed by analytic computations of second derivatives, and the transition states were found to have only one imaginary vibrational frequency as required. Intrinsic reaction coordinate (IRC)^[4] computations were performed to confirm the connectivity of transition states and minima, and to confirm concertedness of reaction steps. The energies were refined using the B3LYP-D3BJ/6-31G* geometries by performing DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ single point computations using default PNO settings. All geometry optimizations were performed with Gaussian 16,^[5] while the DLPNO-CCSD(T) runs were done with Orca.^[6]

Computation of the IRC confirms that the ring opening of the triazole intermediate through **TS2** results in fragmentation to a van der Waals complex of the three product molecules without any further intermediate. The electronic energy of this complex with respect to separated reactants ($\Delta E_{el} = -65.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ), is lower than that of the separated products ($\Delta E_{el} = -54.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), but its fragmentation to three product molecules is favored entropically ($\Delta G^\circ = -52.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the complex, but $\Delta G^\circ = -71.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for separated products). For this reason, this complex is not displayed in Fig. 3, but its Cartesian coordinates (“van der Waals complex of reaction products”) are given below.

Likewise, **TS1** connects the triazole to a van der Waals complex of the reactants without additional intermediates according to IRC computations. This complex is bound on the electronic energy scale ($\Delta E_{el} = -11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ) with respect to separated reactants, but not on the Gibbs free energy scale ($\Delta G^\circ = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). For this reason, this complex is not displayed in Fig. 3, but its Cartesian coordinates (“van der Waals complex of reactants”) are given below.

Cartesian Coordinates

All Cartesian coordinates are given in Å, electronic energies in Hartrees, and were obtained at the B3LYP-D3BJ/6-31G* level of theory.

```

131
educt, -4769.00715109
Ge      -0.171954000      -0.467731000      0.092170000
P       -0.321785000       2.423675000      0.300790000
C       1.140169000     -4.476027000      0.470322000
H       2.070101000     -4.984329000      0.709647000
C       1.140982000     -3.076735000      0.366789000
C      -1.272494000       0.198081000      1.542917000
C      -0.021150000     -5.206950000      0.243954000
H      -0.003427000     -6.291446000      0.307687000
C       1.692817000       1.445133000     -1.666376000
C      -2.077331000       2.296797000      2.522445000
H      -2.134510000       3.381967000      2.497085000
C      -0.066625000     -2.408911000      0.092168000
C      -1.336357000       1.606656000      1.568777000
C       2.446058000     -2.352823000      0.500773000
C       3.420463000     -2.491616000     -0.515511000
C      -1.921162000     -0.494491000      2.563786000
H      -1.864257000     -1.577695000      2.594641000
C      -1.249545000     -3.152919000     -0.145367000
C      -1.486290000       3.421569000     -0.695349000
C      -3.579819000     -2.306403000      0.424881000
C      -1.205580000     -4.548284000     -0.085210000
H      -2.096774000     -5.124920000     -0.303339000
B       0.606089000       1.079894000     -0.624811000
C      -1.060246000     -0.608296000     -3.553426000
H      -1.879559000     -0.116798000     -4.091533000
H      -0.308750000     -0.895342000     -4.296791000
H      -0.599785000       0.108432000     -2.869983000
C      -2.487545000     -2.376332000     -0.472612000
C      -3.787083000     -3.356356000      1.510337000
H      -2.803093000     -3.720259000      1.826040000
C       2.735194000     -1.584313000      1.648694000

```

S58

C	3.079783000	-3.202462000	-1.822664000
H	2.444448000	-4.059664000	-1.582303000
C	0.792403000	3.609107000	1.115538000
C	-4.568807000	-4.547563000	0.915870000
H	-5.579144000	-4.227014000	0.635827000
H	-4.658950000	-5.358735000	1.648229000
H	-4.094702000	-4.946057000	0.015386000
C	-2.629051000	0.190870000	3.558082000
H	-3.106344000	-0.367066000	4.359208000
C	-1.530896000	-1.847365000	-2.785015000
H	-0.642758000	-2.329931000	-2.374681000
C	-1.741392000	4.778830000	-0.474217000
H	-1.196645000	5.316302000	0.295702000
C	2.740577000	5.268059000	2.250135000
H	3.496773000	5.911479000	2.690829000
C	-2.487023000	-1.558946000	-1.630694000
C	4.292369000	-3.743660000	-2.588209000
H	4.919158000	-2.936551000	-2.984288000
H	3.954723000	-4.338510000	-3.444190000
H	4.919469000	-4.381610000	-1.955355000
C	-2.689773000	5.440741000	-1.256170000
H	-2.885589000	6.496003000	-1.087888000
C	1.561908000	4.456808000	0.301197000
H	1.418147000	4.454629000	-0.774584000
C	-2.731004000	1.580523000	3.531965000
H	-3.297449000	2.106166000	4.294739000
C	3.990083000	-0.984261000	1.760840000
H	4.216134000	-0.399430000	2.648438000
C	2.528639000	5.282451000	0.869759000
H	3.121834000	5.932311000	0.232976000
C	2.973149000	0.873717000	-1.554521000
H	3.158418000	0.181562000	-0.744309000
C	1.742275000	-1.435149000	2.793668000
H	0.758264000	-1.745613000	2.434446000
C	-4.532592000	-1.301466000	0.249283000
H	-5.335048000	-1.206940000	0.972621000
C	-4.459621000	-0.386262000	-0.802117000
C	-3.471328000	-0.576622000	-1.765880000
H	-3.467145000	0.062478000	-2.643532000
C	4.663470000	-1.870959000	-0.354646000
H	5.400857000	-1.971572000	-1.140844000
C	2.248568000	-2.257394000	-2.711684000
H	1.453031000	-1.796604000	-2.124898000
H	1.800170000	-2.798706000	-3.553203000
H	2.867627000	-1.446253000	-3.106119000
C	1.983626000	4.421628000	3.061042000
H	2.148112000	4.403516000	4.134680000
C	1.013663000	3.591943000	2.499324000
H	0.434539000	2.929608000	3.132312000
C	1.483754000	2.350663000	-2.725691000
H	0.502874000	2.802861000	-2.854677000
C	-4.535351000	-2.862388000	2.757588000
H	-4.110511000	-1.939860000	3.154561000
H	-4.496779000	-3.627969000	3.540462000
H	-5.593661000	-2.675970000	2.542446000
C	2.104229000	-2.378079000	3.953174000
H	2.116757000	-3.421462000	3.619112000
H	1.375533000	-2.286757000	4.767693000
H	3.096145000	-2.141161000	4.355766000
C	-6.886294000	0.349562000	-0.927782000
H	-7.173587000	-0.167531000	-0.004996000
H	-7.070738000	-0.332821000	-1.764600000
H	-7.545925000	1.218033000	-1.039374000
C	4.969194000	-1.108816000	0.774159000
C	-2.195743000	-2.866892000	-3.729226000
H	-2.464674000	-3.782525000	-3.191340000
H	-1.515710000	-3.134530000	-4.546732000
H	-3.111230000	-2.452489000	-4.167975000
C	3.993095000	1.183489000	-2.451475000
H	4.967364000	0.713384000	-2.340327000
C	1.623542000	0.023048000	3.261804000
H	2.509245000	0.346679000	3.820162000
H	0.752945000	0.140705000	3.915929000
H	1.502255000	0.681246000	2.398191000
C	-5.414695000	0.789570000	-0.884303000
H	-5.197592000	1.322595000	-1.819201000
C	3.762919000	2.086299000	-3.492631000
H	4.556982000	2.331483000	-4.193171000

S59

C	2.502159000	2.672144000	-3.623914000
H	2.309165000	3.372528000	-4.433131000
C	-5.156922000	1.766647000	0.276621000
H	-5.800185000	2.650487000	0.190042000
H	-4.115268000	2.097777000	0.286317000
H	-5.359609000	1.288823000	1.241946000
C	-3.382590000	4.751629000	-2.253119000
H	-4.116154000	5.272206000	-2.862193000
C	-3.129564000	3.394693000	-2.471002000
H	-3.665566000	2.856121000	-3.247371000
C	-2.184392000	2.730627000	-1.694557000
H	-1.975570000	1.675430000	-1.834939000
C	6.288799000	-0.369823000	0.949294000
H	6.635736000	-0.574027000	1.973026000
C	6.068094000	1.151899000	0.835553000
C	7.393424000	-0.824220000	-0.010209000
H	7.556173000	-1.906215000	0.041890000
H	7.151064000	-0.568437000	-1.048734000
H	8.336674000	-0.325092000	0.236616000
H	5.707752000	1.417932000	-0.163600000
H	7.003519000	1.693490000	1.020885000
H	5.320718000	1.502027000	1.554457000

16

trimethylsilyl azide, -573.520457572			
N	-3.036000000	0.000543000	0.025935000
N	-1.967677000	-0.002793000	-0.380295000
N	-0.861166000	-0.007146000	-0.906131000
Si	0.662562000	0.000053000	0.020502000
C	0.710817000	-1.532916000	1.108944000
H	1.636500000	-1.567127000	1.696295000
H	-0.128797000	-1.546431000	1.813839000
H	0.659129000	-2.447116000	0.507595000
C	0.719644000	1.559486000	1.070231000
H	0.671189000	2.458570000	0.446251000
H	-0.118786000	1.594501000	1.775786000
H	1.646437000	1.604068000	1.655142000
C	1.998917000	-0.019833000	-1.290084000
H	2.995421000	-0.015913000	-0.833171000
H	1.918537000	-0.913404000	-1.918453000
H	1.922144000	0.857460000	-1.941426000

147

van der Waals complex of reactants, -5342.55051753			
Ge	0.125335000	-0.637870000	-0.229255000
P	0.799976000	2.006766000	-1.202186000
C	-0.925505000	-4.720826000	0.166700000
H	-1.821677000	-5.330466000	0.110545000
C	-1.040981000	-3.329806000	0.058845000
C	0.119779000	-0.433158000	-2.158974000
C	0.315703000	-5.322187000	0.367978000
H	0.392051000	-6.403829000	0.437066000
C	1.172314000	1.769684000	1.706505000
C	0.464906000	1.246840000	-3.912187000
H	0.698454000	2.269597000	-4.196700000
C	0.117387000	-2.531840000	0.166185000
C	0.367438000	0.892230000	-2.570736000
C	-2.402440000	-2.715200000	-0.038531000
C	-2.939514000	-2.084558000	1.107551000
C	-0.012202000	-1.399569000	-3.155242000
H	-0.160216000	-2.437468000	-2.879280000
C	1.355438000	-3.133016000	0.451300000
C	2.485736000	2.555117000	-1.655016000
C	3.551639000	-2.160654000	-0.288954000
C	1.448421000	-4.529435000	0.527510000
H	2.413031000	-4.983308000	0.735734000
B	0.767357000	1.014585000	0.403796000
C	1.846000000	-0.740314000	4.179734000
H	2.694001000	-0.992155000	4.828638000
H	0.949053000	-0.734477000	4.808457000
H	1.992355000	0.268098000	3.793697000
C	2.576313000	-2.307789000	0.715201000
C	3.329074000	-2.726848000	-1.686730000
H	2.290816000	-3.066193000	-1.742792000
C	-3.187945000	-2.825868000	-1.206037000
C	-2.204627000	-2.086572000	2.443161000

S60

H	-1.220552000	-2.530370000	2.289531000
C	-0.213958000	3.514472000	-1.267565000
C	4.232776000	-3.945088000	-1.936600000
H	5.291930000	-3.665558000	-1.885682000
H	4.043934000	-4.372181000	-2.928693000
H	4.058112000	-4.726336000	-1.189190000
C	0.067099000	-1.054341000	-4.509032000
H	-0.043340000	-1.827584000	-5.264737000
C	1.674760000	-1.773777000	3.059475000
H	0.731973000	-1.543240000	2.552481000
C	2.763454000	3.786492000	-2.256375000
H	1.974019000	4.518704000	-2.389760000
C	-1.739849000	5.858068000	-1.264199000
H	-2.328263000	6.771195000	-1.268582000
C	2.762579000	-1.714580000	1.987247000
C	-2.935440000	-2.974309000	3.463619000
H	-3.937016000	-2.587661000	3.685280000
H	-2.373725000	-3.015872000	4.404611000
H	-3.046390000	-3.996626000	3.085665000
C	4.061097000	4.071349000	-2.686351000
H	4.277777000	5.031759000	-3.145759000
C	0.079615000	4.546117000	-0.360258000
H	0.897765000	4.430121000	0.344485000
C	0.293262000	0.265010000	-4.895211000
H	0.360292000	0.528587000	-5.946468000
C	-4.477664000	-2.293479000	-1.202898000
H	-5.090838000	-2.389896000	-2.095040000
C	-0.679653000	5.713977000	-0.365005000
H	-0.445028000	6.511609000	0.334043000
C	0.235396000	2.161086000	2.679809000
H	-0.807162000	1.917913000	2.519486000
C	-2.715580000	-3.575618000	-2.442903000
H	-1.637362000	-3.730690000	-2.348206000
C	4.747728000	-1.499886000	0.017289000
H	5.514716000	-1.420238000	-0.749050000
C	4.986010000	-0.969667000	1.286372000
C	3.970086000	-1.064843000	2.240997000
H	4.135215000	-0.612283000	3.212633000
C	-4.229721000	-1.547227000	1.052158000
H	-4.631991000	-1.074729000	1.942499000
C	-1.983364000	-0.668814000	2.977593000
H	-1.488641000	-0.065914000	2.215660000
H	-1.359029000	-0.684129000	3.877933000
H	-2.930438000	-0.179653000	3.229161000
C	-2.044755000	4.825439000	-2.152531000
H	-2.872426000	4.931392000	-2.848156000
C	-1.287277000	3.653574000	-2.155846000
H	-1.529422000	2.848460000	-2.840750000
C	2.517501000	2.126999000	1.935145000
H	3.272039000	1.833260000	1.213195000
C	3.505725000	-1.667921000	-2.785037000
H	2.797677000	-0.849030000	-2.646632000
H	3.314659000	-2.109371000	-3.769733000
H	4.519253000	-1.251216000	-2.796226000
C	-3.373275000	-4.965315000	-2.526663000
H	-3.152764000	-5.571049000	-1.642565000
H	-3.016837000	-5.508859000	-3.409985000
H	-4.462921000	-4.872472000	-2.602935000
C	7.382775000	-1.471375000	1.836164000
H	7.556670000	-1.979367000	0.880053000
H	7.055967000	-2.225773000	2.559452000
H	8.338164000	-1.055076000	2.177730000
C	-5.020187000	-1.647340000	-0.092929000
C	1.547086000	-3.172684000	3.691321000
H	1.320135000	-3.945634000	2.955914000
H	0.746640000	-3.173224000	4.441070000
H	2.481898000	-3.444946000	4.196310000
C	0.617285000	2.857496000	3.826400000
H	-0.131796000	3.137348000	4.563609000
C	-2.977274000	-2.789370000	-3.738184000
H	-4.046599000	-2.757876000	-3.975794000
H	-2.471029000	-3.270740000	-4.583362000
H	-2.616115000	-1.761928000	-3.658512000
C	6.324500000	-0.364641000	1.677421000
H	6.186845000	0.106425000	2.659845000
C	1.955407000	3.197437000	4.030538000
H	2.255153000	3.739235000	4.923745000
C	2.905276000	2.832300000	3.074135000

S61

H	3.952453000	3.086214000	3.220603000
C	6.815388000	0.721932000	0.712515000
H	7.741838000	1.174824000	1.084517000
H	6.070211000	1.513492000	0.588958000
H	7.031995000	0.304405000	-0.277856000
C	5.072114000	3.122051000	-2.536490000
H	6.078563000	3.340652000	-2.882295000
C	4.790908000	1.890141000	-1.939859000
H	5.571750000	1.147356000	-1.824903000
C	3.506289000	1.609917000	-1.484997000
H	3.275416000	0.667403000	-0.996758000
C	-6.425994000	-1.076406000	-0.182444000
H	-6.956021000	-1.662645000	-0.945672000
C	-6.387341000	0.381121000	-0.674415000
C	-7.223376000	-1.195770000	1.123003000
H	-7.239710000	-2.229112000	1.485255000
H	-6.798914000	-0.570702000	1.916791000
H	-8.257718000	-0.867952000	0.969598000
H	-5.888731000	1.016830000	0.063001000
H	-7.400369000	0.772676000	-0.827002000
H	-5.832206000	0.465076000	-1.613843000
N	-2.668606000	1.801554000	0.749373000
N	-2.830918000	1.243698000	-0.323790000
N	-2.868144000	0.681175000	-1.317530000
Si	-3.772857000	2.978492000	1.490316000
C	-2.697803000	4.196874000	2.422533000
H	-1.908328000	4.595303000	1.780118000
H	-3.307542000	5.035041000	2.782073000
H	-2.220397000	3.732668000	3.290428000
C	-4.767830000	3.841251000	0.146620000
H	-4.114446000	4.470444000	-0.464433000
H	-5.272285000	3.131497000	-0.517037000
H	-5.537168000	4.481699000	0.594977000
C	-4.900324000	2.083280000	2.703260000
H	-5.510053000	1.316588000	2.216907000
H	-4.313333000	1.597284000	3.489670000
H	-5.579797000	2.797192000	3.185622000

147

TS1, -5342.54465327

Ge	-0.053117000	-0.561291000	-0.265987000
P	0.850292000	2.103444000	-1.072205000
C	-1.100047000	-4.675931000	-0.160042000
H	-1.996761000	-5.280110000	-0.260766000
C	-1.226467000	-3.281657000	-0.128900000
C	0.210645000	-0.296819000	-2.170441000
C	0.147179000	-5.284828000	-0.045205000
H	0.232967000	-6.367433000	-0.078670000
C	0.962467000	1.700656000	1.877563000
C	0.731534000	1.437773000	-3.822027000
H	0.997997000	2.467189000	-4.046887000
C	-0.072668000	-2.482037000	0.016956000
C	0.514922000	1.035863000	-2.506293000
C	-2.604424000	-2.700101000	-0.138161000
C	-3.151552000	-2.236981000	1.075910000
C	0.152087000	-1.224797000	-3.210369000
H	-0.049940000	-2.267596000	-2.989854000
C	1.176450000	-3.100514000	0.211503000
C	2.610909000	2.526301000	-1.353576000
C	3.446411000	-2.204952000	-0.411862000
C	1.275430000	-4.498941000	0.163559000
H	2.244954000	-4.961736000	0.320146000
B	0.572774000	1.072330000	0.502287000
C	1.719955000	-0.980714000	4.109443000
H	2.520274000	-1.362648000	4.755446000
H	0.808517000	-0.938668000	4.714823000
H	1.970831000	0.036793000	3.811049000
C	2.417201000	-2.328419000	0.542865000
C	3.244073000	-2.666653000	-1.850520000
H	2.182179000	-2.895725000	-1.974363000
C	-3.378958000	-2.661047000	-1.313993000
C	-2.378381000	-2.304323000	2.384321000
H	-1.408213000	-2.761369000	2.184774000
C	-0.043231000	3.675217000	-1.257766000
C	4.039775000	-3.950960000	-2.137757000
H	5.116571000	-3.778210000	-2.023178000
H	3.861133000	-4.295324000	-3.163301000

S62

H	3.757134000	-4.757293000	-1.453787000
C	0.355394000	-0.833435000	-4.537133000
H	0.300212000	-1.576343000	-5.328538000
C	1.491748000	-1.901852000	2.904971000
H	0.577611000	-1.563805000	2.407263000
C	3.046356000	3.746505000	-1.880237000
H	2.341091000	4.552664000	-2.048506000
C	-1.423935000	6.099623000	-1.450977000
H	-1.955320000	7.043516000	-1.531620000
C	2.604459000	-1.837000000	1.858946000
C	-3.084269000	-3.188180000	3.422816000
H	-4.068457000	-2.787166000	3.691335000
H	-2.486524000	-3.250789000	4.340153000
H	-3.229290000	-4.204051000	3.039323000
C	4.394921000	3.925685000	-2.196142000
H	4.731223000	4.878386000	-2.595667000
C	0.299259000	4.749488000	-0.423050000
H	1.095034000	4.635814000	0.307448000
C	0.634784000	0.495733000	-4.851283000
H	0.797650000	0.796438000	-5.881897000
C	-4.675981000	-2.150567000	-1.251587000
H	-5.276731000	-2.118535000	-2.157373000
C	-0.383980000	5.959184000	-0.528710000
H	-0.108819000	6.790485000	0.114066000
C	0.047791000	1.889230000	2.931268000
H	-0.982417000	1.597138000	2.778201000
C	-2.841250000	-3.148592000	-2.649306000
H	-1.772138000	-3.339517000	-2.523698000
C	4.685129000	-1.684175000	-0.015873000
H	5.491205000	-1.640171000	-0.743930000
C	4.917117000	-1.261770000	1.293645000
C	3.851913000	-1.311855000	2.196738000
H	4.017640000	-0.947438000	3.204544000
C	-4.445959000	-1.709920000	1.084882000
H	-4.853630000	-1.348306000	2.023983000
C	-2.119650000	-0.890899000	2.915963000
H	-1.679299000	-0.286105000	2.120950000
H	-1.433487000	-0.901987000	3.769638000
H	-3.048744000	-0.404787000	3.230869000
C	-1.782962000	5.022790000	-2.263824000
H	-2.596191000	5.125330000	-2.976736000
C	-1.096231000	3.812780000	-2.169901000
H	-1.377786000	2.974859000	-2.798895000
C	2.291215000	2.110819000	2.120214000
H	3.042310000	1.961960000	1.352353000
C	3.587745000	-1.576627000	-2.876873000
H	2.975082000	-0.686119000	-2.726865000
H	3.396730000	-1.943465000	-3.891507000
H	4.641863000	-1.281771000	-2.822059000
C	-3.498361000	-4.475058000	-3.065256000
H	-3.331020000	-5.254409000	-2.314190000
H	-3.090635000	-4.827784000	-4.020301000
H	-4.581520000	-4.354264000	-3.184435000
C	7.208221000	-2.083667000	1.893378000
H	7.374898000	-2.527660000	0.904688000
H	6.757434000	-2.851008000	2.531308000
H	8.184906000	-1.814151000	2.312984000
C	-5.226303000	-1.654923000	-0.069873000
C	1.251152000	-3.334162000	3.419272000
H	0.975156000	-4.026871000	2.623437000
H	0.444450000	-3.332785000	4.162156000
H	2.156321000	-3.717045000	3.906071000
C	0.427091000	2.452360000	4.148706000
H	-0.311741000	2.575572000	4.937138000
C	-3.000843000	-2.083690000	-3.746310000
H	-4.055758000	-1.920753000	-3.994455000
H	-2.490524000	-2.399118000	-4.663896000
H	-2.573024000	-1.131942000	-3.423517000
C	6.294924000	-0.848500000	1.787119000
H	6.162722000	-0.446454000	2.800372000
C	1.746107000	2.860229000	4.356326000
H	2.044136000	3.302409000	5.303166000
C	2.676992000	2.686523000	3.331445000
H	3.711489000	2.988430000	3.476843000
C	6.961195000	0.246657000	0.944758000
H	7.919534000	0.539334000	1.389323000
H	6.328596000	1.136338000	0.874140000
H	7.168972000	-0.104378000	-0.073205000

S63

C	5.301666000	2.882310000	-2.013282000
H	6.347993000	3.018317000	-2.272052000
C	4.862054000	1.659295000	-1.500334000
H	5.555890000	0.839000000	-1.367570000
C	3.526154000	1.483341000	-1.156727000
H	3.177858000	0.541881000	-0.742011000
C	-6.607375000	-1.022020000	-0.095617000
H	-7.155277000	-1.481427000	-0.929924000
C	-6.488938000	0.483917000	-0.396365000
C	-7.422294000	-1.258793000	1.182382000
H	-7.482858000	-2.324969000	1.425172000
H	-6.980639000	-0.742153000	2.042392000
H	-8.441453000	-0.874619000	1.061612000
H	-5.971036000	0.995467000	0.421889000
H	-7.478195000	0.943480000	-0.510909000
H	-5.914458000	0.656728000	-1.312402000
N	-2.213162000	2.101088000	0.566478000
N	-2.599087000	1.212748000	-0.207323000
N	-2.456065000	0.270087000	-0.866420000
Si	-3.366133000	3.181809000	1.385504000
C	-2.346775000	4.533125000	2.185520000
H	-1.941950000	5.213943000	1.432665000
H	-2.969620000	5.115507000	2.875604000
H	-1.506265000	4.117893000	2.749663000
C	-4.562546000	3.889731000	0.115596000
H	-4.016664000	4.478876000	-0.628413000
H	-5.107106000	3.098201000	-0.410041000
H	-5.301329000	4.544334000	0.594016000
C	-4.291680000	2.196290000	2.699842000
H	-4.724722000	1.281363000	2.281727000
H	-3.614673000	1.901991000	3.509191000
H	-5.104967000	2.787430000	3.138492000

147

triazole, -5342.61690552

Ge	-0.425776000	-0.441317000	-0.317424000
P	1.010130000	2.249413000	-0.795337000
C	-1.850066000	-4.381571000	-0.890952000
H	-2.813327000	-4.857620000	-1.050212000
C	-1.818827000	-3.020417000	-0.561115000
C	0.199833000	-0.043063000	-2.113869000
C	-0.672443000	-5.114245000	-1.011072000
H	-0.706840000	-6.166943000	-1.277835000
C	1.045717000	1.190028000	2.123647000
C	1.163229000	1.680178000	-3.550711000
H	1.607053000	2.665124000	-3.664693000
C	-0.575967000	-2.384918000	-0.353177000
C	0.740626000	1.236274000	-2.288717000
C	-3.116029000	-2.298771000	-0.380731000
C	-3.557779000	-1.983294000	0.921320000
C	0.090026000	-0.873484000	-3.236057000
H	-0.320559000	-1.871198000	-3.120390000
C	0.607502000	-3.147779000	-0.378056000
C	2.820778000	2.514423000	-0.947496000
C	3.008394000	-2.429175000	-0.796859000
C	0.545675000	-4.504624000	-0.725928000
H	1.459426000	-5.089686000	-0.725852000
B	0.142692000	1.227474000	0.817407000
C	1.309594000	-2.088880000	3.898744000
H	2.067688000	-2.699042000	4.405368000
H	0.404397000	-2.125277000	4.514016000
H	1.655508000	-1.057974000	3.872075000
C	1.924606000	-2.605063000	0.093134000
C	2.871921000	-2.693357000	-2.292208000
H	1.806255000	-2.768958000	-2.519707000
C	-3.878103000	-1.903083000	-1.494931000
C	-2.759272000	-2.351024000	2.162599000
H	-1.859850000	-2.880897000	1.845666000
C	0.229674000	3.858893000	-1.130807000
C	3.533737000	-4.031994000	-2.668506000
H	4.611663000	-4.001155000	-2.470402000
H	3.392296000	-4.244957000	-3.734784000
H	3.116191000	-4.865856000	-2.097410000
C	0.477890000	-0.430298000	-4.496795000
H	0.371411000	-1.086151000	-5.356557000
C	0.995748000	-2.636385000	2.502803000
H	0.130962000	-2.083268000	2.127309000

