

Germyliden- und Germylidin- Komplexe des Molybdäns

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dipl. Chem. Kai Walter Stumpf

geboren am 21.09.1983 in Andernach

Bonn, 2014

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. C. Filippou

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Niecke

Tag der Promotion: 10. September 2014

für Emma

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt **PROF. DR. A. C. FILIPPOU**, für die Möglichkeit meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Ich danke ihm für die mir gewährten Freiheiten und sein großes Interesse an meinen Forschungstätigkeiten.

Ich danke allen wissenschaftlichen und technischen Angestellten des Arbeitskreises Filippou für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die vielen hilfreichen Diskussionen über verschiedenste wissenschaftliche und technische Fragestellungen und den regen Austausch an Startmaterialien.

Ferner danke ich folgenden Personen, ohne deren Hilfe die Anfertigung der vorliegenden Dissertation nicht möglich gewesen wäre:

- Herrn DR. G. SCHNAKENBURG für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen und quantenchemischen Rechnungen. Darüber hinaus danke ich ihm für die vielen Hilfestellungen und Ratschläge, mit denen er einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.
- Herrn DR. J. TIRRÉE für viele hilfreiche Diskussionen und die Unterstützung bei allen auftretenden technischen Fragestellungen.
- Herrn DIPL. CHEM. M. STRAßMANN für die von ihm durchgeführten quantenchemischen Rechnungen. Darüber hinaus danke ich ihm für die durchgeführten UV/Vis-Messungen und die Unterstützung beim Auftreten von EDV-technischen Problemen.
- Herrn C. SCHMIDT, und den Damen K. PROCHNICKI, H. SPITZ und U. WEINAND für die Durchführung von NMR-Messungen.
- Den Damen A. MARTENS, C. SPITZ und K. KÜHNEL-LYSEK für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Herrn DR. L. ZIMMER für die von ihm durchgeführten UV/Vis-Messungen und die Unterstützung beim Auftreten EDV-technischer Probleme.
- Herrn DR. B. LEWALL für die von ihm durchgeführten cyclovoltammetrischen Untersuchungen.
- Allen Studenten, die im Rahmen von Forschungspraktika Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben.
- Herrn B. SC. D. HOFFMANN für die im Rahmen seiner Bachelorarbeit geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit.
- Herrn PROF. DR. K. W. KLINKHAMMER und DR. V. KSENOFONTOV für die Einladung nach Mainz und die Messung des ^{119}Sn -Mößbauerspektrums.

Meinen Eltern und allen weiteren Mitgliedern meiner Familie danke ich für die großartige Unterstützung während meines gesamten Studiums und der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bonn.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14.....	1
1.2	Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 und Übergangsmetallen.....	4
1.2.1	Carben- und Carbin-Komplexe von Übergangsmetallen	4
1.2.2	Carben- und Carbin-Komplex-Analoga der schweren Tetrele	6
1.2.3	Schwere Carben-Analoga als Ausgangsmaterialien zur Synthese von Ylidin-Komplexen.....	9
2	Ergebnisse und Diskussion.....	11
2.1	Synthesen von Gruppe 6-Germlylidin-Komplexen	11
2.1.1	Synthesen von <i>m</i> -terphenyl-substituierten Germlylidin-Komplexen.....	11
2.1.2	Synthesen von alkyl-substituierten Germlylidin-Komplexen	16
2.2	Reaktivität von Gruppe 6-Germlylidin-Komplexen	23
2.2.1	Additionsreaktionen mit Nukleophilen	23
2.2.2	Aktivierung polarer Reagenzien	35
2.2.3	Reaktivität gegenüber Diazomethan-Derivaten	50
2.2.4	Reaktivität gegenüber Acetylenen.....	52
2.3	Carben-stabilisierte Germylene	56
2.3.1	NHC-stabilisierte Germanium(II)hydride.....	57
2.3.2	NHC-stabilisierte Germanium(II)methyle.....	61
2.4	Synthese und Reaktivität von Silylgermylidin-Komplexen	66
2.4.1	Ausgangsstoffe zur Synthese von Silylgermylidin-Komplexen	67
2.4.2	Synthese von Silylgermylidin-Komplexen.....	98
2.4.3	Fluorid-induzierte Silylspaltung von Silylgermylidin-Komplexen	112
2.5	Vergleichende Betrachtung von Gruppe 6-Germlyliden-Komplexen	120
2.6	Vergleichende Betrachtung von Gruppe 6-Germlylidin-Komplexen	124
2.7	Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexe	127
2.7.1	NHC-Addukte von Cyclobutadien-Dianionen.....	128
2.7.2	Synthese und Eigenschaften von Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen	132
2.7.3	Reaktivität der Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen.....	138
2.7.4	Versuche zu alternativen Darstellungsmethoden für Tetrel(II)-cyclobutadien-Komplexe	141
3	Zusammenfassung und Ausblick	147
3.1	Zusammenfassung.....	147
3.2	Ausblick.....	154

4	Experimenteller Teil	157
4.1	Allgemeiner Teil.....	157
4.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	157
4.1.2	Analytische Methoden.....	158
4.2	Synthesen	162
4.2.1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-Mo)	162
4.2.2	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{W}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ (10).....	163
4.2.3	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-W)	163
4.2.4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (11).....	164
4.2.5	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo)	166
4.2.6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W)	167
4.2.7	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (18).....	168
4.2.8	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (19)	169
4.2.9	$[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (20).....	170
4.2.10	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-Im)	170
4.2.11	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-Im).....	171
4.2.12	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-Im)	172
4.2.13	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W-Im)	174
4.2.14	$[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{N}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-N₃)	175
4.2.15	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-H₂O).....	176
4.2.16	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{D})\text{Mo}\{\text{Ge}(\text{OD})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ (1-D₂O)	177
4.2.17	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-H₂O)	177
4.2.18	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-H₂O).....	178
4.2.19	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W-H₂O)	179
4.2.20	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-MeOH).....	180
4.2.21	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-MeOH).....	181
4.2.22	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-HCl)	182
4.2.23	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-HCl).....	183
4.2.24	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\mu\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (24).....	184
4.2.25	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2)\}]$ (26)	185
4.2.26	$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (31-H)	186
4.2.27	$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-H)	187
4.2.28	$\text{Ge}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-Me).....	188

4.2.29	Ge(Ar ^{Mes}){Ge(CH ₃) ₂ (Ar ^{Mes})}(Im-Me ₄) (32).....	189
4.2.30	GeCl ₂ (Im-Mes) (13-Im^{Mes})	190
4.2.31	SiBr(<i>p</i> -Tol) ₃ (35-Br).....	191
4.2.32	[Li(THF) ₃][Si(<i>p</i> -Tol) ₃] (35-Li)	192
4.2.33	Ge{Si(<i>p</i> -Tol) ₃ } ₂ (Im-Me ₄) (37)	193
4.2.34	SiH(CH ₃){Si(SiMe ₃) ₃ } ₂ (38-H)	194
4.2.35	SiBr(CH ₃){Si(SiMe ₃) ₃ } ₂ (38-Br)	194
4.2.36	[Li(THF) ₂][Si(CH ₃){Si(SiMe ₃) ₃ } ₂] (38-Li)	195
4.2.37	GeCl{Si(CH ₃)[Si(SiMe ₃) ₃]}(Im-Me ₄) (39).....	196
4.2.38	SiBr(CH ₃){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (40-Br)	197
4.2.39	Na[Si(CH ₃){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂] (40-Na).....	198
4.2.40	GeCl{Si(CH ₃){CH(SiMe ₃) ₂ }}(Im-Me ₄) (42).....	199
4.2.41	SiH(<i>p</i> -Tol){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (43-H).....	200
4.2.42	SiH(Ph){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (44-H)	201
4.2.43	SiBr(<i>p</i> -Tol){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (43-Br)	202
4.2.44	SiBr(Ph){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (44-Br)	203
4.2.45	Na[Si(<i>p</i> -Tol){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂] (43-Na).....	204
4.2.46	[Li(THF) ₂][Si(Ph){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂] (44-Li)	205
4.2.47	GeCl{Si(<i>p</i> -Tol)[CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ }(Im-Me ₄) (45)	206
4.2.48	GeCl{Si(Ph)[CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ }(Im-Me ₄) (46)	207
4.2.49	[Mo(η ⁵ -C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)(CO) ₃ H] (49).....	208
4.2.50	<i>cis/trans</i> -[Mo(η ⁵ -C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)(CO) ₂ (PMe ₃)H] (50).....	209
4.2.51	Li[Mo(η ⁵ -C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)(CO) ₂ (PMe ₃)] (48).....	211
4.2.52	[(η ⁵ -C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)(CO) ₂ Mo=Ge(Im-Me ₄){Si(<i>p</i> -Tol)(Dsi) ₂ }] (51-Im)	212
4.2.53	[(η ⁵ -C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)(CO) ₂ Mo≡Ge{Si(<i>p</i> -Tol)(Dsi) ₂ }] (51)	213
4.2.54	[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mo≡Ge{Si(<i>p</i> -Tol)Dsi ₂ }] (52).....	215
4.2.55	[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ MoGe{Si(SiMe ₃) ₃ } ₂] (54)	216
4.2.56	[N(<i>n</i> Bu) ₄][{(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ MoGe ₂ Sn(C ₆ H ₅) ₃ }] (56)	217
4.2.57	[N(<i>n</i> Bu) ₄][SnCl ₂ (C ₆ H ₅) ₃] (55).....	218
4.2.58	[Li(Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂) ₂][C ₄ (SiMe ₃) ₄] (57-Im^{Pr})	219
4.2.59	[Li(Im-Me ₄) ₂][C ₄ (SiMe ₃) ₄] (57-Im)	220
4.2.60	Ge[η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (60-Ge)	220
4.2.61	Sn[η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (60-Sn).....	221
4.2.62	Pb[η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (60-Pb).....	222

4.2.63	$\text{GeI}_2[\eta^2\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (62).....	223
4.2.64	$[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2(\text{NMe}_2)_2)]$ (64)	224
4.2.65	Abgewandelte Synthesen von Startmaterialien	225
5	Anhang	229
5.1	Startmaterialien	229
5.1.1	Nach etablierten Arbeitsvorschriften hergestellte Ausgangsstoffe	229
5.1.2	Kommerziell erhältliche Reagenzien	230
5.2	Abkürzungsverzeichnis.....	231
5.3	Kristallographische Daten	233
5.3.1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-Mo)	233
5.3.2	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-W).....	233
5.3.3	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (11).....	234
5.3.4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo)	234
5.3.5	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W)	235
5.3.6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (18).....	235
5.3.7	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (19)	236
5.3.8	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-Im)	236
5.3.9	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-Im).....	237
5.3.10	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-Im)	237
5.3.11	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W-Im)	238
5.3.12	$[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{N}_3)(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ (7-N₃)·2 Toluol ·0,5 <i>n</i> -Hexan	238
5.3.13	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-H₂O).....	239
5.3.14	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-H₂O).....	239
5.3.15	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-MeOH).....	240
5.3.16	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-HCl)	240
5.3.17	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\mu\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (24).....	241
5.3.18	$\text{GeCl}_2(\text{Im-Mes})$ (13-Im^{Mes})	241
5.3.19	$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (31-H)	242
5.3.20	$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-H) · <i>n</i> -Pentan.....	242
5.3.21	$\text{Ge}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-Me).....	243
5.3.22	$\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\{\text{Ge}(\text{CH}_3)_2(\text{Ar}^{\text{Mes}})\}(\text{Im-Me}_4)$ (32) · 0,5 <i>n</i> -Hexan.....	243
5.3.23	$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(p\text{-Tol})_3]$ (35-Li).....	244
5.3.24	$\text{Ge}\{\text{Si}(p\text{-Tol})_3\}_2(\text{Im-Me}_4)$ (37)	244

5.3.25	SiBr(CH ₃){Si(SiMe ₃) ₃ } ₂ (38-Br)	245
5.3.26	[Li(THF) ₂][Si(CH ₃){Si(SiMe ₃) ₃ } ₂] (38-Li)	245
5.3.27	SiH(CH ₃){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (40-H)	246
5.3.28	SiBr(Ph){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (44-Br)	246
5.3.29	SiBr(<i>p</i> -Tol){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (43-Br)	247
5.3.30	Na[Si(<i>p</i> -Tol){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂]·2Et ₂ O (43-Na)	247
5.3.31	GeCl{Si(<i>p</i> -Tol)[CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ }(Im-Me ₄) (45)	248
5.3.32	[(Cp ^{Ph})Mo=Ge(Im-Me ₄){Si(<i>p</i> -Tol)Dsi ₂ }] (51-Im)	248
5.3.33	[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mo≡Ge{Si(<i>p</i> -Tol)Dsi ₂ }] (52)	249
5.3.34	[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ MoGe{Si(<i>p</i> -Tol)Dsi ₂ } ₂ SnPh ₃] (56)	249
5.3.35	[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ MoGe{Si(<i>p</i> -Tol)Dsi ₂ } ₂] (54)	250
5.3.36	[Li(Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂) ₂][C ₄ (SiMe ₃) ₄] (57-Im^{Pr})	250
5.3.37	Ge[η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (60-Ge)	251
5.3.38	[Sn(η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄)] (60-Sn)	251
5.3.39	Pb[η ⁴ -C(SiMe ₃) ₄] (60-Pb)	252
5.3.40	Ge(OTf) ₂ ·4THF (61)	252
5.3.41	[Sn(η ² -C ₄ Me ₄) ₂] (63)	253
5.3.42	[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Co{η ² -C ₂ (NMe ₂) ₂ }] (64)	253
5.4	Erklärung über die Einhaltung der Grundsätze der wissenschaftlichen Redlichkeit	254
5.5	Lebenslauf	255
5.6	Wissenschaftliche Publikationen	256
5.6.1	Publikationen in Fachzeitschriften	256
5.6.2	Konferenzteilnahmen mit eigenen Beiträgen	256
5.7	Literaturverzeichnis	257

„INMITTEN DER SCHWIERIGKEITEN LIEGT DIE MÖGLICHKEIT.“

Albert Einstein

1 Einleitung

1.1 Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14

Die Anzahl an Verbindungen, die mehrfach gebundene Hauptgruppenelemente beinhalten, hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Verbindungen mit mehrfachgebundenen Kohlenstoffatomen, in denen eine oder zwei ($p\pi-p\pi$)-Bindungen vorliegen, sind schon sehr lange bekannt. Die erste Verbindung mit einem mehrfachgebundenen, schweren Gruppe 14-Element wurde dagegen erst 1973 in Form des stabilen Distannens $\text{Dsi}_2\text{Sn}=\text{SnDsi}_2$ ^[1] ($\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Lappert und Davidson isoliert. Die wenig später ermittelte Molekülstruktur^[2] der Verbindung zeigte das Vorliegen einer dimeren Struktur mit einer $\text{Sn}=\text{Sn}$ Doppelbindung und *trans*-Faltung. Acht Jahre später wurde über das erste stabile Disilen, $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ ^[3] (1981, West et al.), berichtet. Dieses Disilen stellte die erste Verbindung mit einer Doppelbindung zwischen Elementen der dritten Periode dar. Die Reihe der schweren Alken-Analoga wurde in der Folge durch die Synthesen der ersten Beispiele für strukturell charakterisierte Digermene R_2GeGeR_2 ^[4] (1984, Masamune et al., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$) und Diplumbene $\text{RR}'\text{PbPbRR}'$ ^[5,6] (1998, Klinkhammer et al., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$; 1999 Weidenbruch et al., $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3$) vervollständigt.

Auch erste Beispiele für bei Raumtemperatur handhabbare Alken-Analoga der Form $\text{R}_2\text{E}=\text{CR}_2$ mit einer Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und einem schweren Tetrelatom, die sogenannten Tetreleene, konnten für Silicium^[7,8] (1981, Brook et al.), Germanium^[9] (1987, Meyer et al.) und Zinn^[10] (1987, Meyer et al.) isoliert werden.

Im Jahr 2000 gelang durch Power et al. die Synthese der ersten Alkin-analogen Verbindung der schweren Gruppe 14-Elemente in Form der *m*-terphenyl-substituierten Bleiverbindung ArPbPbAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$)^[11]. Aufgrund der geringen Tendenz des Bleis, Hybridorbitale auszubilden, liegt dieses Molekül mit einer sehr starken *trans*-Faltung (vgl. Abbildung 1) vor. Bald darauf wurde durch die gleiche Gruppe auch über erste Beispiele für Distannine ArSnSnAr ^[12] ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$) und Digermine ArGeGeAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$)^[13] berichtet.

Die Darstellung des ersten relativ stabilen Alkin-Analogons des Siliciums gelang 2002 Wiberg et al. durch die Dehalogenierung des chloro-substituierten Disilens $\text{R}_2\text{MeSi}(\text{Cl})\text{Si}=\text{Si}(\text{Cl})\text{SiMeR}_2$ ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$)^[14], allerdings konnte die Verbindung nicht strukturell charakterisiert werden. Das erste strukturell charakterisierte Disilin wurde im Jahr 2004 von Sekiguchi et al. veröffentlicht^[15]. Zur kinetischen Stabilisierung der Verbindung $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ wurde dazu der sterisch anspruchsvolle Silylsubstituent $\text{R} =$

$\text{Dsi}_2(i\text{Pr})\text{Si}$ entwickelt, der sowohl die Dimerisierung des Disilins zu einem Tetraederan^[16] als auch die Isomerisierung zu weiteren energetischen Minima auf der Potentialhyperfläche von Disilinen verhindert. In jüngerer Zeit gelang ebenfalls die Synthese von aryl-^[17] und alkyl-substituierten^[18] Disilin-Derivaten durch Tokitoh et al., bzw. Iwamoto et al.

Die in den schweren Alken- und Alkin-Analoga beobachtete *trans*-Faltung lässt sich mit dem Vorliegen von nicht-klassischen Doppel-, bzw. Dreifachbindungen erklären. Die klassische Doppelbindung kommt formal durch die Wechselwirkung zweier ER_2 -Fragmente im Triplett-Zustand zustande (vgl. Abbildung 1, (a)) und resultiert in einer planaren Koordinationsgeometrie der doppelt-gebundenen Zentren. Die lineare Koordinationsgeometrie in Alkinen beruht auf der Wechselwirkung zwischen zwei ER-Fragmenten im Quartett-Zustand (c).

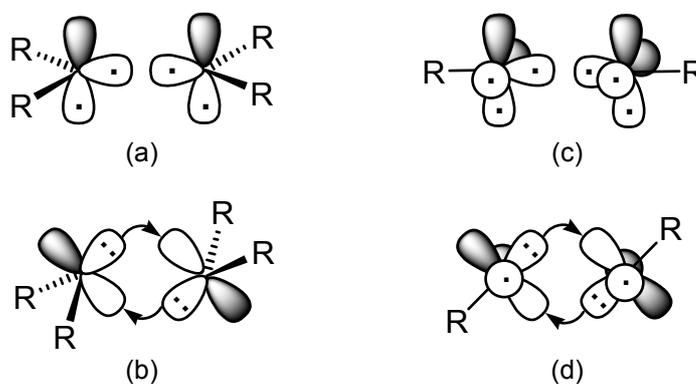


Abbildung 1: Wechselwirkungen zwischen Triplett ER_2 - (a), Singulett ER_2 (b), Quartett ER- (c) und Dublett ER-Fragmenten (d)^[19].

Die Singulett-Triplett Anregungsenergie $\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}}$ für ein Fragment ER_2 nimmt mit zunehmender Ordnungszahl von E zu (vgl. Tabelle 1). Für $E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ist $\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}}$ positiv und relativ hoch, daher liegen diese Fragmente in einem Singulett-Grundzustand vor.

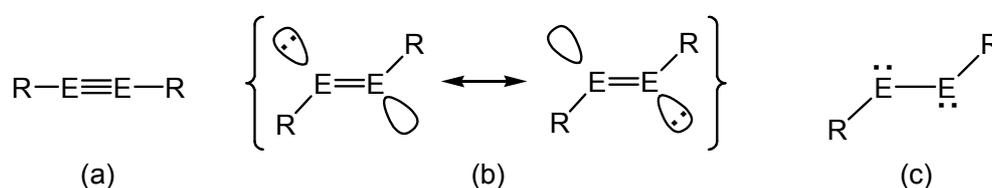
Tabelle 1: Singulett-Triplett Anregungsenergien $\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}}$ der Fragmente EH_2 in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CH_2 (exp.) ^[20]	SiH_2 (exp.) ^[21]	GeH_2 (ber.) ^[22]	SnH_2 (ber.) ^[22]	PbH_2 ^[22]
$-9 \pm 0,1$	21,0	23	23	34,2

Damit eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten zustande kommen kann, müssen sich diese wie in Abbildung 1 gezeigt umorientieren und können so eine σ - und eine π -Bindung ausbilden. Die daraus resultierenden Verbindungen weisen *trans*-gefaltete Strukturen auf. Der Faltungswinkel nimmt dabei vom Silicium $(6,5^\circ)$ ^[23] hin

zum Blei ($46,5^\circ$)^[6] deutlich zu, was unter anderem durch die abnehmende Tendenz der Tetrelatome, Hybridorbitale auszubilden, begründet ist. Darüber hinaus nimmt die Stärke der E–E-Bindung mit zunehmender Ordnungszahl ab, so dass Distannene und Diplumbene in Lösung oft in Singulett-Stannylen- bzw. Singulett-Plumbylen-Einheiten dissoziieren.

Auch im Fall der schweren Alkin-Analoga weisen die Bindungsverhältnisse deutliche Unterschiede zu den Kohlenstoff-Derivaten auf. Während die lineare Struktur von Alkinen auf das Vorliegen einer durch eine σ - und zwei π -Bindungen aufgebauten Dreifachbindung hindeutet, liegt in dem Blei-Derivat nur eine Einfachbindung vor und jedes Blei-Atom besitzt noch ein freies Elektronenpaar mit sehr hohem s-Charakter (Schema 1)^[24].



Schema 1: Bindungsverhältnisse in den schweren Alkin-Analoga REER. (a) E = C; (b) E = Si, Ge, Sn; (c) E = Pb.

Die Bindungssituation in den Verbindungen REER mit E = Si, Ge, Sn liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen, wobei die Bindungsordnung mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt.

Stabile Tetrelene $RE\equiv CR$ konnten bisher nicht erhalten werden, allerdings wurde 2004 durch Kira et al. über die Bildung eines *m*-terphenyl-substituierten Stannaacetylen in Lösung berichtet^[25], welches Singulett-Carben-analoges Reaktionsverhalten an den Tag legt. Darüber hinaus konnte die Gruppe von Baceiredo erste Beispiele für stabile Basenaddukte von Monosilicium^[26]- und Monogermanium^[27]-Analoga der Alkine isolieren. Heteroatomare Tetrelene mit Dreifachbindungen zwischen zwei verschiedenen, schweren Tetrelen sind bisher nicht bekannt.

1.2 Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 und Übergangsmetallen

1.2.1 Carben- und Carbin-Komplexe von Übergangsmetallen

Die Darstellung des ersten Komplexes mit einer Mehrfachbindung zwischen Kohlenstoff und einem Übergangsmetall gelang 1964 Fischer und Maasböl, die über die Synthese des Carben-Komplexes $[(CO)_5W=C(OMe)Me]^{[28]}$ berichteten. Zehn Jahre später wurde diese Verbindungsklasse durch die Synthese der Verbindung $[Np_4W=C(H)tBu] (Np = CH_2tBu)^{[29]}$ durch Schrock et al. um einen zweiten Typ von Carben-Komplexen erweitert.

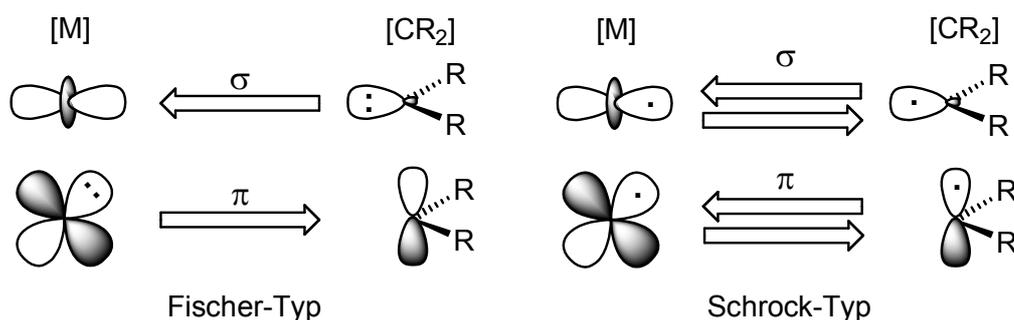


Abbildung 2: Bindungssituation in Übergangsmetallcarben-Komplexen des Fischer-Typs (links) und des Schrock-Typs (rechts) nach dem DCD-Modell.

Die in Carben-Komplexen des Fischer-Typs auftretenden Wechselwirkungen (Abbildung 2) lassen sich durch das Modell von Dewar, Chatt und Duncanson (DCD-Modell)^[30,31] erklären. Sie bestehen aus einer Donierung von σ -Elektronendichte aus einem gefüllten sp^2 -Hybridorbital des Singulett-Carben-Fragments in ein vakantes d-Orbital des Übergangsmetalls passender Symmetrie und einer Metall-Ligand Rückbindung aus einem gefüllten d-Orbital des Metalls in das vakante p-Orbital des Carben-Fragments. In Schrock-Carben-Komplexen werden dagegen zwei kovalente Bindungen durch Wechselwirkung zweier Triplett-Fragmente ausgebildet^[32]. Die beiden Komplex-Typen unterscheiden sich auch deutlich hinsichtlich ihrer Reaktivität. Das Übergangsmetallzentrum in Carben-Komplexen des Fischer-Typs befindet sich in einer niedrigen Oxidationsstufe, das Kohlenstoffatom ist partiell positiv geladen und weist daher elektrophile Eigenschaften auf. Das Carben-Kohlenstoffatom in Schrock-Carben-Komplexen reagiert dagegen eher als Nukleophil und das Übergangsmetall befindet sich in einer hohen Oxidationsstufe.

Im Jahr 1973 berichteten Fischer et al. über die ersten Beispiele für Übergangsmetall-Carbin Komplexe^[33]. Die Verbindungen der Form *trans*- $[X(CO)_4M\equiv C(R)]$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; $R = Me, Ph$) wurden durch Umsetzung der Carben-Komplexe $[(CO)_5M=C(OMe)R]$ mit Bortrihalogeniden BX_3 unter Abspaltung einer Methoxy-Gruppe

und eines Carbonyl-Liganden erhalten. Wie die Molekülstruktur der Verbindung $trans-[I(CO)_4W\equiv C(Ph)]$ zeigte, liegen in diesen Verbindungen linear koordinierte Kohlenstoffatome vor und die Metall-Kohlenstoff-Abstände sind sehr kurz. Die Carbin-Kohlenstoffatome erscheinen im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sehr weit im Tieffeld ($\delta \approx 290$ ppm). Die Metallzentren in diesen Verbindungen befinden sich in niedrigen Oxidationsstufen (0).

Fünf Jahre später berichteten wiederum Schrock et al. über einen weiteren Typ von Carbin-Komplexen. Die Tantal-Carbin-Komplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)(Cl)(PMe_3)_2Ta\equiv C(R)]$ ($R = tBu, Ph$) wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Carben-Komplexe erhalten^[34]. Auch diese Verbindungen weisen linear koordinierte Kohlenstoffatome, sehr kurze Metall-Kohlenstoff-Abstände und stark tieffeldverschobene $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen der Carbin-Kohlenstoffatome auf. Anders als in den Fischer-Carbin-Komplexen liegt das Metallzentrum jedoch in einer hohen Oxidationstufe (+V) vor.