S64

C	3.449969000	3.759208000	-1.036698000
H	2.874488000	4.674019000	-0.969956000
C	-0.933391000	6.355368000	-1.650527000
H	-1.380371000	7.323544000	-1.855980000
C	2.122169000	-2.427239000	1.488895000
C	-3.537820000	-3.304748000	3.081288000
H	-4.459160000	-2.841062000	3.452203000
H	-2.929569000	-3.584100000	3.950272000
H	-3.815097000	-4.221019000	2.548803000
C	4.828927000	3.832176000	-1.250797000
H	5.307674000	4.804795000	-1.320098000
C	0.528536000	4.965126000	-0.321166000
H	1.203099000	4.857313000	0.520745000
C	1.016033000	0.851057000	-4.657910000
H	1.333182000	1.193128000	-5.638725000
C	-5.072314000	-1.210458000	-1.287055000
H	-5.652220000	-0.883483000	-2.146835000
C	-0.042828000	6.207766000	-0.585797000
H	0.201615000	7.056759000	0.045654000
C	0.455318000	1.316288000	3.395297000
H	-0.622974000	1.364438000	3.471500000
C	-3.386184000	-2.106097000	-2.919193000
H	-2.399811000	-2.575971000	-2.867848000
C	4.270290000	-2.102841000	-0.282576000
H	5.105537000	-2.003639000	-0.970669000
C	4.491214000	-1.953889000	1.086126000
C	3.401757000	-2.107479000	1.943478000
H	3.567308000	-1.976702000	3.005859000
C	-4.748203000	-1.274492000	1.078959000
H	-5.072483000	-1.011754000	2.082313000
C	-2.317938000	-1.084899000	2.913443000
H	-1.802020000	-0.399171000	2.237981000
H	-1.645354000	-1.328815000	3.742654000
H	-3.178103000	-0.545460000	3.323406000
C	-1.266055000	5.250121000	-2.434067000
H	-1.979563000	5.352007000	-3.246281000
C	-0.692768000	4.005294000	-2.175234000
H	-0.962635000	3.149772000	-2.783172000
C	2.444553000	1.053941000	2.105489000
H	2.956374000	0.887595000	1.168762000
C	3.449416000	-1.568863000	-3.164411000
H	2.973178000	-0.609377000	-2.960006000
H	3.288190000	-1.797438000	-4.223548000
H	4.529319000	-1.454663000	-3.015084000
C	-4.300449000	-3.050588000	-3.713583000
H	-4.368821000	-4.032334000	-3.231421000
H	-3.920098000	-3.194946000	-4.732200000
H	-5.316521000	-2.646130000	-3.789787000
C	6.732262000	-2.990649000	1.544892000
H	6.898659000	-3.243239000	0.490850000
H	6.238218000	-3.845420000	2.018412000
H	7.711583000	-2.851138000	2.018018000
C	-5.514975000	-0.865965000	-0.012660000
C	0.598502000	-4.118494000	2.648688000
H	0.226975000	-4.555112000	1.722312000
H	-0.187036000	-4.217059000	3.407058000
H	1.462254000	-4.707063000	2.981176000
C	1.210667000	1.394494000	4.564235000
H	0.708633000	1.506086000	5.521976000
C	-3.213812000	-0.750305000	-3.626912000
H	-4.181271000	-0.261387000	-3.787232000
H	-2.735089000	-0.880834000	-4.604811000
H	-2.597957000	-0.089147000	-3.013668000
C	5.874532000	-1.718704000	1.670289000
H	5.736231000	-1.515472000	2.740505000
C	2.603046000	1.322020000	4.505237000
H	3.198908000	1.390375000	5.411342000
C	3.214332000	1.132412000	3.265573000
H	4.295166000	1.034975000	3.196987000
C	6.601024000	-0.510873000	1.064544000
H	7.549836000	-0.335448000	1.584713000
H	5.995778000	0.398162000	1.133902000
H	6.835533000	-0.678680000	0.006943000
C	5.581871000	2.668656000	-1.394436000
H	6.651399000	2.728698000	-1.573898000
C	4.953556000	1.423192000	-1.313896000
H	5.523878000	0.510035000	-1.433870000
C	3.586340000	1.345081000	-1.081580000

S65

H	3.107510000	0.374486000	-1.008831000
C	-6.750981000	-0.006006000	0.175975000
H	-7.191326000	0.154482000	-0.817477000
C	-6.362505000	1.371808000	0.742806000
C	-7.811573000	-0.689448000	1.053082000
H	-8.106493000	-1.657418000	0.633630000
H	-7.431703000	-0.866458000	2.066039000
H	-8.707744000	-0.063477000	1.138932000
H	-5.967773000	1.275771000	1.761052000
H	-7.231758000	2.039561000	0.781704000
H	-5.582742000	1.838339000	0.132374000
N	-1.217977000	1.902015000	0.930963000
N	-2.294281000	1.427766000	0.141187000
N	-2.173768000	0.381187000	-0.509929000
Si	-1.898716000	3.240100000	1.905030000
C	-0.524803000	4.251583000	2.731735000
H	-0.593093000	4.172404000	3.821930000
H	0.477259000	3.916354000	2.456885000
H	-0.623973000	5.309248000	2.462666000
C	-2.957824000	4.353477000	0.819253000
H	-2.414861000	4.731164000	-0.048307000
H	-3.831854000	3.804406000	0.457685000
H	-3.308970000	5.215351000	1.401752000
C	-3.072608000	2.535275000	3.208667000
H	-3.807760000	1.888970000	2.716916000
H	-2.574733000	1.947124000	3.985997000
H	-3.617971000	3.349237000	3.703539000

147

TS2, -5342.61409310

Ge	-0.423183000	-0.429224000	-0.325803000
P	1.311367000	2.316129000	-0.647571000
C	-2.113680000	-4.186481000	-1.276998000
H	-3.101451000	-4.582269000	-1.494879000
C	-2.000256000	-2.863673000	-0.830874000
C	0.299445000	0.113263000	-2.047985000
C	-0.983999000	-4.985136000	-1.435577000
H	-1.082237000	-6.005919000	-1.794403000
C	1.042522000	0.765829000	2.378181000
C	1.398628000	1.799775000	-3.418615000
H	1.931451000	2.743188000	-3.492099000
C	-0.721897000	-2.338163000	-0.546426000
C	0.970248000	1.339566000	-2.163136000
C	-3.243737000	-2.067138000	-0.595250000
C	-3.680944000	-1.849580000	0.729556000
C	0.066233000	-0.629613000	-3.214127000
H	-0.450148000	-1.580781000	-3.141378000
C	0.408977000	-3.175366000	-0.607624000
C	3.085605000	2.717428000	-0.946837000
C	2.829394000	-2.471148000	-0.924711000
C	0.265400000	-4.489647000	-1.072042000
H	1.137327000	-5.134789000	-1.105138000
B	0.008979000	0.865223000	1.211183000
C	1.103621000	-2.629838000	3.764270000
H	1.841833000	-3.301837000	4.218823000
H	0.189995000	-2.704639000	4.363787000
H	1.472825000	-1.608437000	3.840340000
C	1.742590000	-2.748446000	-0.066631000
C	2.708922000	-2.568662000	-2.439382000
H	1.646789000	-2.547901000	-2.690719000
C	-3.958882000	-1.508512000	-1.671164000
C	-2.961140000	-2.440657000	1.933204000
H	-2.088575000	-2.989207000	1.574363000
C	0.403106000	3.876575000	-0.939188000
C	3.289894000	-3.904345000	-2.939504000
H	4.358757000	-3.972688000	-2.705023000
H	3.175474000	-3.989880000	-4.026704000
H	2.792940000	-4.761919000	-2.477403000
C	0.468684000	-0.162868000	-4.461244000
H	0.266055000	-0.753498000	-5.350462000
C	0.796462000	-3.036171000	2.318105000
H	-0.054346000	-2.433988000	1.986707000
C	3.601979000	3.999375000	-1.167771000
H	2.942806000	4.859744000	-1.172888000
C	-1.024588000	6.267341000	-1.306500000
H	-1.572665000	7.193318000	-1.454020000
C	1.937582000	-2.749842000	1.340986000

S66

C	-3.847061000	-3.450215000	2.679400000
H	-4.749546000	-2.971857000	3.077034000
H	-3.301197000	-3.892427000	3.521697000
H	-4.163206000	-4.260188000	2.013145000
C	4.965884000	4.179032000	-1.410029000
H	5.350975000	5.180441000	-1.582292000
C	0.678301000	5.003455000	-0.146802000
H	1.444474000	4.952892000	0.620612000
C	1.137897000	1.059657000	-4.566370000
H	1.462010000	1.426538000	-5.536178000
C	-5.090767000	-0.736145000	-1.402848000
H	-5.631796000	-0.283384000	-2.230112000
C	-0.020482000	6.193643000	-0.339281000
H	0.213445000	7.059765000	0.273174000
C	0.622332000	0.870621000	3.716442000
H	-0.435083000	0.960940000	3.933628000
C	-3.488712000	-1.649383000	-3.110213000
H	-2.540059000	-2.193542000	-3.099767000
C	4.087387000	-2.204765000	-0.369940000
H	4.920899000	-2.008706000	-1.037287000
C	4.306389000	-2.232410000	1.005472000
C	3.219357000	-2.507084000	1.835170000
H	3.383257000	-2.509609000	2.905910000
C	-4.806313000	-1.055671000	0.948201000
H	-5.125759000	-0.869677000	1.969955000
C	-2.460583000	-1.330352000	2.869495000
H	-1.879308000	-0.597857000	2.306841000
H	-1.833326000	-1.738708000	3.669124000
H	-3.292721000	-0.791910000	3.335935000
C	-1.339023000	5.137779000	-2.062800000
H	-2.139101000	5.178031000	-2.796309000
C	-0.635603000	3.947549000	-1.878374000
H	-0.893135000	3.072025000	-2.463256000
C	2.416646000	0.578432000	2.157582000
H	2.777152000	0.443655000	1.145588000
C	3.381697000	-1.401386000	-3.175135000
H	3.001955000	-0.437446000	-2.834001000
H	3.187479000	-1.474982000	-4.249996000
H	4.469180000	-1.408294000	-3.038761000
C	-4.476574000	-2.473710000	-3.950107000
H	-4.614842000	-3.475413000	-3.527775000
H	-4.114708000	-2.582733000	-4.979646000
H	-5.459916000	-1.990767000	-3.989339000
C	6.530879000	-3.308553000	1.450291000
H	6.695095000	-3.532502000	0.389479000
H	6.026952000	-4.170892000	1.899127000
H	7.510735000	-3.192824000	1.928708000
C	-5.516154000	-0.474036000	-0.103070000
C	0.366969000	-4.516128000	2.314450000
H	0.008173000	-4.850981000	1.341532000
H	-0.438320000	-4.670254000	3.042479000
H	1.210733000	-5.153202000	2.606073000
C	1.528178000	0.853123000	4.776449000
H	1.166612000	0.939485000	5.797771000
C	-3.222576000	-0.270680000	-3.738499000
H	-4.151981000	0.297009000	-3.859432000
H	-2.763171000	-0.379083000	-4.728110000
H	-2.552764000	0.306957000	-3.098287000
C	5.685819000	-2.031629000	1.608677000
H	5.543196000	-1.857881000	2.683576000
C	2.893927000	0.722396000	4.523194000
H	3.607123000	0.720835000	5.343055000
C	3.333329000	0.577119000	3.205833000
H	4.391352000	0.450331000	2.995551000
C	6.424453000	-0.815103000	1.034888000
H	7.370449000	-0.654789000	1.564498000
H	5.824846000	0.096738000	1.117184000
H	6.665239000	-0.961631000	-0.024567000
C	5.825681000	3.082723000	-1.448193000
H	6.884630000	3.224392000	-1.644369000
C	5.315841000	1.798932000	-1.239659000
H	5.973093000	0.936681000	-1.280175000
C	3.960611000	1.617469000	-0.980915000
H	3.574080000	0.612842000	-0.834985000
C	-6.671446000	0.473245000	0.162047000
H	-7.086626000	0.762303000	-0.812876000
C	-6.162495000	1.752833000	0.850897000
C	-7.797363000	-0.186390000	0.973335000

S67

H	-8.174061000	-1.082977000	0.469314000
H	-7.445746000	-0.485066000	1.967726000
H	-8.634196000	0.508253000	1.112052000
H	-5.781885000	1.528295000	1.854458000
H	-6.967711000	2.490209000	0.953972000
H	-5.341146000	2.199545000	0.282036000
N	-1.170255000	1.675377000	1.285682000
N	-2.240254000	1.473307000	0.249272000
N	-2.098767000	0.550439000	-0.539167000
Si	-1.686192000	3.028716000	2.336356000
C	-0.169033000	3.897760000	3.057057000
H	0.735268000	3.659829000	2.490698000
H	-0.316218000	4.983680000	3.022444000
H	0.019162000	3.609909000	4.095206000
C	-2.713051000	4.236901000	1.330071000
H	-2.209919000	4.533738000	0.408955000
H	-3.675038000	3.793708000	1.058900000
H	-2.903517000	5.141743000	1.921669000
C	-2.823428000	2.362993000	3.690933000
H	-3.657573000	1.823882000	3.226917000
H	-2.333985000	1.679661000	4.391824000
H	-3.245278000	3.192683000	4.272429000

147

van der Waals complex of reaction products, -5342.64158412

Ge	-0.066280000	-0.653770000	0.160726000
P	1.280287000	2.141941000	-0.980732000
C	-2.180109000	-4.458675000	-0.308499000
H	-3.186921000	-4.857111000	-0.395790000
C	-2.006864000	-3.069762000	-0.214833000
C	0.127597000	-0.275016000	-1.819989000
C	-1.090258000	-5.325621000	-0.268683000
H	-1.243933000	-6.398661000	-0.340741000
C	1.597519000	1.989058000	2.399660000
C	0.877672000	1.204110000	-3.618679000
H	1.371999000	2.120832000	-3.926890000
C	-0.709745000	-2.542462000	-0.076799000
C	0.698940000	0.940675000	-2.251604000
C	-3.224536000	-2.202608000	-0.165495000
C	-3.599675000	-1.607782000	1.064073000
C	-0.315996000	-1.163731000	-2.813040000
H	-0.775221000	-2.099526000	-2.516888000
C	0.381002000	-3.427954000	0.008644000
C	3.022047000	2.319394000	-1.541698000
C	2.723797000	-2.677468000	-0.662451000
C	0.192388000	-4.809958000	-0.094738000
H	1.047778000	-5.474297000	-0.007810000
B	0.174434000	2.099050000	1.846325000
C	0.854794000	-1.633783000	3.643363000
H	1.780532000	-1.277551000	4.107393000
H	0.123590000	-1.812278000	4.439438000
H	0.475721000	-0.842418000	2.992664000
C	1.745197000	-2.886537000	0.338735000
C	2.432392000	-2.995142000	-2.121981000
H	1.347860000	-2.994671000	-2.246633000
C	-4.030960000	-2.012298000	-1.306932000
C	-2.797837000	-1.815494000	2.343413000
H	-1.840642000	-2.264776000	2.076021000
C	0.519231000	3.749730000	-1.424418000
C	2.942188000	-4.408155000	-2.461682000
H	4.029924000	-4.468663000	-2.337256000
H	2.704788000	-4.661271000	-3.501674000
H	2.487112000	-5.164142000	-1.815010000
C	-0.170887000	-0.889730000	-4.170422000
H	-0.526446000	-1.604478000	-4.907708000
C	1.077788000	-2.915047000	2.825823000
H	0.120531000	-3.187921000	2.377050000
C	3.600060000	3.487067000	-2.050296000
H	3.007405000	4.392107000	-2.136408000
C	-0.601554000	6.292634000	-1.858875000
H	-1.035202000	7.274000000	-2.028266000
C	2.081232000	-2.688929000	1.701463000
C	-3.516672000	-2.801227000	3.277758000
H	-4.494206000	-2.411258000	3.585221000
H	-2.922187000	-2.977441000	4.182286000
H	-3.679209000	-3.764049000	2.780852000
C	4.935829000	3.488249000	-2.459465000

S68

H	5.375609000	4.400266000	-2.854599000
C	0.836185000	4.829813000	-0.580615000
H	1.511492000	4.673729000	0.257211000
C	0.441645000	0.296321000	-4.578822000
H	0.581542000	0.509306000	-5.635184000
C	-5.180461000	-1.223549000	-1.200880000
H	-5.798559000	-1.066745000	-2.081106000
C	0.291475000	6.092155000	-0.803160000
H	0.553952000	6.916680000	-0.146081000
C	1.967598000	3.033612000	3.270887000
H	1.238074000	3.798163000	3.522861000
C	-3.694603000	-2.631982000	-2.656777000
H	-2.695632000	-3.070837000	-2.586574000
C	4.022920000	-2.325236000	-0.279370000
H	4.779482000	-2.209324000	-1.048645000
C	4.383470000	-2.172584000	1.061606000
C	3.391348000	-2.337783000	2.029152000
H	3.656003000	-2.205577000	3.074847000
C	-4.762307000	-0.836763000	1.119958000
H	-5.046487000	-0.387363000	2.066674000
C	-2.482818000	-0.486822000	3.039711000
H	-1.973429000	0.194232000	2.353485000
H	-1.828242000	-0.654130000	3.900209000
H	-3.384802000	0.012255000	3.405409000
C	-0.950001000	5.220174000	-2.679105000
H	-1.660736000	5.362716000	-3.488537000
C	-0.396659000	3.956201000	-2.463074000
H	-0.685360000	3.130330000	-3.103351000
C	2.558988000	1.015075000	2.087920000
H	2.296465000	0.187361000	1.438981000
C	3.009652000	-1.968359000	-3.104541000
H	2.650914000	-0.960974000	-2.890330000
H	2.704648000	-2.221145000	-4.125318000
H	4.105366000	-1.952312000	-3.084555000
C	-4.670905000	-3.770092000	-3.001258000
H	-4.657530000	-4.551597000	-2.234589000
H	-4.407763000	-4.228934000	-3.961761000
H	-5.698176000	-3.394811000	-3.076088000
C	6.568742000	-3.303612000	1.509820000
H	6.617042000	-3.725556000	0.499021000
H	6.057238000	-4.028937000	2.151012000
H	7.594394000	-3.179263000	1.876580000
C	-5.565678000	-0.624466000	-0.002108000
C	1.507892000	-4.093075000	3.714793000
H	1.631966000	-5.006218000	3.122344000
H	0.751840000	-4.284455000	4.484973000
H	2.458008000	-3.888398000	4.221303000
C	3.255002000	3.108940000	3.801262000
H	3.520151000	3.926889000	4.465539000
C	-3.665971000	-1.582772000	-3.780620000
H	-4.663324000	-1.172663000	-3.974221000
H	-3.310424000	-2.034906000	-4.714053000
H	-3.000253000	-0.752583000	-3.530329000
C	5.824237000	-1.954858000	1.495450000
H	5.796653000	-1.585564000	2.529787000
C	4.197071000	2.134723000	3.473635000
H	5.203535000	2.188755000	3.879963000
C	3.841915000	1.087205000	2.620804000
H	4.566669000	0.323746000	2.366116000
C	6.584092000	-0.924954000	0.651046000
H	7.578439000	-0.746861000	1.075485000
H	6.054240000	0.030540000	0.601173000
H	6.729431000	-1.282537000	-0.374731000
C	5.697398000	2.322914000	-2.380612000
H	6.731627000	2.322154000	-2.713300000
C	5.123767000	1.154487000	-1.871300000
H	5.707228000	0.241975000	-1.813961000
C	3.802437000	1.156404000	-1.436503000
H	3.353968000	0.252775000	-1.033271000
C	-6.813657000	0.238267000	0.066398000
H	-7.302656000	0.177233000	-0.915180000
C	-6.460584000	1.713961000	0.319390000
C	-7.810425000	-0.278596000	1.116372000
H	-8.078207000	-1.323421000	0.926323000
H	-7.387915000	-0.219511000	2.125946000
H	-8.728293000	0.320508000	1.105172000
H	-5.987055000	1.842745000	1.298583000
H	-7.362146000	2.337596000	0.299220000

S69

H	-5.764839000	2.088291000	-0.438122000
N	-1.008866000	2.520890000	1.661207000
N	-2.995541000	1.212706000	-0.909305000
N	-2.194764000	0.579243000	-0.488180000
Si	-2.262911000	3.667172000	1.918877000
C	-1.523525000	5.160739000	2.814199000
H	-1.080769000	4.867140000	3.773597000
H	-0.735208000	5.615416000	2.202715000
H	-2.278793000	5.930709000	3.014966000
C	-3.038591000	4.269415000	0.313017000
H	-2.279337000	4.610631000	-0.394748000
H	-3.634385000	3.493777000	-0.176284000
H	-3.706235000	5.114776000	0.524114000
C	-3.623579000	2.905828000	2.981899000
H	-4.065353000	2.044104000	2.471783000
H	-3.238702000	2.561134000	3.947933000
H	-4.423107000	3.632654000	3.171974000

2

N2 molecule, -109.524881221

N	0.000000000	0.000000000	0.552748000
N	0.000000000	0.000000000	-0.552748000

26

iminoborane, -720.637221285

C	1.797675000	-0.000535000	-0.000298000
B	0.277160000	-0.000685000	-0.000533000
C	2.517474000	-1.210161000	-0.000137000
H	1.980083000	-2.154141000	-0.000260000
C	2.516935000	1.209432000	-0.000161000
H	1.979112000	2.153170000	-0.000306000
C	3.910408000	-1.209426000	0.000176000
H	4.452434000	-2.150772000	0.000306000
C	4.607953000	0.000088000	0.000331000
H	5.694422000	0.000326000	0.000591000
C	3.909871000	1.209297000	0.000153000
H	4.451485000	2.150881000	0.000265000
N	-0.979847000	-0.000259000	-0.000734000
Si	-2.702158000	0.000008000	0.000017000
C	-3.321438000	-0.742280000	1.618083000
H	-2.967917000	-1.772480000	1.740236000
H	-2.967194000	-0.163167000	2.478456000
H	-4.417841000	-0.757303000	1.651228000
C	-3.317664000	1.773626000	-0.165739000
H	-2.962099000	2.393673000	0.665129000
H	-2.963770000	2.228215000	-1.098106000
H	-4.413937000	1.812269000	-0.168235000
C	-3.322163000	-1.029892000	-1.451675000
H	-2.968388000	-0.620760000	-2.404851000
H	-2.968775000	-2.064918000	-1.380394000
H	-4.418575000	-1.050766000	-1.480898000

119

compound 1, -4512.43888260

Ge	0.413176000	-0.288206000	-0.566877000
P	-2.304875000	1.182033000	-0.110391000
C	3.643204000	-3.032137000	0.045620000
H	4.729425000	-3.035311000	0.058795000
C	2.938844000	-1.826976000	-0.041026000
C	0.074002000	0.548632000	1.200444000
C	2.945483000	-4.243315000	0.109120000
H	3.498192000	-5.176659000	0.171419000
C	-1.374942000	2.036541000	2.478100000
H	-2.282386000	2.624476000	2.563757000
C	1.537317000	-1.854987000	-0.073652000
C	-1.109830000	1.314495000	1.311847000
C	3.486263000	-0.434427000	-0.047891000
C	3.114924000	0.417266000	-1.129222000
C	0.943959000	0.512531000	2.293132000
H	1.837997000	-0.095355000	2.233181000
C	0.841713000	-3.063818000	-0.009403000
C	-3.683270000	2.275856000	0.447494000
C	-1.444987000	-2.735789000	1.033793000
C	1.547492000	-4.266843000	0.087056000
H	1.014496000	-5.213389000	0.128610000

S70

C	-0.754033000	-1.890981000	-3.686283000
H	-1.747952000	-2.036047000	-4.125179000
H	-0.027473000	-1.887961000	-4.507112000
H	-0.727904000	-0.915610000	-3.192202000
C	-0.648762000	-2.935673000	-0.121002000
C	-0.800659000	-2.700332000	2.412479000
H	0.204499000	-2.287978000	2.280036000
C	4.091558000	0.116999000	1.098622000
C	2.854565000	-0.166782000	-2.523780000
H	2.238950000	-1.064217000	-2.417711000
C	-1.460994000	2.250733000	-1.354334000
C	-0.657990000	-4.122545000	2.982948000
H	-1.643007000	-4.589883000	3.101588000
H	-0.172526000	-4.097182000	3.965889000
H	-0.058414000	-4.757635000	2.324336000
C	0.682424000	1.233296000	3.460745000
H	1.372553000	1.185740000	4.299426000
C	-0.403022000	-2.989615000	-2.670571000
H	0.640491000	-2.833695000	-2.383983000
C	-3.993199000	3.503511000	-0.152637000
H	-3.365577000	3.887656000	-0.949298000
C	-0.179474000	3.770404000	-3.334479000
H	0.317316000	4.359097000	-4.100568000
C	-1.242608000	-2.880524000	-1.404068000
C	4.197656000	-0.611903000	-3.132550000
H	4.877860000	0.241596000	-3.237037000
H	4.041255000	-1.048789000	-4.125905000
H	4.685995000	-1.361191000	-2.501268000
C	-5.102109000	4.239957000	0.268835000
H	-5.327833000	5.189821000	-0.208679000
C	-1.643584000	1.951630000	-2.710594000
H	-2.272262000	1.109962000	-2.988776000
C	-0.474343000	2.003686000	3.547751000
H	-0.688019000	2.572891000	4.448684000
C	4.202665000	1.507566000	1.195384000
H	4.649005000	1.942872000	2.084950000
C	-1.014403000	2.710509000	-3.696211000
H	-1.162848000	2.467503000	-4.744617000
C	4.623745000	-0.771437000	2.216193000
H	4.053184000	-1.705400000	2.195085000
C	-2.826150000	-2.610644000	0.884183000
H	-3.441870000	-2.483190000	1.768500000
C	-3.440189000	-2.636932000	-0.372669000
C	-2.630158000	-2.743371000	-1.500027000
H	-3.094643000	-2.720762000	-2.482230000
C	3.170331000	1.805005000	-0.942877000
H	2.824389000	2.451372000	-1.739536000
C	2.109668000	0.781648000	-3.467541000
H	1.205422000	1.175014000	-2.997706000
H	1.814106000	0.241923000	-4.373509000
H	2.734464000	1.627629000	-3.778303000
C	0.022098000	4.064175000	-1.984428000
H	0.667899000	4.888880000	-1.696190000
C	-0.609817000	3.303289000	-1.000680000
H	-0.454258000	3.526527000	0.049468000
C	-1.535758000	-1.790587000	3.405231000
H	-1.700575000	-0.795917000	2.984135000
H	-0.938538000	-1.676295000	4.316082000
H	-2.505059000	-2.208940000	3.701881000
C	6.100288000	-1.118655000	1.946053000
H	6.228826000	-1.582185000	0.962917000
H	6.484619000	-1.808805000	2.706428000
H	6.716519000	-0.211757000	1.966041000
C	-5.632112000	-3.787172000	0.094063000
H	-5.445383000	-3.845345000	1.172819000
H	-5.255058000	-4.709840000	-0.359974000
H	-6.717248000	-3.746038000	-0.057116000
C	3.689395000	2.368101000	0.225591000
C	-0.512302000	-4.394788000	-3.282195000
H	-0.188546000	-5.158776000	-2.567072000
H	0.113319000	-4.477791000	-4.178820000
H	-1.547031000	-4.617773000	-3.568199000
C	4.473811000	-0.176037000	3.624124000
H	5.119564000	0.696769000	3.772003000
H	4.760700000	-0.921148000	4.374275000
H	3.443282000	0.129787000	3.827233000
C	-4.949451000	-2.550160000	-0.514334000
H	-5.173031000	-2.541149000	-1.589557000

C	-5.512269000	-1.254969000	0.088292000
H	-6.590392000	-1.177558000	-0.094567000
H	-5.021415000	-0.376638000	-0.338498000
H	-5.358271000	-1.226700000	1.173136000
C	-5.912574000	3.767526000	1.300509000
H	-6.772741000	4.344289000	1.628737000
C	-5.613204000	2.545412000	1.907441000
H	-6.238925000	2.166829000	2.711177000
C	-4.516183000	1.803324000	1.476980000
H	-4.295118000	0.849461000	1.948029000
C	3.672623000	3.862487000	0.495257000
H	4.527776000	4.080591000	1.150132000
C	2.390776000	4.229449000	1.267096000
C	3.823250000	4.722385000	-0.765463000
H	4.720148000	4.448517000	-1.331660000
H	2.959836000	4.613844000	-1.430551000
H	3.898032000	5.781757000	-0.496150000
H	1.509833000	4.007840000	0.658476000
H	2.376894000	5.295758000	1.522866000
H	2.300865000	3.646517000	2.189029000

References

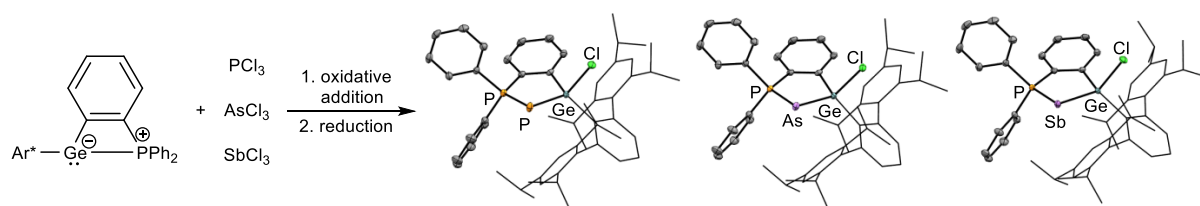
- [1] a) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925; b) S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 11806-11810; c) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry* **2016**, *22*, 9812-9826; d) D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 3151-3155.
- [2] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [3] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854; c) C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284; d) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2008**, *64*, 112-122; e) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **2008**; f) Bruker, AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [4] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363-368; b) M. Page, J. W. McIver, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922-935; c) M. Page, C. Doubleday, J. W. McIver, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5634-5642.
- [5] Gaussian 16 Rev. C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**.
- [6] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78; b) F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327.

Publikation IV – Manuskript

Two-Coordinate Group 15 Phosphoranes

D. Raiser, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Manuscript not submitted.*

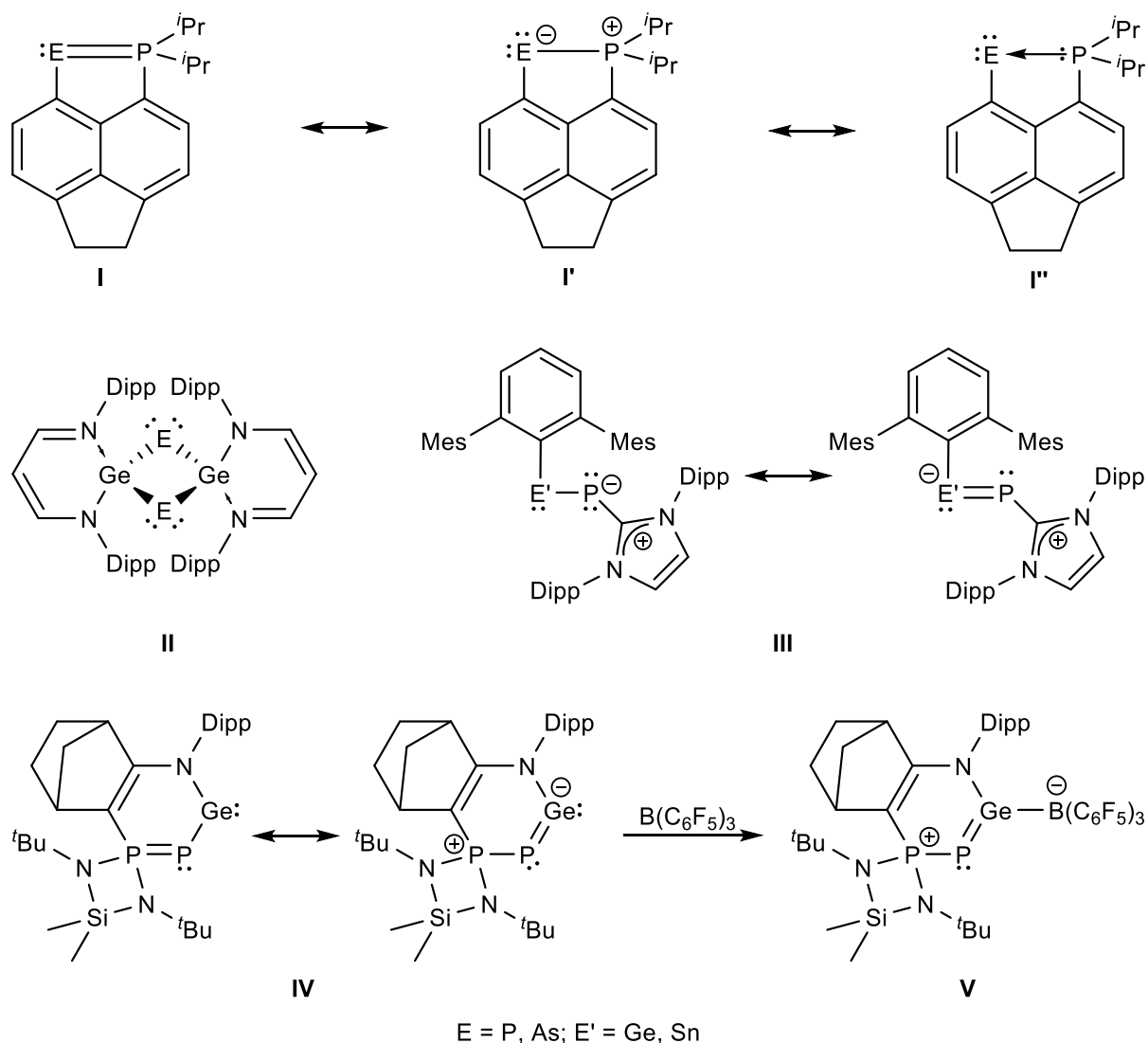
Two-Coordinate Group 15 Phosphanes



Abstract: The synthesis of stable germanium substituted pnictogenylidene- σ^4 -phosphanes of phosphorus, arsenic and unprecedented for antimony were achieved by a protocol of oxidative addition to a germylene-phosphine Lewis pair and reduction. These electron rich compounds, featuring two lone pairs at the pnictogen atom, show short germanium-pnictogen contacts. Furthermore the phosphanylidene- σ^4 -phosphorane was shown to be oxidized during hydrogenation with DIBAL-H and a cationic germaphosphene-phosphorane was synthesized by chloride abstraction.

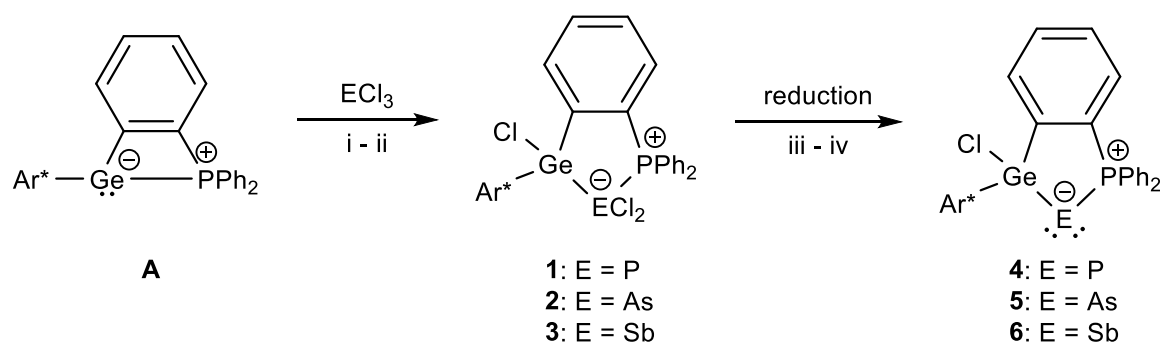
Group 15 based analogues of Wittig reagents (alkylidene- σ^4 -phosphanes) are known for phosphorus and arsenic.^[1] They can be described in three different resonances (I – I'') and the arsenic derivate was introduced by Kilian and co-workers using a dehydrogenative protocol, widening the synthetic routes of classical reductions.^[1a, 1b, 2] Several examples of germanium-substituted arsinidenes and phosphinidenes were established in the literature mainly by the group of Driess in the form of 1,3-digerma-2,4-dipnictogenbutadienes (II).^[3] Inoue and co-workers introduced NHC-stabilized germylene- and stannylene-phosphinidenes that show π -interactions between the tetrylene and phosphinidene atoms (III).^[4] These tetrylene-phosphinidenes react in reversible [2+2] cycloaddition reactions with the CO double of diphenylketene and catalyze hydroboration reactions of aldehydes or ketones with pinacolborane. A heterocyclic amino(phosphanylidene- σ^4 -phosphorane) germylene (IV) was synthesized and investigated by the groups of Kato, Baceiredo and Müller.^[5] IV shows significant Ge-P multiple bond character and IV reacts with $B(C_6F_5)_3$ to form the adduct V which was used as a catalyst in the hydrosilation of CO_2 .^[6]

Stibinidenes were first known to be stabilized by transition metal complexes.^[7] Different strong σ -donors like NHC as well as CAAC or chelating NCN-pincer ligands were also introduced to stabilize stibinidenes.^[8] The thermodynamically stabilized stibinidenes show different reactivities like activation of a C=C double bond or coordination to transition metals.^[9] Synthesis and characterization of an acenaphthyl bridged, phosphine-stabilized antimonydichloride, stibines or stiborane derivatives thereof are described in the literature.^[10]



Scheme 1: Examples of pnictogenylidene-σ⁴-phosphanes (**I**, **IV**) and germanium substituted phosphinidenes and arsinidenes (**II**, **III**).

Recently we reported the synthesis of a digermavinylidene and germaborenes using a protocol of oxidative addition to the germylene-phosphine Lewis-pair **A** and reduction of the insertion products.^[11] In this publication we present that the same protocol can be used to synthesize stable germanium substituted pnictogenylidene-σ⁴-phosphanes of phosphorus, arsenic and antimony. The first step of oxidative additions were obtained in high yields (**1**: 84 %; **2**: 86 %; **3**: 89 %) and element specific reduction protocols were carried out. Furthermore phosphanylidene-phosporane **4** was shown to undergo a hydroalumination reaction with DIBAL-H and chloride abstraction with Na[B(C₆H₃(CF₃)₂)₄] (Na[BAr^F]) leads to a cationic germaphosphene.



Scheme 2: Oxidative addition and reduction protocol. i) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, *n*-hexane, PCl_3 (**1**), AsCl_3 (**2**); ii) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, *n*-hexane, SbCl_3 (**3**); iii) **1** and **3**, rt, Et_2O /toluene; iv) **2**, rt, THF, LiHBEt_3 . $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Trip = 2,4,6-triisopropylphenyl.

Oxidative addition of group 15 halides were achieved in *n*-hexane (**1** and **2**) or Et_2O (**3**) and the products were obtained as colourless powders (Scheme 2). The molecular structures of **1** - **3** (Figure 1 (**1**, **3**), see SI for molecular structure of **2**) show that one E-Cl bond is enlarged [**3**: Cl3-Sb1 2.6523(4) Å, Cl2-Sb1 2.5042(5) Å] and positioned towards the Ge-atom [**3**: Cl3-Sb1-Ge1 68.000(11)°, Cl2-Sb1-Ge1 99.327(14)°].

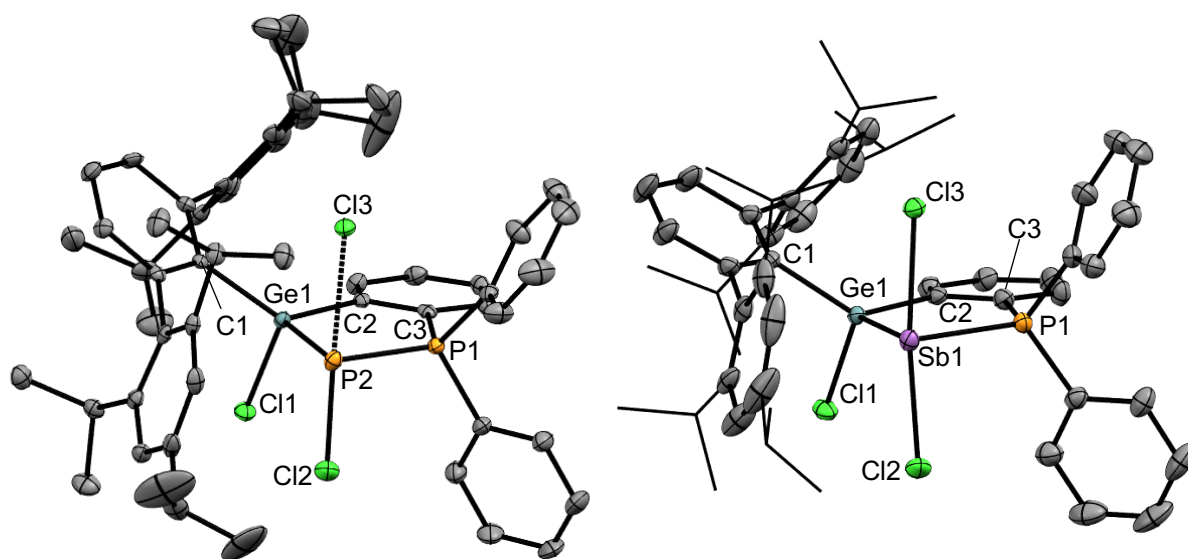


Figure 1: ORTEP of molecular structure of **1** (left) and **3** (right). Ellipsoids set at 50 % probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity and in **3** the *i*Pr-Groups are shown as wire-frames. Interatomic distances [Å] and angles [°] of **1**: Ge1-P2 2.3455(7), Ge1-C1 1.974(2), Ge1-C2 1.966(2), Ge1-Cl1 2.2255(6), P1-P2 2.2225(8), P2-Cl2 2.1419(9), P2-Cl3 2.607, C2-C3 1.395(3), C3-P1 1.806(2); C1-Ge1-C2 126.88(9), C2-Ge1-P2 103.52(7), C1-Ge1-P2 114.91(7), Ge1-P2-P1 88.90(3), P2-P1-C3 110.43(8), P1-C3-C2 120.03(16), C3-C2-Ge1 117.07(16), Cl3-P2-Ge1 67.20(2), Cl2-P2-Ge1 104.65(3). Interatomic distances [Å] and angles [°] of **3**: Ge1-Sb1 2.6139(2), Ge1-C1 1.9904(16), Ge1-C2 1.9802(16), Ge1-Cl1 2.2114(5), Sb1-P1 2.5771(5), Sb1-Cl2 2.5042(5), Sb1-Cl3 2.6523(4), C2-C3 1.399(2), C3-P1 1.8149(18); C1-Ge1-C2 126.28(7), C2-Ge1-Sb1 104.18(5), C1-Ge1-Sb1 112.10(5), Ge1-Sb1-P1 82.417(11), Sb1-P1-C3 108.98(6), P1-C3-C2 123.13(13), C3-C2-Ge1 121.17(13), Cl3-Sb1-Ge1 68.000(11), Cl2-Sb1-Ge1 99.327(14).

This seesaw coordination results in a Ge-E-P angle close to 90° [**1**: $88.90(3)^\circ$; **2**: $86.778(17)^\circ$; **3**: $82.417(11)^\circ$]. All Ge-E [**1**: $2.3455(7) \text{ \AA}$; **2**: $2.4394(3) \text{ \AA}$; **3**: $2.6139(2) \text{ \AA}$] and E-P [**1**: $2.2225(8) \text{ \AA}$; **2**: $2.3509(6) \text{ \AA}$; **3**: $2.5771(5) \text{ \AA}$] bond lengths in **1** – **3** are in an expected range for bonds between those atoms.^[1a, 1b, 2a, 3b, 3e, 10c, 12] Insertion product **1** shows two doublets in the ^{31}P NMR spectra at 54.6 ppm (phosphonium) and -103.6 ppm (phosphoranide) with a coupling constant of $^1J_{\text{PP}} = 468.3 \text{ Hz}$. In the ^{31}P NMR spectra resonances for **2** and **3** were found at 52.6 ppm (**2**) and 38.2 ppm (**3**). These values can be compared to other intramolecular stabilized PPh_2 -adducts of ECl_2 -moieties ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).^[10c]

Reduction of **3** was performed in toluene at room temperature using Na-Sand. The resulting stibanylidene- σ^4 -phosphorane **6** was extracted using *n*-pentane and orange single crystals were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at -40°C . The molecular structure of **6** is depicted in Figure 2 and the Ge-Sb contact is reduced upon reduction of the Sb-atom to $2.56003(17) \text{ \AA}$ in comparison to the educt **3** [$2.6139(2) \text{ \AA}$]. As there is no other example for a germanium substituted stibinidene or Ge-Sb double bond, this represents a remarkably short Ge-Sb single bond. The bond length lies in between the sum of Ge-Sb single [2.61 \AA] and double bond covalent radii [2.44 \AA].^[13]

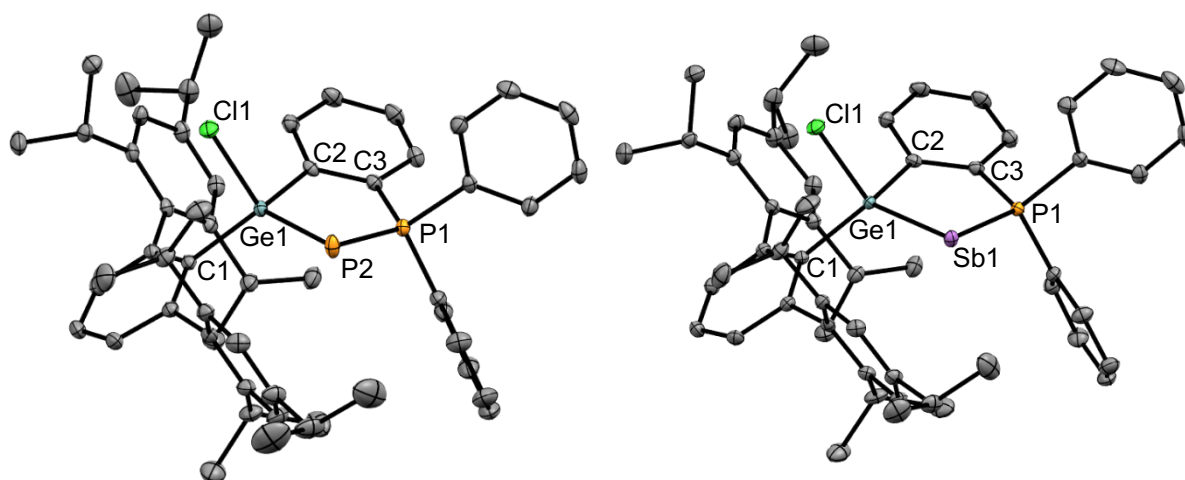
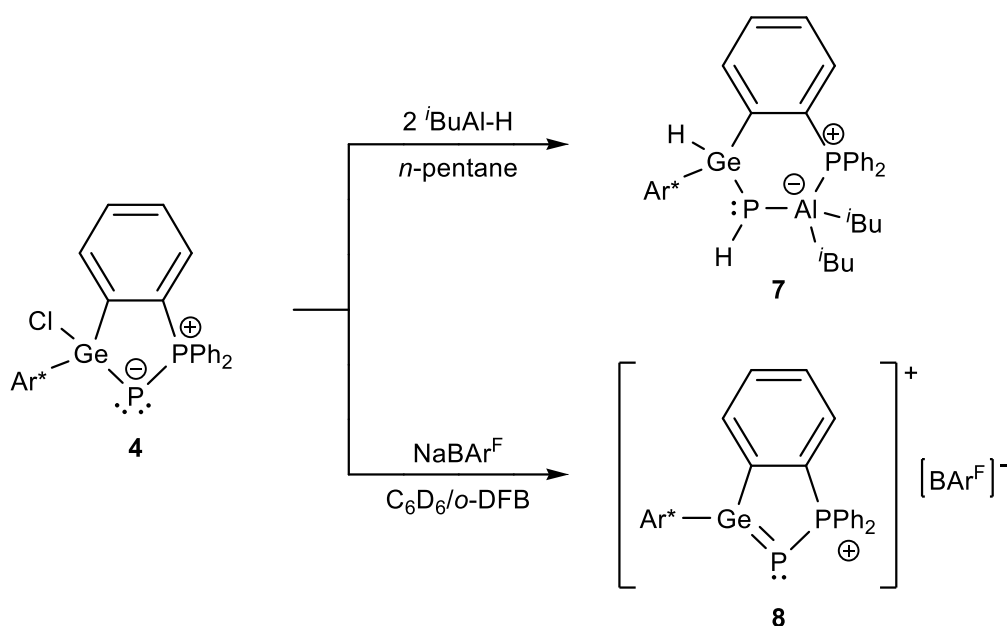


Figure 2: ORTEP of molecular structure of **4** (left) and **6** (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [\AA] and angles [$^\circ$] of **4**: Ge1-P2 $2.2671(4)$, Ge1-C1 $1.9863(12)$, Ge1-C2 $1.9659(12)$, Ge1-Cl1 $2.2223(3)$, P2-P1 $2.1034(5)$, C2-C3 $1.4003(18)$, C3-P1 $1.8096(13)$; C1-Ge1-C2 $121.71(5)$, C2-Ge1-P2 $103.53(4)$, C1-Ge1-P2 $118.02(4)$, Ge1-P2-P1 $90.054(16)$, P2-P1-C3 $111.59(4)$, P1-C3-C2 $118.39(10)$, C3-C2-Ge1 $114.67(9)$. Interatomic distances [\AA] and angles [$^\circ$] of **6**: Ge1-Sb1 $2.56003(17)$, Ge1-C1 $1.9907(12)$, Ge1-C2 $1.9802(12)$, Ge1-Cl1 $2.2286(3)$, Sb1-P1 $2.4689(3)$, C2-C3 $1.4003(17)$, C3-P1 $1.8177(13)$; C1-Ge1-C2 $120.90(5)$, C2-Ge1-Sb1 $104.74(4)$, C1-Ge1-Sb1 $118.58(3)$, Ge1-Sb1-P1 $82.209(8)$, Sb1-P1-C3 $111.23(4)$, P1-C3-C2 $121.23(9)$, C3-C2-Ge1 $118.73(9)$.

The interatomic distance found for the Sb-P bond shortens to $2.4689(3) \text{ \AA}$ and is now in between educt **3** [$2.5771(5) \text{ \AA}$] and a Sb-P double bond [$2.353(2) \text{ \AA}$] synthesized by the group of Power.^[14] The stibinidene atom shows a bisphenoidal geometry giving space to two lone

pairs. In the ^{31}P NMR spectra of **6** one resonance is found at 29.2 ppm, shifted up-field in comparison to the starting material **3** [38.2 ppm].

Interestingly reduction of the insertion product of arsenic trichloride **2** resulted in only a slight shift in the ^{31}P NMR spectra from 52.6 ppm (**2**) to 54.8 ppm (**5**). Reduction was carried out at room temperature using LiHBEt_3 . Development of dihydrogen was visible and after extraction with *n*-pentane arsinidene-phosphorane **5** was obtained as orange crystals from a concentrated *n*-pentane solution. Unfortunately this dehydrogenative coupling protocol could not be transferred to **1** or **2**. The molecular structure of **5** contains two independent molecules (supporting information) and the Ge-As bond lengths of 2.3607(2) Å and 2.3691(2) Å are comparable with those found in the germanium based arsinidene **II** [2.362(1) Å, 2.394(2) Å].^[3d] This value lies between the bond length found by Sekiguchi and co-workers for an As-Ge double bond [2.2727(8) Å] and the range of Ge-As single bonds [2.4771 – 2.635(1)].^[3d, 12b, 12c, 15] The P-As bond distances found in the two independent molecules of **5** are 2.332(5) Å and 2.2336(5) Å, comparable with P-As single bonds that show small double bond contributions.^[1b, 16]



Scheme 3: Reaction of **4** with DIBAL-H and NaBARF .