Die beiden Komplex-Typen weisen erneut unterschiedliches Reaktionsverhalten auf. Während das Carbin-Kohlenstoff-Atom in Fischer-Carbin-Komplexen meist als Elektrophil reagiert^[35], weist das entsprechende Kohlenstoffatom in Schrock-Carbin-Komplexen nukleophiles Verhalten auf^[36,37].

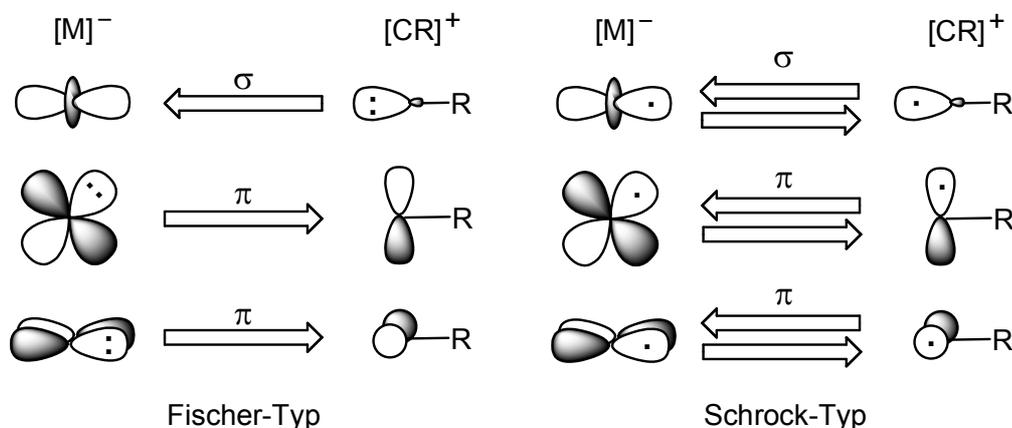


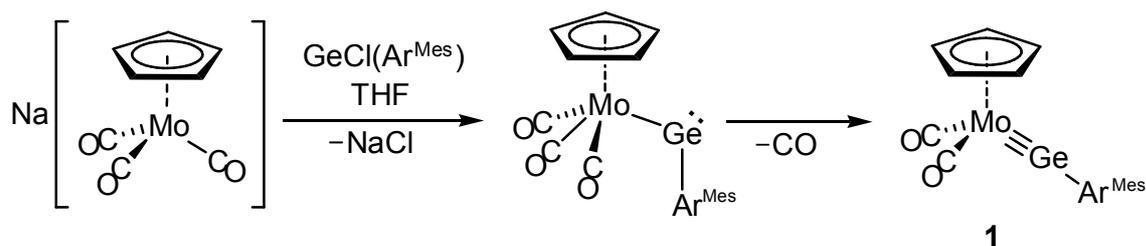
Abbildung 3: Bindungssituation in Übergangsmetallcarbin-Komplexen des Fischer-Typs (links) und des Schrock-Typs (rechts) nach dem DCD-Modell^[38].

Die Dreifachbindung in Carbin-Komplexen des Fischer-Typs kommt durch eine σ -Donierung aus dem gefüllten sp -Hybridorbital des positiv geladenen Singulett-Carbin-Fragments CR^+ und zwei π -Rückbindungen aus gefüllten d -Orbitalen des Übergangsmetalls in vakante p -Orbitale passender Symmetrie des Carbin-Fragments zustande. In Schrock-Carbin-Komplexen wird die Dreifachbindung durch Wechselwirkung zweier Quartett-Fragmente beschrieben. Wie in Abbildung 3 dargestellt, werden so drei kovalente Bindungen ausgebildet^[38].

1.2.2 Carben- und Carbin-Komplex-Analoga der schweren Tetrele

Motiviert durch die reichhaltige Chemie, die sich von Übergangsmetallcarben- und -carbin-Komplexen ableitet, wurden umfangreiche Anstrengungen unternommen, um auch die schweren Homologen dieser Verbindungen darzustellen. Das erste Beispiel für ein solches schweres Homologes wurde 1974 in Form des Stanyliden-Komplexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{SnDsi}_2]^{[39]}$ ($\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Lappert et al. vorgestellt. Kurz darauf folgten erste Beispiele für Germyliden- ($[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}(\text{SR})_2]$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}^{[40]}$, Jutzi und Steiner 1976) und Plumbyliden-Komplexe ($[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd}=\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[41]}$, Lappert et al. 1977). Die Reihe der schweren Analoga von Übergangsmetallcarben-Komplexen wurde 1993 durch den von Tilley et al. erhaltenen Platinsilyliden-Komplex $[\text{H}(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}=\text{Si}(\text{SEt})_2]^{[42]}$ vervollständigt.

Das erste Beispiel für eine Carbin-analoge Verbindung der schweren Gruppe 14 Elemente war der Molybdän-Halbsandwich-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**1**), der 1996 durch Power und Simons^[43] vorgestellt wurde.



Schema 2: Synthese des Germyliden-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**1**) nach Power und Simons.

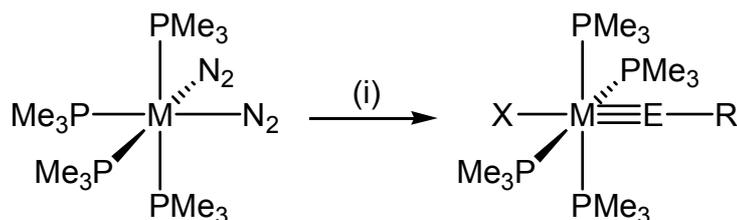
Als Schlüsselkomponente ermöglichte das sterisch anspruchsvoll substituierte *m*-Terphenyl(chloro)germylen $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)^1$ (**2**)^[44] die Darstellung dieses Germyliden-Komplexes. Durch eine Salzeliminierungsreaktion zwischen **2** und dem Carbonyl-Molybdat $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ in THF bei 50 °C bildete sich der 18-Valenzelektronen-Germyliden-Komplex **1**. Wie gezeigt werden konnte, verläuft die Reaktion über ein Metallagermylen der Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ als Zwischenstufe, welches bereits bei milden Bedingungen einen Carbonyl-Liganden abspaltet und dadurch den Germyliden-Komplex **1** bildet. In der Verbindung **1** liegen eine lineare Koordinationsgeometrie um das Germanium-Zentrum ($\angle_{\text{Mo-Ge-C1}} = 172,2(2)^\circ$) und eine sehr kurze Molybdän–Germanium-Bindungslänge von 227,1(1) pm vor. Die

¹ Für die sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylsubstituenten $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ($\text{Mes} = \text{Mesityl} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$) und $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$ ($\text{Trip} = \text{Triisopropylphenyl} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3$) werden im Folgenden auch die Abkürzung Ar^{Mes} bzw. Ar^{Trip} verwendet.

Bindungssituation in dem Germylidin-Komplex **1** gleicht der in Fischer-Carbin-Komplexen (vgl. Abbildung 3) und kommt durch die Wechselwirkung eines formal positiven GeR^+ -Fragments mit dem anionischen 16-Valenzelektronen-Fragment $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ zustande^[45]. Die Energie der Wechselwirkung wurde durch quantenmechanische Rechnungen für die Modellverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{CH}_3)]$ auf $-210,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt^[45].

Wenig später wurden ebenfalls von Power et al. auch die ersten Beispiele für Germylidin-Komplexe des Chroms und des Wolframs synthetisiert^[46]. Versuche durch die Salzeliminierungsreaktion Zugang zu den analogen Stannylidin- und Plumbylidin-Komplex zu erhalten waren nicht von Erfolg gekrönt. Durch die Umsetzungen der *m*-terphenyl-substituierten Tetrel(II)-Verbindungen $\text{Sn}(\text{Ar})\text{Cl}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ^[44], $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$)^[47] bzw. $\text{Pb}(\text{Ar})\text{Cl}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$)^[48] konnten zwar die entsprechenden Metallastannylene^[49] bzw. Metallaplumbylene^[50] erhalten werden, es gelang jedoch weder thermisch noch photochemisch die Eliminierung eines Carbonyl-Liganden zu induzieren.

Durch die Distickstoffeliminierungs-Reaktion zwischen dem 18-Valenzelektronenkomplex *cis*- $[\text{W}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$ mit $\text{GeCl}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ^[51] konnte im Jahr 2000 mit der Synthese der Germylidin-Komplexe *trans*- $[(\text{X})(\text{dppe})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ^[52] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ein weiterer Zugang zu Übergangsmetall-Germylidin-Komplexen gefunden werden. Diese auf dem Abspalten labil gebundener Liganden beruhende Synthesestrategie ermöglichte in der Folge auch die Synthese erster Beispiele für Stannylidin- (*trans*- $[\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4\text{W}\equiv\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ ^[53]) und Plumbylidin-Komplexe (*trans*- $[\text{Br}(\text{PMe}_3)_4\text{Mo}\equiv\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ ^[54]).

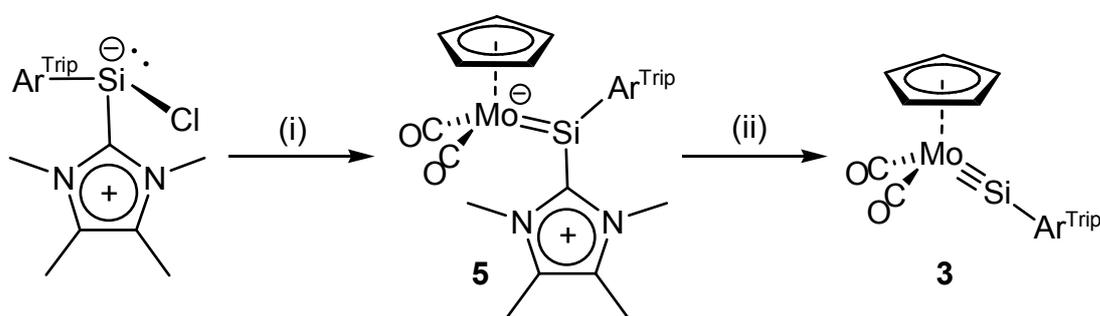


Schema 3: Synthese der ersten Stannylidin- und Plumbylidin-Komplexe nach Filippou. Reagenzien und Bedingungen für $\text{M} = \text{W}$, $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Ar}^{\text{Mes}}$: (i) 0,5 Äq. $[\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^{\text{Mes}}]_2$, Toluol, Rückfluss. Für $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{E} = \text{Pb}$, $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Ar}^{\text{Trip}}$: (i) 0,5 Äq. $[\text{Pb}(\text{Br})\text{Ar}^{\text{Trip}}]_2$ Toluol, Raumtemperatur.

Die Synthesen der schweren Homologen von Carbin-Komplexen erfordern im Allgemeinen den Einsatz von stabilen, sterisch anspruchsvoll substituierten Organotetrel(II)halogeniden, die im Falle des Siliciums in freier Form nicht bekannt sind. Die Darstellung des ersten Übergangsmetall-Komplexes mit nennenswertem Silylidin-Charakter gelang 2003 Tilley et al. durch die Halogenabstraktion aus dem (Chloro)silylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})(\text{H})\text{Mo}=\text{Si}(\text{Cl})(\text{Mes})]$. Die entstandene,

ionische Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})(\text{H})\text{Mo}\{\text{Si}(\text{Mes})\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ kann als protonierte Variante eines neutralen Silylidin-Komplexes aufgefasst werden.

Die Arbeitsgruppe von Filippou stellte 2010 mit den NHC-stabilisierten Aryl(chloro)silylenen $\text{Si}(\text{Cl})\text{Ar}(\text{Im-Me}_4)$ ^[55] ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2, \text{Im-Me}_4 = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$) zwei vielversprechende Ausgangsstoffe zur Darstellung von Silylidin-Komplexen vor. In der Tat gelang wenig später mit der Synthese der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ ^[56] (**3**) die Darstellung des ersten Beispiels für einen Übergangsmetall-Silylidin-Komplex, wodurch die Reihe der schweren Homologen der Carbin-Komplexe vervollständigt wurde.



Schema 4: Zweistufige Synthese des Silylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**3**) ausgehend von dem NHC-stabilisierten Aryl(chloro)silylen $\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ nach Filippou. Reagenzien und Bedingungen: (i) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**4**), Toluol, Raumtemperatur, $-\text{LiCl}$, $-\text{CO}$. (ii) $\text{B}(\text{p-Tol})_3$, *m*-Xylol, Rückfluss, $-(\text{p-Tol})_3\text{B}(\text{Im-Me}_4)$.

Die Synthese erfolgte dabei über die Reaktion des NHC-stabilisierten Aryl(chloro)silylens $\text{Si}(\text{Cl})\text{Ar}(\text{Im-Me}_4)$ mit dem Lithium-Metallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**4**), bei der sich zunächst der zwitterionische Silylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Si}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**5**) bildete. Durch die anschließende NHC-Abstraktions-Reaktion mit dem lewis-aciden Triarylboran $\text{B}(\text{p-Tol})_3$ gelang die Darstellung des Silylidin-Komplexes **3**.

In Schema 5 sind jeweils die ersten Beispiele für Ylidin-Komplexe für die Gruppe 14 Elemente C–Pb dargestellt.

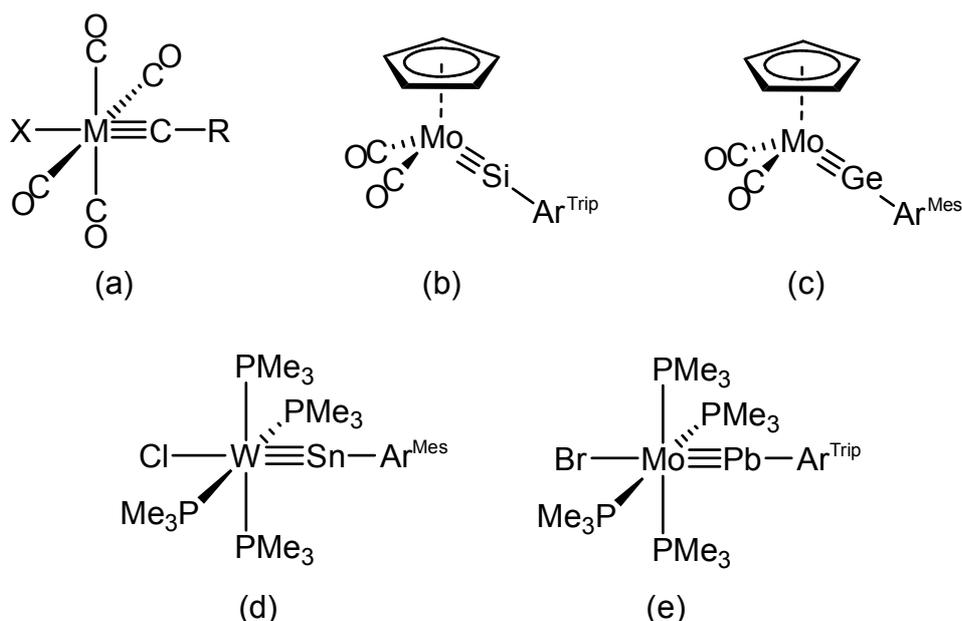
Neben den bisher vorgestellten Ylidin-Komplexen der Metalle der 6. Nebengruppe konnten in jüngerer Vergangenheit auch Ylidin-Komplexe der Übergangsmetalle Titan², Tantal³, Rhenium^[59], Mangan^[60], Eisen^[61], Ruthenium⁴, Osmium^[62] und Nickel⁵ erhalten werden.

² $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{Ti}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$, R = H, Me; A. Lülsdorf, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn **2014**.

³ $[\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2\text{Ta}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$; L. Arizpe, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn **2013**.

⁴ D. Geiß, *Untersuchungen zur Synthese von Gerymidin- und Stannylidinkomplexen des Rutheniums*, Diplomarbeit, Universität Bonn **2010**.

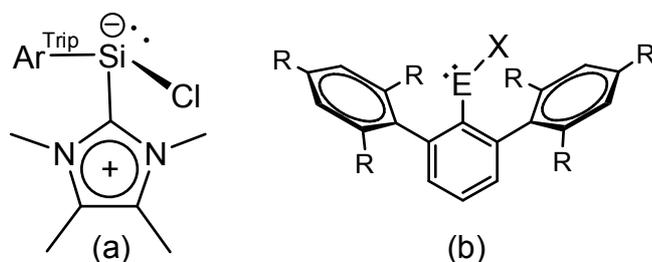
⁵ $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ni}\equiv\text{E}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}_4]$; E = Ge, Sn; I. Papazoglou, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn **2013**.



Schema 5: Erste Beispiele für Tetrelidyn-Komplexe. (a) $trans\text{-}[X(CO)_4M\equiv C(R)]$ ^[33], M = Cr, Mo, W; R = Me, Ph; X = Cl, Br, I. (b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2Mo\equiv Si(C_6H_3\text{-}2,6\text{-Trip}_2)]$ ^[56] (**3**). (c) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2Mo\equiv Ge(C_6H_3\text{-}2,6\text{-Mes}_2)]$ ^[43] (**1**). (d) $trans\text{-}[Cl(PMe_3)_4W\equiv Sn(C_6H_3\text{-}2,6\text{-Mes}_2)]$ ^[57]. (e) $trans\text{-}[Br(PMe_3)_4Mo\equiv Pb(C_6H_3\text{-}2,6\text{-Trip}_2)]$ ^[58].

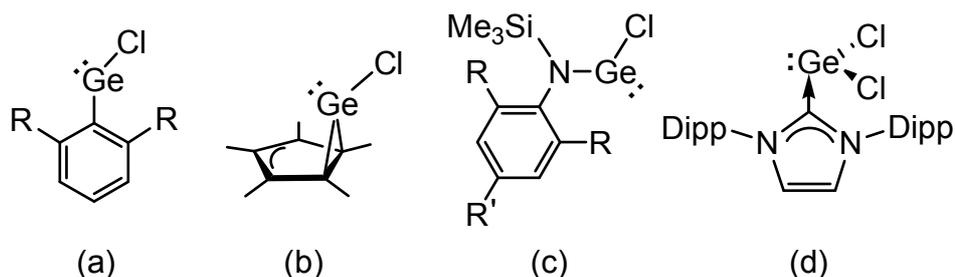
1.2.3 Schwere Carben-Analoga als Ausgangsmaterialien zur Synthese von Ylidin-Komplexen

Wie bereits erwähnt, liegen die schweren Homologen der Carbene, also Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene aufgrund ihrer hohen Singulett-Triplett-Anregungsenergien (vgl. Tabelle 1) ausnahmslos in Singulett-Grundzuständen vor. Prinzipiell eignen sie sich damit zur Synthese von Ylidin-Komplexen, allerdings kommen dafür nur stabile Derivate, die gleichzeitig ein Halogenid-Ion und einen sterisch anspruchsvollen Substituenten tragen in Frage. Verbindungen, auf die diese Kriterien zutreffen sind nicht besonders zahlreich, was den synthetischen Zugang zu Ylidin-Komplexen limitiert.



Schema 6: Zur Synthese von Silylidin-, Stannylidin- und Plumbylidin-Komplexen eingesetzte Organotetrel(II)-Vorstufen: (a) $SiCl(C_6H_3\text{-}2,6\text{-Trip}_2)(Im\text{-Me}_4)$ ^[55]. (b) $EX(C_6H_3\text{-}2,6\text{-R}'_2)$ ^[11,44]; E = Sn, Pb; X = Cl, Br, I; R' = Mes (R = Me), Trip (R = *i*Pr).

Die Synthese aller bisher bekannten Silylidin-, Stannylidin- und Plumbylidin-Komplexe erfolgte ausgehend von einer stabilen *m*-Terphenyl-tetrel(II)halogenid-Vorstufe (Schema 6). Obwohl auch im Falle des Germaniums die *m*-terphenyl-substituierten Verbindungen $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)$ **2** und $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ (**6**)^[47] bisher am häufigsten zur Darstellung von Germylidin-Komplexen herangezogen wurden, gelang dies auch ausgehend von weiteren Organogermanium(II)-Verbindungen. Die bisher erfolgreich zur Synthese von Germylidin-Komplexen eingesetzten Organogermanium(II)halogenide sind in Schema 7 dargestellt.



Schema 7: Derzeitig verfügbare Organogermanium(II)halogenide zur Darstellung von Germylidin-Komplexen. (a) $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-R}_2)$ ^[11,47]; R = Mes, Trip. (b) $\text{GeCl}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ^[51,63]. (c) $\text{GeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-R}_2\text{-4-R}')\}$; R = R' = *t*Bu^[64]; R = C(H)Ph₂, R = Me^[65]. (d) $\text{GeCl}_2(\text{Im-Dipp})$ ^[66].

So wurde beispielsweise die Synthese des Germylidin-Komplexes *trans*- $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ^[52] ausgehend von dem von Jutzi et al. vorgestellten (Chloro)germylen $\text{GeCl}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ^[51] (b) über die Distickstoffeliminierungsrouten durchgeführt. Darüber hinaus wurde vor kurzem über den Einsatz von amino-substituierten Chloro-Germylenen (c) zur Darstellung von Germylidin-Komplexen berichtet^[64,67]. Die Verbindungen $[(\text{Cp}^R)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Ar})\}]$ ($\text{Cp}^R = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, Ar = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}t\text{Bu}_3$ ^[64]; $\text{Cp}^R = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Ar = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-}\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}\text{-4-Me}$ ^[67]) stellen dabei die ersten Beispiele für Germylidin-Komplexe dar, in denen ein anderes Atom als Kohlenstoff direkt an das Germanium-Zentrum des Germylidin-Liganden gebunden ist. Ausgehend von dem NHC-stabilisierten Germylen $\text{GeCl}_2(\text{Im-Dipp})$ ^[66] (Im-Dipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) gelang die Darstellung des kationischen Germylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{IDipp})][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}]$ ^[64].

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthesen von Gruppe 6-Germylidin-Komplexen

Eine der Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktivität von Germylidin-Komplexen zu untersuchen. Zu Beginn sollte dabei auf die bereits beschriebenen *m*-Terphenyl-Derivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]^{[43]}$ **1** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]^{[46]}$ (**7**) zugegriffen werden.

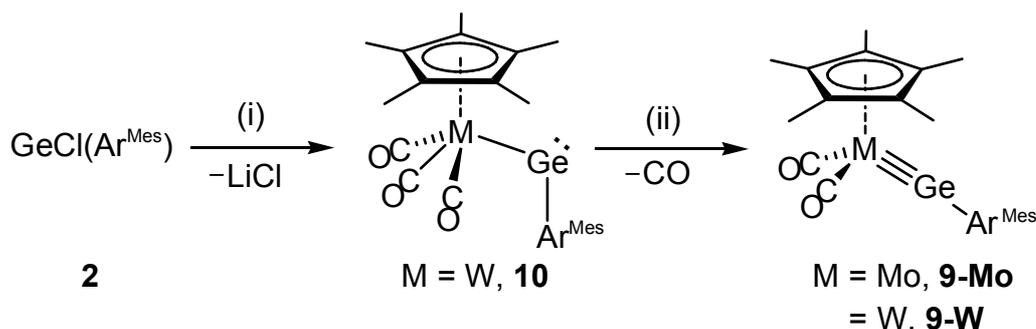
Da bisher kaum Erkenntnisse über den Einfluss der Koliganden auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Germylidin-Komplexen existieren, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Derivate mit bislang nicht verwendeten Substituenten hergestellt werden um deren Eigenschaften untersuchen zu können.

2.1.1 Synthesen von *m*-terphenyl-substituierten Germylidin-Komplexen

Die Synthesen der *m*-terphenyl-substituierten Germylidin-Komplexe erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Route über eine Salzeliminierungs-Reaktion zwischen den *m*-terphenyl-substituierten Aryl(chloro)germylenen **2** und **6** und dem Carbonylmetallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^{[68]}$ **4**. Nach Aufarbeitung konnten die Germylidin-Komplexe in guten Ausbeuten als roter (**1**, 80 %) bzw. orange-roter (**7**, 70 %) Feststoff erhalten werden.

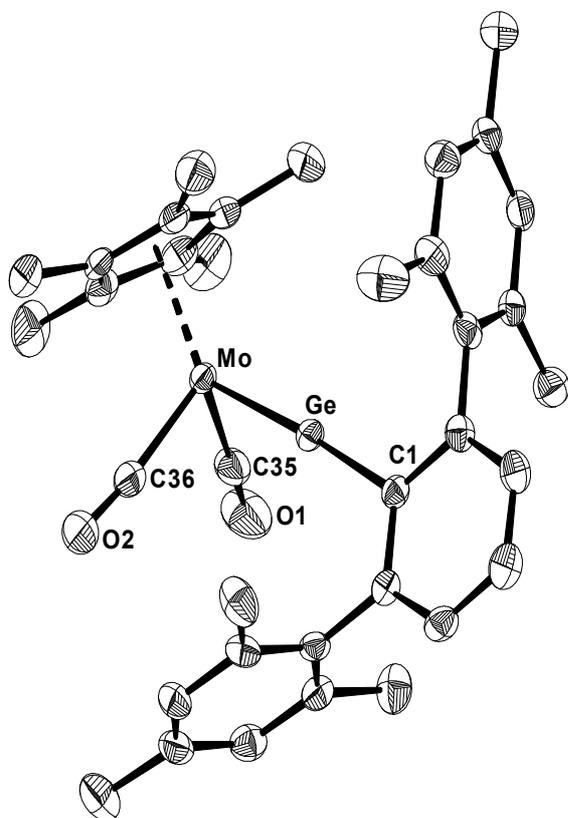
Durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Carbonyl-Metallate von Molybdän und Wolfram als Edukte zur Germylidin-Synthese, wurden Derivate mit unterschiedlichen Cyclopentadienyl-Liganden hergestellt. So konnte zum Beispiel durch die Reaktion des Metallats $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]^{[69]}$ (**8**) mit dem Aryl(chloro)germylen $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)$ **2**^[44] der Germylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**9-Mo**), das pentamethylcyclopentadienyl-substituierte⁶ Derivat des Power'schen Germylidin-Komplexes **1**, synthetisiert und charakterisiert werden.

⁶ Für die verschiedenen Cyclopentadienyl-Liganden werden in dieser Arbeit auch folgende Abkürzungen verwendet: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$: Cp; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$: Cp*; $(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_2\text{Ph}_2)$: Cp^{Ph}.



Schema 8: Synthese des Germolen-Komplex **10** und der Germylidin-Komplexe **9-Mo** und **9-W**. Reagenzien und Bedingungen: (i) M = Mo: Li[Mo(Cp*)(CO)₃], Toluol, RT, 4 Stunden; M = W: Li[W(Cp*)(CO)₃], Toluol, RT, 3 Stunden. (ii) M = Mo: Toluol, RT. M = W: hv, *n*-Hexan.

Bei dem ersten Schritt der Reaktion bildet sich zunächst ein Metallagermylen der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{M}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ (Schema 8). Während das Molybdän-Derivat bei Temperaturen über 0 °C thermisch decarbonyliert und dabei den entsprechenden Germylidin-Komplex bildet, ist das Wolfram-Derivat (**10**) in Lösung stabil bei Raumtemperatur und konnte als grüner Feststoff isoliert werden. Die Decarbonylierung kann im Fall der Wolfram-Verbindung **10** durch Bestrahlung mit UV-Licht induziert werden, dabei bildet sich der zu **9-Mo** analoge Wolfram-Germylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**9-W**).