Phosphanylidene-phosphorane **4** was synthesized upon reduction of **1** using Na-sand in Et_2O or toluene. After extraction with *n*-pentane the yellow product was crystallized from a concentrated *n*-pentane solution. **4** was characterized by x-ray (Figure 2) and the Ge-P bond length found in **4** is 2.2671(4) Å. This value is comparable with other bond lengths found for germanium phosphinidenes [2.2364(6) Å – 2.291(1) Å].^[3a-c, 4] The P-P bond contact in **4**

shortens to 2.1034(5) Å which is in agreement with known phosphanylidene-phosphorane P-P bonds.^[1a, 1f, 17] The resonance found for the phosphorane-atom is found at 56.7 ppm as a doublet [$^1J_{PP} = 531.2$ Hz] in the ^{31}P NMR spectra of **4**. The second doublet for the phosphanylidene atom of **4** is well shifted up field to -244.3 ppm which is comparable to other phosphanylidene-phosphoranes, for example $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$ [-251.2 ppm] by Fritz and co-workers.^[18]

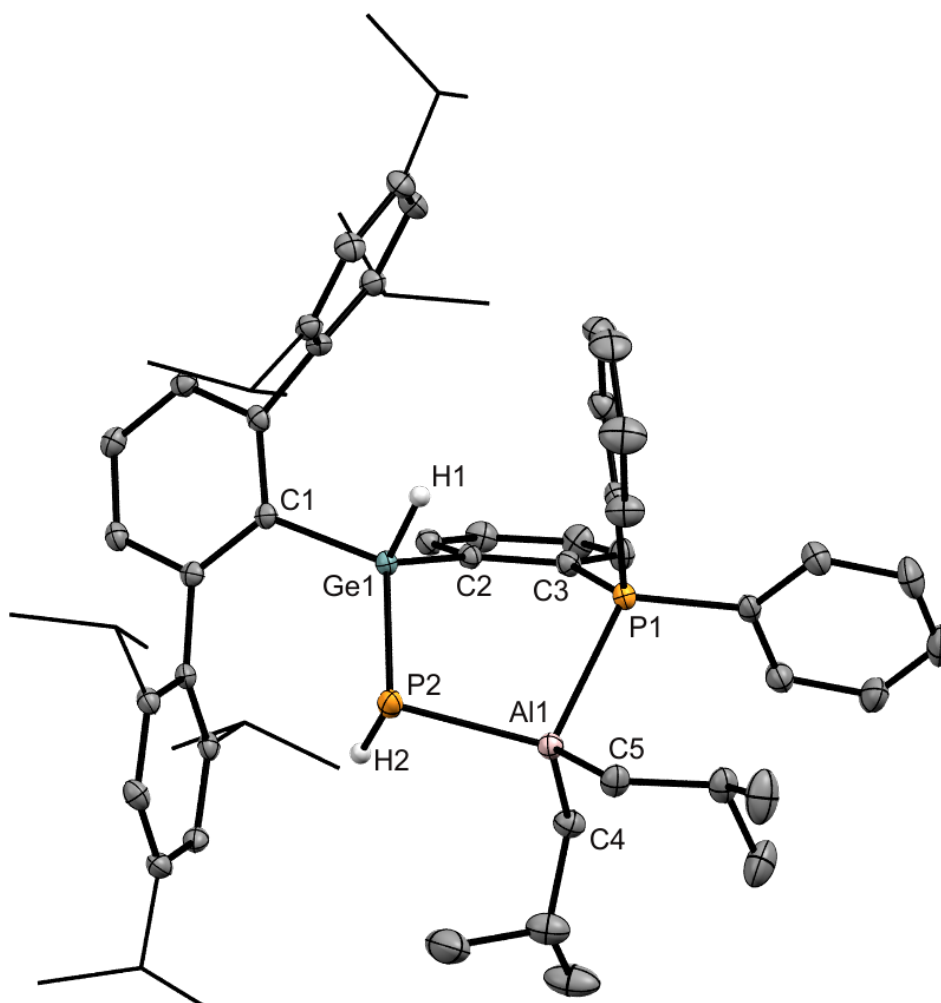


Figure 3: ORTEP of the molecular structure of **7**. Hydrogen atoms, except H1 and H2, are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge1-P2 2.2943(5), Ge1-C1 1.9810(16), Ge1-C2 1.9850(17), Al1-P1 2.5033(7), Al1-P2 2.3922(7), C2-C3 1.416(2), C3-P1 1.8229(17); C1-Ge1-C2 102.37(7), C2-Ge1-P2 114.30(5), C1-Ge1-P2 119.46(5), Ge1-P2-Al1 100.33(2), P1-Al1-P2 103.04(2), Al1-P1-C3 106.79(6), P1-C3-C2 119.09(13), C3-C2-Ge1 124.34(12).

Reactivity of **4** was investigated in hydrogenation reactions using DIBAL-H. The yellow solution brightened as two equivalents of DIBAL-H were added at room temperature. Crystals of Hydroalumination product **7** were obtained over night from a concentrated *n*-pentane solution at -40 °. The molecular structure of **7** is depicted in Figure 3 and shows that the chloride in **4**

is substituted by hydrogen and additionally the former phosphinidene atom of **4** is oxidized by a hydroalumination reaction with DIBAL-H. Two different Al-P bond lengths of 2.3922(7) Å (HP-Al) and 2.5033(7) Å (Al-PPh₂) are found in **7**. The longer bond is only slightly shorter than the Al-P bond distance found in the adduct Me₃AlPPh₃ [2.535(1) Å] and the shorter bond is comparable with known Al-P single bonds.^[19] This indicates that **7** represents an intramolecular phosphine adduct of the hydroaluminated phosphinidene atom. The Ge-P bond length in **7** is 2.2943(5) Å, only slightly longer than the Ge-P bond distance in educt **4** [2.2671(4) Å].

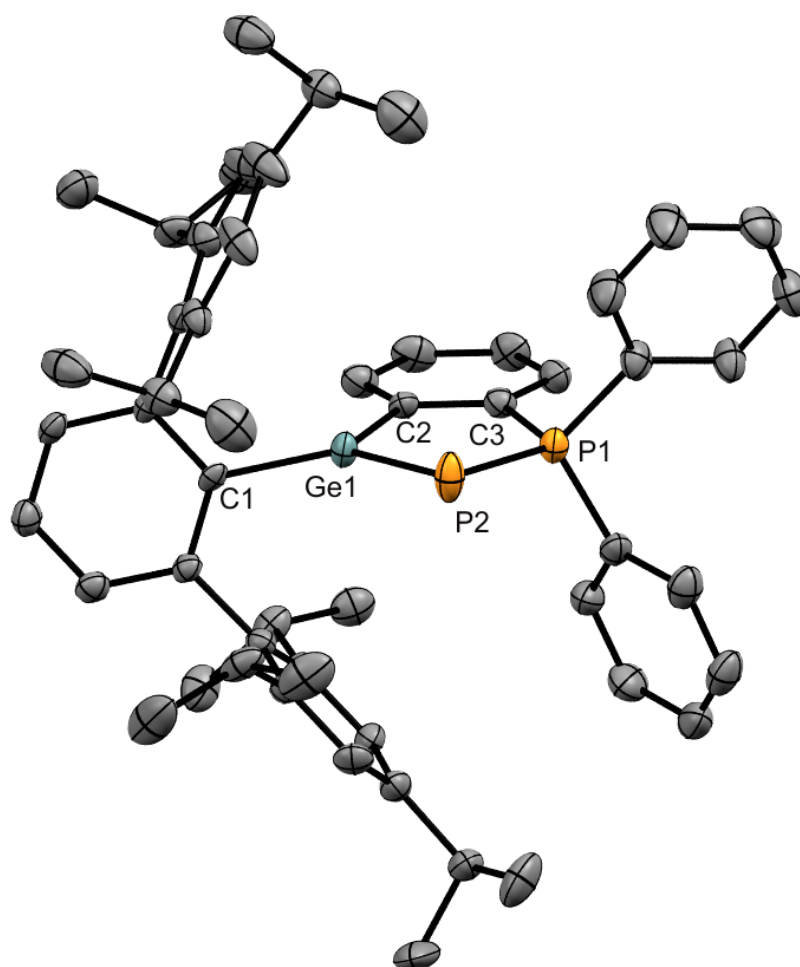


Figure4: ORTEP of the molecular structure of **8**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°]: Ge1-P2 2.1632(17), Ge1-C1 1.921(5), Ge1-C2 1.928(6), P1-P2 2.158(2), C2-C3 1.386(8), C3-P1 1.813(6); C1-Ge1-C2 117.6(2), C2-Ge1-P2 109.13(17), C1-Ge1-P2 132.53(15), Ge1-P2-P1 88.27(7), P2-P1-C3 110.7(2), P1-C3-C2 118.3(4), C3-C2-Ge1 113.1(4).

In the ²⁷Al NMR spectra of **7** one broad signal [~4600 Hz] is found at 71.2 ppm. In the ³¹P{¹H} NMR spectra two signal sets of two singlets are found in a ratio of ca 78:22 reflecting the diastereomers built due to the formation of two chiral centres at Ge1 and P2. The signal for P1 of the main isomer is found at -18.1 ppm [second isomer: -16.1 ppm] and the resonance of P2 is shifted to -282.9 ppm [second isomer: -289.9 ppm]. In ³¹P-¹H coupled NMR spectra of

7 the main isomer signal of P2 resolves to a doublet of doublet due to the coupling to the hydrogen atoms at P2 [$^1J_{\text{PH}} = 183.4$ Hz] and Ge1 [$^3J_{\text{PH}} = 42.5$ Hz] (see SI). For the second isomer only coupling to the hydrogen atom at the P-centre is resolved [$^1J_{\text{PH}} = 152.6$ Hz]. ^1H , ^1H -NOESY NMR experiments (nuclear overhauser enhancement spectroscopy) show that **7** has an equilibrium between the two diastereomers in solution. At -20 °C a NOE (nuclear overhauser effect) is detected for the main isomer indicating that the cis-isomer is the main product in solution. Only the trans-isomer was found in the molecular structure of **7**.

Phosphanilydene-phosphorane **4** bears two lone pairs at the phosphorus atom and a chloride substituent at the Ge-atom. This combination was used in a chloride abstraction reaction with NaBAR^{F} to synthesize cationic germaphosphene **8**. Single crystals of **8** (Figure 4) were obtained from a toluene solution at room temperature. The crystals were formed directly from an oil that separated at the bottom of the solution. The Ge1-P2 bond in **8** shortens upon chloride abstraction to 2.1632(17) Å which lies in the range for known germaphosphenes [2.143 Å - 2.175 Å].^[20] The Ge1-P2 double bond is further visible in the trigonal pyramidal environment of Ge1 with a sum of angles around Ge1 of 359.2°. The P-P distance in **8** is 2.158(2) Å and comparable with the phosphine-stabilized germaphosphene **V** [2.104(1) Å].^[6] In the ^{31}P NMR spectrum of **8** the signal of the PPh_2 -moiety slightly shifts to 59.9 ppm in comparison to phosphanylidene-phosphorane **4** [56.7 ppm] and is resolved as a doublet with a coupling constant of $^1J_{\text{PP}} = 455.6$ Hz. The signal of the corresponding resonance of P2 is found as a doublet at -81.7 ppm which is well shifted to lower frequencies in comparison to **V** [-10.2 ppm].^[6]

A reaction pathway of oxidative addition and reduction was shown for a germylene-phosphine Lewis-pair and pnictogen-trichlorides. Reduction leads to germanium substituted pnictogenylidene- σ^4 -phosphoranes of phosphorus, arsenic and unprecedented antimony. Furthermore reaction of phosphanylidene- σ^4 -phosphorane was studied in a hydroalumination of the phosphinidene moiety upon oxidation of the P-atom. A cationic germaphosphene was introduced by chloride abstraction at the Ge-atom of the phosphanylidene- σ^4 -phosphorane.

- [1] aB. A. Surgenor, M. Buhl, A. M. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51*, 10150-10153; bB. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6247-6250; cH. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2102-2113; dF. Mathey, *Angew Chem Int Ed Engl* **2003**, *42*, 1578-1604; eS. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181-201; fA. Schmidpeter, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [2] aP. Wawrzyniak, A. L. Fuller, A. M. Slawin, P. Kilian, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 2500-2506; bB. A. Surgenor, B. A. Chalmers, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Slawin, J. D. Woollins, M. Buhl, P. Kilian, *Inorg Chem* **2014**, *53*, 6856-6866; cL. J. Taylor, M. Buhl,

- P. Wawrzyniak, B. A. Chalmers, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, A. L. Fuller, P. Kilian, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2016, 659-666.
- [3] aY. Wu, L. Liu, J. Su, J. Zhu, Z. Ji, Y. Zhao, *Organometallics* **2016**, 35, 1593-1596; bS. Yao, Y. Xiong, T. Szilvasi, H. Grutzmacher, M. Driess, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, 55, 4781-4785; cY. Xiong, S. Yao, T. Szilvasi, E. Ballester-Martinez, H. Grutzmacher, M. Driess, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, 56, 4333-4336; dS. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballester-Martínez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 7465-7469; eM. Balmer, Y. J. Franzke, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chemistry – A European Journal* **2020**, 26, 192-197; fS. Bestgen, M. Mehta, T. C. Johnstone, P. W. Roesky, J. M. Goicoechea, *Chemistry – A European Journal* **2020**, 26, 9024-9031; gH. Cui, D. Xiao, L. Zhang, H. Ruan, Y. Fang, Y. Zhao, G. Tan, L. Zhao, G. Frenking, M. Driess, X. Wang, *Chem Commun (Camb)* **2020**, 56, 2167-2170.
- [4] V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 14576-14580.
- [5] N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Muller, T. Kato, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, 55, 4753-4758.
- [6] N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Muller, T. Kato, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, 56, 1365-1370.
- [7] aB. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chemische Berichte* **1985**, 118, 3114-3126; bJ. von Seyerl, G. Huttner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, 17, 843-844; cU. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 260, 281-291.
- [8] aC. L. Dorsey, R. M. Mushinski, T. W. Hudnall, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 8914-8917; bR. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 8176-8179; cJ. Krüger, C. Wölper, L. John, L. Song, P. R. Schreiner, S. Schulz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019, 1669-1678; dP. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 5468-5471; eI. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžicka, J. Turek, L. Dostál, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 2340-2349.
- [9] aJ. Abbenseth, J. M. Goicoechea, *Chemical Science* **2020**, 11, 9728-9740; bL. Dostál, R. Jambor, M. Aman, M. Hejda, *ChemPlusChem* **2020**, 85, 2320-2340; cC. Ganesamoorthy, C. Wölper, L. Dostál, S. Schulz, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, 845, 38-43; dM. Kořenková, M. Hejda, R. Jirásko, T. Block, F. Uhlík, R. Jambor, A. Růžicka, R. Pöttgen, L. Dostál, *Dalton Transactions* **2019**, 48, 11912-11920; eM. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, Z. Růžicková, L. Dostál, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, 845, 49-54; fP. Šimon, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Organometallics* **2013**, 32, 239-248; gI. Vránová, V. Kremláček, M. Erben, J. Turek, R. Jambor, A. Růžicka, M. Alonso, L. Dostál, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 3556-3568; hI. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžicka, M. Erben, L. Dostál, *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, 7376-7380; iM. Kořenková, M. Hejda, M. Erben, R. Jirásko, R. Jambor, A. Růžicka, E. Rychagova, S. Ketkov, L. Dostál, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 12884-12888; jM. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jirásko, F. De Proft, J. Turek, R. Jambor, A. Růžicka, I. Císařová, L. Dostál, *Dalton Transactions* **2018**, 47, 14503-14514.
- [10] aJ. Brüinig, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Dalton Transactions* **2015**, 44, 7105-7108; bB. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 7520-7531; cE. Hupf, E. Lork, S. Mebs, L. Chęcińska, J. Beckmann, *Organometallics* **2014**, 33, 7247-7259.
- [11] aK. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *J Am Chem Soc* **2019**, 141, 3424-3429; bD. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, 59, 3151-3155; cL. Wesemann, H. Schubert, D. Raiser, H. F. Bettinger, *Chemistry* **2020**, n/a.
- [12] aS. Roller, M. Dräger, H. Joachim Breunig, M. Ateş, S. Güleş, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 378, 327-337; bM. Drieß, H. Pritzkow, *Chemische*

- Berichte* **1994**, 127, 477-480; cK. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Chemical Communications* **2018**, 54, 2526-2529.
- [13] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 12770-12779.
- [14] B. Twamley, P. P. Power, *Chemical Communications* **1998**, 1979-1980.
- [15] aF. Cheng, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Inorg Chem* **2010**, 49, 752-760; bV. Y. Lee, M. Kawai, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Chem Commun (Camb)* **2018**, 54, 10947-10949.
- [16] Á. Sánchez-González, S. Melchor, J. A. Dobado, B. Silvi, J. Andrés, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 8316-8326.
- [17] aS. Shah, G. P. A. Yap, J. D. Protasiewicz, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 608, 12-20; bH. Borrmann, I. Kovacs, G. Fritz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, 620, 1818-1820; cl. Kovacs, V. Balema, A. Bassowa, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, H. Borrmann, R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, 620, 2033-2040.
- [18] I. Kovacs, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, 622, 1819-1822.
- [19] aD. A. Wierda, A. R. Barron, *Polyhedron* **1989**, 8, 831-834; bK. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 1998, 1095-1114; cT. Chu, Y. Boyko, I. Korobkov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 9099-9104.
- [20] aJ. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 3378-3379; bM. Draeger, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, 7, 1010-1013; cJ. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283-319; dV. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, *Organometallics* **2009**, 28, 4262-4265.

Supporting Information

Two-Coordinate Group 15 Phosphoranes

Dominik Raiser, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann*

Content	
Experimental Details	2
General Information	2
NMR Spectra.....	10
NMR spectra of compound 1	10
NMR spectra of compound 2	13
NMR spectra of compound 3	16
NMR spectra of compound 4	19
NMR spectra of compound 5	22
NMR spectra of compound 6	25
NMR spectra of compound 7	28
NMR spectra of compound 8	32
¹ H, ¹ H-NOESY of 7	37
ESI MS spectra of compound 7	39
Crystallography	40
References.....	43

Experimental Details

General Information

All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk techniques or an MBraun Glovebox. Benzene, toluene and tetrahydrofuran were distilled from sodium. Hexane and pentane were obtained from a MBRAUN solvent purification system and degassed by three times freeze pump thaw. Benzene-*d*₆, toluene-*d*₈ and tetrahydrofuran-*d*₈ were distilled from sodium and stored over molecular sieves. Terphenyl-Ge(II) chloride (Ar*GeCl), Mg anthracene, compound **A** were prepared according to literature procedures.^[1] Furthermore, chemicals were purchased commercially and used as received. Elemental analysis was performed by the Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen using a Vario MICRO EL analyser. Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) was performed on a Bruker Esquire 3000+.

NMR spectra were recorded with either a Bruker Avance III HD 300 NanoBay spectrometer equipped with a 5 mm BBFO probe head and operating at 300.13 (¹H), 75.47 (¹³C), 121.49 (³¹P) and 96.29 (¹¹B) MHz, a Bruker Avancell+400 NMR spectrometer equipped with a 5 mm QNP (quad nucleus probe) head and operating at 400.13 (¹H), 100.62 (¹³C), 161.97 (³¹P) MHz, a Bruker AVII+ 500 NMR spectrometer with a variable temperature set up and a 5 mm TBO probe head and operating at 500.13 (¹H), 125.76 (¹³C), 202.47 (³¹P) and 160.46 (¹¹B) MHz, a Bruker Avance III HDX 600 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy BBO cryo probe head operating at 600.13 (¹H), 150.90 (¹³C), 242.94 (³¹P) and 192.55 (¹¹B) MHz or a Bruker Avance III HDX 700 NMR spectrometer with a 5 mm Prodigy TCI cryo probe head operating at 700.29 (¹H), 176.10 (¹³C) MHz. Chemical shifts are reported in δ values in ppm relative to external standard TMS (¹H, ¹³C), 85% aqueous H₃PO₄ (³¹P) and referenced in most cases on the residual proton signal of the solvent C₆D₆ (¹H 7.15 ppm; ¹³C 128.0 ppm). ³¹P-, ¹¹B- as well as ¹H and ¹³C-spectra in toluene-*d*₈, benzene-*d*₆, tetrahydrofuran-*d*₈ were referenced using the chemical shift of the solvent ²H resonance frequency and $\Xi = 25.145020\%$ for ¹³C, $\Xi = 40.480742\%$ for ³¹P, $\Xi = 32.083974\%$ ¹¹B.^[2] The multiplicity of the signals is abbreviated as s = singlet, d = doublet, t = triplet, quint = quintet, sept = septet and m = multiplet or unresolved. The proton and carbon signals were assigned by detailed analysis of ¹H, ¹³C{¹H} or ¹³C{¹H} UDEFT, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC and ¹³C{¹H} DEPT 135 spectra. Selected 1D-NMR spectra of the compounds and mixtures can be found in the Supporting Information.

Synthesis of compound (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)PCl₂ **1**

In a Schlenk-tube (o-PPh₂)C₆H₄GeAr* **A** (50.0 mg, 61.3 μ mol, 1.00 eq) was dissolved in *n*-hexane (5 mL) and PCl₃ (5.35 μ L, 61.3 μ mol, 1.00 eq) was added by a cannula to the solution. After stirring for 2 h the clear orange reaction mixture turned to a light yellow suspension. The colorless product **1** was isolated by filtration and washed with cold *n*-hexane (1 mL, -40 °C). More product **1** was obtained by crystallization from the concentrated *n*-hexane solution at -40 °C (48.8 mg, 51.2 μ mol, 84 %). Colorless single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by slow evaporation of *n*-hexane to a concentrated toluene solution at room temperature. ¹H NMR (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.85 – 7.77 (m, 2 H, C₆H₅), 7.54 (d, 1 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 7.49 (d, 1 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 7.45 – 7.50 (m, 1 H, *p*-C₆H₃), 7.38 (d, 1 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 7.14 – 7.09 (m, 3 H, *m*-C₆H₃, *m*-C₆H₂), 7.07 – 7.02 (m, 1 H, C₆H₄), 6.99 – 6.89 (m, 4 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.89 – 6.81 (m, 2 H, C₆H₅), 6.77 – 6.70 (m, 2 H, C₆H₅, C₆H₄), 6.69 – 6.63 (m, 2 H, C₆H₅), 5.96 (dd, 1 H, C₆H₃,

$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz), 3.69 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 3.57 – 3.35 (m, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), 3.02 – 2.88 (m, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.83 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 1.80 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.75 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.41 – 1.34 (m, 12 H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.17 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.09 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.01 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.70 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 161.8 (dd, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 24.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 13.8$ Hz), 150.0 (*p*-C₆H₂), 149.5 (*p*-C₆H₂), 149.5 (*o*-C₆H₂), 149.4 – 149.3 (m, *o*-C₆H₂), 149.0 (*o*-C₆H₂), 148.6 (*o*-C₆H₂), 143.9 (d, *i*-C₆H₃, $^2J_{\text{PC}} = 31.8$ Hz), 142.2 (*o*-C₆H₃), 139.9 (*i*-C₆H₂), 138.1 – 138.0 (m, *i*-C₆H₂), 134.8 – 134.5 (m, C₆H₄, C₆H₅), 132.9 – 132.7 (m, *p*-C₆H₃, C₆H₅), 132.6 – 132.2 (m, C₆H₄), 131.9 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz), 131.7 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz), 131.5 (*m*-C₆H₃), 131.1 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz), 128.5 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz), 128.4 – 126.8 (m, overlapping solvent signal, C₆H₅, C₆H₄, *m*-C₆H₃), 124.9 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz), 124.2 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz), 122.3 (*m*-C₆H₂), 121.5 (*m*-C₆H₂), 121.5 (*m*-C₆H₂), 121.3 (*m*-C₆H₂), 34.8 (*p*-CH(CH₃)₂), 34.5 (*p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 27.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (d, *o*-CH(CH₃)₂, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz), 23.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (*o*-CH(CH₃)₂). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 54.7 (d, (C₆H₄)PPCl₂, $^1J_{\text{PP}} = 468.3$ Hz), -103.6 (d, (C₆H₄)PPCl₂, $^1J_{\text{PP}} = 468.3$ Hz). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Cl₃GeP₃: C 68.06, H 6.66; found: C 68.17, H 6.99.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)AsCl₂ **2**

(*o*-PPh₂)C₆H₄GeAr* **A** (100.0 mg, 123 μmol , 1.00 eq) was dissolved in *n*-hexane (5 mL) and the solution was pre-cooled to -40 °C. AsCl₃ (10.3 μL , 123 μmol , 1.00 eq) was added to the solution and the reaction was stirred for 1 h at -40 °C. All volatiles were removed *in vacuo* at -40 °C and the remaining colourless product **2** was washed with cold (-40 °C) *n*-pentane (0.5 mL). The product **2** was obtained as a colourless powder (105 mg, 105 μmol , 86 %). Colorless single crystals of **2** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated toluene solution at -40 °C. **^1H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.78-7.66 (m, 3 H, C₆H₄, C₆H₅), 7.52 (d, 1 H, *m*-C₆H₂, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 7.48 (br s, 2 H, C₆H₂), 7.42 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, *p*-C₆H₃), 7.14-7.08 (m, overlapping solvent signal, 3 H, *m*-C₆H₂, *o*-C₆H₃), 7.05-6.85 (m, 6 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.79-6.65 (m, 4 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.04-5.98 (m, 1 H, C₆H₄), 3.67-3.51 (m, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂), 3.45 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.37 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.06-2.87 (m, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.83-1.73 (m, 9 H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.42 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.40 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.37 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.36 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂,