Die Molekülstruktur der Verbindung **9-Mo** ist in Abbildung 4 dargestellt und zeigt gute Übereinstimmung mit den Molekülstrukturen von **1** und **7**.

Abbildung 4: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **9-Mo** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (Werte von **9-W** sind in eckigen Klammern angegeben): Mo–Ge 228,13(2) [228,96(8)]; Mo–C35 195,4(2) [196,0(7)]; Mo–C36 197,2(2) [194,4(7)]; Mo–Cg 199,97 [199,18]; Ge–C1 194,9(2) [193,5(6)]; C35–O1 116,2(2) [116,3(0)]; C36–O2 115,2(3) [117,6(8)]; Mo–Ge–C1 175,45(6) [176,0(2)]; Ge–Mo–C35 90,12(7) [90,9(2)]; Ge–Mo–C36 90,67(6) [90,6(2)]; C35–Mo–C36 88,66(9) [89,1(3)].

Das Germanium-Zentrum befindet sich in einer linearen Koordinationsgeometrie ($\angle_{\text{Mo-Ge-C}_1} = 175,45(6)^\circ$) und die kurze Ge–Mo-Bindungslänge von 228,13(2) pm zeigt gute Übereinstimmung mit der des cyclopentadienyl-substituierten Derivates **1** ($d_{\text{Mo-Ge}} = 227,1(1)$ pm). Der Mo–Ge-Abstand entspricht darüber hinaus der Bindungslänge, die sich aus der Summe der theoretisch berechneten, kovalenten Dreifachbindungsradien^{7,[70]} ($d_{\text{Mo}\equiv\text{Ge}} = 227$ pm) für Molybdänatome ($r_{3,\text{Mo}} = 113$ pm) und Germaniumatome ($r_{3,\text{Ge}} = 114$ pm) ergibt. Auch die Ge–C_{Aryl}-Bindungslänge von 194,9(2) pm entspricht derjenigen in **1** und liegt in dem normalerweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereich von 190–205 pm^[71].

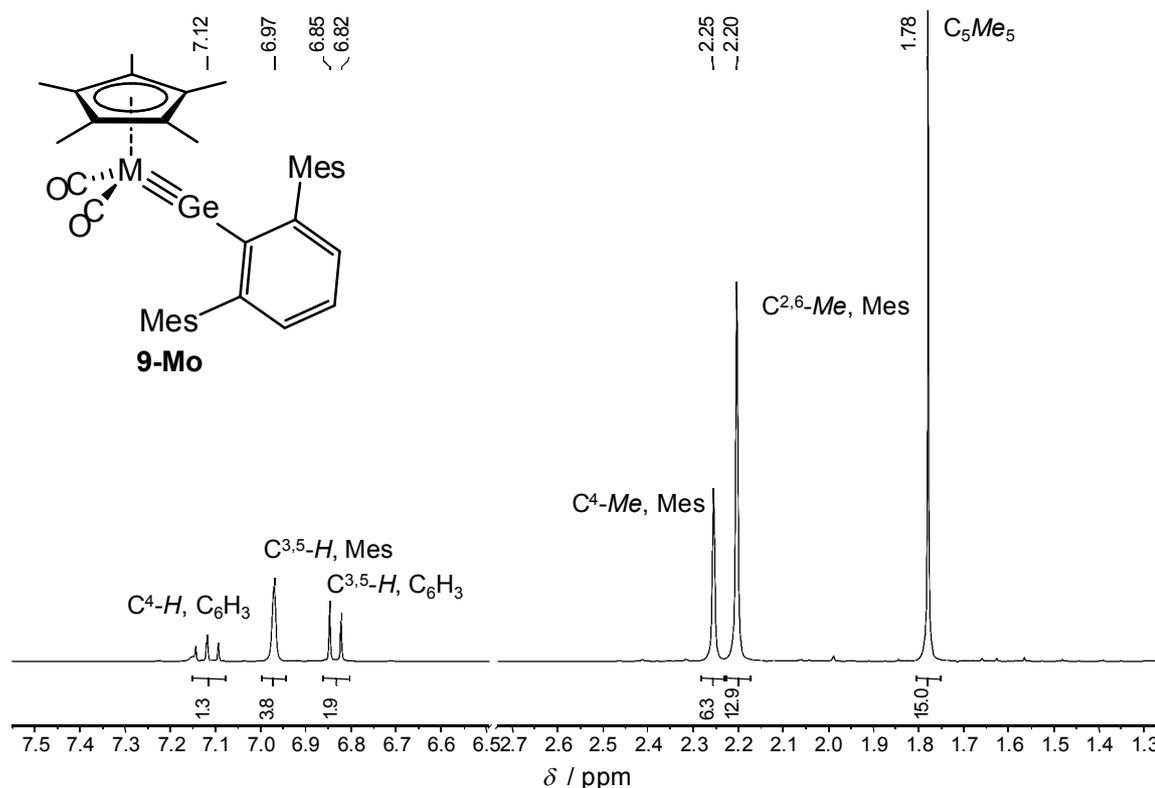


Abbildung 5: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9-Mo** in Benzol-*d*₆ bei RT.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **9-Mo** und **9-W** zeigen gute Übereinstimmung mit denen der cyclopentadienyl-substituierten Derivate^[43,46]. Das in Benzol-*d*₆ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 5 dargestellt und zeigt im aliphatischen Bereich neben der Resonanz des Pentamethylcyclopentadienyl-Rings bei $\delta = 1.78$ ppm zwei Resonanzen für die sechs Methyl-Gruppen des (C₆H₃-2,6-Me₂)-Substituenten im Verhältnis 2:1. Das kleinere Signal wird durch die Methyl-Gruppen in der *para*-Position der beiden peripheren Mesityl-Ringe erzeugt, das größere durch die Methyl-Gruppen in *ortho*-Position. Die

⁷ Die experimentell ermittelten Bindungslängen werden im Folgenden des öfteren mit den Summen der von Pyykkö et al. theoretisch berechneten Kovalenzradien^[70] für einfach- (r_1), doppelt- (r_2) und dreifachgebundene (r_3) Atomkerne verglichen, um Hinweise auf die vorliegende Bindungsordnung zu erhalten.

Isochronie der *ortho*-Methyl-Gruppen spricht dafür, dass in Lösung bei Raumtemperatur eine Rotation um die Ge–C_{Aryl}-Bindung stattfindet. Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums finden sich neben einem Singulett-Signal für die vier aromatischen Protonen der Mesityl-Ringe ein Dublett und ein Triplett für die drei Protonen des zentralen Phenyl-Rings.

Ein Unterschied zwischen **1** und **9-Mo** offenbart sich jedoch nach einem Vergleich der IR-spektroskopischen Daten. Die IR-Spektren zeigen jeweils zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden mit fast gleicher Intensität, denen die A' symmetrischen und die A'' unsymmetrischen Streckschwingungsmoden zugeordnet werden können. Die Lage dieser Banden ist abhängig vom Lösungsmittel, die IR-Absorptionsbanden in **9-Mo** erscheinen in Toluol ($\nu(\text{CO}) = 1924, 1862 \text{ cm}^{-1}$) bei niedrigeren Wellenzahlen als in *n*-Hexan ($\nu(\text{CO}) = 1932, 1873 \text{ cm}^{-1}$). Die durch die induktiven Effekte der Methylgruppen erhöhte Elektronendichte des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden führt zu einer deutlichen Verschiebung der IR-Absorptionsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen (**1**: $\nu(\text{CO})$, Toluol = $1935, 1874 \text{ cm}^{-1}$; **9-Mo**: $\nu(\text{CO})$, Toluol = $1924, 1862 \text{ cm}^{-1}$). Diese kommt dadurch zustande, dass die Rückbindung des Molybdäns in die antibindenden Orbitale des Carbonyl-Liganden mit zunehmender Elektronendichte am Molybdän zunimmt, wodurch die M–C-Bindung gestärkt und die C–O-Bindung geschwächt wird.

Desweiteren wurde ein zu **1** und **9-Mo** analoger Germylidin-Komplex mit einem 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^{Ph})₆ hergestellt.

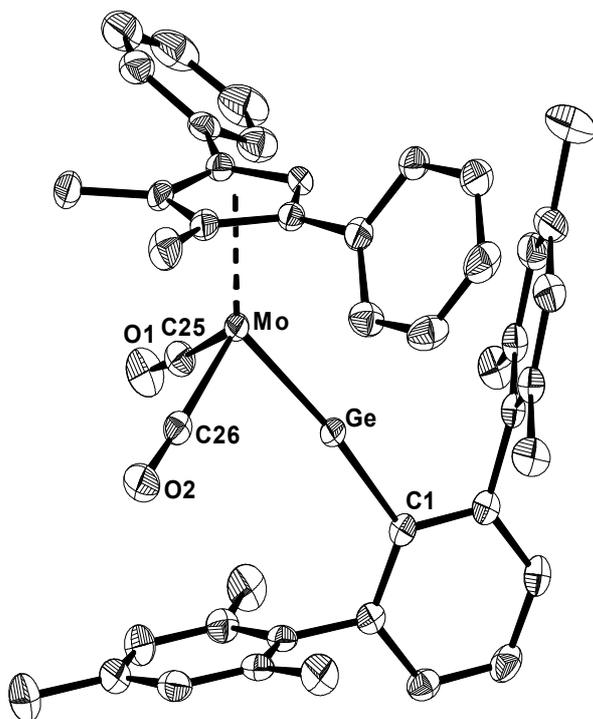


Abbildung 6: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 227,31(3); Mo–C25 197,1(2); Mo–C26 196,5(2); Ge–C1 192,9(2); C25–O1 115,2(3); C26–O2 115,4(2); Mo–Cg 201,00. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 171,91(6); Ge–Mo–C25 85,47(7); Ge–Mo–C26 88,37(7); C25–Mo–C26 90,02(8).

Die Synthese des Gerymidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**11**) gelang dabei ausgehend von dem Metallat $[\text{Li}(\text{DME})][\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_3]$ (**12**) in Analogie zur Synthese von **1**. Die strukturellen und spektroskopischen Daten der Verbindung **11** zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit denen der Gerymidin-Komplexe **1** und **9-Mo** (Tabelle 2). Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden zeigt, dass die π -Donor-Eigenschaften des Cp^{Ph} -Substituenten zwischen denen des Cp -Liganden und des Cp^* -Liganden liegen.

Tabelle 2: Ausgewählte, strukturelle und spektroskopische Daten der Verbindungen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ **1**, $[\text{Cp}^{\text{Ph}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ **11** und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ **9-Mo**. Die IR-Spektren wurden in Toluol bei 293 K aufgenommen, die NMR-Spektren in Benzol- d_6 bei 298 K.

	1	11	9-Mo
$d_{\text{Mo-Ge}} / \text{pm}$	227,1(1)	227,31(3)	228,13(2)
$d_{\text{C1-Ge}} / \text{pm}$	193,3(7)	192,9(2)	193,9(5)
$\angle_{\text{Mo-Ge-C1}}$	172,2(2) $^\circ$	171,91(6) $^\circ$	175,45(6) $^\circ$
IR: $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	1935, 1874	1932, 1871	1924, 1862
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{CO}} / \text{ppm}$	231.0	232.5	234.6

Die in **11** beobachtete Mo–Ge-Bindungslänge von 227,31(3) pm ist ebenfalls sehr ähnlich zu denen der anderen Gerymidin-Komplexe und die Mo–Ge–C1-Achse ist mit 171,91(6) $^\circ$ annähernd linear. Auch der Abstand zwischen dem Germanium-Zentrum und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des *m*-Terphenyl-Liganden ist in den drei Verbindungen nahezu gleich groß und wird somit nicht durch die Zunahme des Raumbedarfs des Cyclopentadienylsubstituenten beeinflusst. Der Grund dafür ist vermutlich die Orientierung des *m*-Terphenyl-Liganden. Dieser ist in allen drei Verbindungen so ausgerichtet, dass sich einer der peripheren Phenyl-Ringe unterhalb von den beiden Carbonyl-Liganden des Molybdäns befindet. Die sterische Wechselwirkung zwischen dem *m*-Terphenyl-Liganden und den Koliganden am Metallzentrum wird dadurch minimiert. In **11** befindet sich der zweite der peripheren Phenylringe in der durch die beiden Phenylgruppen des Cp^{Ph} -Liganden aufgespannten Lücke. Die Ebene des zentralen Phenylrings des *m*-Terphenyl-Liganden ist koplanar zu der durch das Germanium-Atom, das Molybdän-Atom und den Schwerpunkt des Cp^{Ph} -Liganden (Cg) aufgespannten Ebene angeordnet.⁸

⁸ Der Diederwinkel zwischen der Mo/Ge/Cg-Ebene und der besten Ebene durch die sechs Kohlenstoffatome des zentralen Phenylrings beträgt 12,94 $^\circ$.

2.1.2 Synthesen von alkyl-substituierten Germylidin-Komplexen

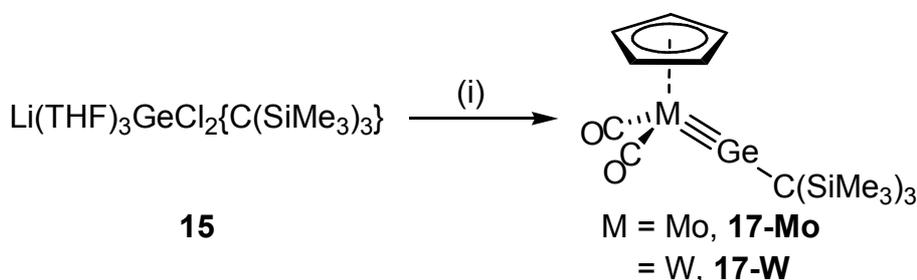
Während zahlreiche Gruppe 6-Metallkomplexe mit unterschiedlichen Substituenten als Ausgangsstoffe zur Synthese von Germylidin-Komplexen zur Verfügung stehen, gibt es zurzeit nur wenige niedervalente Germanium-Verbindungen, welche die dazu erforderlichen Kriterien erfüllen (vgl. Abschnitt 1.2.3). Die Suche nach weiteren Ausgangsstoffen zur Synthese von Germylidin-Komplexen stellte ein weiteres wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit dar.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, lassen sich Germylidin-Komplexe auch ausgehend von Germylenoid-Verbindungen synthetisieren.

Bei Germylenoid-Verbindungen handelt es sich um eine seltene Substanzklasse^[72–77]. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung $RR'GeMX$ und beinhalten somit ein elektropositives Metall M und eine Abgangsgruppe X (normalerweise ist X ein Halogen), die an das gleiche Germanium-Zentrum gebunden sind. Sie stellen somit die Germanium-Analoga der wesentlich besser untersuchten Carbene^[78,79] und Silylene^[80,81] dar.

Durch die von Ando und Ohtaki beschriebene Reaktion von $GeCl_2(1,4\text{-Dioxan})$ (**13-Diox**)^[82] mit einem halben Äquivalent des Alkyl-Lithium-Reagenzes $[Li(THF)_4][Li\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ (**14**)^[83] in THF konnte das sterisch anspruchsvoll substituierte Germylenoid $Li(THF)_3GeCl_2\{C(SiMe_3)_3\}$ ^[72] (**15**) erhalten werden.

Ein Feststoffgemisch dieser Verbindung und den Carbonylmetallaten $Li[Mo(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_3]$ ^[68] **4** oder $K[W(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_3]$ (**16**)^[84] wurde unter Eisbadkühlung mit Toluol versetzt. Es kam zu einem schnellen Farbumschlag von gelb über braun zu rot (im Fall des Molybdäns) bzw. rot-braun (im Fall des Wolframs). Die IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte die selektive Bildung der Germylidin-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2M\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (**17-Mo**) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2W\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (**17-W**)^[84].



Schema 9: Synthese der Trisylgermylidin-Komplexe **17-Mo** (M = Mo) und **17-W** (M = W). Reagenzien und Bedingungen: M = Mo (i) $Li[Mo(Cp)(CO)_3]$, Toluol, 0 °C–RT; M = W (i) $K[W(Cp)(CO)_3]$, Toluol, 0 °C–RT.

Beide Verbindungen wurden nach Aufarbeitung und Kristallisation aus *n*-Hexan in guten Ausbeuten (**17-Mo**: rot-oranger Feststoff, 73 %, **17-W**: rot-brauner Feststoff, 60 %) isoliert. Die Verbindungen stellen neben den Verbindungen des Typs *trans*-[X(dppe)₂M≡Ge(η¹-C₅Me₅)] (M = Mo, X = Cl, Br; M = W, X = Cl, Br, I, NCO, N₃, NCS, CN)^[52,85,86] die bisher einzigen Beispiele für alkyl-substituierte Gertylidin-Komplexe dar.

Bei den Trisylgermylidin-Komplexen handelt es sich um recht luftempfindliche, thermisch jedoch stabile Feststoffe, die bei 85 °C (**17-Mo**) bzw. 86 °C (**17-W**) zersetzungsfrei schmelzen. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen bestimmt (Abbildung 7) und zeigen gute Übereinstimmung mit den *m*-terphenyl-substituierten Analoga **1** und **7**.

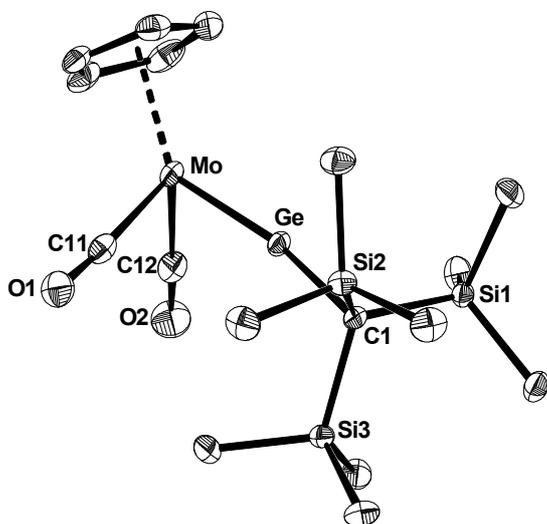


Abbildung 7: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **17-Mo** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (Bindungslängen und Bindungswinkel von **17-W** sind in eckigen Klammern angegeben): Mo–Ge 228,05(2) [228,42(6)]; Mo–C11 195,9(1) [196,3(6)], Mo–C12 197,1(1) [196,6(6)], Ge–C1 194,3(1) [193,9(5)], C1–Si1 191,2(1) [191,6(5)], C1–Si2 191,5(1) [191,6(6)], C1–Si3 191,9(1) [190,9(5)], C11–O1 115,8(2) [115,6(7)], C12–O2 115,6(2)

[115,1(7)]; Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 169,60(3) [170,5(1)]; Ge–Mo–C11 84,93(4) [85,6(2)]; Ge–Mo–C12 88,45(4) [88,7(2)]; C11–Mo–C12 89,09(5) [89,5(2)]; Ge–C1–Si1 107,03(5) [107,0(3)]; Ge–C1–Si2 104,46(5) [104,4(2)]; Ge–C1–Si3 105,85(5) [105,5(2)]; Si1–C1–Si2 113,20(5) [113,1(2)]; Si1–C1–Si3 111,17(5) [111,3(3)]; Si2–C1–Si3 114,33(6) [114,6(3)].

Die Germanium-Zentren befinden sich in einer annähernd linearen Koordinationsgeometrie ($\angle_{M-Ge-C1}$: **17-Mo** 169,60(3)°; **17-W** 170,5(1)°) und die Germanium-Metall-Bindungslängen sind sehr kurz (d_{M-Ge} : **17-Mo** 228,05(2) pm; **17-W** 228,42(6) pm). Sie zeigen gute Übereinstimmung mit den in den (C₆H₃-2,6-Mes₂)-substituierten Analoga [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂M≡Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)] gefundenen Bindungslängen (**1**, d_{Mo-Ge} = 227,1(1) pm^[43]; d_{Mo-W} = 227,7(1) pm^[46]).

Die IR- und NMR-Spektren von **17-Mo** und **17-W** in Lösung stehen im Einklang mit der im Festkörper gefundenen Struktur. Die ¹H-NMR-Spektren von **17-Mo** und **17-W** in Benzol-d₆ zeigen jeweils ein scharfes Singulett-Signal für die Cyclopentadienyl-Protonen und eines für die 27 Protonen der Methylgruppen des Trisyl-Substituenten. Letztere spalten

auch bei niedrigen Temperaturen nicht auf, was für einen schnellen Austausch der Methylpositionen durch Rotation spricht.⁹

Wie bei den *m*-terphenyl-substituierten Derivaten, ist die Position der IR-Absorptionsbanden lösungsmittelabhängig. Die Banden erscheinen in Toluol ($\nu(\text{CO}) = 1930, 1868 \text{ cm}^{-1}$) bei niedrigeren Wellenzahlen als in *n*-Hexan ($\nu(\text{CO}) = 1941, 1881 \text{ cm}^{-1}$). Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des trisyl-substituierten Germylidin-Komplexes **17-Mo** sind im Vergleich zu den *m*-terphenyl-substituierten Verbindungen **1** und **7** nur leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($\nu(\text{CO})$ in Toluol: **1** 1935, 1874 cm^{-1} ; **7** 1939, 1876 cm^{-1} ; **17-Mo** 1930, 1868 cm^{-1}). Der geringe Unterschied in der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden deutet darauf hin, dass die Germylidin-Liganden $\{\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\}/\{\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Trip}})\}$ und $\{\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_3\}$ ein ähnliches σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis aufweisen. Dieses ist in allen drei Fällen deutlich größer als in dem vergleichbaren Molybdän-Carbin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]^{[88]}$ ($\nu(\text{CO}) = 1992, 1919 \text{ cm}^{-1}$).

Vor kurzem konnte durch die Synthese der Verbindung *trans*- $[\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4\text{M}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (M = Mo, W) gezeigt werden, dass Germylidin-Komplexe des Molybdäns und des Wolframs sich aufgrund des Metall-zentrierten HOMOs prinzipiell zu offenschaligen 17 Valenzelektronen-Derivaten oxidieren lassen^[89]. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen *trans*- $[\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4\text{M}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]$ (M = Mo, W) zeigen, dass die 18-VE-Germylidin-Komplexe bei Raumtemperatur in Fluorbenzol eine reversible Einelektronen-Oxidation eingehen. Die Halbzellenpotentiale für die Oxidation betragen $E_{1/2} = -0,35 \text{ V}$ (M = Mo), bzw. $E_{1/2} = -0,39 \text{ V}$ (M = W), gegen das $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^{+1/0}$ -Redoxpaar. Die Oxidation der Verbindung gelang chemisch durch die Umsetzung des Germylidin-Komplexes mit dem Einelektronen-Oxidationsmittel $(\text{CPh}_3)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol.

Um die elektrochemischen Eigenschaften der *m*-terphenyl- und trisyl-substituierten Germylidin-Komplexe kennen zu lernen, wurden die Verbindungen **1** (Lösung in THF, Abbildung 8) und **17-Mo** (Lösung in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, Abbildung 9) cyclovoltammetrisch untersucht. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme zeigen ausschließlich irreversible Elektronentransfer-Prozesse.

⁹ Die NMR-Spektren der Substanz zeigten auch bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 nur je ein Singulett-Signal für die Kerne des Trisylsubstituenten. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von trisyl-substituierten Verbindungen, die einen sterisch anspruchsvollen Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom des Trisyl-Substituenten tragen, zeigen bei niedrigen Temperaturen häufig eine Aufspaltung in mehrere Signale. Dieses Phänomen wird in der Literatur durch eine korrelierte Bewegung der SiMe_3 -Gruppen erklärt^[87].

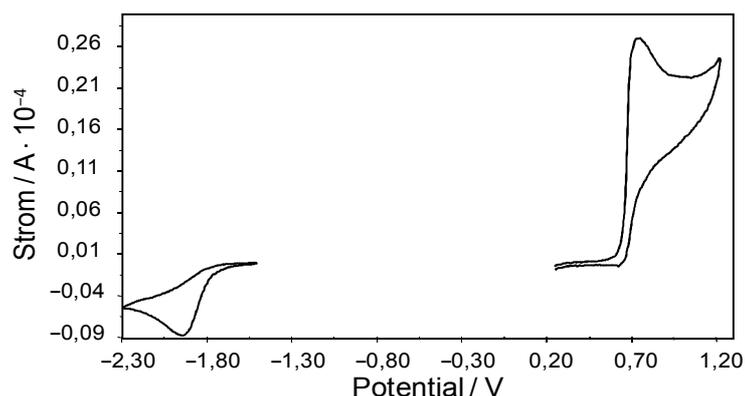


Abbildung 8: Cyclovoltammogramm der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**1**) in benzophenon-freiem THF ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_p = -1,850 \text{ V}$, $0,694 \text{ V}$).

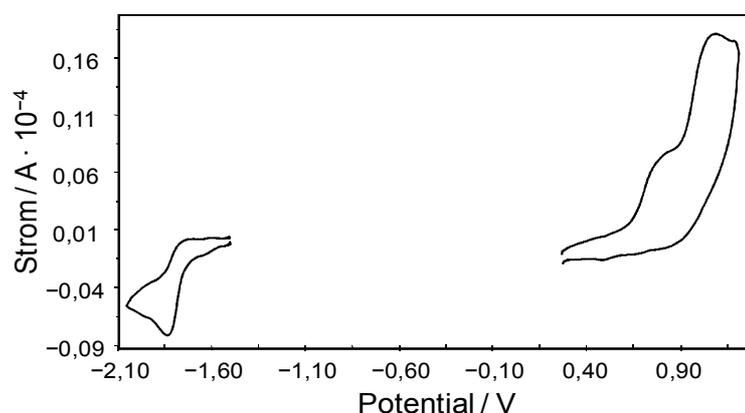


Abbildung 9: Cyclovoltammogramm der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]]$ (**17-Mo**) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_p = -1,799 \text{ V}$, $0,804 \text{ V}$, $1,021 \text{ V}$).

Die Ergebnisse der Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass die durch Oxidation von **1** und **17-Mo** erzeugten 17-VE-Radikalkationen bei Raumtemperatur zu instabil sind um sie zu isolieren. Es wurden daher keine Anstrengungen unternommen um einen Zugang zu diesen offenschaligen Gerymidin-Komplexen zu erhalten.

Ausgehend von dem Gerymidenoid **15** konnten noch weitere Gerymidin-Komplexe hergestellt werden. Durch analog zur Synthese von **17-Mo** und **17-W** durchgeführte Reaktionen von **15** mit den Carbonyl-Metallaten $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ **8**, $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, und $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Tp}')(\text{CO})_3]$ ¹⁰, wurden die Pentamethylcyclopentadienyl-, Indenyl- und Hydrido(3,5-dimethylpyrazolyl)borat-substituierten Derivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]]$ (**18**), $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]]$ (**19**) und $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]]$ (**20**) erhalten.

¹⁰ Tp' = Hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat.

Die Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert und von **18** und **19** wurden die Molekülstrukturen im Festkörper durch RKSA bestimmt. In Tabelle 3 ist eine Auswahl an charakteristischen Daten zusammengestellt.

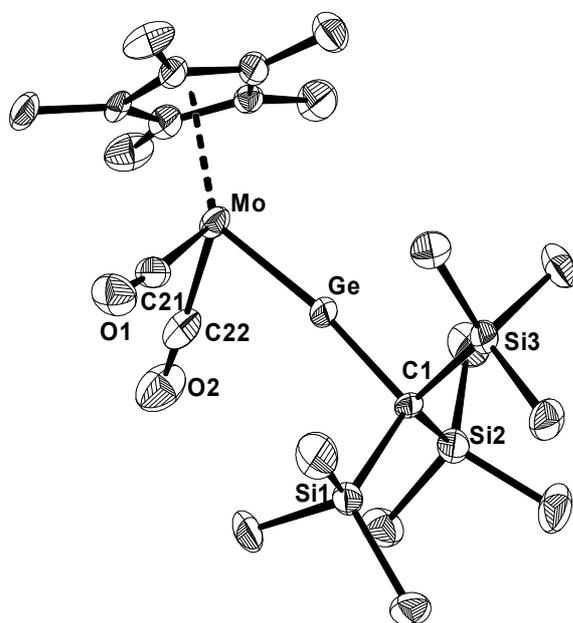
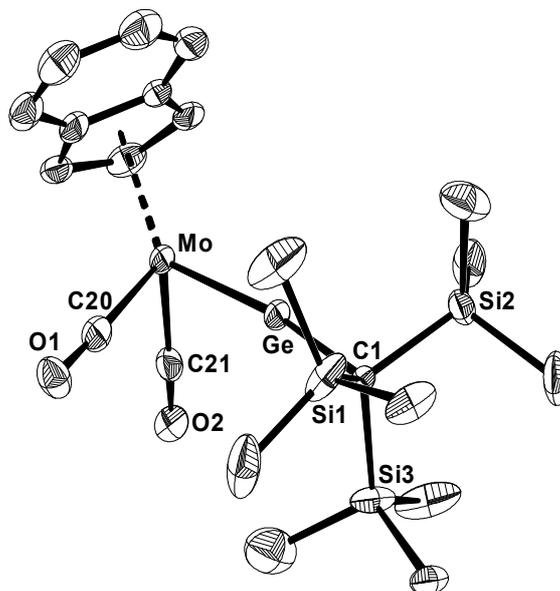


Abbildung 10: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **18** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 228,22(5); Mo–C21 197,0(4); Mo–C22 196,7(4); Mo–Cg 199,14; Ge–C1 198,6(3); C21–O1 116,0(4); C22–O2 115,5(5); C1–Si1 192,8(3); C1–Si2 188,9(3); C1–Si3 196,7(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 172,24(9); Ge–Mo–C21 87,7(1); Ge–Mo–C22 85,7(1); C21–Mo–C22; 91,1(2); Ge–C1–Si1 104,0(1); Ge–C1–Si2 104,1(1); Ge–C1–Si3 104,1(1); Si1–C1–Si2 115,0(2); Si1–C1–Si3 113,1(2); Si2–C1–Si3 114,8(2).

Abbildung 11: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **19** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 228,56(9); Mo–C20 196(1); Mo–C21 195(1); Mo–Cg 202,69; Ge–C1 194,0(6); C1–Si1 190,0(7); C1–Si2 190,8(7); C1–Si3 189,0(7); C20–O1 117(1); C21–O2 116(1). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 170,7(2); Ge–Mo–C20 87,1(2); Ge–Mo–C21 88,2(2); C20–Mo–C21 90,3(4); Ge–C1–Si1 104,5(3); Ge–C1–Si2 105,7(3); Ge–C1–Si3 107,1(3); Si1–C1–Si2 113,0(4); Si1–C1–Si3 113,6(3); Si2–C1–Si3 112,1(3).



Auch bei den trisyl-substituierten Germlydin-Komplexen ist der Einfluss der Cyclopentadienylsubstituenten auf die charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen recht gering. In allen Verbindungen sind die Mo–Ge-Bindungsabstände nahezu identisch und die Mo–Ge–C1-Achse ist annähernd linear. Die Abstände des Molybdän-Zentrums zu dem Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings sind in dem indenyl-substituierten Derivat ($d_{\text{Mo-Cg}} = 202,56(9)$ pm) und dem Cp-Derivat ($d_{\text{Mo-}}$

$c_g = 201,98$ pm) ebenfalls recht ähnlich, aber in beiden Fällen etwas länger als in dem Cp*-substituierten Derivat **18** ($d_{\text{Mo-Cg}} = 199,14$ pm).

Tabelle 3: Ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten der trisyl-substituierten Mo-Germlylidin-Komplexe $[\text{R}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ mit $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (**17-Mo**); $\text{R} = \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ (**19**); $\text{R} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (**18**); $\text{R} = \text{Tp}'$, (**20**). Die IR-Spektren wurden in Toluol bei 293 K aufgenommen, die NMR-Spektren in Benzol- d_6 bei 298 K.

R =	C ₅ H ₅	Indenyl	C ₅ Me ₅	Tp'
$d_{\text{Mo-Ge}}$ / pm	228,05(2)	228,56(9)	228,22(5)	–
$d_{\text{Mo-Cg}}^{11}$ / pm	201,98	202,56(9)	199,14	–
$d_{\text{C1-Ge}}$ / pm	194,3(1)	194,0(6)	198,6(3)	–
$d_{\text{Mo-CO}}$, \emptyset / pm	196,5(6)	195,4(9)	196,9(4)	–
$\angle_{\text{Mo-Ge-C1}}$	169,60(3)	170,7(2)	172,24(9)	–
IR $\nu(\text{CO})$ / cm^{-1}	1930, 1868	1929, 1866	1918, 1855	1916, 1840
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ_{C1} / ppm	72.6	73.2	69.2	69.7
	δ_{CO} / ppm	231.7	231.9	234.9
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ_{Si} / ppm	-6.1	-5.4	-5.6	-4.1

Die Bindungslängen zwischen den Germanium-Zentren und den zentralen Kohlenstoffatomen der Trisyl-Liganden liegen alle in dem typischerweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereich von 190–205 pm^[71]. Der entsprechende Abstand ist allerdings in **18** ($d_{\text{Ge-C}} = 198,6(3)$ pm) ca. 4 pm länger als in **17-Mo** ($d_{\text{Ge-C}} = 194,3(1)$ pm) und **19** ($d_{\text{Ge-C}} = 194,0(6)$ pm). Dieser leicht größere Abstand lässt sich vermutlich auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem Trisyl-Substituenten und dem Cp*-Liganden zurückzuführen. Im Falle der *m*-terphenyl-substituierten Verbindungen trat dieser Effekt nicht auf (vgl. Tabelle 2).

Durch die Variation des Cyclopentadienyl-Substituenten wird die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Verbindungen recht stark beeinflusst. Wie schon in Verbindung **9-Mo** beobachtet, führt die vergleichsweise erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum zu einer deutlichen Verschiebung der IR-Absorptionsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen im Cp*-Derivat **18**, verglichen mit der Cp-substituierten Verbindung **17-Mo**.

¹¹ Die Abkürzung Cg bezeichnet den Schwerpunkt (engl.: center of gravity) des Cyclopentadienyl-Rings. Die Cg–M Abstände wurden mit dem Programm Platon (Vers. 1.16) berechnet und sind auf zwei Nachkommastellen gerundet.

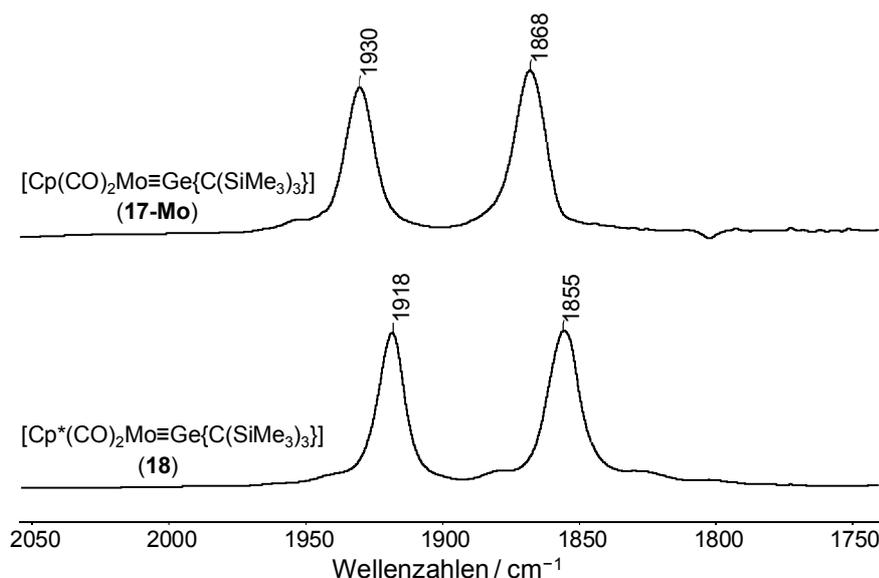


Abbildung 12: IR-Spektren der Verbindung **17-Mo** (oben) und **18** (unten) in Toluol bei 20 °C.

Im Falle des indenyl-substituierten Germylidin-Komplexes **19** konnte darüber hinaus in einem Fall auch unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachtet werden. Während **17-Mo** laut IR-Spektroskopie bei Raumtemperatur in *n*-Hexan-Lösung nicht mit PMe_3 reagiert, reagierte **19** unter diesen Bedingungen sehr rasch. Die Reaktion verlief allerdings mit unzureichender Selektivität, so dass das Produkt nicht isoliert werden konnte. Der Befund könnte darauf hindeuten, dass eine mögliche Substitutionsreaktion, in der die Carbonyl-Substituenten des Germylidin-Komplexes gegen PMe_3 ausgetauscht werden, über einen assoziativen Mechanismus verläuft und somit durch den in **19** möglichen Indenyl-Shift^[90-92] begünstigt wird.

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit berichteten Tobita et al. über eine alternative Darstellungsmethode für trisyl-substituierte Germylidin-Komplexe. Der Zugang erfolgte über die Dehydrogenierung des Hydridogermyliden-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ ^[93] mit Arylisocyanat ArNCO ($\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Ph}$), welche unter der selektiven Bildung des Wolframgermylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ ^[94] verlief.

2.2 Reaktivität von Gruppe 6-Germylidin-Komplexen

Das Reaktionsverhalten von Übergangsmetall-Carbin-Komplexen wurde seit Ihrer Entdeckung ausgiebig untersucht^[35,95–98]. Im Gegensatz dazu lagen zu Beginn der vorliegenden Arbeit keinerlei Untersuchungen zur Reaktivität der höheren Homologen vor. Dies ist erstaunlich, da die Reaktivität von Carbin-Komplexen mittlerweile nicht mehr nur von rein akademischen Interesse ist, sondern zum Beispiel im Rahmen der Alkinmetathese¹² bereits breite Anwendung in der organischen Synthesechemie gefunden hat.

Desweiteren finden sich nach wie vor nur sehr wenige Beispiele von strukturell charakterisierten Germyliden-Komplexen in der Literatur.¹³ Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch Germylidin-Komplexe in Analogie zu Fischer-Carbin-Komplexen diverse Additionsreaktionen eingehen können, durch die sich Komplexe mit Metall-Germanium-Doppelbindungen herstellen lassen.

2.2.1 Additionsreaktionen mit Nukleophilen

2.2.1.1 Addition von N-heterocyclischen Carbenen

In Analogie zu den Kohlenstoffatomen in Carbin-Komplexen des Fischer-Typs, besitzen die Germanium-Zentren der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Germylidin-Komplexe elektrophilen Charakter. Die Verbindungen reagieren mit Nukleophilen unter Ausbildung stabiler Addukte, zum Beispiel reagiert der Germylidin-Komplex **1** selektiv mit dem N-heterocyclischen Carben Im-Me_4 (1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden)^[99] (**21**) unter Bildung des zwitterionischen Germyliden-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**1-Im**, Schema 10).¹⁴

Verbindung **1-Im** ist ein grün gefärbter, thermisch sehr stabiler Feststoff, der erst bei 205 °C schmilzt. Die Verbindung ist in aliphatischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich, was ein erster Hinweis auf ihre zwitterionische Struktur ist.

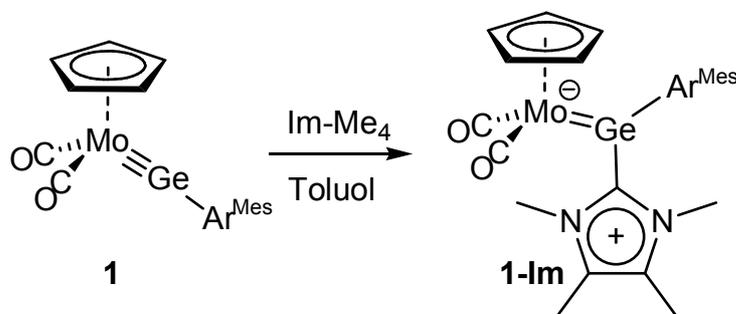
Durch die Koordination des NHCs **21** wird die Elektronendichte am Molybdän-Zentrum deutlich erhöht, was sich unter anderem in der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden ($\nu(\text{CO})$)

¹² Vgl. Abschnitt 2.2.4.

¹³ In Abschnitt 2.5 findet sich eine Übersicht über alle strukturell charakterisierten Germyliden-Komplexe.

¹⁴ Der isolobale Chrom-Carbin-Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C}(\text{Ph})]$ addiert ebenfalls die σ -Base Trimethylphosphan unter Ausbildung des Chrom-Carben-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{PMe}_3)\text{Ph}]$ ^[100].

in Toluol: 1859, 1783 cm^{-1}) widerspiegelt. Diese sind in Folge der stärkeren Mo–CO- π -Rückbindung im Vergleich zu **1** ($\nu(\text{CO})$ in Toluol: 1935, 1874 cm^{-1}) deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die stärkere Rückbindung lässt sich auch in einer leichten Verkürzung der M–C_{CO}-Bindungslängen in **1-Im** ($d_{\text{Mo-C}} = 193,4(2) \text{ pm}^{15}$), verglichen mit denen des Germylidin-Komplexes **1** ($d_{\text{Mo-C}} = 195,5(5) \text{ pm}^{15}$), erkennen.



Schema 10: Addition des N-heterocyclischen Carbens Im-Me₄ an den Molybdän-Germylidin-Komplex **1**.

In den NMR-Spektren von **1-Im** sind sowohl die Resonanz der Carbonylgruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 ($\delta = 242.6 \text{ ppm}$) als auch die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen des Cyclopentadienylrings (^1H , $\delta_{\text{Cp}} = 5.18 \text{ ppm}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $\delta_{\text{Cp}} = 88.1 \text{ ppm}$) im Vergleich zu **1** (^1H , $\delta_{\text{Cp}} = 4.70 \text{ ppm}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $\delta_{\text{Cp}} = 86.3 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{CO}} = 231.0 \text{ ppm}$) deutlich ins Tieffeld verschoben. Die Resonanz des germaniumgebundenen Kohlenstoffatoms ($\delta_{\text{ipso}} = 158.6 \text{ ppm}$) dagegen, ist im Vergleich zu der Ausgangsverbindungen **1** ($\delta_{\text{ipso}} = 165.0 \text{ ppm}$) leicht ins Hochfeld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung deutet darauf hin, dass nicht nur die Elektronendichte am Molybdän-Zentrum, sondern auch die am Germanium-Atom durch die Koordination des N-heterocyclischen Carbens erhöht wird. Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Atoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1-Im** erscheint bei 171.9 ppm und liegt damit zwischen den Signalen des freien Imidazol-2-ylidens ($\delta = 212.7 \text{ ppm}$, Benzol- d_6)^[99] und des entsprechenden Imidazoliumchlorids ($\delta = 136.9 \text{ ppm}$, Chloroform- d_1)^[55], was den Donor-Akzeptor Charakter der Ge–C_{Carben}-Bindung widerspiegelt. Die per RKSA ermittelte Molekülstruktur von **1-Im** ist in Abbildung 13 dargestellt. Der Germylidin-Ligand in **1-Im** nimmt eine aufrechte Konformation¹⁶ ein, in der der *m*-Terphenylsubstituent dem Cyclopentadienyl-Ring zugewandt ist. Das Germanium-Zentrum in **1-Im** ist trigonalplanar koordiniert (Σ° um Ge: 359,6°), die Winkel um das Germanium-Zentrum unterscheiden sich dabei deutlich voneinander. Der Mo–Ge–C1-Winkel (142,27(4)°) ist

¹⁵ Der Durchschnittswert der M–CO-Bindungslängen ist angegeben.

¹⁶ Die aufrechte Konformation des Germylidin-Liganden in **34** kann durch den relativ kleinen Diederwinkel von 33,17° zwischen der Ebene des Germylidin-Liganden (beste Ebene durch die Atome Mo, Ge, C_{Aryl} und C_{Carben}) und der durch die Atome Ge, Mo und Cg definierten Ebene verdeutlicht werden. Cg bezeichnet hierbei den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings. Der entsprechende Winkel in **7-Im** beträgt 13,38°.

aufgrund des sterischen Anspruchs des *m*-Terphenyl-Liganden im Vergleich zu den beiden weiteren Winkeln ($\angle_{\text{C1-Ge-C25}} = 96,80(6)^\circ$; $\angle_{\text{C25-Ge-Mo}} = 120,57(4)^\circ$) deutlich aufgeweitet.

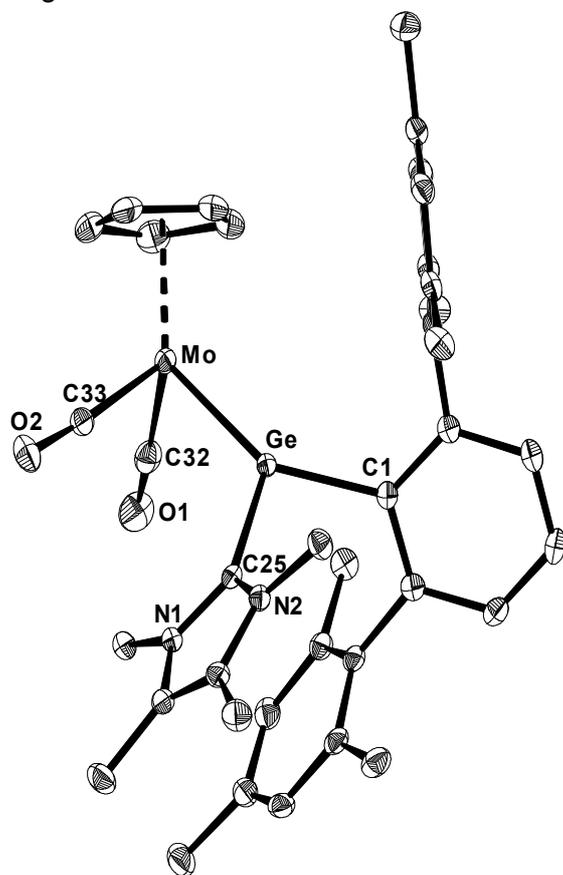


Abbildung 13: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **1-Im** · 1,5 Toluol im Kristall (Werte für **7-Im** · 1,5 *n*-Hexan sind in eckigen Klammern angegeben). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K (**1-Im**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge–Mo 239,24(2) [240,15(5)]; Ge–C1 201,5(1) [200,2(3)]; Ge–C25 204,9(1) [204,3(3)]; C25–N1 135,0(2) [134,7(4)]; C25–N2 135,5(2) [134,8(4)]; Mo–C32 195,5(2) [192,9(4)]; Mo–C33 191,2(2) [191,0(4)]; Mo–Cg 203,32(8) [203,7(2)]; C32–O1 117,2(2) [118,2(4)]; C33–O2 117,9(2) [117,9(4)]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge–Mo 142,27(4) [148,76(9)]; C1–Ge–C25 96,80(6) [101,5(1)]; C25–Ge–Mo 120,57(4) [107,84(9)]; Ge–Mo–C32 85,63(5) [85,2(1)]; Ge–Mo–C33 89,92(5) [92,2(2)]; C32–Mo–C33 87,56(7) [78,7(2)]; N1–C25–N2 105,0(1) [105,0(2)]; N1–C25–Ge 128,1(1) [125,9(2)]; N2–C25–Ge 126,7(1) [123,3(2)].

Die Mo–Ge-Bindungslänge in **1-Im** beträgt 239,24(2) pm und ist damit die kürzeste, die bisher in Gernyliden-Komplexen des Molybdäns beobachtet wurde (vgl. Tabelle 18, S. 120), was für das Vorliegen einer starken Mo–Ge- π -Bindung spricht.

Einer der peripheren Mesitylringe des *m*-Terphenyl-Liganden ist annähernd koplanar zu dem N-heterocyclischen Carben angeordnet. Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die Atome des Imidazol-2-ylidens (C25, C26, C27, N1, N2) und der besten Ebene durch die sechs aromatischen Kohlenstoffatome des Mesitylrings beträgt nur 8,96°. Die Ebene des zentralen Phenyl-Rings des *m*-Terphenyl-Liganden ist nicht koplanar zur Gernyliden-Ebene angeordnet, sondern etwas verdreht.¹⁷ Das germanium-gebundene Kohlenstoffatom des Im-Me₄-Fragmentes weist eine trigonal-planare Koordinations-

geometrie auf (Σ° um C25: 359,8°). Der ringinterne N–C–N-Winkel ($\angle_{\text{N-C-N}} = 105,0(1)^\circ$) ist etwas größer als der in dem freien N-heterocyclischen Carben Im-Me₄ ($\angle_{\text{N-C-N}} = 101,5(1)^\circ$)^[101], und nähert sich damit den üblicherweise in Imidazolium-Salzen

¹⁷ Die Diederwinkel zwischen zwischen der Ebene des Gernyliden-Liganden und der besten Ebene durch die sechs Atome des zentralen Phenyl-Rings beträgt 50,88°.

beobachteten Werten an.¹⁸ Die C_{Carben}-Ge-Bindungslänge ($d_{\text{Ge}-\text{C}^2, \text{NHC}} = 204,9(1) \text{ pm}$) ist etwas kürzer als in dem Aryl(chloro)germylen **22-Cl** ($d_{\text{Ge}-\text{C}^2, \text{NHC}} = 207,1(3) \text{ pm}$). Sie liegt am oberen Ende des normalerweise für Ge-C-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von 190–205 pm^[71], was auf das Vorliegen einer relativ starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem N-heterocyclischen Carben und dem Germanium-Zentrum hindeutet.

Analog zur Darstellung von **1-Im** wurde auch das Carben-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**7-Im**) synthetisiert. Die strukturellen und spektroskopischen Daten zeigen gute Übereinstimmung mit denen von **1-Im**. Die Synthese des (C₆H₃-2,6-Trip₂)-substituierten Carben-Adduktes **7-Im** wurde neben der Additionsreaktion des freien N-heterocyclischen Carbens an den Germylidin-Komplex **7** auch über eine andere Route durchgeführt. Analog zur Synthese des Silicium-Analogons **5** wurde die Synthese durch die Reaktion des Carben-Adduktes $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ ^[55] (**22-Cl**) des entsprechenden *m*-Terphenylgermylens mit dem Carbonyl-Metallat **4** bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei nach rot-braun und zeigte die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von Verbindung **7-Im**. Analog zur Synthese des Silicium-Analogons von **7**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ ^[56] (**4**, vgl. Schema 4), führte die weitere Umsetzung mit dem lewis-sauren Triarylboran $\text{B}(\textit{p-Tol})_3$ (**23**) in Toluol bei Raumtemperatur zur Bildung des Germylidin-Komplexes **7**, welcher IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Bei der Reaktion bildet sich das Boran-Carben Addukt $(\textit{p-Tol})_3\text{B}(\text{Im-Me}_4)$ (**23-Im**).¹⁹

Zur Darstellung von **7** hat diese Syntheseroute keine praktische Bedeutung, allerdings legt die Durchführbarkeit dieser Route die Vermutung nahe, dass sich dieser Ansatz auf weitere Carben-Addukte von Germylenen übertragen lässt. Im Gegensatz zu freien (Chloro)germylenen RGeCl sind die carben-stabilisierten Germylene $\text{RGeCl}(\text{NHC})$ wesentlich reaktionsträger, so dass sich aufgrund dieser thermodynamischen Stabilisierung Germylene mit bisher nicht auftretenden Substituenten darstellen lassen (vgl. Abschnitt 1.1 und Abschnitt 2.4.1.1). Da der Zugang zu Germylidin-Komplexen im Wesentlichen durch die Verfügbarkeit geeigneter Germanium(II)-Vorstufen beschränkt ist, hat diese Synthesestrategie das Potential einen neuen Weg zu bisher unbekanntem Germylidin-Verbindungen zu eröffnen (vgl. Abschnitt 2.4.2.).

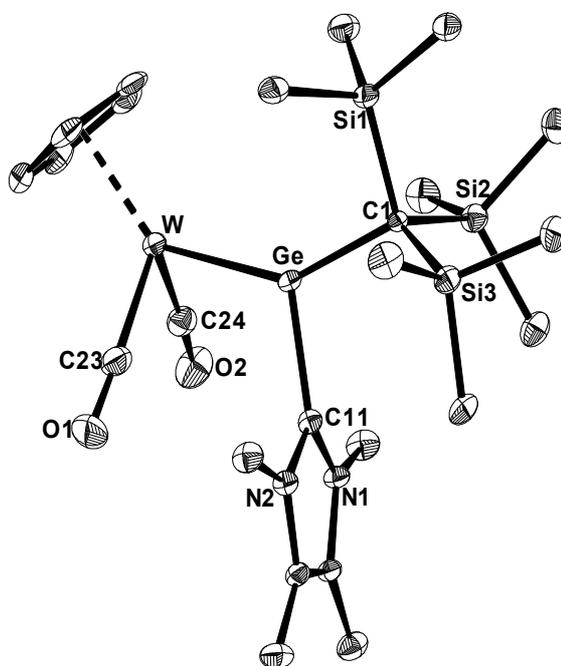
¹⁸ Der ringinterne N-C-N-Winkel in 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid beträgt $108,3(1)^\circ$ ^[101].

¹⁹ Bei Verbindung **23-Im** handelt es sich um eine thermodynamisch äußerst stabile Verbindung (vgl. Literaturstelle [56]). In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für Boran-Carben Addukte, Literaturstelle [102] enthält eine aktuelle Übersicht.

Die trisyl-substituierten Germylidin-Komplexe **17-Mo** und **17-W** reagieren ebenfalls selektiv mit Im-Me₄ unter Bildung der Germylidin-NHC-Addukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (M = Mo; **17-Mo-Im**, M = W, **17-W-Im**). Die Verbindungen wurden als rotbrauner (**17-Mo-Im**), bzw. dunkel rot-violetter Feststoff (**17-W-Im**) isoliert. Beide Verbindungen sind thermisch stabil und beginnen sich bei 174 °C (**17-Mo-Im**) und 140 °C (**17-W-Im**) zu zersetzen.

Die Molekülstrukturen von **17-W-Im** und **17-Mo-Im** (Abbildung 14) entsprechen im Wesentlichen denen der Verbindungen **1-Im** und **7-Im**. Die M–Ge-Bindungslängen betragen 240,04(5) pm (**17-Mo-Im**) und 240,15(4) pm (**17-W-Im**) und liegen damit ebenfalls im unteren Bereich der bisher beobachteten Bindungslängen in Germyliden-Komplexen.