$^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 1.18 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 1.16 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 1.07 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 1.01 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 0.68 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 158.9 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 26.4 \text{ Hz}$), 150.3 (s, *p*-C₆H₂), 149.5 (s, *p*-C₆H₂), 149.4 (s, *o*-C₆H₂), 148.9 (s, *o*-C₆H₂), 148.8 (s, *o*-C₆H₂), 144.3 (d, *i*-C₆H₃, $J_{\text{PC}} = 16.5 \text{ Hz}$), 142.2 (s, *o*-C₆H₃), 139.9 (s, *i*-C₆H₂), 137.9 (s, *i*-C₆H₂), 135.8 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 16.5 \text{ Hz}$), 134.4 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 8.5 \text{ Hz}$), 133.5 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 8.5 \text{ Hz}$), 133.0 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 5.7 \text{ Hz}$), 132.8 (s, *p*-C₆H₃), 132.1 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 9.4 \text{ Hz}$), 131.9-131.1 (m, C₆H₅, C₆H₄, *m*-C₆H₃), 128.6 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 12.2 \text{ Hz}$), 128.3-127.0 (m, overlapping solvent signal, C₆H₅, C₆H₄), 127.1 (s, C₆H₄), 126.8 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 72.1 \text{ Hz}$), 123.6 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 71.3 \text{ Hz}$), 122.4 (s, *m*-C₆H₂), 122.3 (s, *m*-C₆H₂), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.3 (s, *m*-C₆H₂), 34.8 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202.46 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 52.60 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Cl₃GePAs: C 65.06; H 6.37; found: C 65.21, H 6.03.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)SbCl₂ **3**

SbCl₃ (14.0 mg, 61.3 μmol , 1.00 eq) was dissolved in Et₂O (2 mL) and solution of (*o*-PPh₂)C₆H₄GeAr* **A** (50.0 mg, 61.3 μmol , 1.00 eq) in Et₂O (3 mL) was added at $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. The reaction mixture was slowly allowed to reach room temperature and after a total reaction time of 3 h all volatiles were removed *in vacuo*. The remaining colourless product **3** was washed with cold ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) *n*-pentane (0.5 mL). The product **3** was obtained as a colourless powder (56.6 mg, 54.2 μmol , 89 %). Colorless single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by slow evaporation of *n*-hexane to a concentrated toluene solution at room temperature. **^1H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.71 – 7.61 (m, 2 H, C₆H₅), 7.58 (s, 1 H, *m*-C₆H₂), 7.47 (s, 2 H, *m*-C₆H₂), 7.23 – 7.09 (dd, 1 H, *p*-C₆H₃, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$), 7.13 – 6.87 (m, 10 H, *m*-C₆H₂, *m*-C₆H₃, C₆H₄, C₆H₅), 6.74 (s, 3 H, C₆H₅), 6.67 – 6.60 (m, 1 H, C₆H₄), 6.32 – 6.26 (m, 1 H, C₆H₄), 3.78 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$), 3.43 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 3.33 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 3.25 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 3.03 – 2.85 (m, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.87 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.75 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$), 1.62 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 1.43 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.42 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.35 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.34 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.23 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.12 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.05 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 0.97 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂,

$^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.66 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂), $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.06 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 160.3 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 26.8$ Hz), 150.5 (*p*-C₆H₂), 149.8 (*o*-C₆H₂), 149.4 (*p*-C₆H₂), 149.1 (*o*-C₆H₂), 148.4 (*o*-C₆H₂), 145.7 (*o*-C₆H₃), 144.3 (*o*-C₆H₃), 142.6 (*i*-C₆H₃), 140.2 (*i*-C₆H₂), 137.9 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz), 142.6 (d, *i*-GeC₆H₃, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz), 134.1 – 133.8 (m, C₆H₄, C₆H₅), 132.6 (*p*-C₆H₃), 132.5 (*m*-C₆H₃), 131.6 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz), 131.3 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz), 131.2 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz), 129.0 (C₆H₅), 128.7 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz), 128.7 – 127.1 (m, overlapping solvent signal, C₆H₄, C₆H₅), 126.9 (*m*-C₆H₃), 123.9 (d, C₆H₄, $J_{\text{PC}} = 58.9$ Hz), 123.4 (*m*-C₆H₂), 123.2 (*m*-C₆H₂), 122.2 (*m*-C₆H₂), 121.5 (*m*-C₆H₂), 34.7 (*p*-CH(CH₃)₂), 34.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 31.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 30.2 (*o*-CH(CH₃)₂), 27.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 26.0 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (*o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.3 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (*p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (*o*-CH(CH₃)₂), 23.5 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.4 (*o*-CH(CH₃)₂), 22.4 (*o*-CH(CH₃)₂). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202.46 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 38.2 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Cl₃GePSb: C 62.14, H 6.08; found: C 62.54, H 6.49.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)P **4**

Na-Sand (5.31 mg, 231 μmol , 2.20 eq) and **1** (100 mg, 105 μmol , 1.00 eq) were stirred in toluene (5 mL) or Et₂O (5 mL) for up to 5 days. The reaction was monitored by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy and as soon as no educt **1** was detected all volatiles were removed *in vacuo*. Product **4** was extracted with cold (−40 °C) *n*-pentane (3 mL) and after removal of the solvent *in vacuo* obtained as a yellow powder (49.7 mg, 56.3 μmol , 54 %). Yellow single crystals of **4** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at −40 °C. **^1H NMR** (500.13 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.58-7.50 (m, 4 H, C₆H₅), 7.31 (d, 2 H, C₆H₂, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz), 7.18-7.10 (m, 6 H, overlapping solvent signal, C₆H₃, C₆H₂, C₆H₄), 7.03-7.00 (m, 3 H, C₆H₅), 7.14-7.09 (m, 3 H, C₆H₃, C₆H₂), 6.90-6.87 (m, 1 H, C₆H₄), 6.85-6.76 (m, 1 H, C₆H₅), 6.73-6.66 (m, 3 H, C₆H₅, C₆H₄), 6.27 (d, 1 H, C₆H₄, $J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz), 3.38 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 3.10 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 2.91 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 1.41 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.32 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.32 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.22 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.19 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.04 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.76 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 152.3 (dd, 1-C₆H₄, $^2J_{\text{PC}} = 36.4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 17.3$ Hz), 149.0 (s, *p*-C₆H₂), 147.9 (s, *o*-C₆H₂), 147.3 (s, *o*-C₆H₂), 144.9 (s, *o*-GeC₆H₃), 143.9 (br s, *i*-C₆H₃), 139.2 (d, *i*-C₆H₂, $^3J_{\text{PC}} = 17.3$ Hz), 134.6-133.6 (m, C₆H₄, 2-C₆H₄, C₆H₅), 130.9 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz), 131.9 (dd, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz), 130.6 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 130.5 (d, C₆H₅, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 130.2 (d, 5-C₆H₄, $^3J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz), 129.2 (d, 3-C₆H₄, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz), 128.6 (s, C₆H₅), 128.6-128.1 (m, C₆H₅), 128.0-127.3 (m, C₆H₃, 4-C₆H₄, C₆H₅, overlapping solvent signal), 121.7 (s, *m*-C₆H₂), 121.4 (s,

m-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (161.96 MHz, 289 K, C₆D₆): δ (ppm) = 56.7 (d, (C₆H₄)PPGe, ¹J_{PP} = 531.2 Hz), -244.3 (d, (C₆H₄)PPGe, ¹J_{PP} = 531.0 Hz). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃ClGeP₂: C 73.53, H 7.20; found (%): C 73.76, H 7.06.

Synthesis of compound (*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)As **5**

To a solution of **2** (117 mg, 117 μmol, 1.00 eq) in THF (2 mL) a 1 mol/L THF solution of LiBEt₃H (235 μL, 235 μmol, 2.00 eq) was added at room temperature. The reaction mixture turned immediately orange and formation of H₂ was visible. After filtration and removal of all volatiles *in vacuo* product **5** was obtained as an orange powder. Yellow single crystals of **5** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at -40 °C. **¹H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.78-7.66 (m, 3 H, C₆H₄, C₆H₅), 7.52 (d, 1 H, *m*-C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 7.48 (br s, 2 H, C₆H₂), 7.42 (dd, ²J_{HH} = 6.2 Hz, ²J_{HH} = 2.9 Hz, *p*-C₆H₃), 7.14-7.08 (m, overlapping solvent signal, 3 H, *m*-C₆H₂, *o*-C₆H₃), 7.05-6.85 (m, 6 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.79-6.65 (m, 4 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.04-5.98 (m, 1 H, C₆H₄), 3.67-3.51 (m, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂), 3.45 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.37 (sept, 1 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 3.06-2.87 (m, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.83-1.73 (m, 9 H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.42 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.40 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.37 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.36 (d, 3 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.18 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.16 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.07 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.01 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.68 (d, 3 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 158.9 (d, C₆H₄, J_{PC} = 26.4 Hz), 150.3 (s, *p*-C₆H₂), 149.5 (s, *p*-C₆H₂), 149.4 (s, *o*-C₆H₂), 148.9 (s, *o*-C₆H₂), 148.8 (s, *o*-C₆H₂), 144.3 (d, *i*-C₆H₃, J_{PC} = 16.5 Hz), 142.2 (s, *o*-C₆H₃), 139.9 (s, *i*-C₆H₂), 137.9 (s, *i*-C₆H₂), 135.8 (d, C₆H₄, J_{PC} = 16.5 Hz), 134.4 (d, C₆H₅, J_{PC} = 8.5 Hz), 133.5 (d, C₆H₅, J_{PC} = 8.5 Hz), 133.0 (d, C₆H₅, J_{PC} = 5.7 Hz), 132.8 (s, *p*-C₆H₃), 132.1 (d, C₆H₅, J_{PC} = 9.4 Hz), 131.9-131.1 (m, C₆H₅, C₆H₄, *m*-C₆H₃), 128.6 (d, C₆H₅, J_{PC} = 12.2 Hz), 128.3-127.0 (m, overlapping solvent signal, C₆H₅, C₆H₄), 127.1 (s, C₆H₄), 126.8 (d, C₆H₅, J_{PC} = 72.1 Hz), 123.6 (d, C₆H₅, J_{PC} = 71.3 Hz), 122.4 (s, *m*-C₆H₂), 122.3 (s, *m*-C₆H₂), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.3 (s, *m*-C₆H₂), 34.8 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 52.6 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃Cl₃GePAs: C 65.06; H 6.37; found: C 65.21, H 6.03.

Synthesis of compound (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(Cl)Sb **6**

Na-Sand (4.51 mg, 196 μmol, 2.20 eq) and **3** (93.0 mg, 89.1 μmol, 1.00 eq) were stirred in toluene (3 mL) for up to 2 days. The reaction was monitored by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy and as soon as no educt **3** was detected all volatiles were removed *in vacuo*. Product **6** was extracted with cold (−40 °C) *n*-pentane (3 mL) and after removal of the solvent in *vacuo* obtained as an orange powder (48.2 mg, 49.5 μmol, 56 %). Orange single crystals of **6** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution at −40 °C. **¹H NMR** (400.11 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 7.62-7.54 (m, 2 H, C₆H₅), 7.43-7.36 (m, 2 H, C₆H₅), 7.33 (d, 2 H, C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz), 6.41 (t, 1 H, C₆H₄, J_{HH} = 7.9 Hz), 7.16-7.08 (m, 3 H, overlapping solvent signal, C₆H₃), 7.07 (d, 2 H, C₆H₂, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz), 6.99-6.94 (m, 3 H, C₆H₅), 6.81-6.72 (m, 3 H, C₆H₅, C₆H₄), 6.71-6.66 (m, 2 H, C₆H₅), 6.64-6.58 (m, 1 H, C₆H₄), 3.03 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.11 (sept, 2 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.91 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.54 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.33 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.21 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 1.19 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.01 (d, 6 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, 298.2 K, C₆D₆): δ (ppm) = 158.2 (d, 1-GeC₆H₄, ²J_{PC} = 37.7 Hz), 149.1 (s, *p*-C₆H₂), 147.9 (s, *o*-C₆H₂), 147.4 (s, *o*-C₆H₂), 145.5 (d s, *i*-C₆H₃, ³J_{PC} = 4.0 Hz), 144.5 (s, *o*-C₆H₃), 139.1 (s, *i*-C₆H₂), 135.4 (d, C₆H₄, J_{PC} = 17.7 Hz), 134.7 (d, C₆H₄, J_{PC} = 51.6 Hz), 134.0 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 46.2 Hz), 133.3 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 53.7 Hz), 132.8 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 10.4 Hz), 132.7 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 11.8 Hz), 131.8 (s, C₆H₃), 130.4 (br s, PC₆H₅), 129.8 (d, C₆H₄, J_{PC} = 2.4 Hz), 129.7 (d, GeC₆H₄, J_{PC} = 3.1 Hz), 128.4 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 11.3 Hz), 128.2 (d, PC₆H₅, J_{PC} = 11.3 Hz), 127.3 (s, C₆H₃), 126.6 (d, C₆H₄, J_{PC} = 6.6 Hz), 122.2 (s, *m*-C₆H₂), 121.6 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (161.96 MHz, 298.2 K, C₆D₆) δ (ppm) = 29.2 (s). **Anal.** Calcd. (%) for C₅₄H₆₃ClGePSb: C 66.66; H 6.53; found: C 66.61, H 6.64.

Synthesis of compound (o-PPh₂)C₆H₄(Ar*)Ge(H)P(H)Al(C₄H₉)₂ **7**

To a solution of **4** (20.0 mg, 22.7 μmol, 1.00 eq) in C₆D₆ (0.4 mL) a 1 mol/L *n*-hexane solution of DIBAL-H (8.08 μL, 45.3 μmol, 2.00 eq) was added at room temperature. The reaction mixture turned to a light yellow. All volatiles were removed *in vacuo* and the product **7** was crystallized from a concentrated *n*-pentane solution (3-5 drops) at −40 °C (9.8 mg, 9.6 μmol, 42 %). Colorless crystals of **7** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated *n*-hexane solution (3-5 drops) at −40 °C. Due to the high solubility of **7** washing of the crystals could not be performed and removal of DIBAL-Cl was not quantitative. But DIBAL-Cl was not found in the molecular structure of **7**.

¹H NMR (600.13 MHz, 253.0 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 7.39-7.34 (m, 1 H, C₆H₄), 7.33-7.27 (m, 2 H, C₆H₅), 7.26-7.19 (m, 2 H, C₆H₂, C₆H₅), 7.18-7.13 (m, 3 H, C₆H₃, C₆H₅), 7.12-7.09 (m, 2 H, C₆H₃, C₆H₂), 7.06 (m, 1 H, overlapping solvent signal, C₆H₂), 6.96-6.90 (m, 2 H, overlapping solvent signal, C₆H₂, C₆H₄), 6.89-6.84 (m, 3 H, C₆H₅), 6.83-6.77 (m, 3 H, C₆H₄, C₆H₅), 6.70-6.66 (m, 1 H, C₆H₄), 4.29 (dd, 1 H, GeH, main isomer (A, 78 %), ²J_{PH} = 44.4 Hz, ³J_{HH} = 11.6 Hz), 3.26-3.12 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 3.09-2.72 (m, 5 H, CH(CH₃)₂), 1.97 (sept, 1 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.86-1.64 (m, 4 H, CH₂), 1.43-1.24 (m, 27 H, CH(CH₃)₂), 1.10-1.02 (m, 9 H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.63 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 0.49 (d, 3 H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), -0.71 (ddd, 1 H, PH, ¹J_{PH} = 184.0 Hz, ³J_{HH} = 11.6 Hz, ³J_{PH} = 2.9 Hz). Observed signals attributed to the second isomer (B, 22%): δ (ppm) = 4.20 (t, 1 H, GeH, *J* = 6.7 Hz), -0.71 (ddd, 1 H, PH, partly overlapping other signals, ¹J_{PH} determined by ³¹P NMR, ¹J_{PH} = 152.3 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{PH} = 2.4 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, 253.0 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 149.0 (d, C₆H₄, *J*_{PC} = 13.4 Hz), 148.3 (*o*-C₆H₃), 147.6 (s, *i*-C₆H₃), 147.1 (*o*-C₆H₂), 146.8 (*o*-C₆H₂), 147.2 (*o*-C₆H₂), 145.5 (*p*-C₆H₂), 145.2 (*p*-C₆H₂), 138.7 (*i*-C₆H₂), 137.7 (*i*-C₆H₂), 137.4-136.9 (m, overlapping solvent signal, C₆H₄, C₆H₅), 136.5 (d, C₆H₄, *J*_{PC} = 12.4 Hz), 134.4-133.6 (m, C₆H₄, C₆H₅), 130.9-130.1 (m, C₆H₅), 129.5-127.1 (m, overlapping solvent signal, C₆H₃, C₆H₄, C₆H₅), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 120.8 (s, *m*-C₆H₂), 120.7 (s, *m*-C₆H₂), 120.4 (s, *m*-C₆H₂), 34.7 (m, CH(CH₃)₂), 34.1 (s, CH(CH₃)₂), 31.4 (s, CH(CH₃)₂), 31.0 (s, CH(CH₃)₂), 30.9 (s, CH(CH₃)₂), 30.5 (s, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, CH(CH₃)₂), 28.4 (s, CH(CH₃)₂), 28.3 (s, CH(CH₃)₂), 27.8 (s, CH(CH₃)₂), 27.4 (s, CH(CH₃)₂), 26.8-26.6 (m, CH₂, CH(CH₃)₂), 26.5 (s, CH(CH₃)₂), 25.9 (s, CH(CH₃)₂), 24.8 (s, CH(CH₃)₂), 24.7 (s, CH(CH₃)₂), 28.3 (s, CH(CH₃)₂), 24.4 (s, CH(CH₃)₂), 24.2 (s, CH(CH₃)₂), 24.1 (s, CH(CH₃)₂), 23.9 (s, CH(CH₃)₂), 23.3 (s, CH(CH₃)₂), 23.0 (s, CH₂), 22.3 (s, CH(CH₃)₂), 20.8 (s, CH(CH₃)₂).

³¹P NMR (242.93 MHz, 289 K, Tol-d₈): δ (ppm) = -16.1 (s, PPh₂, isomer B), -18.1 (s, PPh₂, isomer A), -282.9 (dd, PH, isomer A, ¹J_{PH} = 183.4 Hz, ²J_{PH} = 42.6 Hz), -289.1 (d, PH, isomer B, ¹J_{PH} = 152.6 Hz). **²⁷Al NMR** (156.37 MHz, 289 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 71.0 (br s, *hw*_{1/2} = ~4600 Hz). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₂H₈₃AlGeP; C 75.23, H 8.45; found: C 74.17, H 8.22.

ESI-MS [m/z]: 905.6 ([Ar*Ge(H)C₆H₄P(Ph₂)P^{*i*}Bu]⁺), 849.6 ([Ar*Ge(H)C₆H₄P(Ph₂)PH]⁺), 817.6 ([Ar*Ge(H)C₆H₄P(Ph₂)]⁺).

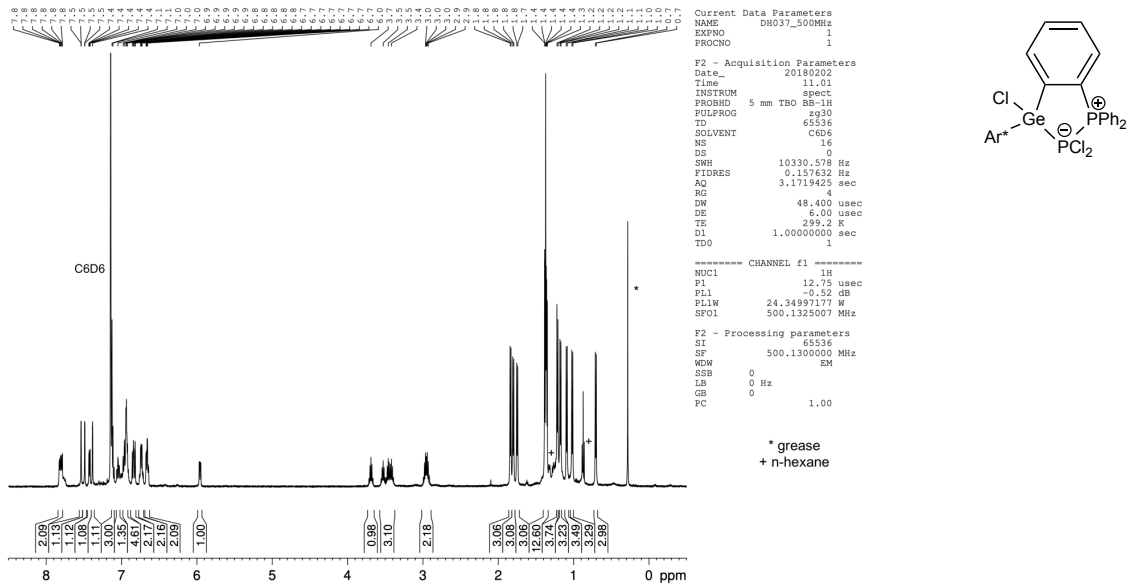
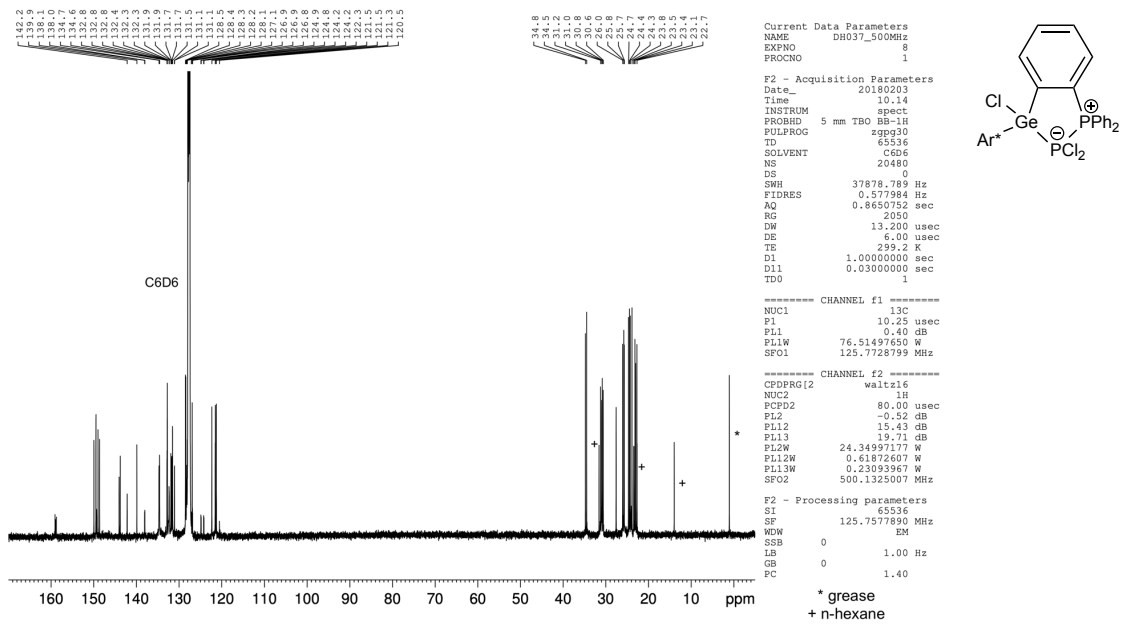
Synthesis of compound [(*o*-PPh₂)C₆H₄(Ar*)GeP]⁺[B(C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻ **8**

A Young-NMR tube was charged with **4** (30.0 mg, 34.0 μ mol, 1.00 eq) and Na[B(C₆H₃(CF₃)₂)₄] (30.8 mg, 34.0 μ mol, 1.00 eq). C₆D₆ (0.3 mL) and 1,2-difluorbenzene (0.05 mL) were added. The yellow color of the solution intensified. Toluene (0.5 mL) was added to the solution and product **8** was obtained as yellow crystals at -40 °C (21.0 mg, 12.3 μ mol, 36 %). Yellow single crystals of **8** suitable for X-ray crystallography were obtained from a concentrated toluene

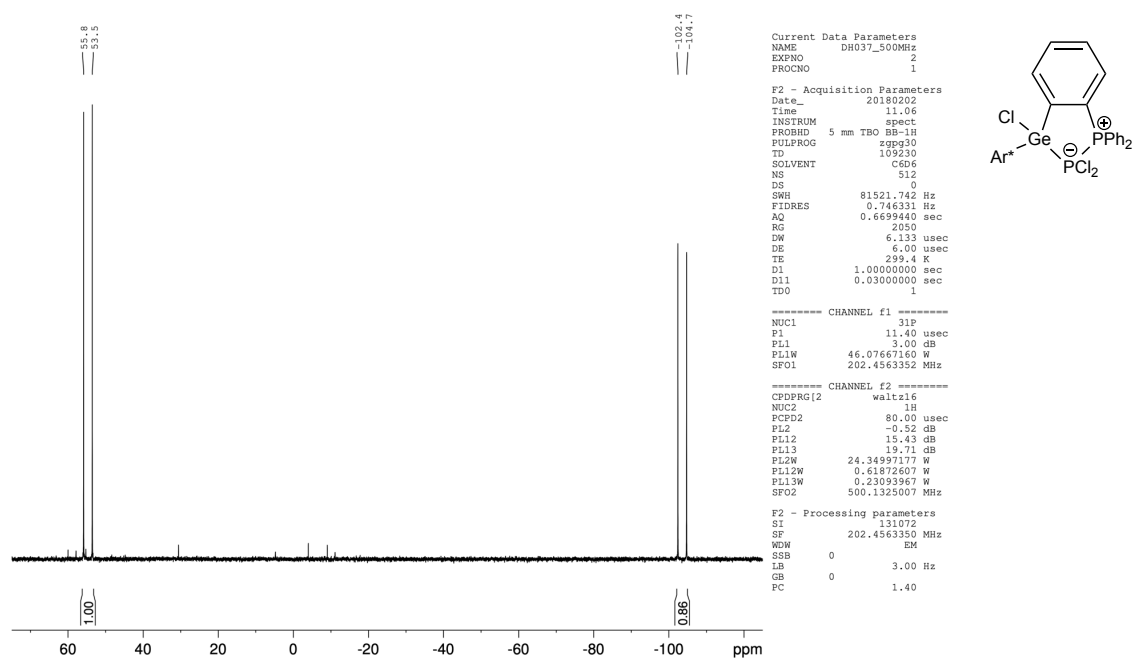
solution at room temperature. Notably in toluene first separation of an oil is visible before crystals of **8** are formed. **¹H NMR** (500.13 MHz, 298.2 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 8.33 (s, 8 H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 8.33 (s, 4 H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.41 (s, 2 H, C₆H₅), 7.39-7.30 (m, 2 H, C₆H₅), 7.29-7.16 (m, 4 H, C₆H₅, C₆H₃), 7.12-7.06 (m, 3 H, overlapping solvent signal, C₆H₄, C₆H₃), 7.05-6.96 (m, 4 H, overlapping solvent signal, C₆H₄, C₆H₅), 6.89 (s, 4 H, C₆H₂), 6.77-6.70 (m, 2 H, C₆H₄, C₆H₅), 2.81 (sept, 4 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.55 (sept, 2 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.03 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.02 (d, 12 H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.93 (d, 6 H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, 298.2 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 162.3 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{BC} = 49.8 Hz), 151.8 (s, *p*-C₆H₂), 152.3 (d, C₆H₄, J_{PC} = 46 Hz), 147.2 (*o*-C₆H₂), 147.1 (br s, *i*-C₆H₃), 145.7 (*i*-C₆H₂), 135.8-134.1 (m, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, C₆H₄, *o*-C₆H₃, C₆H₅), 133.8 (s, C₆H₅), 133.0 (s, C₆H₄), 132.3-130.3 (m, C₆H₃, C₆H₄, C₆H₅), 130.0-127.3 (m, overlapping solvent signals, C₆H₃, C₆H₄, C₆H₅), 124.7 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{FC} = 261.3 Hz), 121.9 (s, *m*-C₆H₂), 121.7-120.3 (m, C₆H₅), 117.6 (s, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 21.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂). **³¹P{¹H} NMR** (202.45 MHz, 289 K, Tol-d₈): δ (ppm) = 56.9 (d, PPh₂, ¹J_{PP} = 455.3 Hz), -81.4 (d, Ge=P, ¹J_{PP} = 455.3 Hz). **¹¹B{¹H} NMR** (192.54 MHz, 289 K, Tol-d₈): δ (ppm) = -6.1 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄). **¹⁹F{¹H} NMR** (564.68 MHz, 289 K, Tol-d₈): δ (ppm) = -62.2 (s, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄). **Anal.** Calcd. (%) for C₆₈H₇₅BF₂₄GeP₂: C 60.41, H 4.42; found (%): C 60.46, H 5.11.