Abbildung 14: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **17-W-Im** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Werte für **17-Mo-Im** sind in eckigen Klammern angegeben): W–Ge 240,15(4) [240,04(5)]; W–C23 193,3(4) [193,3(4)]; W–C24 192,4(4) [192,6(4)]; Ge–C1 204,6(3) [205,6(4)]; Ge–C11 205,3(3) [206,0(4)]; C11–N1 135,9(4) [134,7(5)]; C11–N2 135,5(4) [135,8(5)]; C1–Si1 191,5(3) [191,3(4)]; C1–Si2 191,3(3) [191,3(4)]; C1–Si3 190,4(3) [190,2(3)]; C23–O1 116,9(4) [117,0(5)]; C24–O2 117,9(4) [117,6(5)]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: W–Ge–C1 142,78(9) [142,8(1)]; W–Ge–C11 111,3(1) [111,5(1)]; C1–Ge–C11 105,8(1) [105,6(1)]; Ge–W–C23 88,3(1) [87,9(1)]; Ge–W–C24 86,5(1) [86,3(1)]; C23–W–C24 82,8(2) [82,5(2)]; Ge–C1–Si1 103,4(2) [103,1(2)]; Ge–C1–Si2 109,3(2) [109,1(2)]; Ge–C1–Si3 114,9(2) [114,7(2)]; N1–C11–N2 104,2(3) [104,6(3)]; N1–C11–Ge 126,4(2) [125,7(3)]; N2–C11–Ge 128,4(2) [128,7(3)]; Si1–C1–Si2 108,8(2) [109,2(2)]; Si1–C1–Si3 110,4(2) [110,6(2)]; Si2–C1–Si3 109,8(2) [109,8(2)].



Die Germanium-Zentren sind trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme (Σ°) um Germanium: **17-Mo-Im**: 359,8°; **17-W-Im**: 359,9°) und der Germyliden-Ligand nimmt in beiden Verbindungen eine aufrechte Konformation ein, in der der Trisyl-Substituent dem Cyclopentadienyl-Ring zugewandt ist.

Die spektroskopischen Daten zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit denen der Verbindungen **1-Im** und **7-Im**. So erscheinen zum Beispiel die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen

der koordinierten Carben-Kohlenstoffatome (**17-Mo-Im**, $\delta = 172.9$ ppm; **17-W-Im**, $\delta = 178.3$ ppm) bei einer ähnlichen Position wie die der *m*-terphenyl-substituierten Verbindungen und die Signale der germaniumgebundenen Kohlenstoffatome sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **17-Mo** ($\delta_{\text{Ge-C}} = 72.6$ ppm) und **17-W** ($\delta_{\text{Ge-C}} = 68.4$ ppm) ebenfalls stark hochfeldverschoben (**17-Mo-Im**, $\delta_{\text{Ge-C}} = 34.8$ ppm; **17-W-Im**, $\delta_{\text{Ge-C}} = 36.6$ ppm).

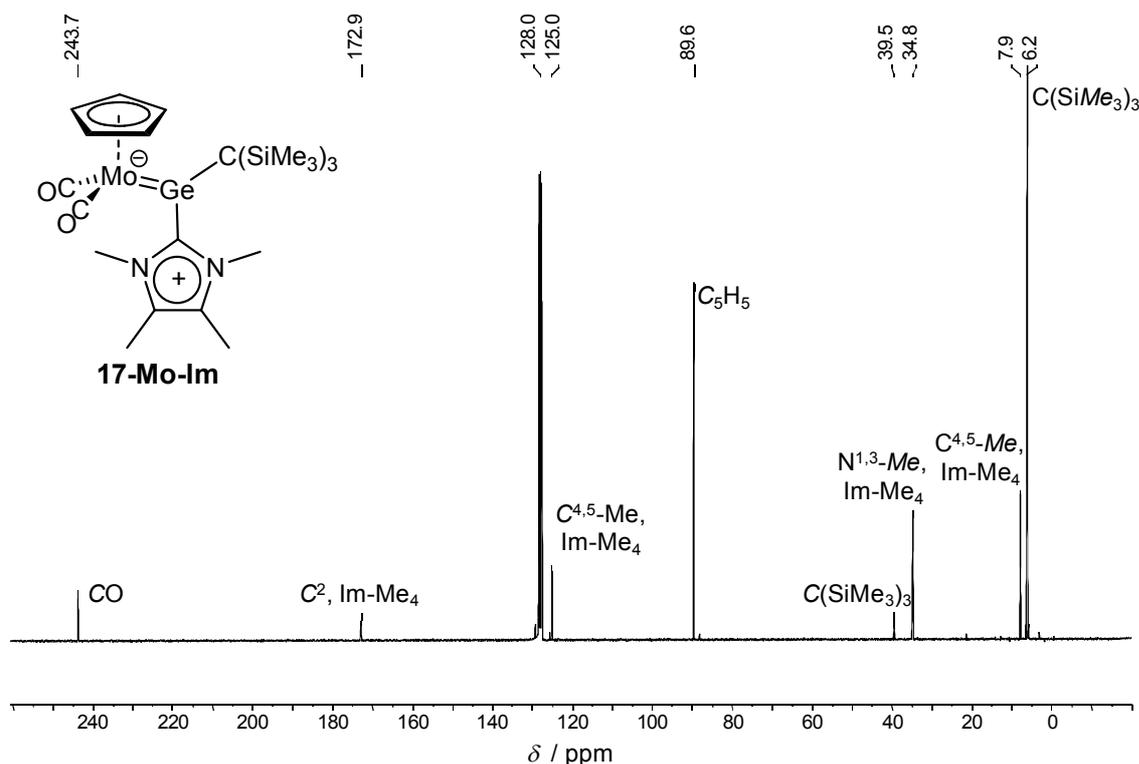


Abbildung 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **17-Mo-Im** in Benzol- d_6 bei 298 K.

Die drei Si–C–Si-Winkel in **17-Mo-Im** ($\Sigma^\circ \text{CSi}_3$ 329,6°) und **17-W-Im** ($\Sigma^\circ \text{CSi}_3$ 329,0°) sind etwas spitzer als die entsprechenden Winkel in den Germylidin-Komplexen **17-Mo** ($\Sigma^\circ \text{CSi}_3$ 338,7°) und **17-W** ($\Sigma^\circ \text{CSi}_3$ 339,0°).

Tabelle 4: Si–C1–Si-Winkel in den Verbindungen **17-Mo**, **17-W**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im**.

	$\angle_{\text{Si-C1-Si}}$			Σ°
17-Mo	113,20(5)°	111,17(5)°	114,33(6)°	338,7°
17-W	113,1(2)°	111,3(3)°	114,6(4)°	339,0°
17-Mo-Im	109,2(2)°	110,6(2)°	109,8(2)°	329,6°
17-W-Im	108,8(2)°	110,4(2)°	109,8(2)°	329,0°

Der stärkere Grad der Pyramidalisierung des Trisyl-Substituenten deutet darauf hin, dass das zentrale Kohlenstoffatom des Trisyl-Substituenten Hybridorbitale mit höherem p-Anteil für die Bindung zu den Siliciumatomen heranzieht. Für die Ausbildung der Bindung zu dem Germanium-Atom wird folglich ein Hybridorbital mit höherem s-Anteil verwendet, was darauf hindeutet, dass das Germanium-Zentrum in **17-Mo-Im** und **17-W-Im** insgesamt elektropositiver ist als in den Gerymidin-Komplexen **17-Mo** und **17-W** (vgl. Bent'sche Regel^[103]).

Wie in den *m*-terphenyl-substituierten Derivaten, sind die $\nu(\text{CO})$ -Resonanzen im Vergleich zu den entsprechenden Gerymidin-Komplexen deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Abbildung 16).

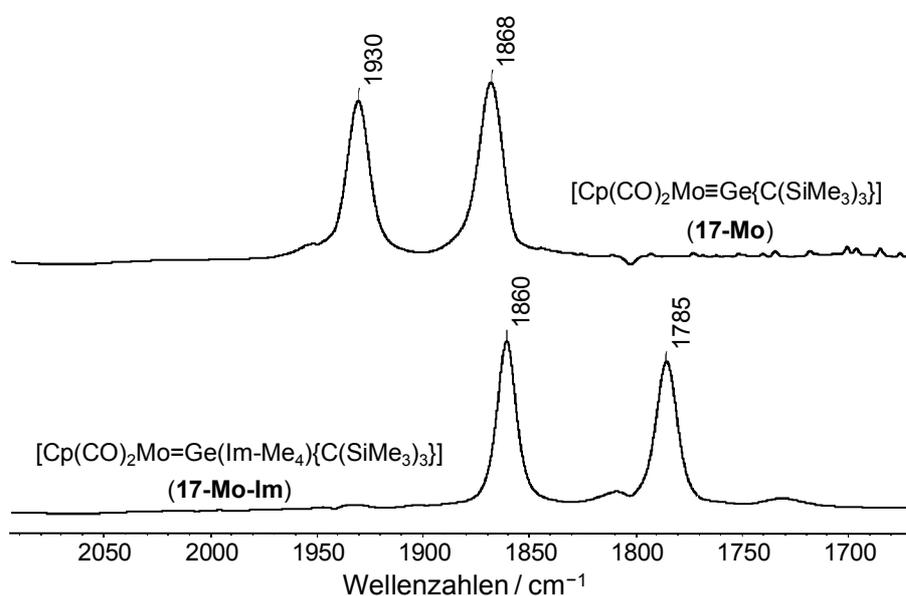


Abbildung 16: IR-Spektren von **17-Mo** (oben) und **17-Mo-Im** (unten) in Toluol bei 293 K im Bereich zwischen 1650 und 2100 cm⁻¹.

Ein Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Carben-Addukte **1-Im**, **7-Im**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im** zeigt, dass die Liganden $\{\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{Ar}^{\text{Mes}})\}$, $\{\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{Ar}^{\text{Trip}})\}$ und $\{\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{Tsi})\}$ alle ein ähnliches σ -Donor/ π -Akzeptor Verhältnis aufweisen, welches deutlich größer ist als das der korrespondierenden Gerymidin-Liganden. Dies führt zu einer erhöhten Rückbindung von dem Metall auf die Carbonyl-Liganden und somit zu einer deutlichen Erniedrigung der Kraftkonstanten der C–O-Bindung.

Die bisher vorgestellten Germylidin-NHC-Addukte unterscheiden sich deutlich in Ihrer Farbigkeit. Von den vier Verbindungen **1-Im** (grün), **7-Im** (braun), **17-Mo-Im** (braun) und **17-W-Im** (rot-violett) wurden UV/Vis-Spektren in Toluol-Lösung aufgenommen (Abbildung 17).

Die Spektren sind im Wesentlichen miteinander vergleichbar, sie alle zeigen eine sehr intensive Absorptionsbande im Bereich von 392–425 nm und eine zweite, deutlich schwächere und breitere Absorptionsbande im Bereich von 514–572 nm (vgl. Tabelle 5).

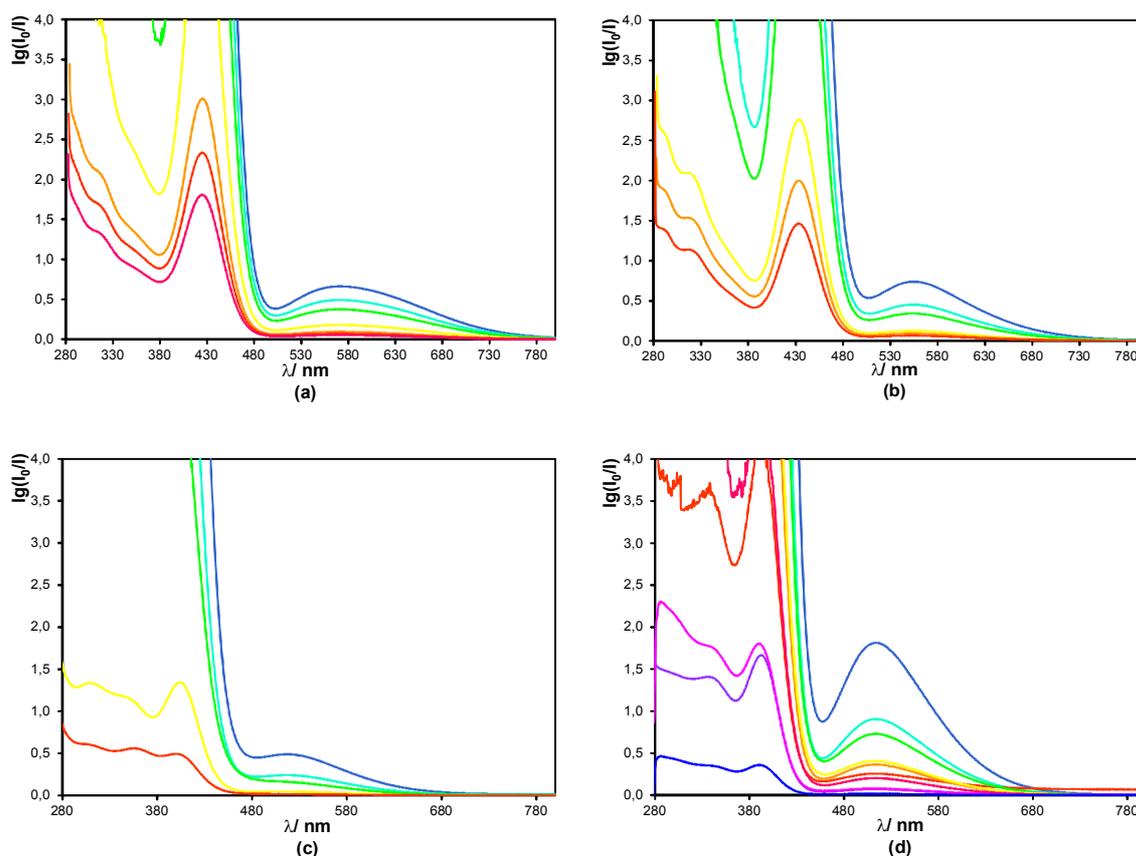


Abbildung 17: UV/Vis-Spektren der Verbindungen (a) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im}-\text{Me}_4)(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (**1-Im**); (b) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im}-\text{Me}_4)(\text{Ar}^{\text{TriP}})]$ (**7-Im**); (c) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im}-\text{Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-Mo-Im**) und (d) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im}-\text{Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-W-Im**) in Toluol.

Tabelle 5: UV/Vis-Absorptionsbanden der Verbindungen **1-Im**, **7-Im**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im** in Toluol. Die Absorptionskoeffizienten sind in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

	1-Im	7-Im	17-Mo-Im	17-W-Im
Farbe	grün	braun	braun	rot-violett
Absorptionen	$\epsilon_{425} = 11268,1$ $\epsilon_{572} = 464,8$	$\epsilon_{433} = 12519,5$ $\epsilon_{555} = 607,3$	$\epsilon_{400} = 7422,5$ $\epsilon_{520} = 252,8$	$\epsilon_{392} = 9773,6$ $\epsilon_{514} = 443,9$

Darüber hinaus zeigt sich im ultravioletten Bereich der Spektren jeweils eine breite Schulter, in der kein klares Maximum zu erkennen ist.

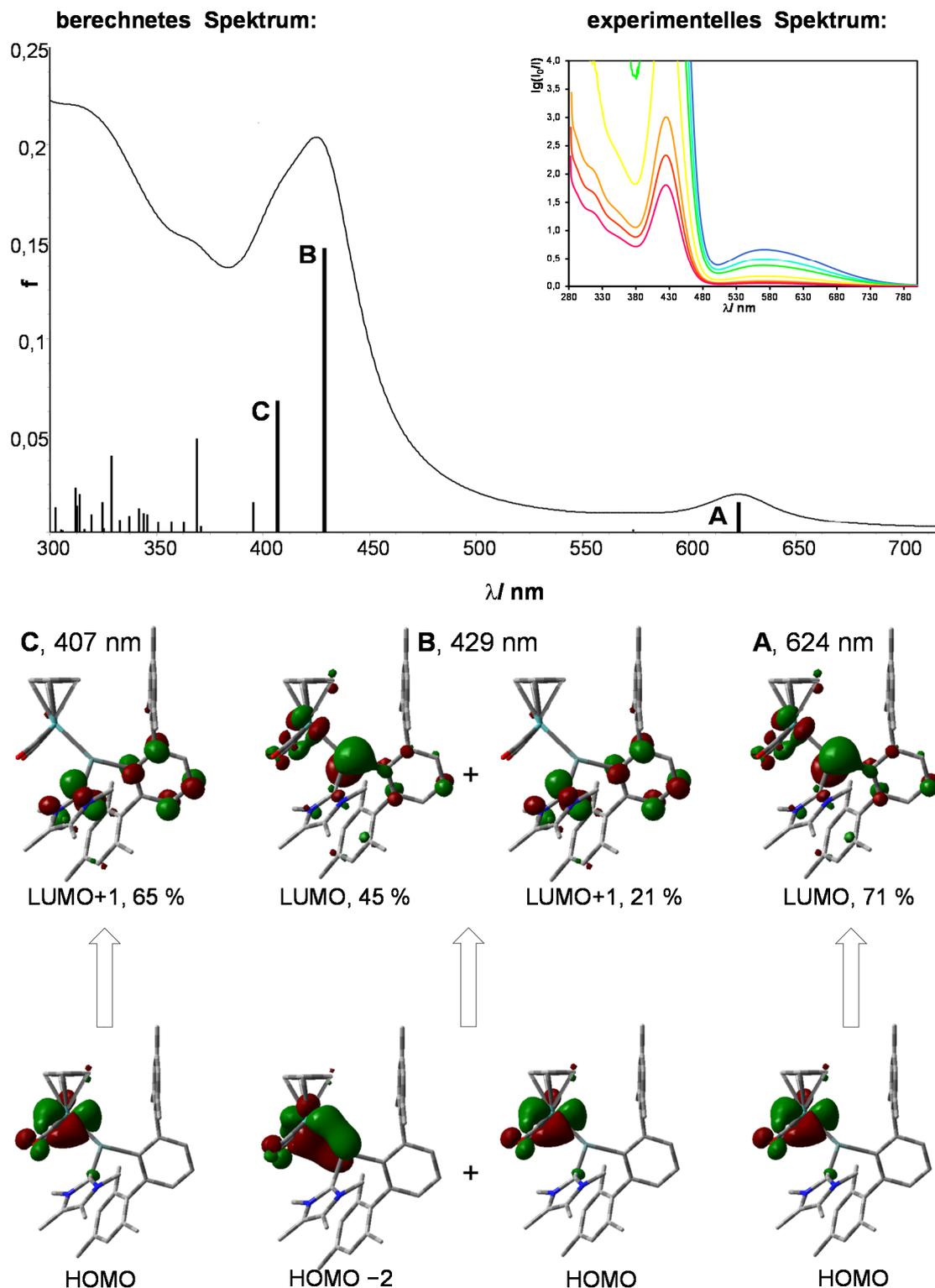


Abbildung 18: Oben: Berechnetes UV/Vis-Spektrum der Verbindung **1-Im**. Die berechneten Oszillatorstärken sind als vertikale Linien dargestellt. Unten: Elektronische Übergänge **A**, **B** und **C**, die zu den einzelnen Banden des berechneten Spektrums gehören. Die prozentuale Beteiligung der Übergänge an der Absorption ist ebenfalls angegeben.

Zu dem UV/Vis-Spektrum der Verbindung **1-Im** wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.²⁰ Das UV/Vis-Spektrum wurde durch die Berechnung der ersten 50 Übergänge simuliert. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 18 dargestellt,²¹ das simulierte Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum. Durch die drei berechneten Absorptionsbanden **A**, **B** und **C** lassen sich die beiden experimentell beobachteten Absorptionsbanden erklären.

Das simulierte Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbande **A** bei 624 nm. Diese Absorption erscheint leicht rotverschoben zu der im experimentellen Spektrum beobachteten Absorptionbande bei 572 nm und wird im Wesentlichen durch den Übergang zwischen HOMO (-4,8 eV) und LUMO (-1,67 eV) verursacht (vgl. Abbildung 18). Das HOMO des Moleküls entspricht einem nichtbindenden Metall-d-Orbital, während das LUMO das antibindende π^* -Orbital der Molybdän–Germanium-Bindung darstellt ($n1 \rightarrow \pi^*$ -Übergang, 71 %). Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen darüber hinaus, dass die scharfe Absorptionsbande im experimentellen Spektrum bei 425 nm hauptsächlich durch die Kombination von zwei berechneten Absorptionsbanden **B** und **C** zusammengesetzt ist. Die Absorptionsbande **B** wird dabei zum Einen durch den Übergang vom HOMO-2 (-4,90 eV) (Mo–Ge π -Bindung) in das LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, 45 %), zum Anderen durch den Übergang zwischen HOMO und LUMO+1 (-0,89 eV, ungefülltes p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom, $n1 \rightarrow p$ -Übergang, 21 %) verursacht. Die berechnete Absorptionsbande **C** entspricht im Wesentlichen dem $n1 \rightarrow p$ -Übergang (65 %) zwischen dem HOMO und LUMO+1. Die breite Schulter im ultravioletten Bereich des Spektrums wird durch Überlagerung einer unübersichtlichen Vielzahl von relativ schwachen Absorptionsbanden erzeugt.

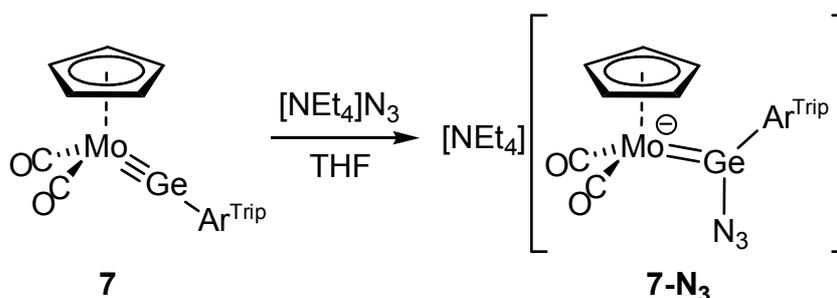
Die entsprechenden *m*-terphenyl-substituierten Germylidin-Komplexe **1** und **7** zeigen laut Literatur nur eine einzige Absorptionsbande, die jeweils bei höherer Energie liegt als die Absorptionsbanden der NHC-Addukte (**1**: $\lambda = 353$ nm, rote Farbe, $\epsilon_{353} = 6400$ ^[43]; **7**: $\lambda = 417$ nm rot-orange Farbe, $\epsilon_{417} = 1700$)^[46].

²⁰ Dipl. Chem. M. Straßmann, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn 2014. B3LYP/TZVP-Niveau der Theorie. Ausgehend von der experimentellen Festkörperstruktur wurde eine Geometrieoptimierung ohne jegliche Symmetriebeschränkungen mit dem Programm Gaussian03 durchgeführt. Die optimierten Geometrien wurden anhand ihrer harmonischen Frequenzen als Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert.

²¹ Zur Darstellung der Ergebnisse wurde das Programm Chemcraft verwendet, die Darstellung wurde mit einer Lorentz-Verbreiterung der Absorptionen mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 42$ nm ausgeführt.

2.2.1.2 Addition von Azid-Anionen

Ein weiteres Beispiel für die Elektrophilie des Germanium-Zentrums in Gertyliden-Komplexen wurde durch die Reaktion von **7** mit $[\text{NEt}_4]\text{N}_3^{[104]}$ in THF gefunden. Nach Kristallisation des Rohproduktes aus einem Toluol/*n*-Pentan Gemisch konnte die Verbindung $[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{N}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**7-N₃**) in 62 % Ausbeute als roter, kristalliner Feststoff erhalten werden.



Schema 11: Synthese des Azidogermylidens $[\text{NEt}_4][\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{N}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ **7-N₃**.

Bei **7-N₃** handelt es sich um das bisher erste Beispiel für einen azido-substituierten Gertyliden-Komplex. Die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 19) zeigt das Vorliegen von separierten²² Tetraethylammonium-Kationen neben Azidogermyliden-Komplex-Anionen.

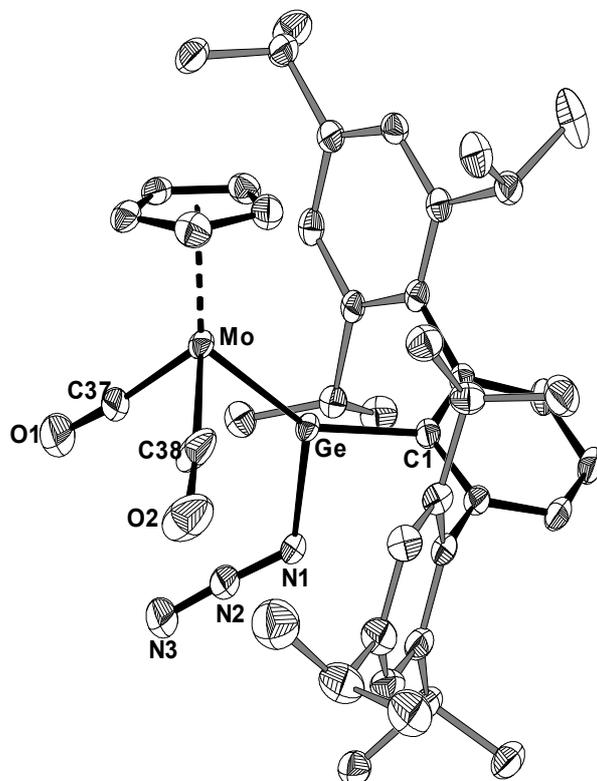


Abbildung 19: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **7-N₃** · 2 Toluol · 0,5 *n*-Hexan im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome und das $[\text{NEt}_4]$ -Kation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 235,90(4); Ge–C1 199,7(3); Ge–N1 193,9(3); N1–N2 121,7(5); N2–N3 115,0(5); Mo–C37 191,1(5); Mo–C38 191,2(5); Mo–Cg 203,32; C37–O1 118,8(5); C38–O1 118,4(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 146,22(9); Mo–Ge–N1 124,35(9); N1–Ge–C1 89,2(1); Ge–Mo–C37 93,5(1); Ge–Mo–C38 85,0(2); C37–Mo–C38 86,0(3); Ge–N1–N2 121,2(3); N1–N2–N3 176,4(4).

²² Der kürzeste interionische Kontakt beträgt 250,6(6) pm und wurde zwischen einem Wasserstoffatom des Tetraethylammonium-Ions und dem O2-Atom gefunden.

In dem Komplex-Anion liegt eine kurze Mo–Ge-Bindung vor, die mit 235,90(4) pm sogar wesentlich kürzer ist als diejenige in den Carben-Addukten **1-Im**, **7-Im**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im**. Ansonsten zeigt die Struktur des Anions von **7-N₃** in vielen Punkten gute Übereinstimmung mit denen der Carben-Addukte und der des literaturbekannten Silicium-Analogons [NEt₄][[η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo=Si(N₃)(C₆H₃-2,6-Trip₂)]^[105].

Das Germanium-Zentrum befindet sich in einer planaren Koordinationssphäre (Σ° um Ge: 359,8°), wobei der Mo–Ge–C1-Winkel (146,22(9)°) im Vergleich zu den anderen beiden Winkeln um Germanium deutlich aufgeweitet ist. Der Germyliden-Ligand in **7-N₃** nimmt eine aufrechte Konformation²³ ein, in welcher der *m*-Terphenyl-Ligand dem Cyclopentadienyl-Ring zugewandt ist. Der zentrale Phenyl-Ring des *m*-Terphenyl-Liganden ist annähernd orthogonal zur Germyliden-Ebene angeordnet.²⁴

Der N_{Azid}–Ge–C_{Aryl}-Winkel ist sehr klein (89,2(1)°), was die niedrige Tendenz des doppelt gebundenen Germaniumatoms zur Hybridisierung widerspiegelt. Der Ge–N1–N2-Winkel beträgt 121,2(3)° was auf das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am germanium-gebundenen Stickstoffatom hindeutet, welches sich in etwa in der Ebene des Germyliden-Liganden befindet. Der N₁–N₂–N₃-Winkel ist linear (176,4(4)°) und innerhalb des Azido-Substituenten sind die Bindungslängen leicht unterschiedlich ($d_{N_1-N_2} = 121,7(5)$ pm; $d_{N_2-N_3} = 115,08(5)$ pm). Die beobachteten Abstände liegen in dem Bereich zwischen den theoretisch berechneten Werten für N–N-Doppel- (120 pm, $r_{2,N} = 60$ pm) und -Dreifachbindungen (108 pm, $r_{3,N} = 54$ pm)^[70]. Die Ge–N_{Azid}-Bindung ist 193,9(3) pm lang, zeigt damit gute Übereinstimmung mit der entsprechenden Bindungslänge in dem Azidogermylen [Ge(N₃){N(SiMe₃)Mes*}] (192,7(3) pm)^[64] und ist etwas kürzer als in dem dreifach koordinierten, ketiminato-substituierten Azidogermylen LGe(N₃) (200,2(3) pm, L = CH{(C=CH₂)(CMe)(2,6-*i*Pr₂C₆H₃N)₂})^[106].

Auch die spektroskopischen Daten lassen sich mit denen der NHC-Addukte vergleichen. Das IR-Spektrum von **7-N₃** in THF zeigt zwei im Vergleich zu **7** stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden ($\nu(\text{CO})$ in THF: 1835, 1769 cm⁻¹). Zusätzlich zu diesen enthält das Spektrum auch eine sehr intensive $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Absorptionsbande der Azido-Gruppe bei 2070 cm⁻¹. Die NMR-Spektren zeigen aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Molybdän ähnliche Trends wie die der Carben-Addukte, z.B. zeigt sich eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanzen des Cyclopentadienyl-Rings

²³ Die aufrechte Konformation des Germyliden-Liganden in **7-N₃** kann durch den Diederwinkel von 4,90° zwischen der Ebene des Germyliden-Liganden (beste Ebene durch die Atome Mo, Ge, C_{Aryl} und N) und der durch die Atome Ge, Mo und Cg definierten Ebene verdeutlicht werden.

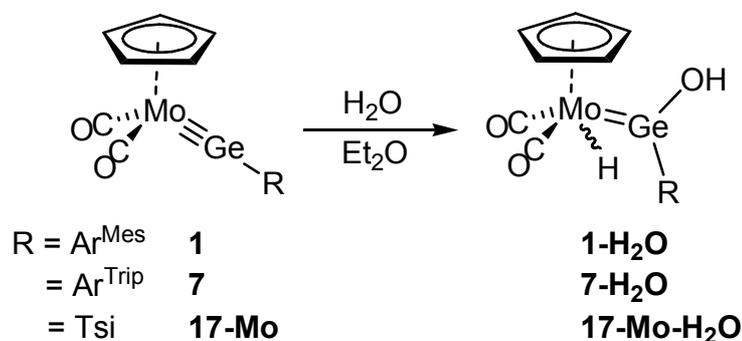
²⁴ Der Diederwinkel zwischen der Ebene des Germyliden-Liganden und der besten Ebene durch die sechs Atome des zentralen Phenyl-Rings beträgt 72,57°.

im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{Cp}} = 5.16$ ppm) und der CO-Resonanz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{Cp}} = 241.7$ ppm).

2.2.2 Aktivierung polarer Reagenzien

2.2.2.1 Hydroxy-Germyliden-Komplexe durch Aktivierung von Wasser

Zusätzlich zu den beobachteten Additionsreaktionen mit Nukleophilen wurde gefunden, dass die Germylidin-Komplexe polare Substrate aktivieren können. So führten die Reaktionen der Germylidin-Komplexe **1**, **7**, **17-Mo** und **17-W** mit stöchiometrischen Mengen von Wasser zur selektiven Bildung der Hydroxy-Germyliden-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{M}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{R})]$ (**1-H₂O**, M = Mo, R = C₆H₃-2,6-Mes₂; **7-H₂O**, M = Mo, R = C₆H₃-2,6-Trip₂; **17-Mo-H₂O**, M = Mo, R = C(SiMe₃)₃; **17-W-H₂O**, M = W, R = C(SiMe₃)₃).



Schema 12: Synthese der hydroxy-substituierten Molybdän-Germyliden-Komplexe **1-H₂O** (R = C₆H₃-2,6-Mes₂), **7-H₂O** (R = C₆H₃-2,6-Trip₂) und **17-Mo-H₂O** (R = C(SiMe₃)₃).

Nach der Zugabe einer Lösung von Wasser in 1,4-Dioxan zu Lösungen der Germylidin-Komplexe in Diethylether kam es in allen Fällen innerhalb kurzer Zeit zu einem Farbwechsel von rot (**1**), bzw. rot-orange (**7**, **17-Mo** und **17-W**) nach braun. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen zeigte eine deutliche Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden zu höheren Wellenzahlen, zum Beispiel erscheinen die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von **1-H₂O** in Diethylether bei 1954 und 1886 cm^{-1} , die des Germylidin-Komplexes **1** bei 1935 und 1874 cm^{-1} . Diese Verschiebung deutet auf eine Abnahme der Elektronendichte am Molybdän-Zentrum hin, die durch den zusätzlichen Hydrido-Liganden und die Elektronegativität des Hydroxy-Substituenten verursacht wird.

Nach Aufarbeitung wurden die Hydroxy-Germyliden-Komplexe **1-H₂O**, **7-H₂O**, **17-Mo-H₂O** und **17-W-H₂O** als braune Feststoffe erhalten. Die ^1H -NMR-Spektren der vier Verbindungen in Benzol-*d*₆ zeigen jeweils eine Hydrid-Resonanz bei hohem Feld (**1-H₂O** $\delta = -7.74$ ppm, **7-H₂O** $\delta = -6.87$ ppm, **17-Mo-H₂O** $\delta = -7.79$ ppm, **17-W-H₂O**

$\delta = -7.58$ ppm), was auf metallgebundene Hydrido-Liganden hinweist. Zusätzlich tauchen Signale bei $\delta = 3.89$ ppm (**1-H₂O**), $\delta = 4.23$ ppm (**7-H₂O**), $\delta = 3.80$ ppm (**17-Mo-H₂O**) und $\delta = 3.93$ ppm (**17-W-H₂O**) auf, die den Hydroxy-Substituenten zugeordnet werden können. Im Einklang damit zeigen die Festkörper IR-Spektren $\nu(\text{OH})$ -Absorptionsbanden bei 3591 (**1-H₂O**), 3561 (**7-H₂O**), 3610 (**17-Mo-H₂O**) und 3614 cm^{-1} (**17-W-H₂O**).

Die Molekülstrukturen von **1-H₂O** und **17-Mo-H₂O** wurden per RKSA bestimmt und sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 dargestellt. Die Verbindungen enthalten wie die Im-Me₄-Addukte einen Gernyliden-Liganden mit einem trigonal-planar koordinierten Germaniumatom (Σ° um Ge: **1-H₂O** 359,7°, **17-Mo-H₂O** 358,8°). Während der Gernyliden-Ligand in **17-Mo-H₂O** eine aufrechte Konformation einnimmt, ist dieser in **1-H₂O** leicht verdreht.²⁵ Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Beispielen sind in beiden Verbindungen die Hydroxy-Gruppen den Cyclopentadienyl-Ringen zugewandt und nicht die sterisch anspruchsvollen Substituenten. Die Ebene des zentralen Phenyl-Rings des *m*-Terphenyl-Liganden in **1-H₂O** ist annähernd orthogonal zur Ebene des Gernyliden-Liganden angeordnet.²⁶

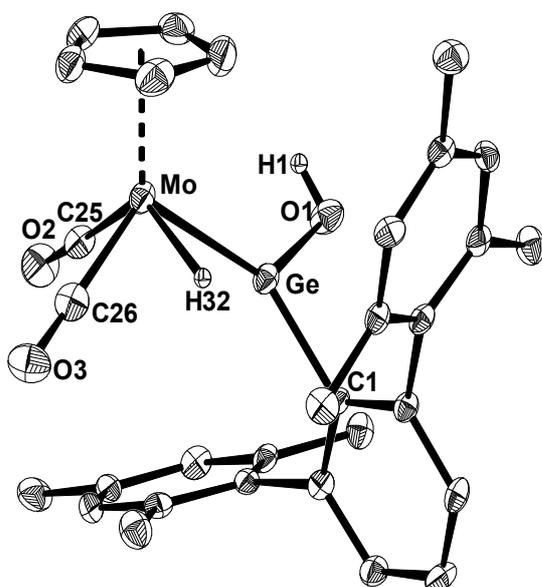


Abbildung 20: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **1-H₂O** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome (außer Mo–H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo–Ge 240,31(7); Mo–C25 196,3(6); Mo–C26 194,1(7); Mo–H32 170(6); Mo–Cg 200,6(3); Ge–C1 195,1(5); Ge–O1 179,8(4); C25–O2 116,7(6); C26–O3 117,1(7); Mo–Ge–C1 139,1(2); Mo–Ge–O1 121,6(1); C1–Ge–O1; 99,0(2); Ge–Mo–H32 64,6(2); Ge–Mo–H32 65(2); Ge–Mo–C25 81,0(2); Ge–Mo–C26 107,7(2); C25–Mo–C26 84,9(2).

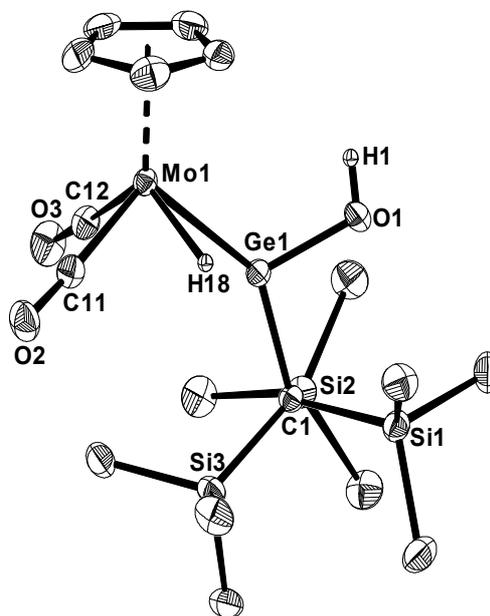
Die Position der Hydrido-Liganden konnte ebenfalls ermittelt werden, diese nehmen im Festkörper eine verbrückende Position über der Mo–Ge-Bindung ein. Die Präsenz des Hydrido-Liganden führt zu einer deutlichen Aufweitung einer der beiden Ge–Mo–C_{CO}-Winkel (**1-H₂O**: $\angle_{\text{Ge-Mo-C25}} = 81,0(2)^\circ$, $\angle_{\text{Ge-Mo-C26}} = 107,7(2)^\circ$; **17-Mo-H₂O**: $\angle_{\text{Ge-Mo-C12}} =$

²⁵ Die Diederwinkel zwischen der Ebene der Gernyliden-Liganden (beste Ebene durch die Atome Mo, Ge, C_{Aryl} und O) und der Ebene durch die Atome Ge, Mo und Cg betragen 40,27° (**1-H₂O**) und 4,22° (**17-Mo-H₂O**).

²⁶ Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die sechs Atome des Phenyl-Rings und der Gernyliden-Ebene beträgt 82,29°.

83,8(8)°, $\angle_{\text{Ge-Mo-C26}} = 105,6(6)^\circ$). Als Konsequenz daraus sind die beobachteten $\text{C}_{\text{CO}}\text{-Mo-C}_{\text{CO}}$ -Winkel kleiner als in den Ausgangsverbindungen (z.B. **17-Mo** 89,09(5)° vs. **17-Mo-H₂O** 81,8(2)°).

Abbildung 21: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **17-Mo-H₂O**²⁷ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome (außer Mo-H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo-Ge 240,31(7); Mo-C25 196,3(6); Mo-C26 194,1(7); Mo-H32 170(6); Mo-Cg 200,6(3); Ge-C1 195,1(5); Ge-O1 179,8(4); C25-O2 116,7(6); C26-O3 117,1(7); Mo-Ge-C1 139,1(2); Mo-Ge-O1 121,6(1); C1-Ge-O1 99,0(2); Ge-Mo-H32 64,6(2); Ge-Mo-H32 65(2); Ge-Mo-C25 81,0(2); Ge-Mo-C26 107,7(2); C25-Mo-C26 84,9(2).



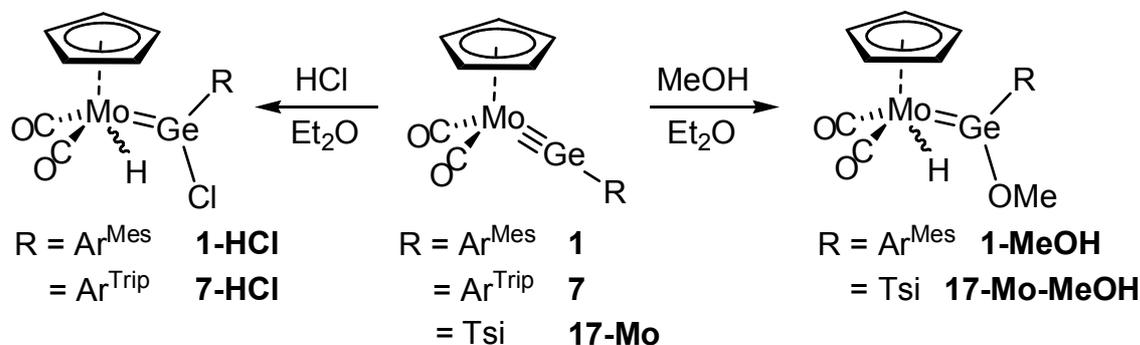
Die Ge-O1-Bindungslängen betragen 179,8(4) pm (**1-H₂O**) und 179,4(3) pm (**17-Mo-H₂O**) und liegen damit in dem typischerweise für Germanium-Sauerstoff-Einfachbindungen beobachteten Bereich von 175–185 pm^[71]. Sie zeigen darüber hinaus gute Übereinstimmung mit anderen hydroxy-substituierten Germanium(II)-Verbindungen, z.B. der Verbindung $[\text{HC}\{(\text{CMe})(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2\text{Ge}(\text{OH})]$ ($d_{\text{Ge-O}} = 182,8(1)$ pm)^[107] oder dem Digerman $\text{Ar}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{OH})\text{Ar}_2$ ($d_{\text{Ge-O}} = 182,0(3)$ pm, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,5-Me}_2$)^[108].

2.2.2.2 Methoxy- und chloro-substituierte Germyliden-Komplexe

Analog zu der Aktivierung von Wasser führten auch die Reaktionen von **1** mit 1,4-Dioxan-Lösungen von Methanol oder Chlorwasserstoff zur Bildung von Methoxy- und Chloro-Germyliden-Verbindungen des Molybdäns (Schema 13). Der Methoxy-Germyliden-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]$ (**1-MeOH**) wurde als brauner Feststoff in 82 % Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen und strukturellen Daten zeigen gute Übereinstimmung mit denen des Hydroxy-Germyliden-Komplexes **1-H₂O**. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Hydrid-Resonanz bei hohem Feld ($\delta = -7.78$ ppm) und ein Signal bei $\delta = 3.51$ ppm, welches den drei Protonen des Methoxy-Substituenten

²⁷ Die ungewichteten Mittelwerte χ_u der Bindungslängen von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind angegeben. Die Standardabweichung σ (Wert in Klammern) wurde mit folgender Formel berechnet: $\sigma^2 = \sigma (\chi_i - \chi_u)^2 / (n^2 - n)$. Dabei steht χ_i für die individuellen Werte und $n = 2$.

zugeordnet werden kann. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden in den IR-Spektren sind deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben (**1-MeOH**: $\nu(\text{CO})$, Et_2O = 1954, 1896(sh), 1887 cm^{-1} ; **1**: $\nu(\text{CO})$, Et_2O = 1939, 1879 cm^{-1}) allerdings taucht zusätzlich zu den beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden eine Schulter an der symmetrischen Streckschwingungsbande bei 1887 cm^{-1} auf.



Schema 13: Synthese von Methoxy- und Chloro-Germylyden-Komplexen des Molybdäns (links: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$: **1-HCl**; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$: **7-HCl**; rechts: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$: **1-MeOH**; $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$: **17-Mo-MeOH**).

Die analoge, trisyl-substituierte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-Mo-MeOH**) konnte ebenfalls dargestellt werden. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung zeigen gute Übereinstimmung mit denen der Verbindung **1-MeOH**.

Der Chloro-Germylyden-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**1-HCl**) wurde als orange-roter, kristalliner Feststoff in 76 % Ausbeute erhalten. Während die Reaktionen mit Wasser und Methanol mit sehr hoher Selektivität verliefen, zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes die Bildung einer geringen Menge einer weiteren Substanz, die kein Hydrid-Signal enthielt. Es wurde nicht geklärt, um welche Substanz es sich bei dem Nebenprodukt handelt, die Verbindung konnte aber durch Waschen mit *n*-Hexan bei -60°C und anschließender Umkristallisation abgetrennt werden. Die $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ -substituierte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**7-HCl**) wurde ebenfalls hergestellt, die Synthese verlief ohne die Bildung der bei der Darstellung von **1-HCl** beobachteten Nebenkomponente.

Durch den elektronegativen Chloro-Substituenten und den Hydrido-Liganden am Metallzentrum sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **1-HCl** ebenfalls deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\nu(\text{CO})$ in Et_2O : 1969 und 1906 cm^{-1}). Der Effekt ist noch etwas stärker ausgeprägt als bei den Hydroxy- und Methoxy-Derivaten **1-H₂O** und **1-MeOH**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1-HCl** zeigt eine Hydrid-Resonanz bei

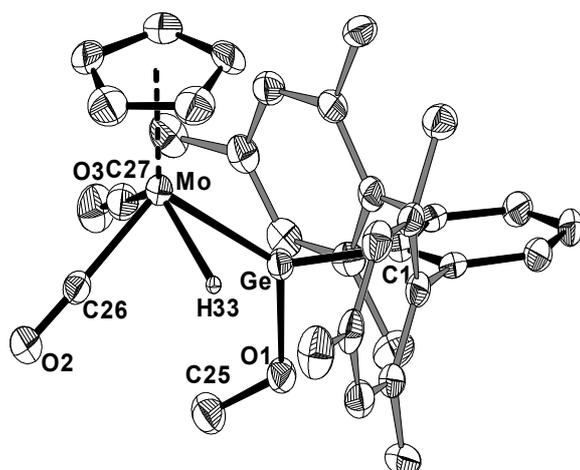
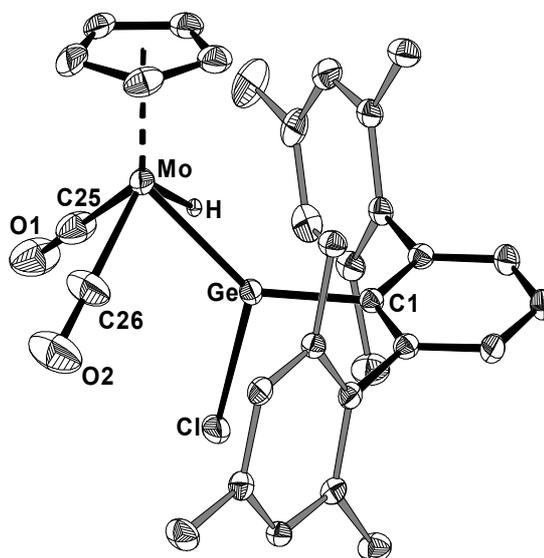


Abbildung 22: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **1-MeOH** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome (außer Mo–H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge–Mo 241,19(5); Mo–H 175(4); Mo–C26 194,1(4); Mo–C27 195,2(4); Mo–Cg 200,94; C26–O2 116,8(4); C27–O3 116,1(4); Ge–C1 195,8(3); Ge–O1 177,1(2); O1–C25 143,2(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge–Mo 139,1(1); C1–Ge–O1 95,4(1); O1–Ge–Mo 124,99(8); Ge–O1–C25 121,2(2); C26–Mo–C27 78,7(2); C26–Mo–Ge 105,2(1); C27–Mo–Ge 81,4(1); Ge–Mo–H 51(1).

Abbildung 23: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **1-HCl** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge–Mo 239,21(5); Ge–C1 196,0(3); Ge–Cl 220,6(1); Mo–H 172(5); Mo–C25 194,7(5); Mo–C26 194,6(5); Mo–Cg 201,1(2); C25–O1 116,6(6); C26–O2 194,6(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge–Mo 140,2(1); C1–Ge–Cl 102,9(1); Cl–Ge–Mo 116,66(3); C25–Mo–C26 79,3(3); Ge–Mo–C25 94,6(1); Ge–Mo–C26 82,0(2); Ge–Mo–H 51,6(2).



$\delta = -6.83$ ppm, die im Vergleich zu **1-H₂O** und **1-MeOH** etwas zu tieferem Feld verschoben ist.

Die Molekülstrukturen von **1-MeOH** und **1-HCl** wurden per RKSA bestimmt und sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt. Die Geryliden-Liganden in **1-MeOH** und **1-HCl** sind planar (Σ° um Ge: **1-MeOH**, 359,5°; **1-HCl**, 359,8°) und nehmen eine aufrechte Konformation²⁸ ein, allerdings unterscheidet sich die Anordnung der Substituenten von der des Geryliden-Liganden in dem analogen Hydroxy-Geryliden-Komplexes **1-H₂O**. Während in **1-H₂O** der Hydroxy-Substituent in Richtung des Cyclopentadienyl-Rings orientiert ist, sind in **1-MeOH** und **1-HCl**, wie in den NHC- und Azid-Addukten beobachtet,

²⁸ Die Diederwinkel zwischen der Ebene der Geryliden-Liganden und der Ebene durch die Atome Ge, Mo und Cg betragen 3,27° (**1-MeOH**) und 22,91° (**1-HCl**).

die sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenyl-Substituenten dem Cyclopentadienyl-Ring zugewandt. Die Ebene des zentralen Phenyl-Rings ist annähernd orthogonal zur Ebene des Germyliden-Liganden angeordnet.²⁹

Die Mo–Ge-Abstände betragen 241,19(5) pm (**1-MeOH**) und 239,21(5) pm (**1-HCl**), und zeigen damit gute Übereinstimmung zu den wenigen bisher bekannten Germyliden-Komplexen (vgl. Tabelle 18, S. 120).

Durch den vorhandenen Hydrido-Liganden ist jeweils einer der Ge–Mo–C_{Carbonyl}-Winkel deutlich aufgeweitet (**1-MeOH**: $\angle_{\text{Ge-Mo-C26}} = 105,2(1)^\circ$; $\angle_{\text{Ge-Mo-C27}} = 81,4(1)^\circ$; **1-HCl**: $\angle_{\text{Ge-Mo-C25}} = 94,6(1)^\circ$; $\angle_{\text{Ge-Mo-C26}} = 82,0(2)^\circ$). Für die entsprechenden C_{CO}–Mo–C_{CO}-Winkel finden sich daher, wie schon in den Wasseraddukten beobachtet, recht kleine Werte (**1-MeOH**: $78,7(2)^\circ$; **1-HCl**: $79,3(3)^\circ$).

Die Ge–Cl-Bindungslänge in **1-HCl** beträgt 220,6(1) pm und liegt damit in dem üblicherweise für Ge–Cl-Bindungen beobachteten Bereich von 209–221 pm^[71]. Sie zeigt gute Übereinstimmung mit der gefundenen Ge–Cl-Bindungslänge in dem Digermen $\text{Ar}^{\text{Trip}}(\text{Cl})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Cl})\text{Ar}^{\text{Trip}}$ ($d_{\text{Ge-Cl}} = 220,9(2) \text{ pm}$),^[109] ist aber etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in dreifachkoordinierten Chloro-Verbindungen des Germaniums, z.B. in dem Carben-Addukt $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (**22-Cl**, $d_{\text{Ge-Cl}} = 233,8(1) \text{ pm}$)^[55] oder der ketimino-substituierten Verbindung $[\text{HC}(\text{CMeNAr})_2]\text{GeCl}$ ($d_{\text{Ge-Cl}} = 229,5(12) \text{ pm}$)^[110].

Die Ge–O1-Bindungslänge in **1-MeOH** beträgt 177,1(2) pm und ist damit geringfügig kürzer als die Ge–O-Bindungslängen in den Wasseraddukten **1-H₂O** ($d_{\text{Ge-O}} = 179,8(4) \text{ pm}$) und **17-Mo-H₂O** ($d_{\text{Ge-O}} = 179,4(3) \text{ pm}$). Sie liegt in dem normalerweise für Ge–O-Einfachbindungen beobachteten Bereich von 175–185 pm^[71].

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit berichteten Tobita et al. ebenfalls über die Addition von Alkoholen an Germylidin-Komplexe^[111]. In der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{OEt})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ liegt eine Ge–O-Bindungslänge von 179,0(4) pm vor, die ebenfalls etwas länger ist als diejenige in **1-MeOH**. Alle weiteren strukturellen Eigenschaften des Wolfram-Komplexes sind ähnlich wie die von **1-MeOH** und **17-Mo-MeOH**³⁰, zum Beispiel nimmt das Germanium-Zentrum eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie ein und in der Verbindung liegt eine kurze W–Ge-Doppelbindung ($d_{\text{W-Ge}} = 243,30(6) \text{ pm}$) vor.

²⁹ Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die sechs Atome des Phenyl-Rings und der Germyliden-Ebene beträgt $78,20^\circ$ (**1-MeOH**) und $77,79^\circ$ (**1-HCl**).

³⁰ Von der Verbindung **17-Mo-MeOH** wurde ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Der resultierende Datensatz war von schlechter Qualität, das gefundene Strukturmotiv entspricht jedoch dem der Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{OEt})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ ^[111].

Für den zu **7** analogen Silylidin-Komplex **3** wurden auch Additionsreaktionen mit Ammoniak und Mesityl-Phosphan beobachtet^[112]. Bei den Umsetzungen dieser Substrate mit dem Germylidin-Komplex **1** kam es zu keiner Reaktion.

2.2.2.3 Dynamisches Verhalten in Hydroxy-, Methoxy- und Chloro-Germyliden-Komplexen

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Eigenschaften weisen die spektroskopischen Daten der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Verbindungen auf dynamisches Verhalten der hydrido-substituierten Germyliden-Komplexe hin. Die temperaturabhängigen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Hydroxy-Germylids **1-H₂O** zeigen, dass die C_s -Symmetrie des Moleküls in Lösung bei niedrigen Temperaturen verloren geht und die Signale entsprechend aufspalten. In Abbildung 24 ist das Signal der Carbonyl-Kohlenstoffatome dargestellt, welches unterhalb einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei separate Singulett-Signale ($\delta = 236.3$ und 236.9 ppm) aufspaltet. Diese Aufspaltung wäre auf Basis der im Festkörper gefundenen Struktur, in der sich der Hydrido-Ligand in einer verbrückenden Position über der Mo–Ge-Bindung befindet, ohnehin zu erwarten gewesen. Bei höheren Temperaturen findet jedoch offensichtlich ein Prozess statt, der zur Isochronie der Signale der beiden Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt.