NMR Spectra

NMR spectra of compound 1

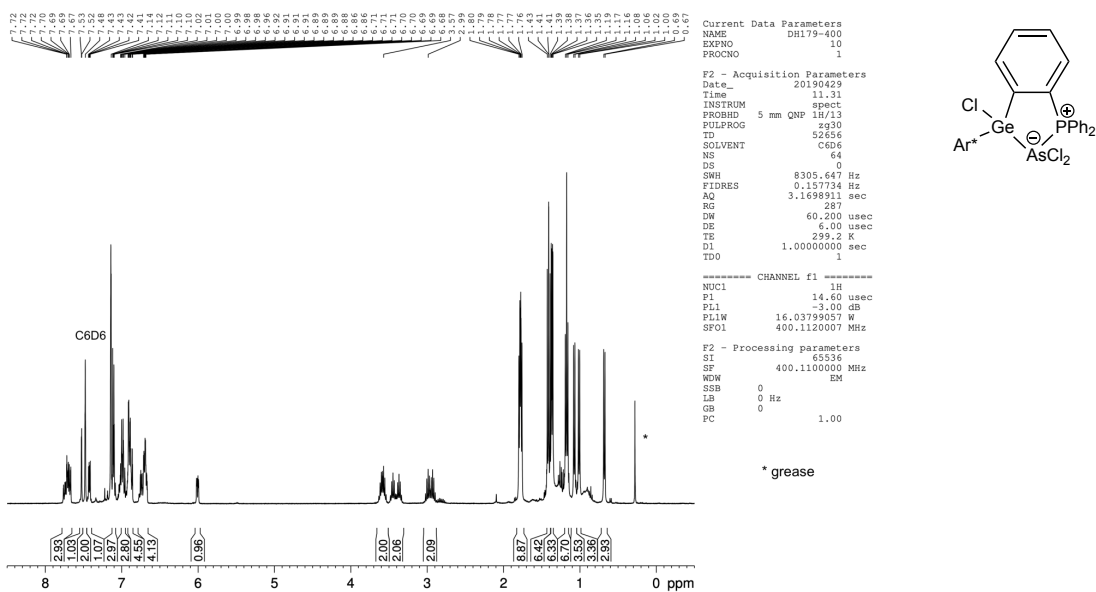
Figure S1. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 1.Figure S2. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 1.

S12

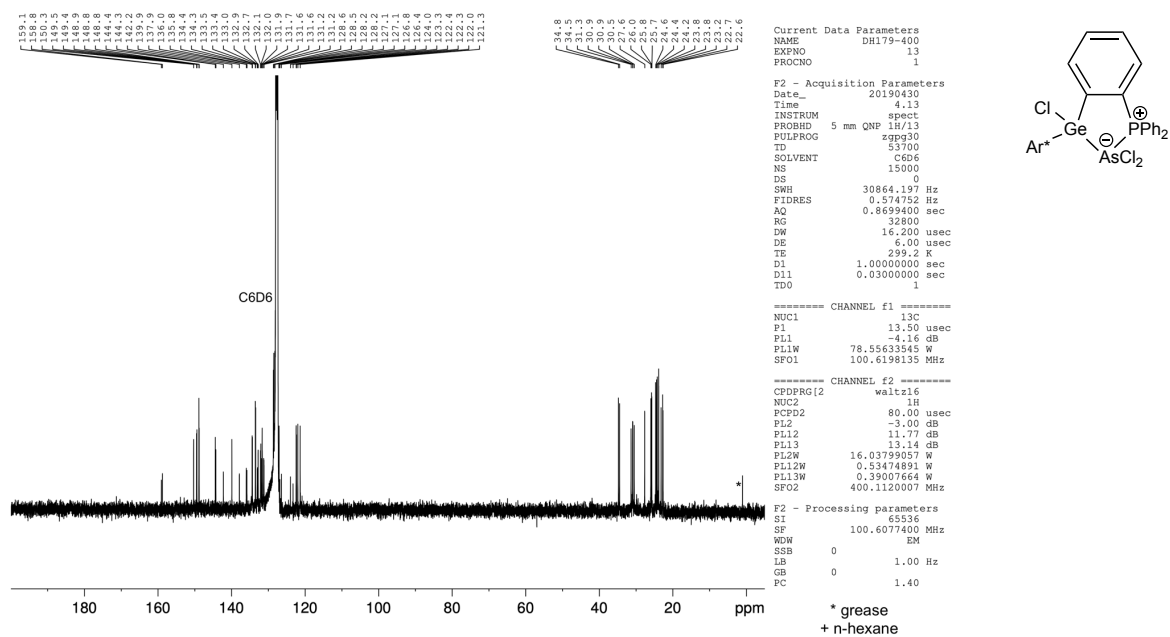
Figure S3. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 1.

S13

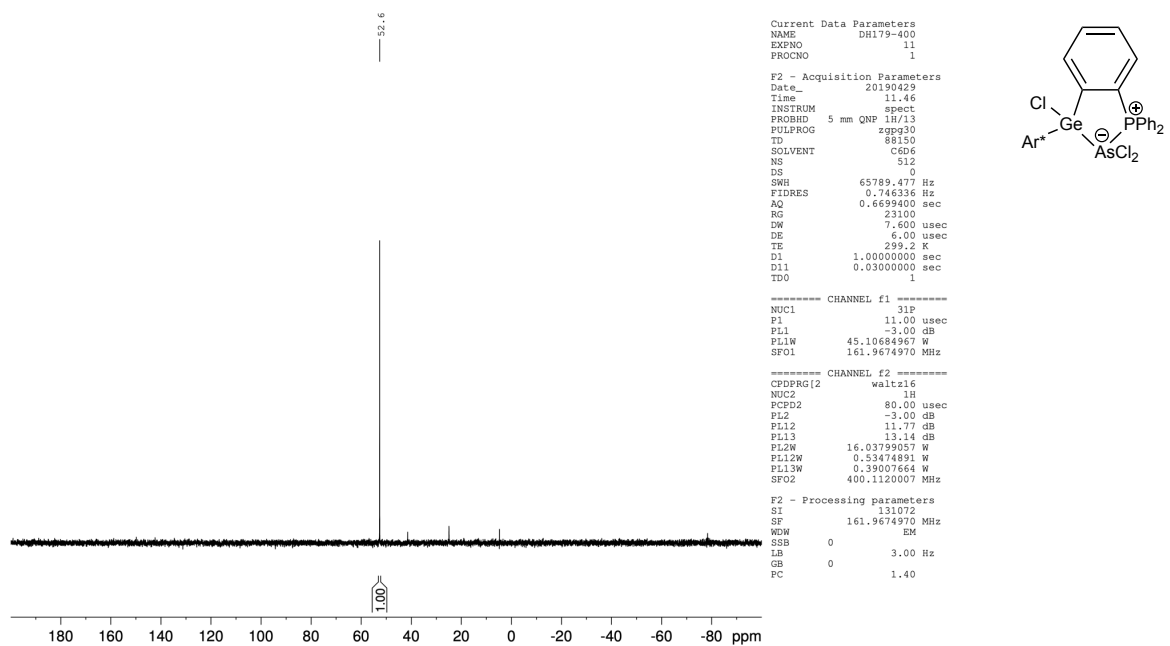
NMR spectra of compound 2

Figure S4. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 2.

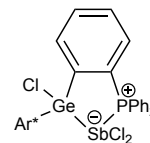
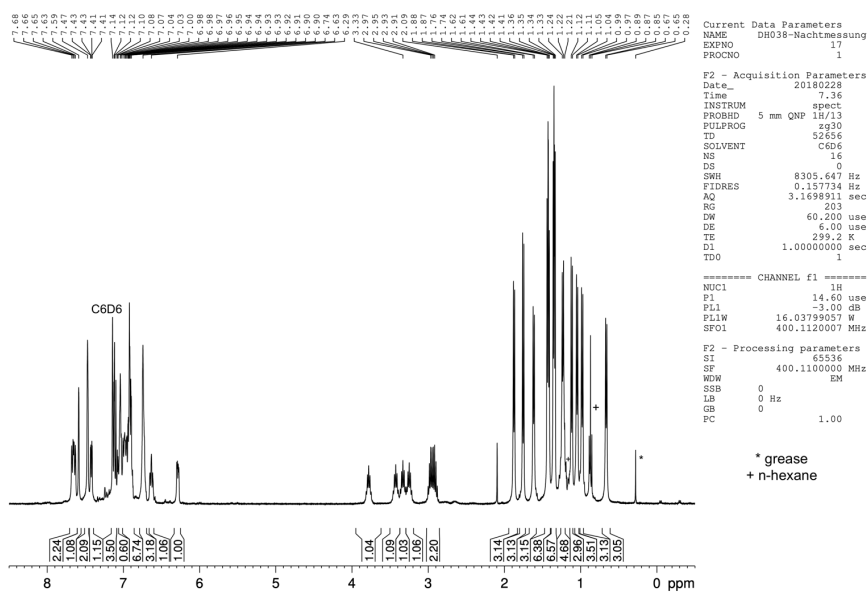
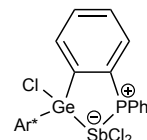
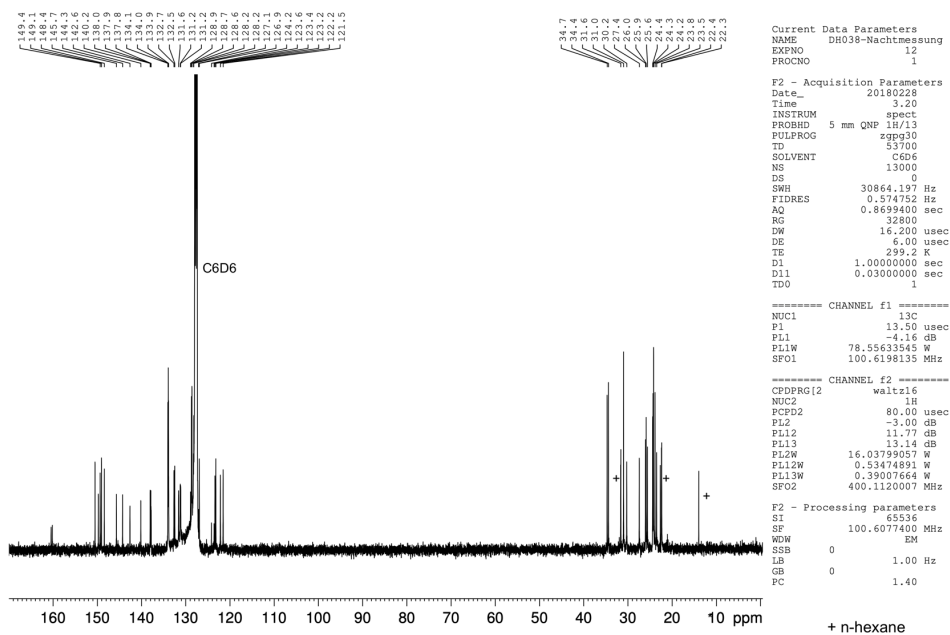
S14

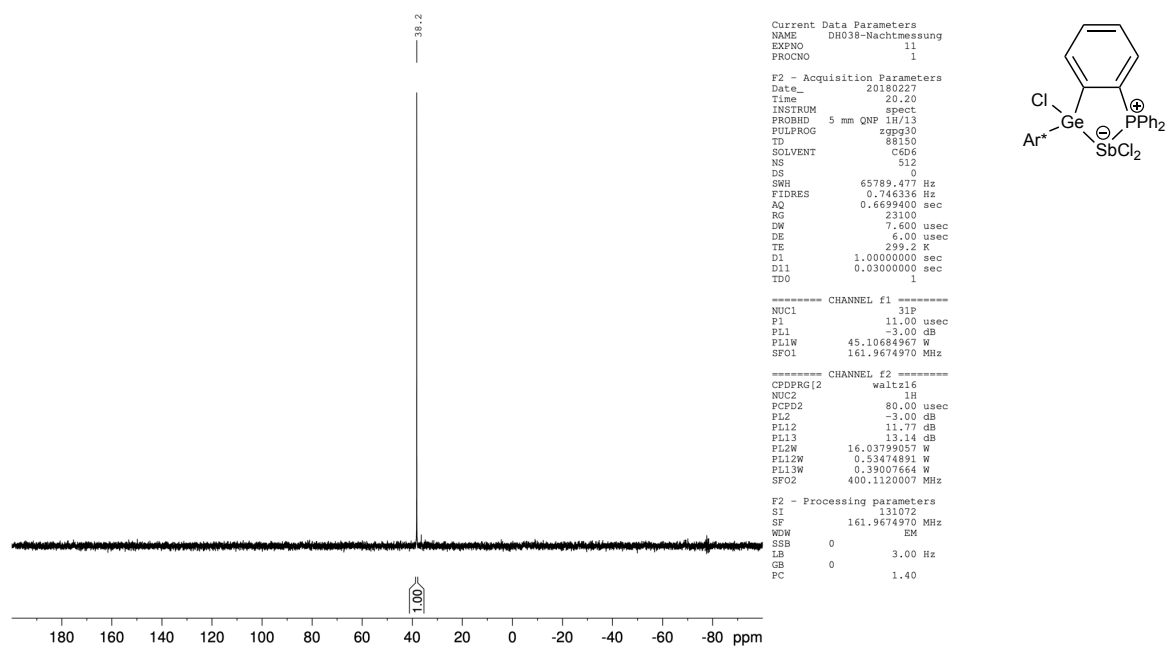
Figure S5. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 2.

S15

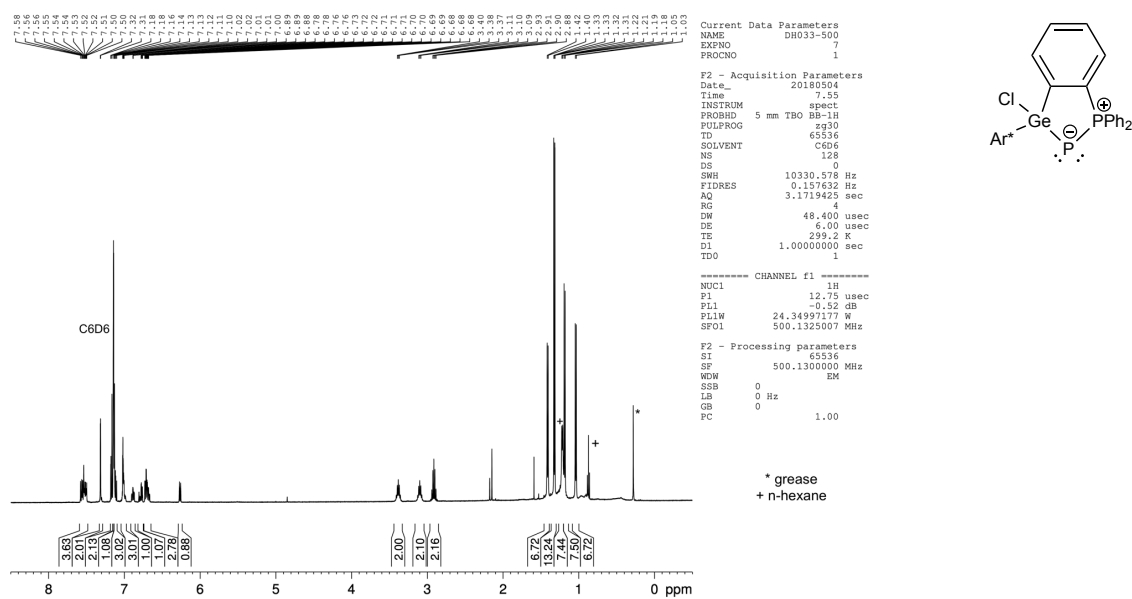
Figure S6. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 2.

NMR spectra of compound 3

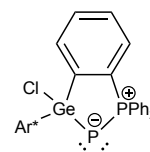
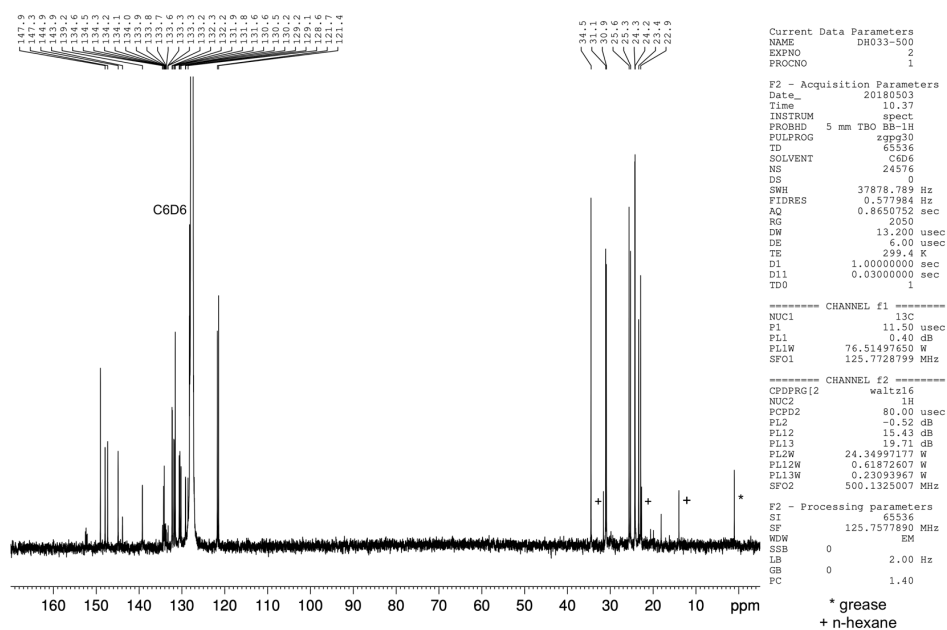
Figure S7. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 3.Figure S8. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 3.

Figure S9. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 3.

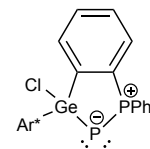
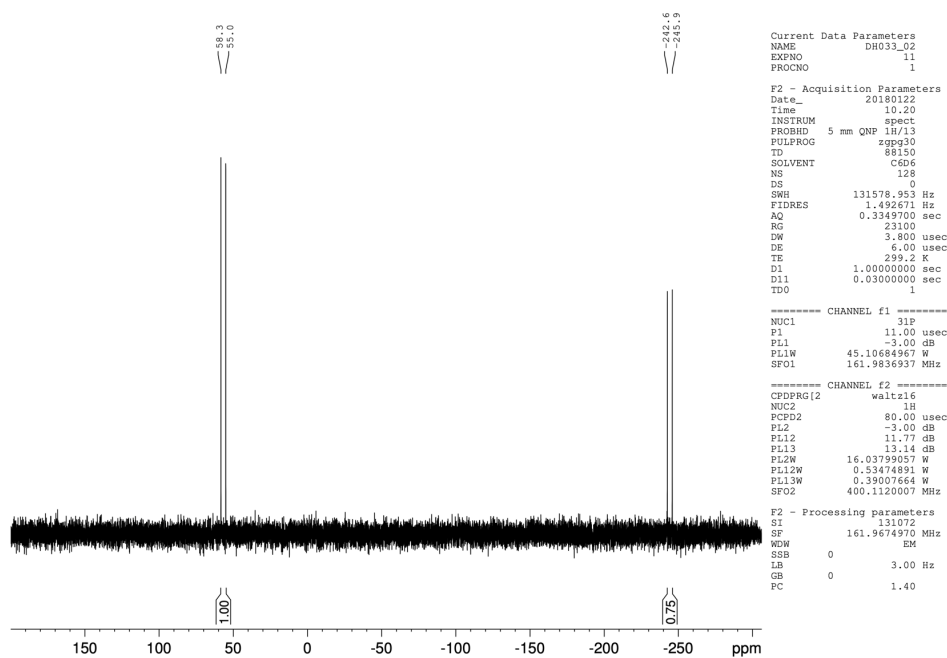
NMR spectra of compound 4

Figure S10. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 4.

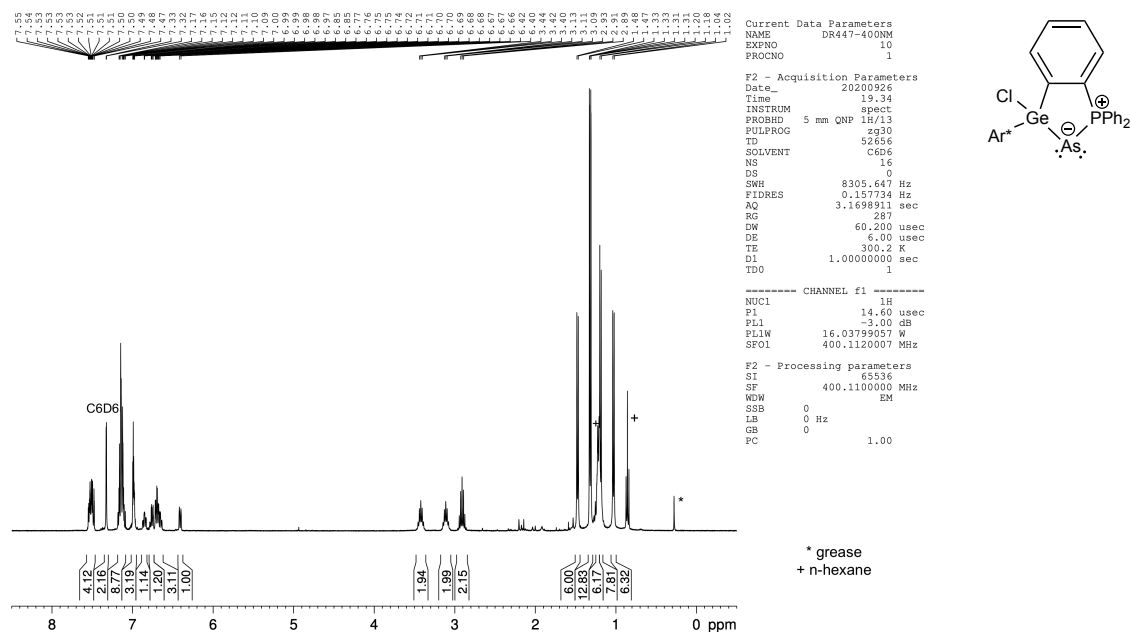
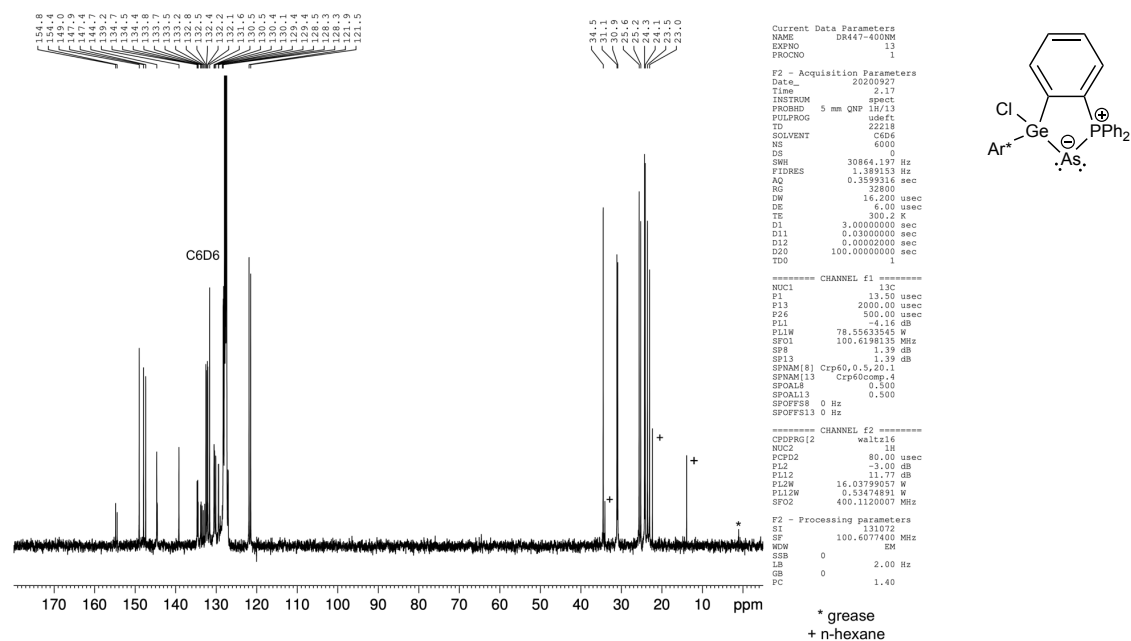
S20

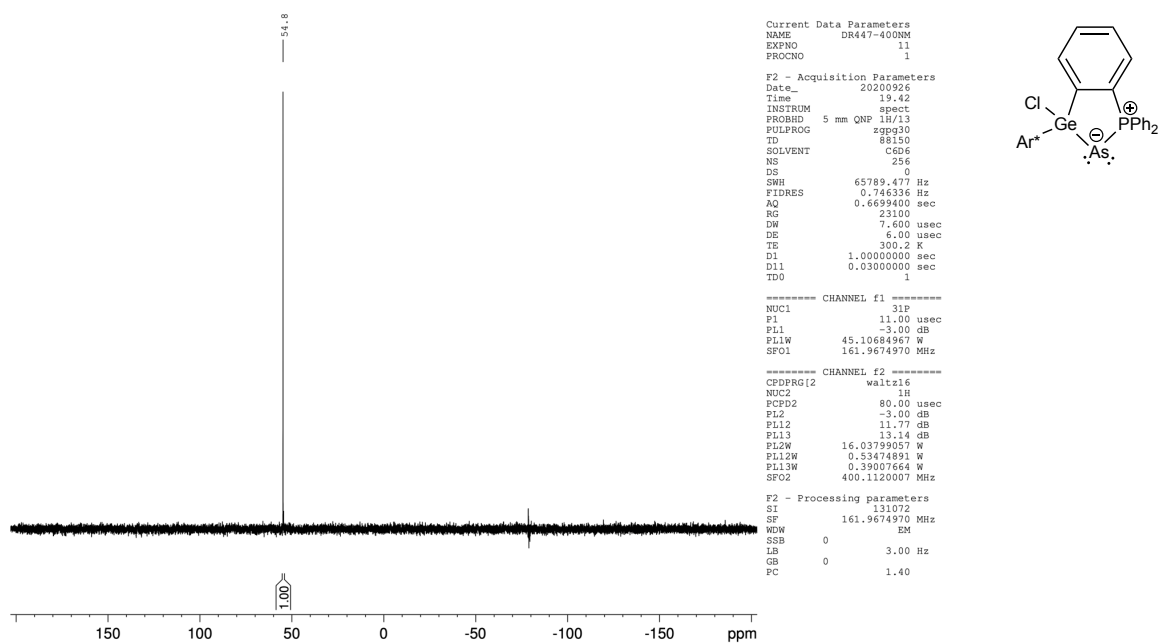
Figure S11. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 4.