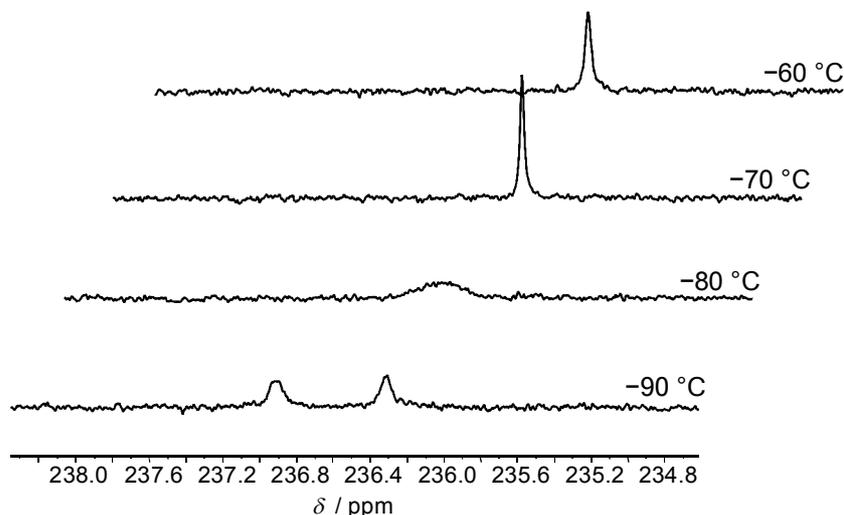


Abbildung 24: Temperaturabhängige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **1-H₂O** in THF-*d*₈ im Bereich von 235–239 ppm.

Unter der Annahme, dass die bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete Aufspaltung von $\Delta\nu = 45,0$ Hz das Tieftemperatur-Limit darstellt, kann anhand der NMR-spektroskopischen Daten die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des dynamischen Prozesses unter Verwendung der Eyring-Gleichung (1) bestimmt werden^[113].

$$\Delta G_C^\ddagger = 19,14 \cdot T_C \left(10,32 + \lg \frac{T_C}{k_C} \right) J \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_C ist dabei proportional zu der beobachteten Aufspaltung $\Delta\nu$ des entsprechenden Signals im Tieftemperaturlimit-Spektrum (Gleichung 2).

$$k_C = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \approx 2,22 \cdot \Delta\nu \quad (2)$$

Mit der aus Abbildung 24 abgeschätzten Koaleszenztemperatur von $T_C = 193 \text{ K}$ und der Geschwindigkeitskonstante $k_C = 2,22 \cdot 45,0 \text{ Hz} = 99,9 \text{ s}^{-1}$, ergibt sich so ein relativ niedriger Wert für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des Prozesses von ca. $39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Auch die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Hydrid-Resonanz zeigt temperaturabhängiges Verhalten, sie wird mit abnehmender Temperatur zunehmend zu hohem Feld verschoben (Abbildung 25).

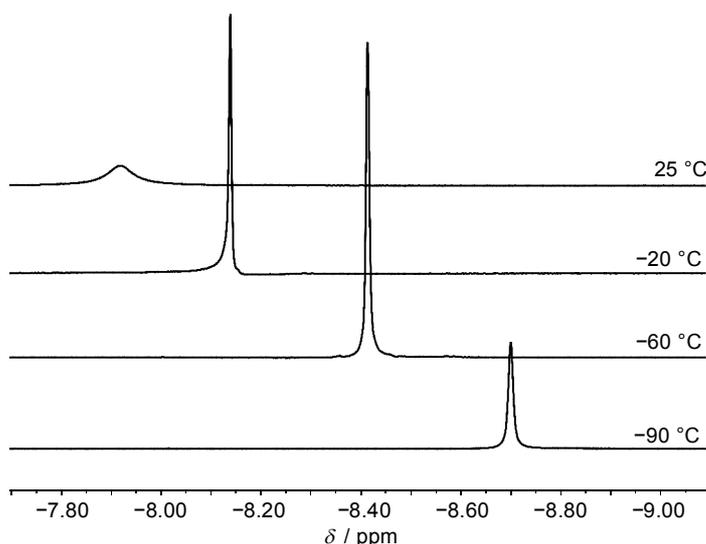


Abbildung 25: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **1-H₂O** in $\text{THF-}d_8$ im Bereich von -9.00 – -7.80 ppm.

Desweiteren weisen einige der gemessenen IR-Spektren auf vorliegende Dynamik hin. Während zum Beispiel die in Diethylether und Toluol gemessenen IR-Spektren der Verbindung **7-H₂O** außer der Lage der Banden praktisch keinen Unterschied zu den üblicherweise für ähnliche Systeme beobachteten IR-Spektren zeigen, spaltet das Festkörper-IR-Spektrum in vier unterschiedliche Carbonyl-Banden auf. Die IR-Spektren der Verbindung **1-H₂O** zeigen diese Aufspaltung auch im Lösungs-IR-Spektrum in *n*-Pentan, während sie in den Spektren, die in polareren Lösungsmitteln gemessenen wurden, nicht auftaucht.

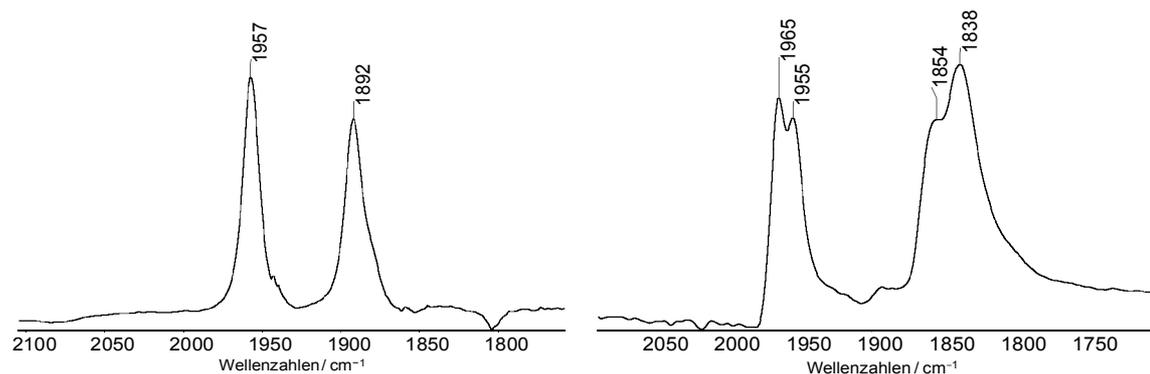


Abbildung 26: IR-Spektren der Verbindung **7-H₂O** in Toluol (links) und im Festkörper (rechts) im Bereich von 1700 bis 2100 cm^{-1} .

Die beobachtete Aufspaltung lässt sich durch das simultane Vorliegen von mindestens zwei Isomeren in Lösung bei Raumtemperatur erklären.

Um die Ursache der beobachteten Dynamik verstehen zu können wurden quantenchemische Rechnungen an dem Beispiel des Chloro-Germyliden-Komplexes **1-HCl** durchgeführt.³¹ Es wurden verschiedene Strukturen optimiert, die sich durch die Position des Hydrido-Liganden unterscheiden und deren relative Energien wurden bestimmt (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 29, Strukturen **A–G**). Die Struktur **C**, welche die Verbindung an dem globalen Minimum der Potentialhyperfläche einnimmt, ist in Abbildung 27 dargestellt. Bei ihr handelt es sich um das *cis*-Isomer und sie entspricht in etwa der im Festkörper gefundenen Struktur. Der Hydrido-Ligand befindet sich in der verbrückenden Position zwischen dem Molybdän- und dem Germanium-Zentrum.

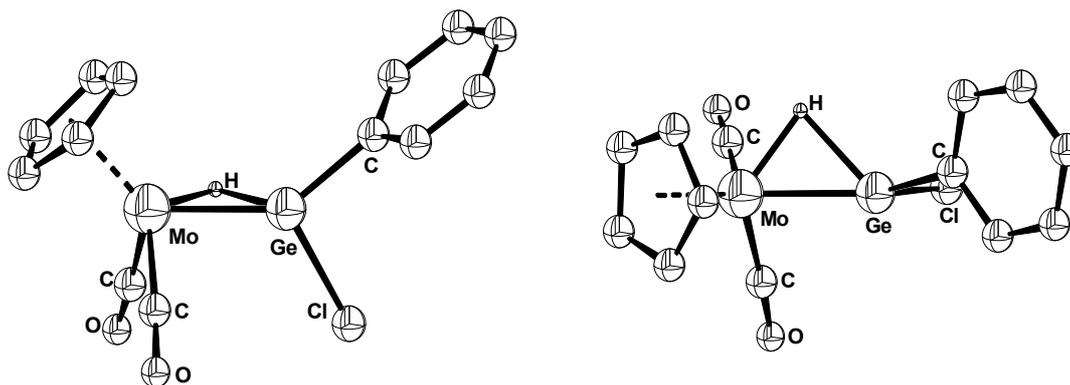


Abbildung 27: Optimierte Struktur des energetischen Minimums der Verbindung **1-HCl** (Struktur **C**). Wasserstoffatome und die Mesitylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

³¹ B3LYP^[114–117]/TZVPP; Dr. G. Schnakenburg, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn 2010.

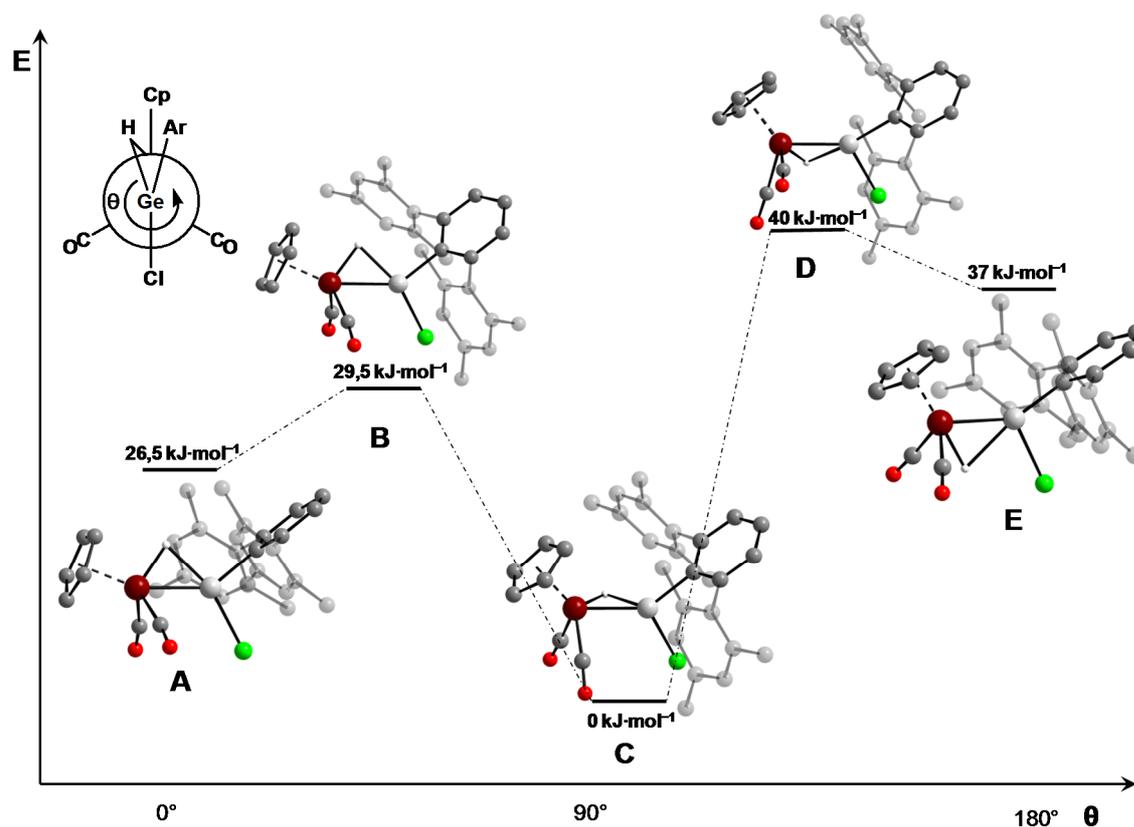


Abbildung 28: Energieprofil der Rotation des Hydrido-Liganden in verbrückender Position um die Mo–Ge-Bindung in Abhängigkeit des Winkels θ .

Das Energieprofil für die Rotation des Hydrido-Liganden in verbrückender Position um die Molybdän–Germanium-Bindung ist in Abbildung 28 dargestellt. Der Diederwinkel θ zwischen der durch die Atome Mo/Ge/H aufgespannten Ebene und der Ebene durch die Atome Cg/Mo/Ge (Cg stellt den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Liganden dar) beträgt in der Minimumstruktur **C** $98,3^\circ$ (vgl. Tabelle 6). Der Germyliden-Ligand in Struktur **C** ist im Wesentlichen planar (Σ° um Ge: $358,2^\circ$) und die Ebene des Germyliden-Liganden ist gegenüber der Cg/Mo/Ge-Ebene leicht verdreht (\angle Cg–Mo–Ge–C $17,6^\circ$).

Wird der Diederwinkel θ im Zuge einer Rotation des Hydrido-Liganden in verbrückender Position um die Mo–Ge-Bindung verkleinert (Strukturen **B** (θ $19,0^\circ$) und **A** (θ $0,0^\circ$)) oder vergrößert (Strukturen **D** (θ $109,2^\circ$) und **E** (θ $180,0^\circ$)), erhöht sich die Energie des Systems und die optimierten Strukturen zeigen deutliche Unterschiede zu der Struktur **C**. In den Strukturen **A** und **B** sind beispielsweise die Cg–Mo–Ge-Winkel (**A** $158,5^\circ$, **B** $156,2^\circ$) gegenüber dem entsprechenden Winkel in Struktur **C** ($128,4^\circ$) deutlich aufgeweitet. Der Abstand des Hydrido-Liganden von dem Molybdän-Zentrum ist nun verkürzt ($d_{\text{Mo-H}}$: **A** $173,2$ pm; **B** $173,6$ pm; **C** $179,0$ pm), wohingegen der Abstand zum Germanium-Zentrum größer ist ($d_{\text{Ge-H}}$: **A** $205,5$ pm; **B** $201,4$ pm; **C** $199,5$ pm). Die Ebene des nach wie vor

planaren Gerymliden-Liganden ist in den Strukturen **A** und **B** koplanar zu der Cg/Mo/Ge-Ebene angeordnet (vgl. Tabelle 6).

Eine Vergrößerung des Diederwinkels θ führt ebenfalls zu einem Anstieg der Energie des Systems. Die Cg–Mo–Ge-Winkel sind in den Strukturen **D** ($126,5^\circ$) und **E** ($120,6^\circ$) etwas kleiner als in der Minimumstruktur **C**. Der Gerymliden-Ligand in **D** ist gegenüber Cg/Mo/Ge-Ebene noch etwas stärker verdreht als in der Struktur **C** (Cg–Mo–Ge–C $27,9^\circ$). In Struktur **E** dagegen ist der Gerymliden-Ligand koplanar zur der Cg/Mo/Ge-Ebene angeordnet. Der Abstand des Hydrido-Liganden von dem Molybdän-Zentrum ist wie in den Strukturen **A** und **B** deutlich kürzer als in Struktur **C** ($d_{\text{Mo-H}}$: **D** 175,0 pm; **E** 172,0 pm), wohingegen der Abstand zum Germanium-Zentrum größer ist ($d_{\text{Ge-H}}$: **D** 224,0 pm; **E** 224,1 pm). Der C_{CO}–Mo–C_{CO}-Winkel ist in der Struktur **E** ($97,8^\circ$) gegenüber dem in Struktur **C** ($80,2^\circ$) deutlich aufgeweitet.

Desweiteren zeigen die Rechnungen, dass die Energiebarriere, die zur Migration des Hydrido-Liganden von der verbrückenden Position im *cis*-Isomer in die terminale Position des *trans*-Isomers überwunden werden muss, relativ niedrig ist (Abbildung 29).

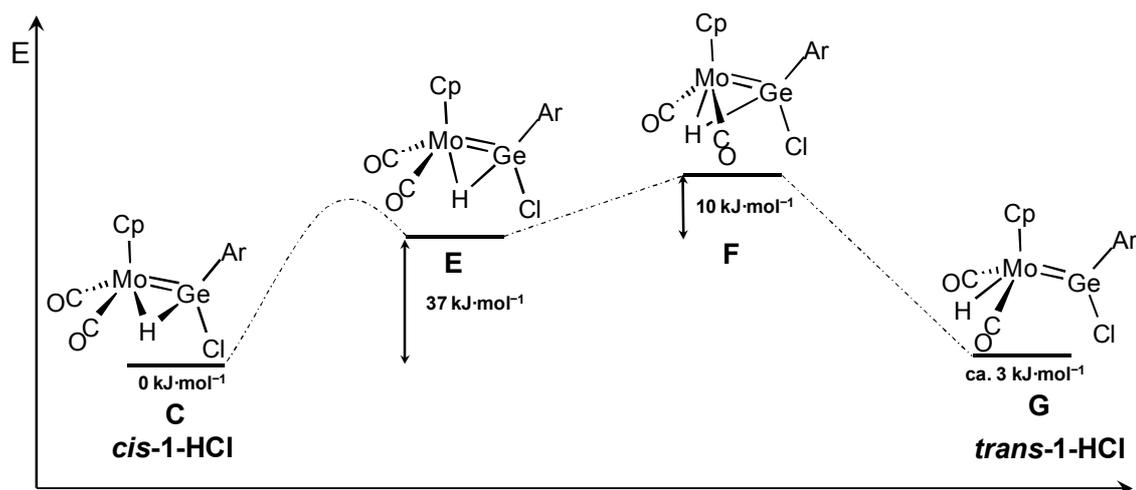


Abbildung 29: Energieprofil zur Migration des molybdängebundenen Hydrido-Liganden in Verbindung **1-HCl** aus der verbrückenden Position in die terminale Position.

Ausgehend von Struktur **E** kann der Hydrido-Ligand über einen Übergangszustand **F**, der nur $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über der Energie von **E** liegt, in die terminale Position migrieren (Struktur **G**). Die Energie der Struktur **G** mit dem terminal an das Molybdän-Zentrum gebundenen Hydrido-Liganden ist dabei annähernd identisch zu der Energie der Minimumstruktur **C**. Der Gerymliden-Ligand in der Struktur des *trans*-Isomers **G** ist planar (Σ° um Ge: 360°) und gegenüber der Cg/Mo/Ge-Ebene nur leicht verdreht (Cg–Mo–Ge–C $9,5^\circ$). Die Ge–Mo-Bindungslänge in **G** (248,0 pm) ist geringfügig länger als in **C** (246,0 pm), wohingegen der Mo–H-Abstand deutlich kürzer ist ($d_{\text{Mo-H}}$: **C** 179,0 pm; **G** 171,3 pm). Der Mo–H-Abstand in der Struktur **F** liegt zwischen den in den Strukturen **C** und **G** gefundenen Werten. Der

$C_{CO}-Mo-C_{CO}$ -Winkel in **F** ($108,2^\circ$) ist wegen des zwischen den beiden Carbonyl-Liganden positionierten Hydrido-Liganden deutlich größer als in den Strukturen **A–E**. Gleiches gilt für den entsprechende Winkel im *trans*-Isomer **G** ($100,6^\circ$), der Winkel ist jedoch etwas kleiner als in Struktur **F**.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ($^\circ$) und Diederwinkel ($^\circ$) der berechneten Strukturen **A–G**.³²

	A	B	C	D	E	F	G
Mo–Ge	246,0	246,4	246,0	245,8	247,5	244,4	248,0
Mo–H	173,2	173,6	179,0	175,0	172,0	175,0	171,3
Ge–H	205,5	201,4	199,5	224,0	224,1	282,3	379,5
Mo–Ge–C1	140,7	139,2	141,3	147,9	146,9	145,7	142,4
Mo–Ge–Cl	117,9	118,5	116,4	114,8	115,0	115,3	117,0
C1–Mo–Ge	101,4	102,1	100,5	97,1	98,1	99,0	100,6
Σ° um Ge	360,0	359,8	358,2	359,8	360,0	360,0	360,0
Cg–Mo–Ge	158,5	156,2	129,4	126,5	120,6	125,9	123,4
$C_{CO}-Mo-C_{CO}$	96,4	96,5	80,2	81,6	97,8	108,2	100,6
Cg–Mo–Ge–H	0,0	19,0	98,3	109,2	180,0	178,6	179,1
Cg–Mo–Ge–C	0,0	1,2	17,6	27,9	0,0	1,1	9,5

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, dass bei Raumtemperatur genügend Energie zur Verfügung steht um die Energiebarrieren bezüglich der *cis/trans*-Isomerisierung und der Rotation des Hydrido-Liganden um die Mo–Ge-Bindung im *cis*-Isomer zu überwinden. Als Konsequenz daraus ist der Hydrido-Ligand bei Raumtemperatur nicht fest an einem Ort im Molekül lokalisiert, sondern legt dynamisches Verhalten an den Tag. Diese Dynamik führt dazu, dass die NMR-Spektren des Moleküls in Lösung bei Raumtemperatur auf ein C_s -symmetrisches Molekül hindeuten.

³² Die geometrischen Parameter wurden mit Hilfe des Programms DIAMOND (Vers. 2.1) bestimmt.

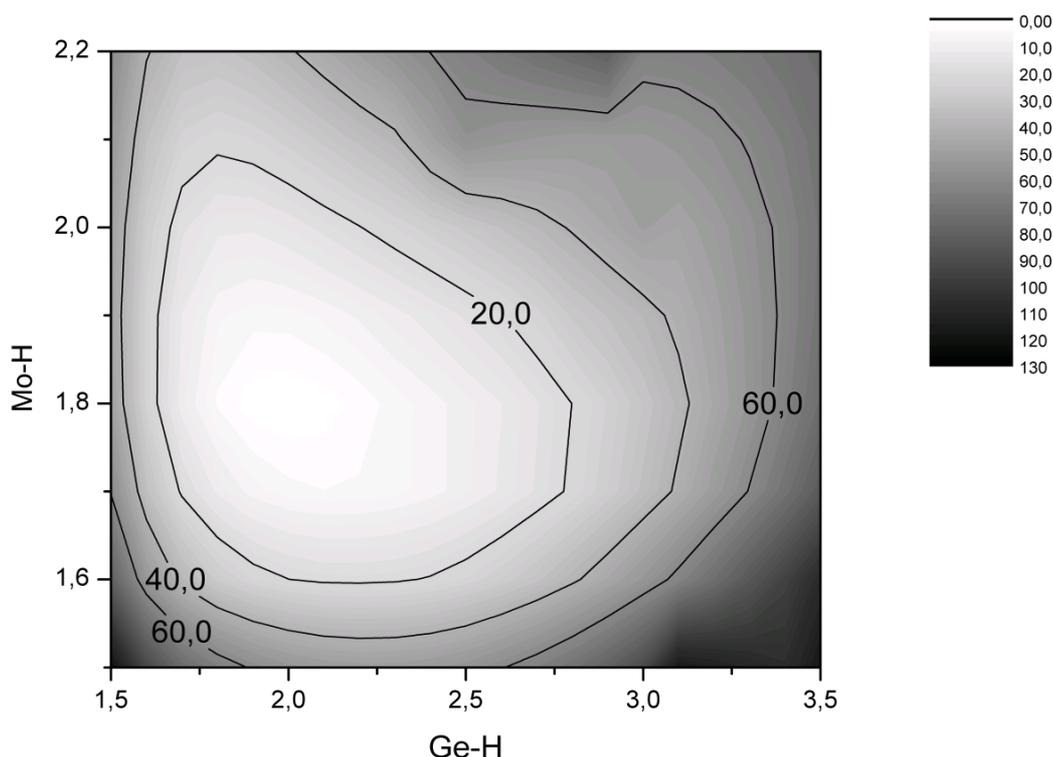


Abbildung 30: Potentialhyperflächenscan³³ der Verbindung **1-HCl**. Die Abbildung zeigt den Konturlinienplot für die Wasserstoffatomposition, Höhenlinien sind bei 20, 40 und 60 kJ·mol⁻¹ eingezeichnet.

In Abbildung 30 ist ein Potentialhyperflächenscan dargestellt, der die Energie des Systems in Abhängigkeit der Mo–H- und der Ge–H-Bindungslänge darstellt. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass das globale Minimum des Systems bei kurzen Ge–H- und Mo–H-Abständen liegt. Bei niedrigen Temperaturen sind sowohl die Energiebarriere für die Rotation des verbrückenden Hydrido-Liganden um die Mo–Ge-Bindung, als auch die Energiebarriere für dessen Migration in die terminale Position thermisch nicht mehr erreichbar, so dass es zu einer mit der Struktur **C** des globalen Minimums konsistenten Aufspaltung der Carbonylresonanzen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kommt.

2.2.2.4 Versuche zur Detektion der Mo–H-Streckschwingung

Um die Position der Mo–H⋯Ge- und der Ge–O–H-Absorptionsbanden im Festkörper IR-Spektrum zu ermitteln, wurde die deuterierte Verbindung [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂(D)Mo=Ge(OD)(C₆H₃-2,6-Mes₂)] (**1-D₂O**) durch Aktivierung von schwerem Wasser durch den Gerymidin-Komplex **1** hergestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen denen der nicht deuterierten Verbindung **1-H₂O**. Im ¹H-NMR-Spektrum tauchen weder das Hochfeldsignal des metallgebundenen Hydrids ($\delta_{M-H} = -7.74$ ppm)

³³ BP86^[118–120]/LANL2DZ; Dr. G. Schnakenburg, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn 2010.

noch das Signal der Hydroxylgruppe ($\delta_{\text{Ge-OH}} = 3.89$ ppm) auf, die entsprechenden Signale finden sich jedoch im $^2\text{H-NMR}$ bei -7.68 , bzw. 3.90 ppm.

Von beiden Verbindungen wurden Kaliumbromidpresslinge mit gleicher Konzentration hergestellt und von diesen wurde jeweils ein IR-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 31 ist das Ergebnis der Subtraktion des IR-Spektrums von **1-D₂O** von dem IR-Spektrum von **1-H₂O** dargestellt.