S21

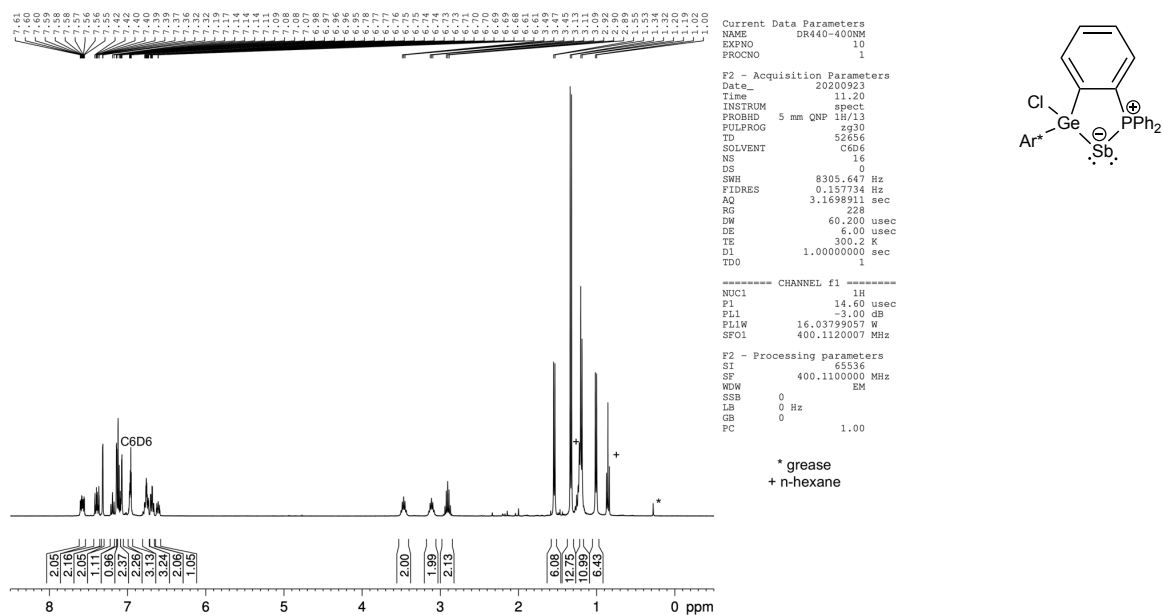
Figure S12. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 4.

NMR spectra of compound 5

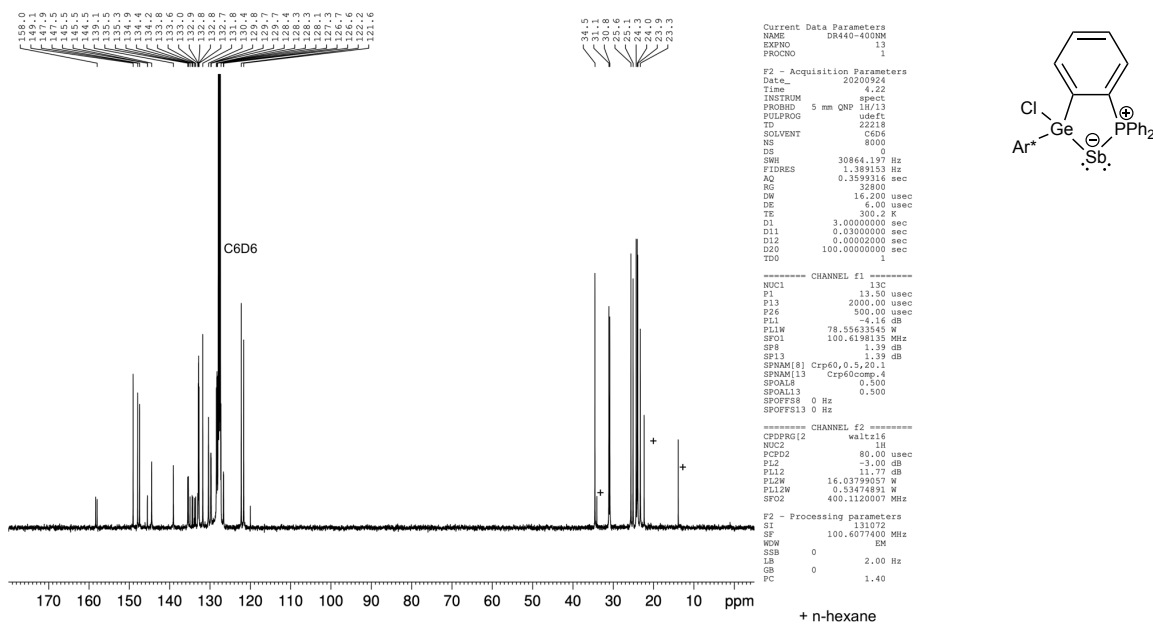
Figure S13. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 5.Figure S14. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 5.

Figure S15. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 5.

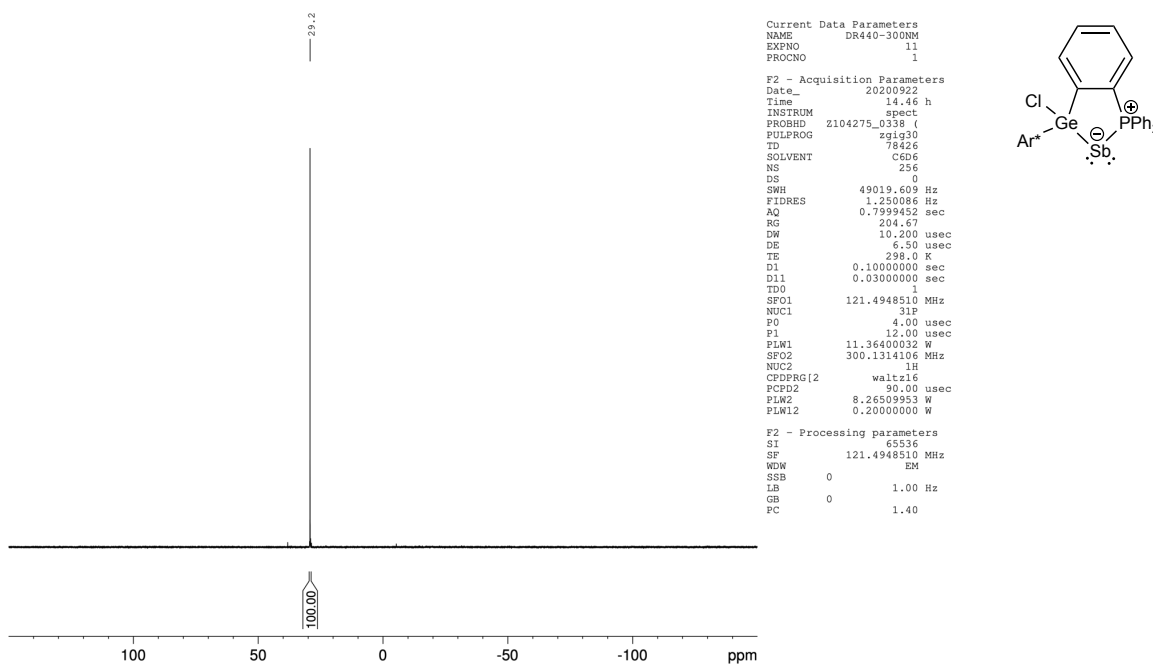
NMR spectra of compound 6

Figure S16. ^1H NMR (C_6D_6) of compound 6.

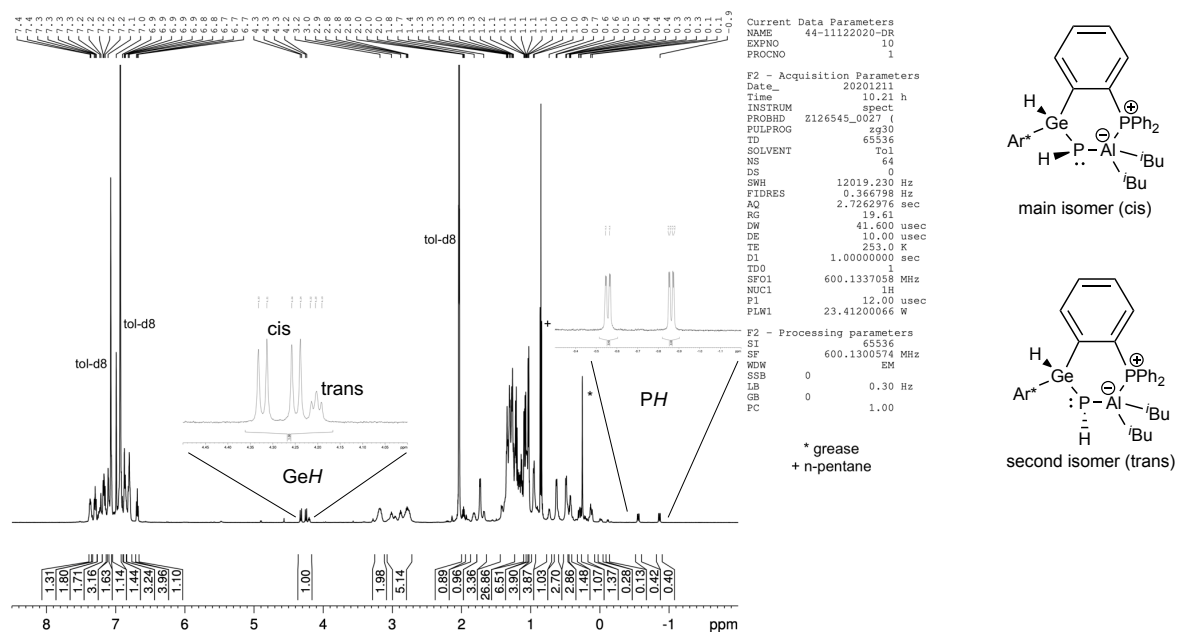
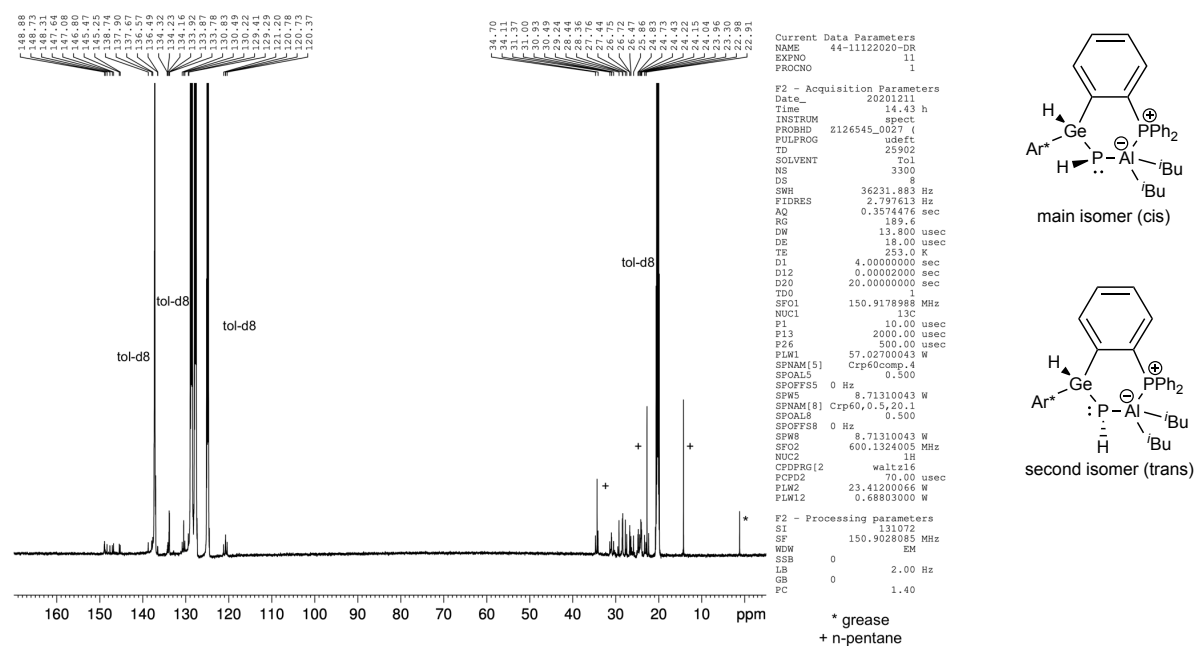
S26

Figure S17. ^{13}C NMR (C_6D_6) of compound 6.

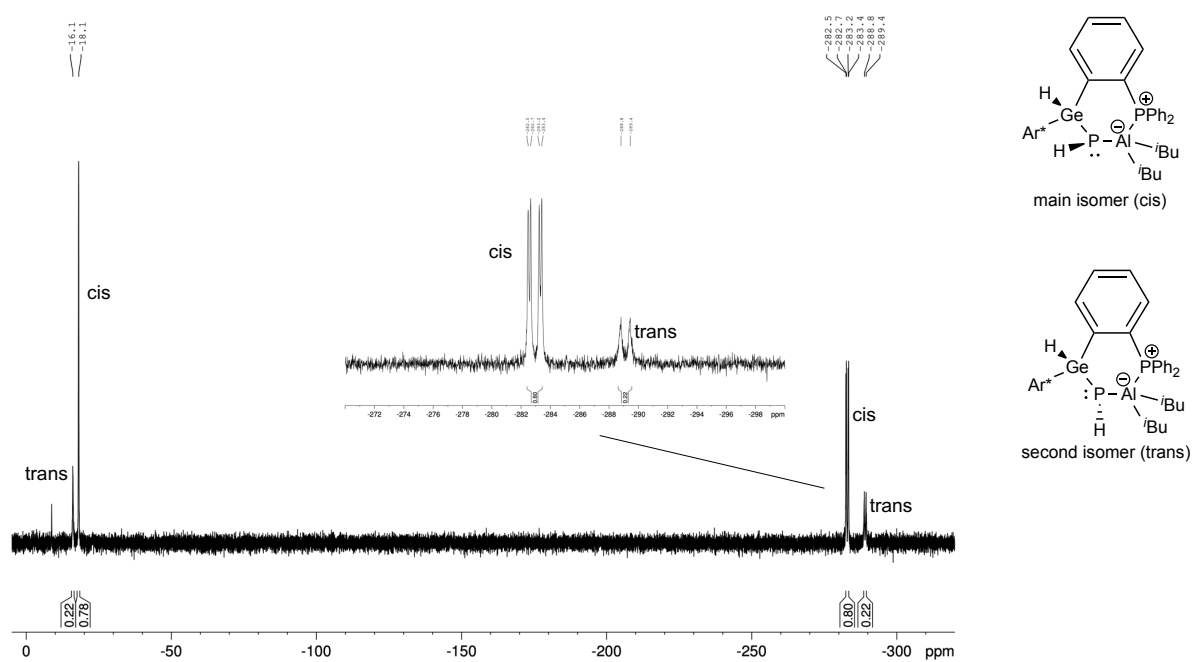
S27

Figure S18. ^{31}P NMR (C_6D_6) of compound 6.

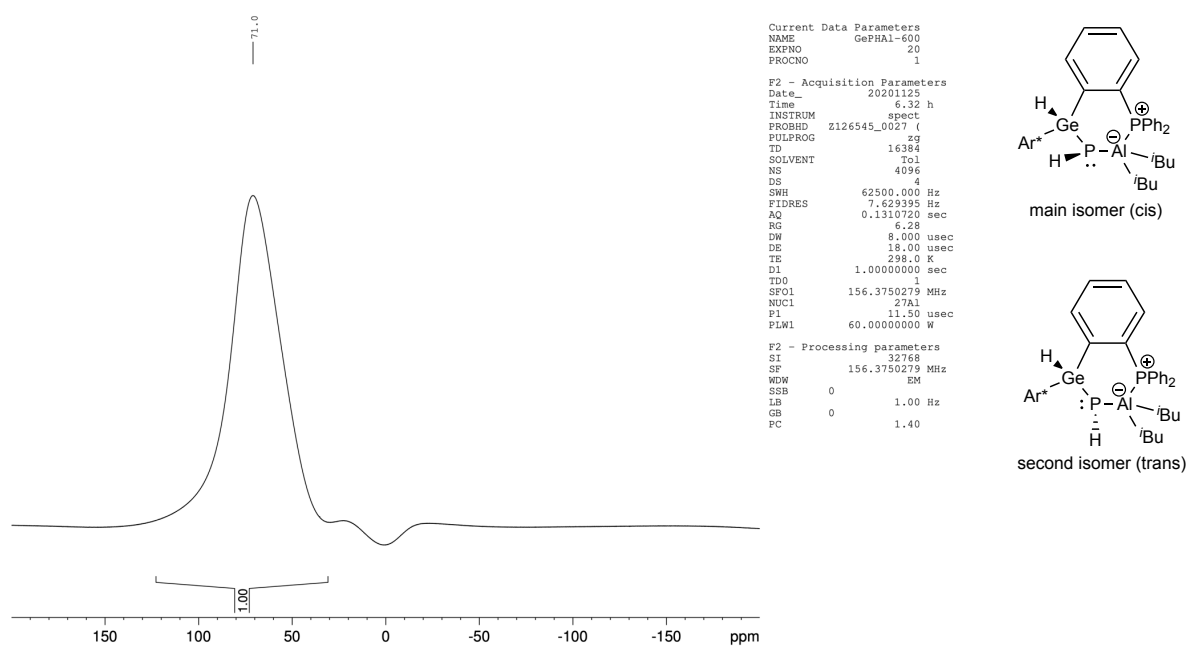
NMR spectra of compound 7

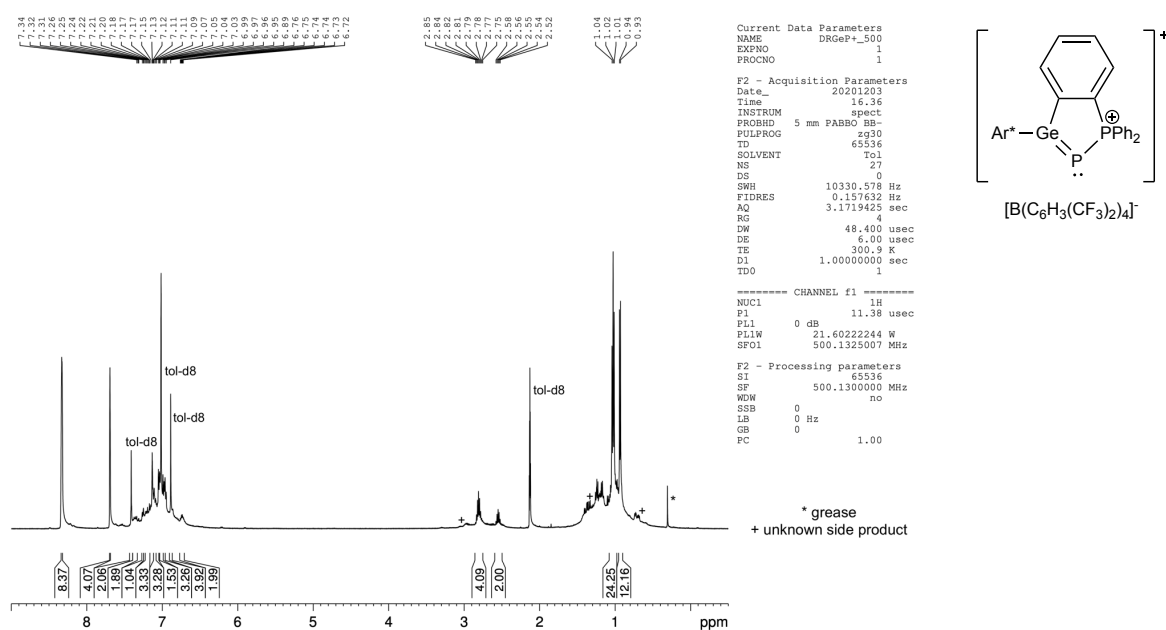
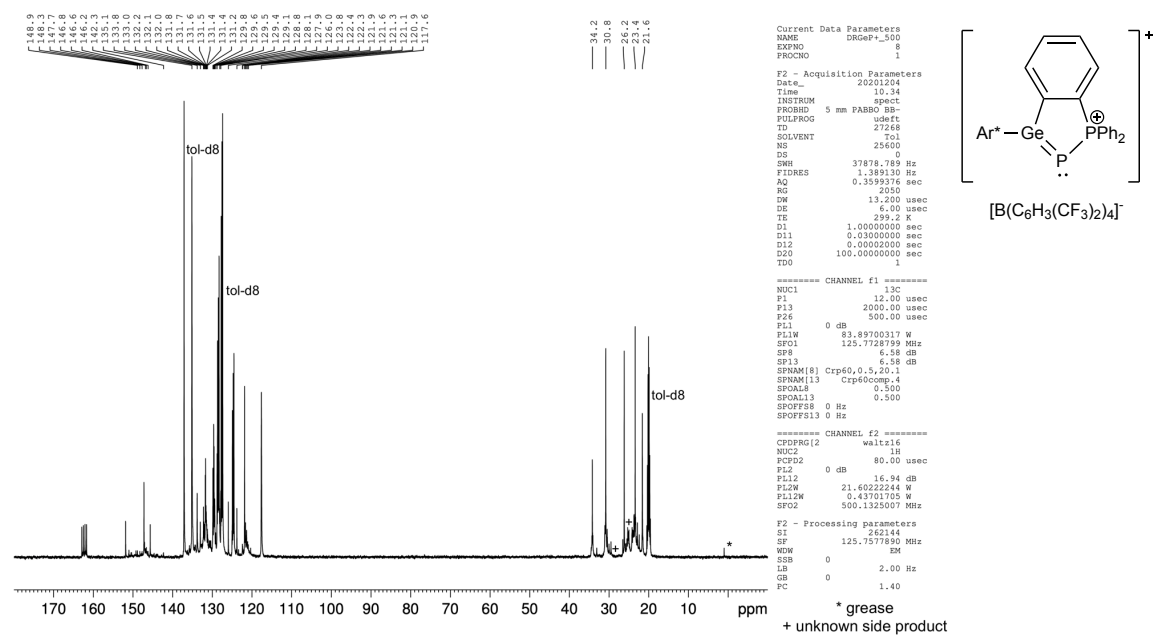
Figure S19. ¹H NMR (Tol-d₈) of compound 7.Figure S20. ¹³C NMR (Tol-d₈) of compound 7.

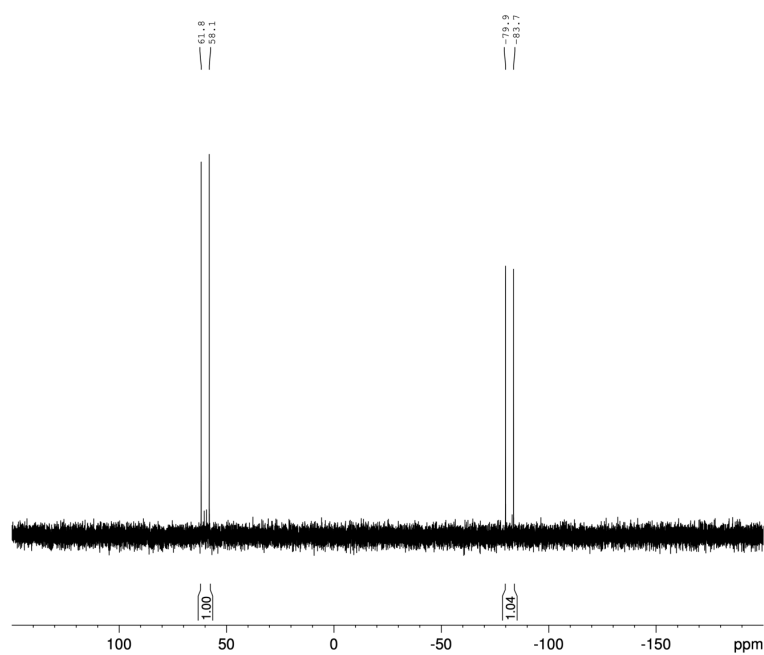
S30

Figure S21. ^{31}P NMR (Tol-d_8) of compound 7.

S31

Figure S22. ^{27}Al NMR (Tol-d_8) of compound 7.

NMR spectra of compound **8**Figure S23. ^1H NMR (Tol- d_8) of compound **8**.Figure S24. ^{13}C NMR (Tol- d_8) of compound **8**.



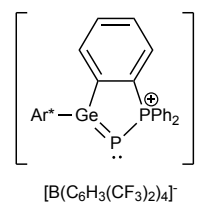
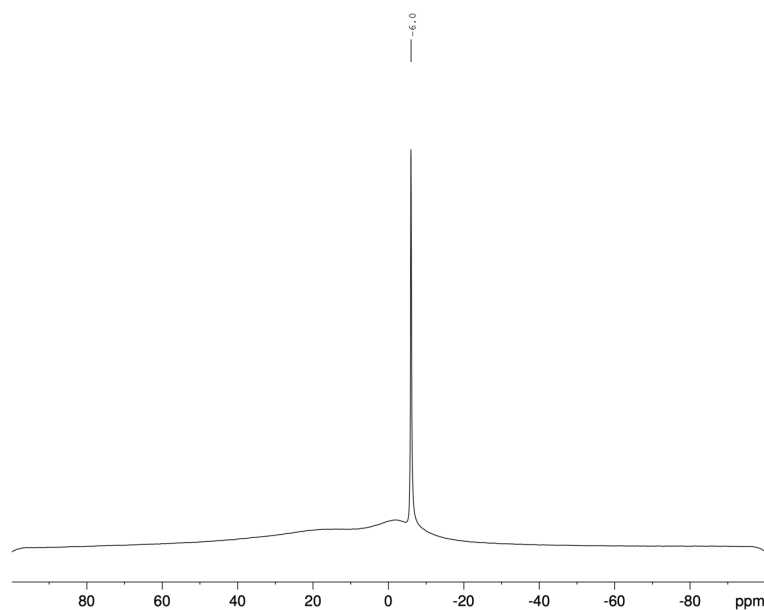
```

Current Data Parameters
NAME      ME124-300
EXPNO    21
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200130
Time     15.12 h
INSTRUM spect
PROBHD   Z104275_0338 (
PULPROG  zgpg30
TD       78426
SOLVENT  C6D6
NS       256
DS       0
SWH      73529.414 Hz
FIDRES   1.875128 Hz
AQ       0.5332968 sec
RG       204.67
DW       6.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       0.1000000 sec
D11      0.0300000 sec
TD0      1
SFO1     121.4766267 MHz
NUC1     31P
P1       12.00 usec
PLW1    11.3640032 W
SFO2     300.1314116 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    80.00 usec
PLW2    8.26509953 W
PLW12    0.2000000 W

F2 - Processing parameters
SI       6536
SF       121.4948510 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Figure S25. ^{31}P NMR (Tol-d_8) of compound **8**.

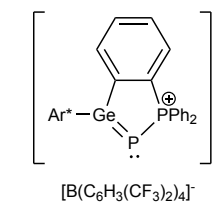
```

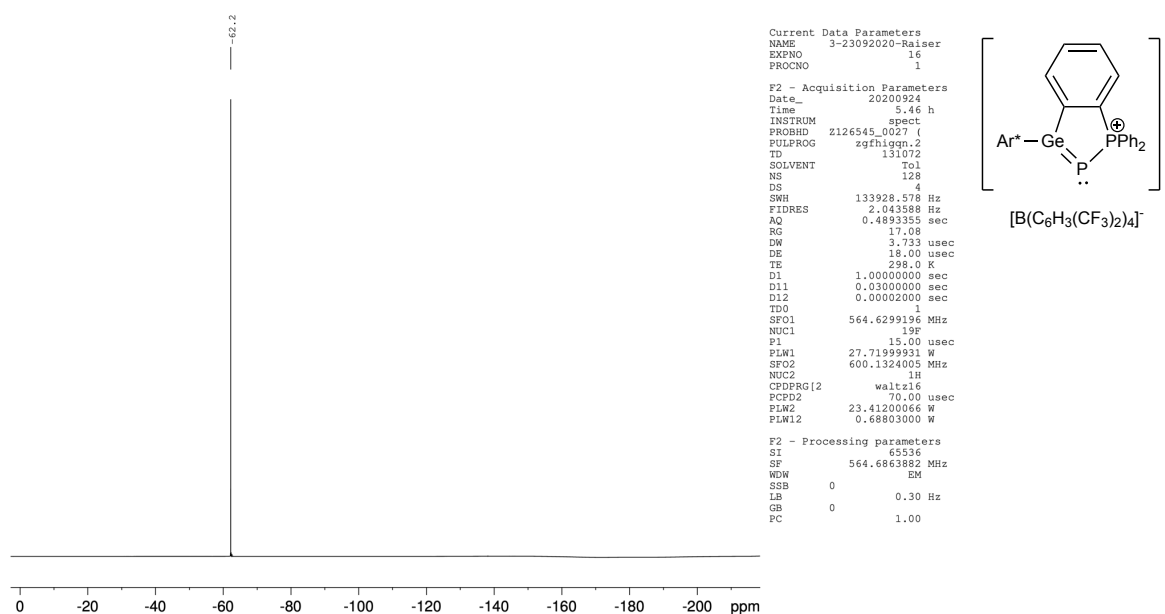
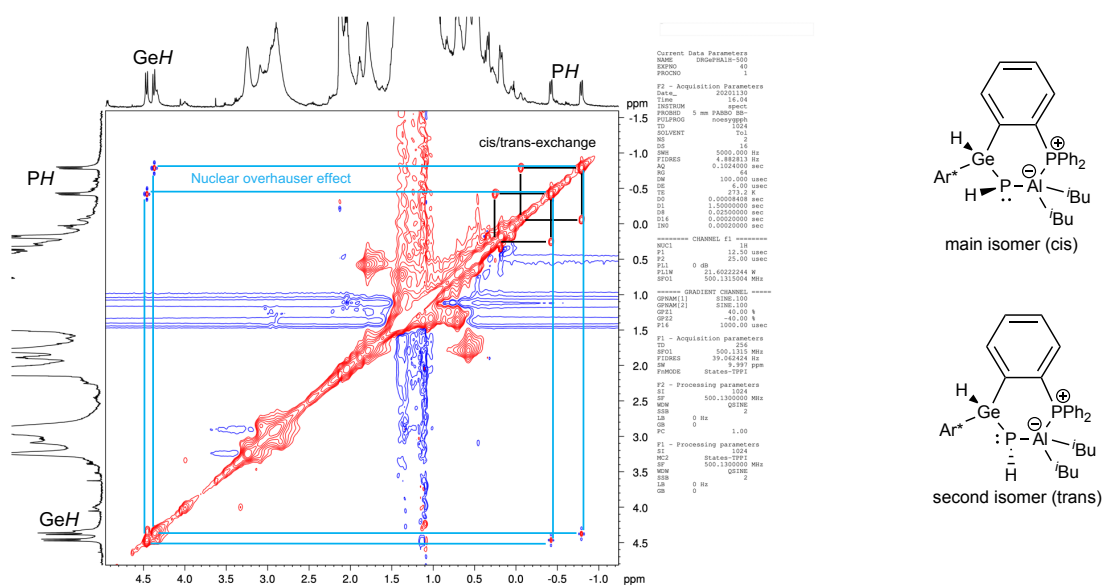
Current Data Parameters
NAME      3-23092020-Raiser
EXPNO    15
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20200924
Time     5.42 h
INSTRUM spect
PROBHD   Z126545_0027 (
PULPROG  zgpg30
TD       16384
SOLVENT  Tol
NS       3072
DS       4
SWH      38461.539 Hz
FIDRES   4.636012 Hz
AQ       0.2129920 sec
RG       189.6
DW       13.000 usec
DE       18.00 usec
TE       298.0 K
D1       0.1000000 sec
D11      0.0300000 sec
TD0      1
SFO1     192.5455530 MHz
NUC1     11B
P1       19.80 usec
P2       39.60 usec
PLW1    50.0000000 W
SFO2     600.1328206 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    70.00 usec
PLW2    23.41200066 W
PLW12    0.68803000 W

F2 - Processing parameters
SI       16384
SF       192.5455530 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       50.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Figure S26. ^{11}B NMR (Tol-d_8) of compound **8**.

Figure S27. ^{19}F NMR ($\text{Tol}-d_8$) of compound **8**. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY of **7**Figure S28. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY NMR ($\text{Tol}-d_8$) of compound **7** at 0°C . Negative resonances in red and positive resonances in blue.

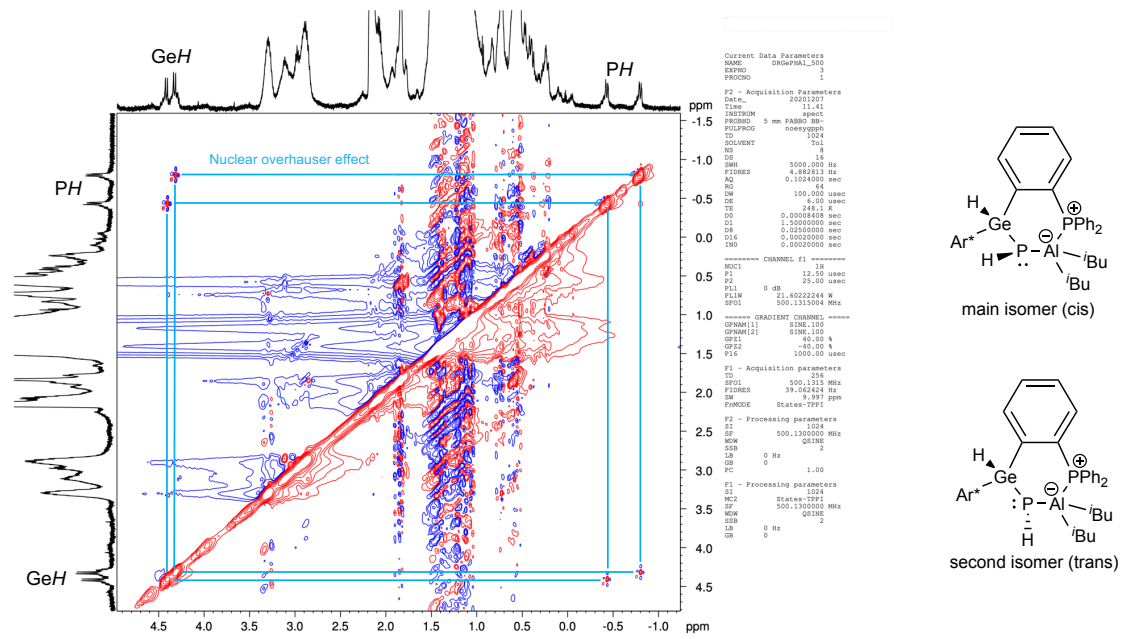


Figure S29. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY NMR (Tol-d_8) of compound **7** at $-20\text{ }^\circ\text{C}$.
 Negative resonances in red and positive resonances in blue. The cis/trans-exchange is quenched.

ESI MS spectra of compound **7**

Analysis Name DR 111220.d
Sample Name 111111
Comment

Acquisition Date 12/11/20 09:58:01
Method Kopie von gross.MS

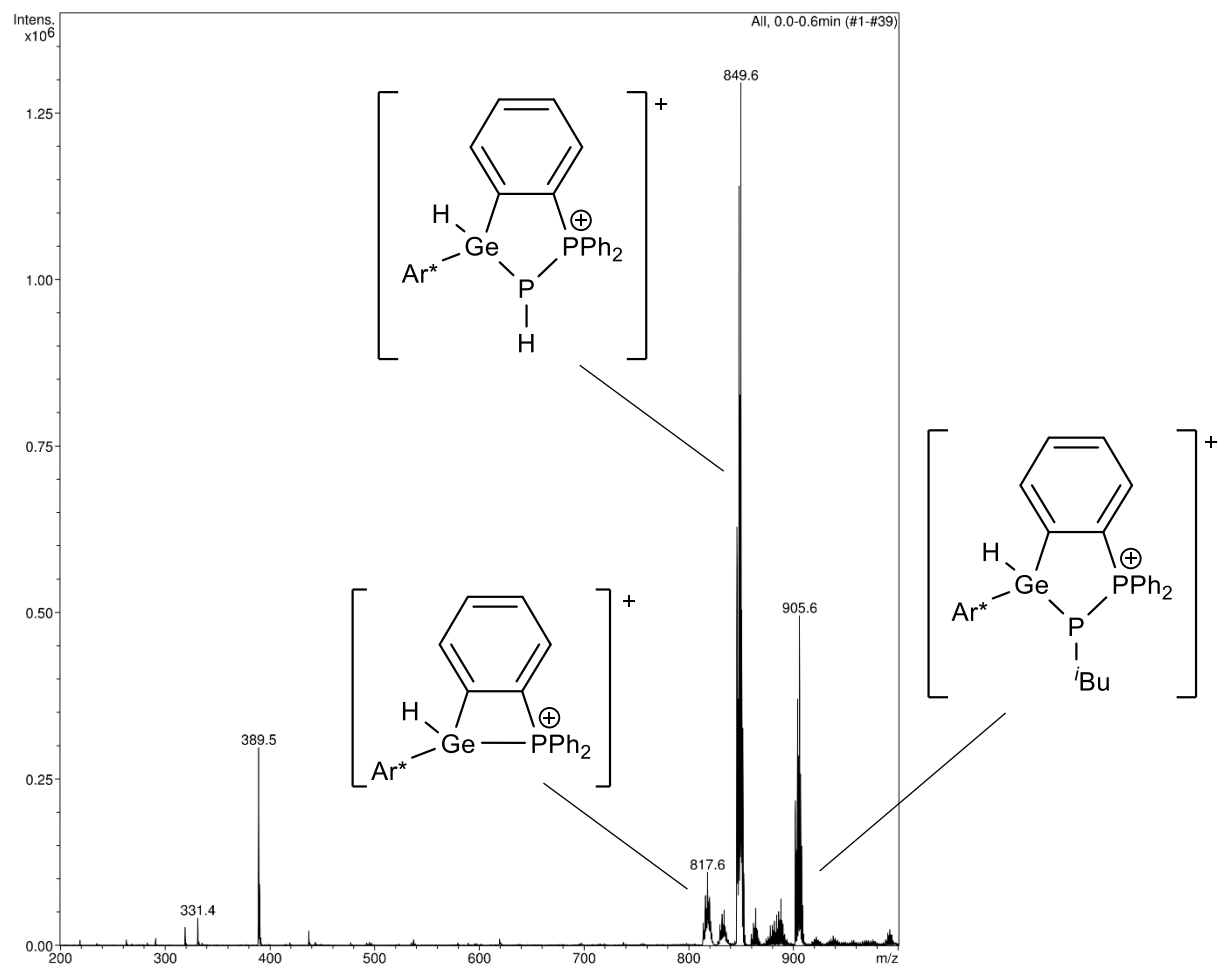


Figure S30. ESI-MS of **7**. The main peaks can be attributed to the depicted fragmentation products.

Crystallography

X-ray data were collected with a Bruker Smart APEX II diffractometer with graphite-monochromated Mo K α radiation or a Bruker APEX II Duo diffractometer with a Mo I μ S microfocus tube and TRIUMPH monochromator. The programs used were Bruker's APEX2 v2011.8-0, including SADABS for absorption correction, SAINT for data reduction and SHELXS for structure solution, as well as the WinGX suite of programs version 1.70.01 or the GUI ShelXle, including SHELXL for structure refinement.^[3]

Table S1. Selected crystallographic data for compound **1 – 4**.

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₃ GeP ₂	C ₅₄ H ₆₃ AsCl ₃ GeP	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₃ GePSb	C ₅₄ H ₆₃ ClGeP ₂
M [g/mol]	952.92	996.87	1043.70	882.02
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	C2/c	P-1
Z	4	4	8	2
a [Å]	21.4318(11)	21.4287(5)	44.349 (3)	12.0383(3)
b [Å]	9.9487(5)	10.0110(2)	10.1168 (6)	13.0706(3)
c [Å]	23.3714(11)	23.3912(5)	23.7181 (14)	19.0966(5)
α [°]	90	90	90.0	107.3250(10)
β [°]	98.472(3)	98.9810(10)	93.023 (3)	91.0040(10)
γ [°]	90	90	90.0	115.4500(10)
V [Å ³]	4928.8(4)	4956.42(19)	10626.7 (11)	2552.96(11)
D _c [g/cm ³]	1.284	1.336	1.305	1.147
μ [mm ⁻¹]	0.884	1.510	1.29	0.747
F(000)	2000	2072	4288	932
Crystal size [mm]	0.15 × 0.13 × 0.11	0.22 × 0.21 × 0.17	0.15 × 0.14 × 0.12	0.17 × 0.14 × 0.12
θ range [°]	1.762 - 27.866	2.072 - 27.196	1.839 - 27.894	21.800 - 27.996
Limiting indices	-28 ≤ h ≤ 28 -13 ≤ k ≤ 13 -30 ≤ l ≤ 30	-26 ≤ h ≤ 26 -12 ≤ k ≤ 12 -29 ≤ l ≤ 29	-57 ≤ h ≤ 58 -13 ≤ k ≤ 13 -31 ≤ l ≤ 31	-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 25
Reflections coll.	73912	53140	119380	101500
Independent refl.	11695	10124	12652	12223
R _{int}	0.0717	0.0521	0.030	0.0178
completeness	99.5	99.6	99.8	99.8
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.6890, 0.7456	0.6550, 0.7454	0.695, 0.746	0.7125, 0.7456
Parameters/restraints	553/0	604/24	573/0	535/0
R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ]	0.0449, 0.0889	0.0320, 0.0652	0.0253, 0.0641	0.0274, 0.0681
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0724, 0.0969	0.0509, 0.0652	0.0297, 0.0658	0.0305, 0.0695
Goof	1.022	1.021	1.044	1.055
peak / hole [eÅ ⁻³]	1.209/-0.611	0.561/-0.403	0.966/-0.685	0.573/-0.336
Flack	-	-	-	-
CCDC	-	-	-	-

Table S2. Selected crystallographic data for compound **5** – **8**.

	5	6 • 0.5 C ₇ H ₈ (toluene)	7 • C ₆ H ₆ (benzene)	8 • C ₇ H ₈ (toluene)
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₃ AsClGeP	C _{57.5} H ₆₇ ClGeSb	C ₆₈ H ₈₉ AlGeP	C ₉₃ H ₈₃ BF ₂₄ GeP ₂
M [g/mol]	925.97	1018.87	989.91	1802.04
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P-1	P-1	P212121
Z	4	2	4	8
a [Å]	12.1412(2)	12.2314(5)	14.4298(6)	12.5546(2)
b [Å]	19.0624(4)	13.2003(5)	15.1350(7)	17.1044(3)
c [Å]	23.7142(5)	18.9981(8)	15.7693(7)	40.8204(6)
α [°]	69.5940(10)	70.802(2)	100.920(2)	90
β [°]	89.7430(10)	89.685(2)	106.670(2)	90
γ [°]	89.2300(10)	64.489(2)	105.629(2)	90
V [Å ³]	5143.54(18)	2580.82(19)	3041.5(2)	8765.7(2)
D _c [g/cm ³]	1.196	1.311	1.166	1.365
μ [mm ⁻¹]	1.349	1.224	0.609	0.482
F(000)	1936	1054	1144	3696
Crystal size [mm]	0.306 x 0.272 x 0.252	0.17 x 0.14 x 0.11	0.17 x 0.15 x 0.12	0.22 x 0.19 x 0.17
θ range [°]	1.677 - 28.854	1.777 - 28.194	1.737 - 27.958	2.246 - 27.156
Limiting indices	-16<=h<=15 -25<=k<=25 -31<=l<=32	-16<=h<=16 -17<=k<=17 -25<=l<=24	-18<=h<=18 -19<=k<=19 -20<=l<=20	-15<=h<=15 -21<=k<=21 -52<=l<=52
Reflections coll.	125681	68201	73095	83392
Independent refl.	26653	12579	14416	19313
R _{int}	0.0333	0.0155	0.0399	0.0668
completeness	99.9	99.0	99.9	99.6
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Min. Max. transmis.	0.683, 0.727	0.6590, 0.7456	0.7051, 0.7456	0.6870, 0.7455
Parameters/restraints	1069/0	523/0	673/0	1079/3
R ₁ , wR ₂ [I>2σI]	0.0324, 0.0915	0.0194, 0.0512	0.0373, 0.0851	0.0650, 0.1516
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.04502, 0.0989	0.0211, 0.0522	0.0524, 0.0916	0.0840, 0.1620
Goof	1.047	1.034	1.018	1.016
peak / hole [eÅ ⁻³]	1.341/-0.424	0.955/-0.503	1.136/-0.584	0.816/-0.959
Flack	-	-	-	-
CCDC	-	-	-	-

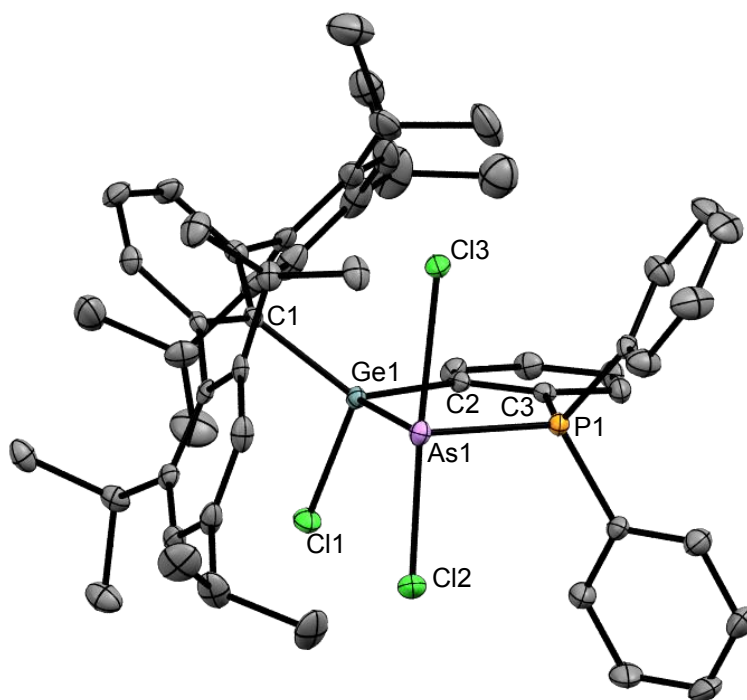


Figure S31. ORTEP of the molecular structure of **2**. Hydrogen atoms and CH₃-groups are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] of **2**: Ge1-As1 2.4394(3), Ge1-C1 1.977(2), Ge1-C2 1.966(2), Ge1-Cl1 2.2141(6), As1-P1 2.3509(6), As1-Cl2 2.3228(6), As1-Cl3 2.6112(6), C2-C3 1.399(3), C3-P1 1.811(2); C1-Ge1-C2 126.35(9), C2-Ge1-As1 103.52(7), C1-Ge1-As1 112.75(6), Ge1-As1-P1 86.778(17), As1-P1-C3 109.57(7), P1-C3-C2 121.01(17), C3-C2-Ge1 119.03(17), Cl3-As1-Ge1 68.132(15), Cl2-As1-Ge1 102.258(18).

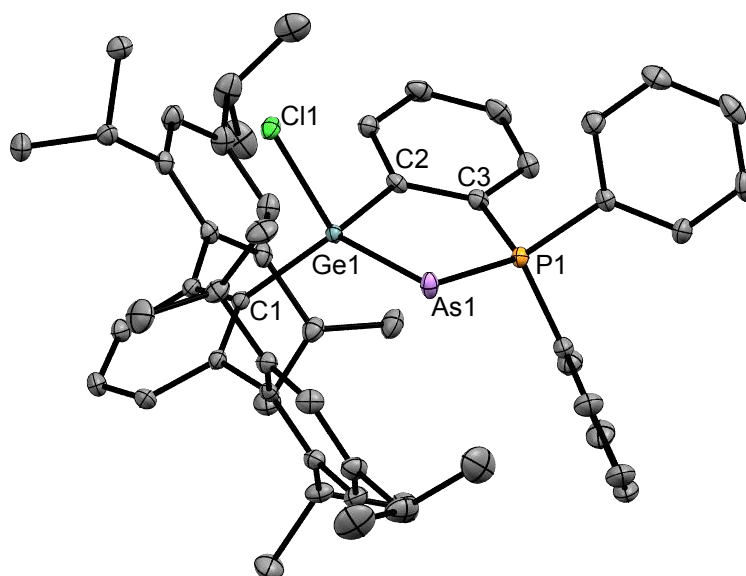


Figure S32. ORTEP of the molecular structure of **5**. Ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms omitted for clarity. Interatomic distances [Å] and angles [°] of **5** [second molecule]: Ge1-As1 2.3607(2) [2.3691(2)], Ge1-C1 1.9879(16), Ge1-C2 1.9709(16), Ge1-Cl1 2.2593(4), As1-P1 2.2332(5) [2.2336(5)], C2-C3 1.400(2), C3-P1 1.8137(17); C1-Ge1-C2 122.16(7), C2-Ge1-As1 104.20(5), C1-Ge1-As1 117.58(5), Ge1-As1-P1 87.265(13), As1-P1-C3 111.44(6), P1-C3-C2 116.27(12), C3-C2-Ge1 119.33(13).

References

- [1] a) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925; b) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [2] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [3] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854; c) C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284; d) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2008**, *64*, 112-122; e) G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **2008**; f) Bruker, AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.

Meine akademische Ausbildung am Karlsruher Institut für Technologie verdanke ich:

A. Böttcher, S. Bräse, F. Breher, H. Ehrenberg M. Elstner, C. Feldmann, K. Fink, J.-D. Grunwaldt, M. Kappes, R. Köppe, W. Klopper, M. Meier, D. Nattland, M. Olzmann, J. Podlech, A. Powell, P. Roesky, D. Schooß, R. Schuster, A.-N. Unterreiner, H.-A. Wagenknecht, F. Weigend, P. Weis, M. Wilhelm.

Meine akademische Ausbildung an der Eberhard Karls Universität verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. F. Bettinger, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, J. Glaser, T. Grösser, S. Grond, M. Kramer, D. Kunz, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, A. Schnepf, M. Seitz P. Sirsch, B. Speiser, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, T. Ziegler.