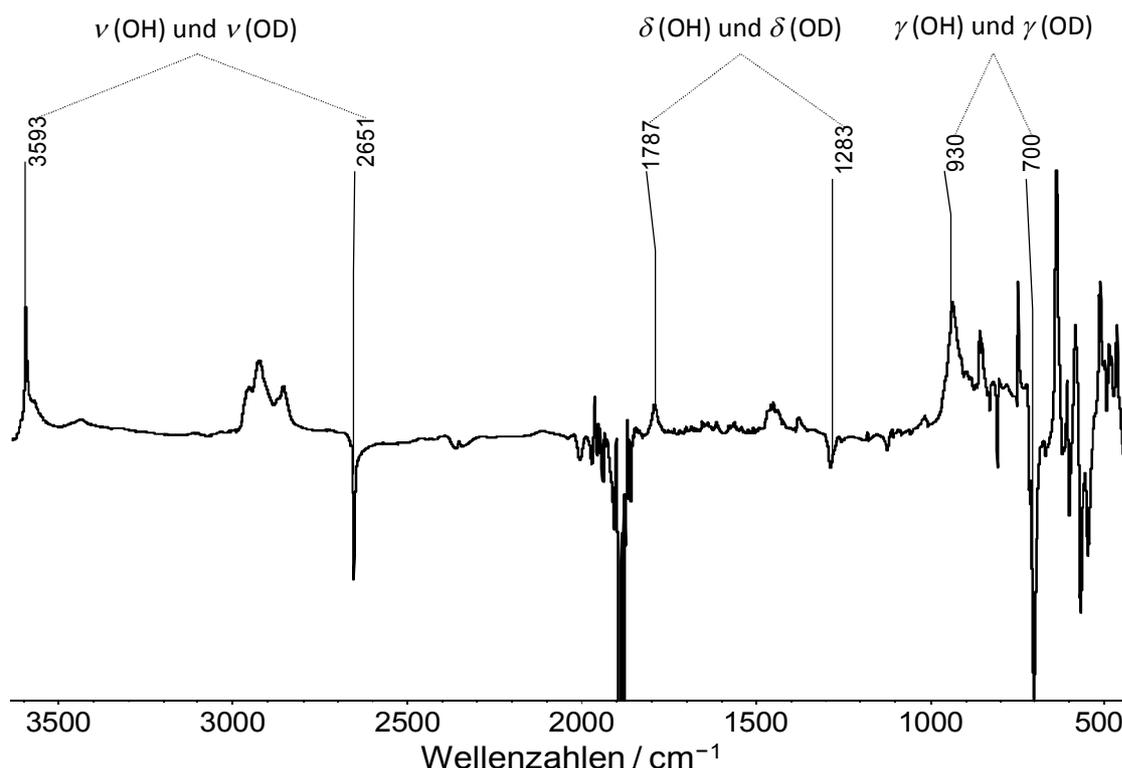


Abbildung 31: Ergebnis der Subtraktion des IR-Spektrums von **1-D₂O** von dem IR-Spektrum von **1-H₂O**. Beide Spektren wurden von KBr-Presslingen bei 20 °C aufgenommen.

Durch die Subtraktion lassen sich eindeutig die Banden identifizieren, die durch die OH- bzw. die OD-Funktionalität der beiden Moleküle hervorgerufen werden. Die OD-Streckschwingungsbande ($\nu(\text{OD}) = 2651$ cm^{-1}) zum Beispiel erscheint bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen als die entsprechende $\nu(\text{OH})$ -Absorptionsbande (3593 cm^{-1}).

Durch die größere Masse des Deuterium-Kerns verglichen mit der des Protons gilt für die Lage der entsprechenden OH-, bzw. OD-Absorptionsbanden:

$$\nu_{\text{O-H}} = \sqrt{2} \cdot \nu_{\text{O-D}} \quad (3)$$

Das Verhältnis $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$ der beobachteten IR-Streckschwingungsbanden in der deuterierten und der nicht-deuterierten Verbindungen sollte also etwa $1,41$ betragen.

In Tabelle 7 sind die beobachteten OH- und OD-Absorptionsbanden und deren Verhältnis zueinander angegeben. Desweiteren enthält sie die entsprechenden IR-Daten der beiden Silicium-Analoga $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Si}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{D})\text{Mo}=\text{Si}(\text{OD})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]^{[112]}$. Die beobachteten Streckschwingungen erscheinen bei den Silicium-Verbindungen stets bei niedrigerer Energie als bei den Germanium-Analoga, zeigen aber ansonsten gute Übereinstimmung.

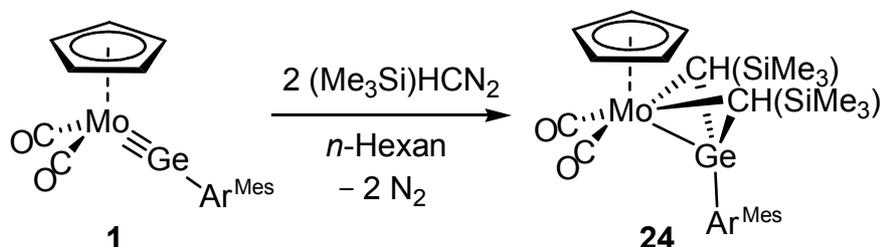
Tabelle 7: Beobachtete OH- und OD-Absorptionsbanden für **1-H₂O**, **1-D₂O**, den Silicium-Homologen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{H})=\text{Si}(\text{OH})(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{D})=\text{Si}(\text{OD})(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ und dem Paar MeOH und MeOD. ν : Valenzschwingung; δ : ebene Deformationsschwingung; γ : Deformationsschwingung aus der Ebene.

	$\nu(\text{OH})$ bzw. $\nu(\text{OD})$	$\delta(\text{OH})$ bzw. $\delta(\text{OD})$	$\gamma(\text{OH})$ bzw. $\gamma(\text{OD})$
1-H₂O	3593	1787	930
1-D₂O	2651	1283	700
(OH)/(OD)	1,355	1,393	1,329
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{H})=\text{Si}(\text{OH})(\text{Ar}^{\text{Trip}})]^{[112]}$	3490	1635	861
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{D})=\text{Si}(\text{OD})(\text{Ar}^{\text{Trip}})]^{[112]}$	2587	1172	665
(OH)/(OD)	1,349	1,395	1,295
(MeOH)/(MeOD) ^[121]	1,343	1,507	1,379

Die Mo–H- bzw. Mo–D-Streckschwingungsbanden konnten nicht identifiziert werden. Die $\nu(\text{MoH})$ -Absorptionsbande der Verbindung $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{H}]$ konnte durch Shubina et al. bei 1790 cm^{-1} in *n*-Hexan-Lösung detektiert werden^[122], die entsprechende Mo–D-Streckschwingungsbande sollte also etwa bei 1300 cm^{-1} erscheinen. Bei den in **1-H₂O** und **1-D₂O** detektierten Absorptionsbanden bei 1787 und 1283 cm^{-1} könnte es sich daher prinzipiell um die $\nu(\text{MoH})$ - bzw. $\nu(\text{MoD})$ -Streckschwingungsbanden handeln. Ein Vergleich mit den beiden Silicium-Analoga zeigt jedoch, dass diese Absorptionsbanden dort nicht auftauchen. Stattdessen zeigen sich Absorptionsbanden bei 1635 und 1172 cm^{-1} , die wie die $\nu(\text{OD})$ -Absorptionsbande bei niedrigerer Energie liegen als in den Germanium-Derivaten. Daher handelt es sich bei den Absorptionsbanden bei 1787 und 1283 cm^{-1} nicht um die $\nu(\text{MoH})$ bzw. $\nu(\text{MoD})$ -Absorptionsbanden, sondern um die ebene Deformationsschwingung $\delta(\text{OH})$ bzw. $\delta(\text{OD})$ des Hydroxyl-Substituenten. Die Deformationsschwingung aus der Ebene $\gamma(\text{OH})$ bzw. $\gamma(\text{OD})$ konnten ebenfalls identifiziert werden, sie liegen bei 930 (**1-H₂O**) und 700 cm^{-1} (**1-D₂O**).

2.2.3 Reaktivität gegenüber Diazomethan-Derivaten

Durch die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyldiazomethan $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ konnte der zweifach Methylen-verbrückte Gerymyl-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\mu\text{-}(\text{CH}(\text{SiMe}_3))_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ (**24**) hergestellt werden. Die Verbindung wurde nach Kristallisation aus *n*-Hexan in 61 % Ausbeute als dunkelroter, kristalliner Feststoff erhalten.



Schema 14: Umsetzung von **1** mit $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$.

Verbindung **24** ist thermisch bis zu einer Temperatur von $150\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und beginnt sich bei dieser Temperatur unter Braunfärbung zu zersetzen.

Die Molekülstruktur von **24** im Festkörper wurde per RKSA bestimmt und ist in Abbildung 32 dargestellt. Die beiden verbrückenden Kohlenstoffatome bilden zusammen mit den Molybdän- und Germanium-Atomen eine Metallagerma-bicyclo[1.1.0]butan-Struktur aus. Die Mo–Ge-Bindung nimmt in dieser Struktur die Position des Brückenkopfes ein und der Faltungswinkel³⁴ beträgt $53,0(1)^\circ$. Die Mo–Ge-Bindungslänge beträgt $267,76(2)\text{ pm}$ und ist damit ca. 18 % länger als die der Mo–Ge-Dreifachbindung in dem Gerymidin-Komplex **1**. Die Bindungslänge ist ebenfalls deutlich länger als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien ($r_{1,\text{Mo}} = 138\text{ pm}$, $r_{1,\text{Ge}} = 121\text{ pm}$)^[70], durch die sich eine Einfachbindungslänge von 259 pm ergibt. Vermutlich wird diese Verlängerung durch die Ringspannung innerhalb der beiden dreigliedrigen Ringe erzeugt.

Die Bindungslängen zwischen dem Germanium-Zentrum und den verbrückenden Kohlenstoffatomen ($d_{\text{Ge-CH}} = 189,2(2)\text{ pm}$, $187,9(2)\text{ pm}$) sind etwas kürzer als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien für einfachgebundene Germanium- und Kohlenstoffatome ($r_{1,\text{C}} = 75\text{ pm}$; $r_{1,\text{Ge}} + r_{1,\text{C}} = 196\text{ pm}$) und liegen am unteren Ende des normalerweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von $190\text{--}205\text{ pm}$ ^[71].

Die Bindungen zwischen dem Molybdän-Atom und den verbrückenden Kohlenstoffatomen ($d_{\text{Mo-CH}} = 235,6(2)\text{ pm}$, $240,2(2)\text{ pm}$) sind dagegen deutlich länger als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien für die jeweiligen Einfachbindungen ($r_{1,\text{Mo}} + r_{1,\text{C}} = 213\text{ pm}$), was vermutlich durch repulsive Wechselwirkungen mit dem Cyclopentadienyl-Substituenten verursacht wird.

³⁴ Der Diederwinkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome Mo/Ge/C25 und Mo/Ge/C29 ist angegeben.

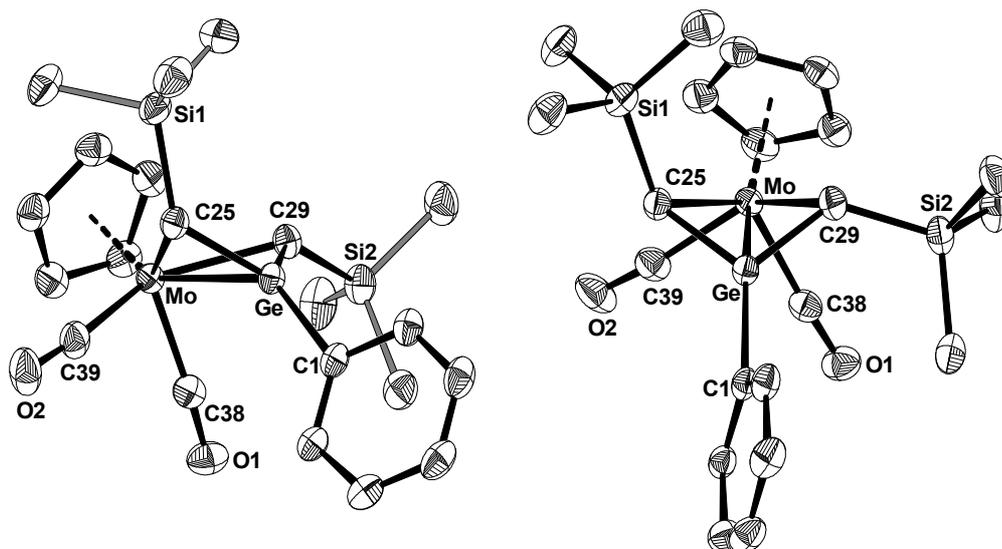


Abbildung 32: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **24** im Kristall aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome und die Mesityl-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 267,76(2); Ge–C1 198,7(2); Ge–C25 189,2(2); Ge–C29 187,9(2); Mo–C25 240,2(2); Mo–C29 235,6(2); Mo–Cg 200,95(9); C25–Si1 184,9(2); C29–Si2 185,5(2); Mo–C38 195,2(2); Mo–C39 198,5(2); C38–O1 115,3(2); C39–O2 114,5(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–C1 139,06(6); Ge–C25–Mo 76,11(6); Ge–C29–Mo 77,51(7); Ge–Mo–C38 84,08(6); Ge–Mo–C39 94,85(6); Si1–C25–Ge 129,1(1); Si1–C25–Mo 116,91(9); Si2–C29–Ge 126,9(1); Si2–C29–Mo 123,14(9).

Der Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings befindet sich auf Grund dieser Wechselwirkung nicht genau über dem Molybdän-Atom. Die Distanz zwischen dem Punkt auf der besten Ebene durch die fünf Kohlenstoffatome mit dem kleinsten Abstand zum Molybdän-Atom und dem Schwerpunkt des fünfgliedrigen Rings beträgt 11,2(1) pm und ist damit deutlich größer als üblicherweise in den Cp-substituierten Verbindungen beobachtet.³⁵ Der *m*-Terphenylsubstituent in **24** ist nicht mehr linear angeordnet, sondern in einer Art und Weise abgewinkelt, dass die sterische Wechselwirkung mit den verbrückenden Liganden minimiert wird. Der Mo–Ge–C1-Winkel beträgt 146,22(9)°.

Die Positionen der beiden Trimethylsilylgruppen unterscheiden sich deutlich von einander. Während sich die eine in der *endo*-Position bezüglich des Bicyclo[1.1.0]butan-Fragments befindet und dem Cyclopentadienyl-Substituenten zugewandt ist, befindet sich die andere in der *exo*-Position (vgl. Abbildung 32) und ist in Richtung des *m*-Terphenyl-Liganden orientiert.

Die Anordnung der Trimethylsilylgruppen und des *m*-Terphenylsubstituenten führen dazu, dass das Molekül C_1 -Symmetrie besitzt. Dies äußert sich zum Beispiel in einer Aufspaltung

³⁵ In allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten, Cp-substituierten Molybdän-Verbindungen beträgt dieser Abstand zwischen 2,1 und 5,9 pm.

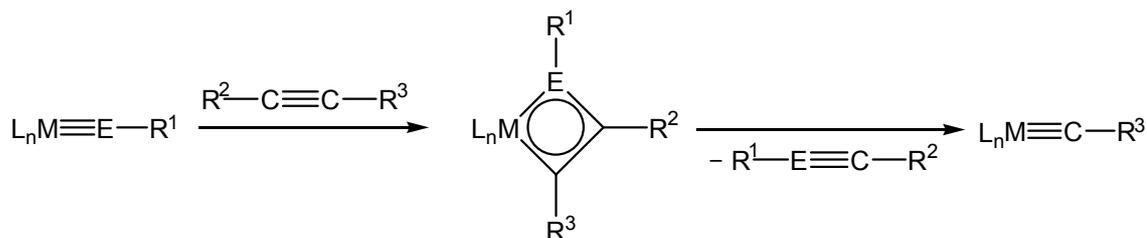
der Signale der Carbonyl-Gruppen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, die Signale erscheinen bei $\delta = 238.2$ und 241.8 ppm. Die Kerne der beiden verbrückenden Methylen-Einheiten sind ebenfalls nicht isochron, die verbrückenden Kohlenstoffatome zum Beispiel zeigen Resonanzen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 21.1$ und 25.1 ppm.

Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden ($\nu(\text{CO})$, Feststoff: $1971, 1872\text{ cm}^{-1}$) der Verbindung **24** sind im Vergleich zu **1** ($\nu(\text{CO})$, Feststoff: $1930, 1869\text{ cm}^{-1}$) sehr stark zu höheren Wellenzahlen verschoben. Außerdem fällt auf, dass die Energiedifferenz zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingungsmode in **24** (99 cm^{-1}) deutlich größer ist als in **1** (61 cm^{-1}). Die Mo–C_{CO}-Bindungslänge in **24** ($\varnothing d_{\text{Mo-CO}} = 197(2)\text{ pm}$) zeigt trotz der starken Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden nur eine geringfügige Verlängerung im Vergleich zum Germylidin-Komplex **1** ($\varnothing d_{\text{Mo-CO}} = 195,5(2)\text{ pm}$).

Das im Vergleich zum (C_6H_3 -2,6-Mes₂)-substituierten Germylidin-Komplex **1** sterisch anspruchsvollere (C_6H_3 -2,6-Trip₂)-substituierte Derivat **7** geht unter vergleichbaren Bedingungen keine Reaktion mit dem oben erwähnten Diazomethan-Derivat $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ ein. Da sich **1** und **7** im Wesentlichen nur durch den erhöhten Raumbedarf des *m*-Terphenyl-Liganden unterscheiden, liegt die Vermutung nahe, dass dieser gleichsam der Grund für die beobachteten Reaktivitätsunterschiede ist. Gleiches trifft auf den trisyl-substituierten Germylidin-Komplex **17-Mo** zu, was dafür spricht, dass der Raumbedarf des Trisyl-Substituenten eher dem des (C_6H_3 -2,6-Trip₂)-Substituenten entspricht als dem der (C_6H_3 -2,6-Mes₂)-Gruppierung.

2.2.4 Reaktivität gegenüber Acetylenen

Die wahrscheinlich wichtigste Anwendung für Übergangsmetall Carbin-Komplexe ist die Alkinmetathese^[123]. Im Jahre 1981 stellten Schrock et al. Alkyldin-Komplexe des Wolframs in hohen Oxidationsstufen vor, die hohe katalytische Aktivität für diese Reaktionen zeigten^[124]. Mittlerweile sind eine Vielzahl von katalytisch aktiven Schrock-Carbin-Komplexen bekannt^[98,125], die meisten Anwendung basieren jedoch auf der Verbindung $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}(\text{CMe}_3)]$ und deren Derivaten^[126–129]. Carbin-Komplexe des Fischer-Typs, die katalytische Aktivität in der Alkinmetathese zeigen, sind nicht bekannt. Die Alkinmetathese stellt ein einfaches synthetisches Werkzeug zur Knüpfung neuer C–C-Dreifachbindungen dar. Der anerkannte Mechanismus der Alkinmetathese wurde bereits 1975 von Katz und McGinnis (Schema 15, E = C) beschrieben^[130].

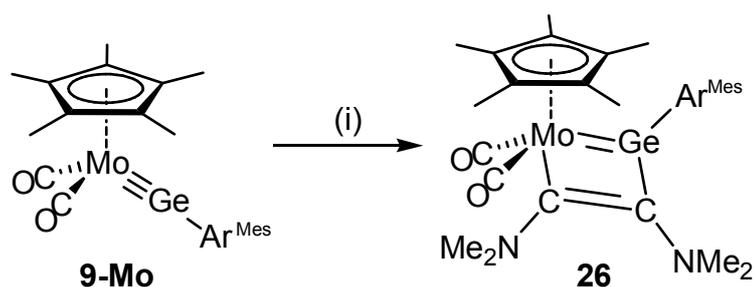


Schema 15: E = C: Mechanismus der Carbin-Metathese nach Katz und McGinnis; E = Ge: Mechanismus der hypothetischen Germa-Alkin-Metathese.

Die Metathesereaktion verläuft über einen durch [2+2]-Cycloaddition gebildeten Metallacyclobutadien-Komplex, welcher anschließend unter Cycloreversion wieder zu einem Carbin-Komplex und zu einem Alkin zerfällt.

Einige Metallacyclobutadiene konnten als stabile Verbindungen isoliert werden^[128,131–133]. Diese zeigen ebenfalls katalytische Aktivität, was zeigt, dass es sich bei ihnen tatsächlich um Intermediate bei der Alkinmetathese handelt.

Durch die Umsetzung des Silylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ ^[56] **3** mit diversen Acetylenen³⁶ konnten mehrere Metallasilacyclobutadien-Komplexe erhalten werden^[112]. Germylidin-Komplexe scheinen gegenüber Acetylenen deutlich weniger reaktiv zu sein, so kam es bei den Umsetzungen der trisyl-substituierten Verbindung **17-Mo** mit den elektronenreichen Alkinen $\text{Et}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ und $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-Ph}$ selbst in siedendem *n*-Hexan zu keiner Reaktion. Mit dem elektronenreichen Bis(dimethylamino)acetylen $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NMe}_2$ (**25**)^[134] hingegen, reagierte der *m*-terphenyl-substituierte Germylidin-Komplex **9-Mo** schon bei niedrigeren Temperaturen unter Bildung des grün-gefärbten Metallagermacyclobutadien-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2)\}]$ (**26**).



Schema 16: Synthese des Metallagermacyclobutadien-Komplex **26**. Reagenzien und Bedingungen: (i) $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NMe}_2$ (**25**), *n*-Hexan, 0 °C–RT, 5 Minuten.

³⁶ Es wurde gezeigt, dass Verbindung **3** mit Acetylen, 2-Butin, 3-Hexin, $\text{Et}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NEt}_2$, $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-Ph}$ und $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NMe}_2$ **25** zu den entsprechenden Metallasilacyclobutadien-Verbindungen reagiert.

Neben der analogen Verbindung des Siliciums $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Si}(\text{Ar}^{\text{Trip}})(\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2))]$ (**27**)^[112] wurde auch der Wolfram-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}^*\}\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2)]$ (**28**) in der Arbeitsgruppe Filippou dargestellt^[64]. Die beiden Verbindungen **27** und **28** wurden auch strukturell charakterisiert, die entsprechenden Molekülstrukturen zeigen das Vorliegen von Metallasila-, bzw. Metallagerma-Cyclobutadien-Einheiten mit leicht gefalteten³⁷ Vierringen und planaren Tetrelzentren. Die Metall-Tetrel-Abstände sind wesentlich länger als die Abstände in den entsprechenden Ausgangsmaterialien und liegen im Bereich von Molybdän-Silyliden-, bzw. Molybdän-Germyliden-Komplexen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **26** in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur (Abbildung 33) zeigt neben den Signalen des Pentamethylcyclopentadienyl-Rings und des *m*-Terphenyl-Liganden zwei leicht verbreiterte Signale für die beiden NMe₂-Gruppen.

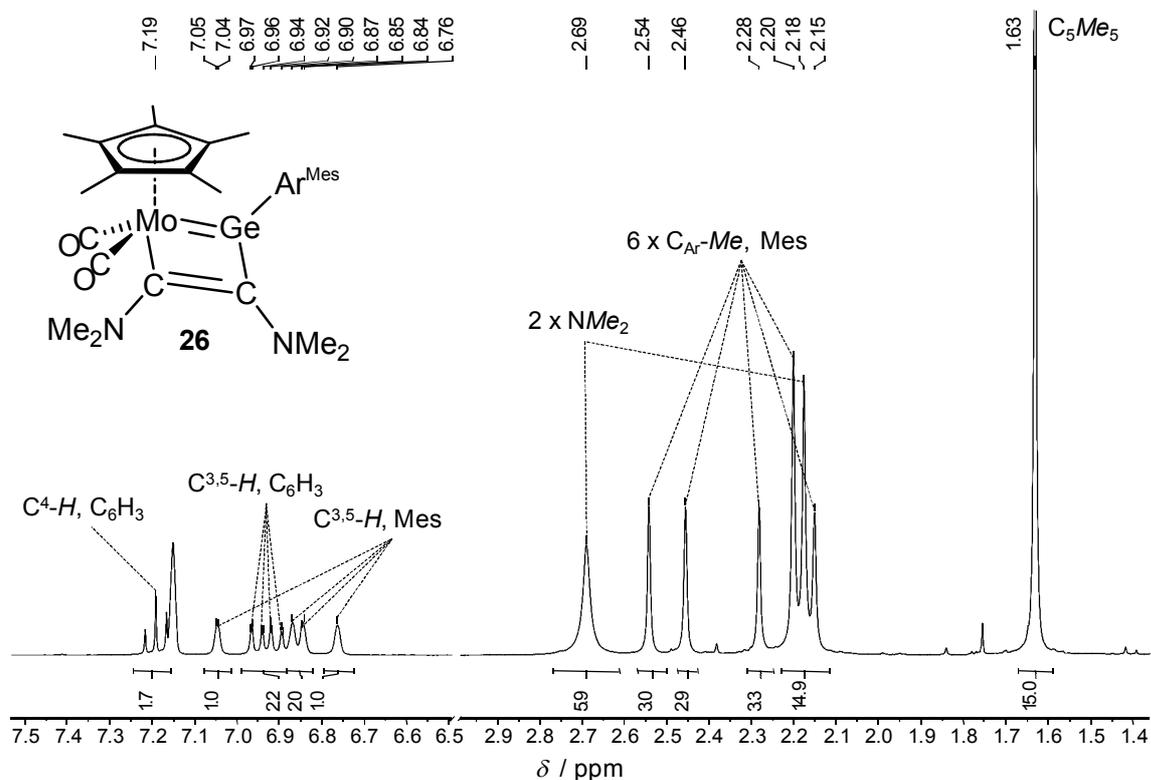


Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **26** in Benzol-*d*₆ bei 298 K.

Die Signale für die sechs Methyl-Gruppen des *m*-Terphenyl-Substituenten sind nicht isochron, insgesamt werden für sie fünf Signale beobachtet. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen insgesamt sechs Signale für die Kohlenstoffatome der Methyl-Gruppen. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass das Molekül C₁-Symmetrie besitzt und bei Raumtemperatur keine Rotation um die Ge-C_{Ar}yl-Bindung stattfindet. Im Einklang dazu

³⁷ Die Diederwinkel zwischen den Ebenen E/Mo/C_{Mo} und E/C_E/C_{Mo} betragen in **27** 34,6° und in **28** 21,5°.

werden vier Signale für die C^{3,5}-Protonen der Mesitylringe und zwei Signale für die C^{3,5}-Protonen des zentralen Phenylrings des *m*-Terphenyl-Liganden beobachtet.

In Tabelle 8 sind die spektroskopischen Daten der drei Verbindungen **26**, **28** und **27** zusammengestellt.

Tabelle 8: Ausgewählte spektroskopische Daten von **26**, **28** und **27**.

	26	28	27
δ_{C} (M-C-NMe ₂)	166.4 ^a	155.7 ^b	157.1 ^c
δ_{C} (E-C-NMe ₂)	184.3 ^a	177.2 ^b	172.5 ^c
δ_{H} (NMe ₂)	2.18, 2.69 ^a	2.09, 2.99 ^b	2.16, 2.52 ^a
δ_{C} (CO)	246.9 ^a	237.2, 249.4 ^b	245.5, 246.6 ^c
$\nu(\text{CO})^{\text{d}}$	1919 (vs), 1837 (vs)	1917 (vs), 1837 (s)	1930 (vs), 1921(m), 1851 (s)

δ in ppm, ν in cm⁻¹; *a* Benzol-*d*₆, 298 K; *b* Toluol-*d*₈, 213 K, *c* THF-*d*₈, 298 K, *d* *n*-Hexan, 293 K.

Obwohl die Festkörperstruktur von **26** nicht aufgeklärt wurde, deutet die gute Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von **27** und **28** darauf hin, dass es sich bei **26** um einen analogen Metallagermacyclobutadien-Komplex handelt.

Die beiden Resonanzen des koordinierten Acetylens im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erscheinen stark Tieffeld-verschoben bei $\delta = 166.4$ und 184.3 ppm.³⁸ Die Zuordnung kann dabei nur in Analogie zu dem Wolfram-Komplex **28** getroffen werden. Die beiden Signale der koordinierten Alkin-Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **28** in Toluol-*d*₈ bei 213 K unterscheiden sich hinsichtlich ihrer *J*(W,C)-Kopplungskonstante. Diese ist für das weiter im Hochfeld liegende Signal bei $\delta = 156.8$ ppm deutlich größer (¹*J*(W,C) = 72,4 Hz) als für das weiter im Tieffeld liegende Signal bei $\delta = 177.9$ ppm (²*J*(W,C) = 27,4 Hz)^[64]. Daraus folgt, dass es sich bei dem Hochfeld-Signal um das metallgebundene Alkin-Kohlenstoffatom handelt.

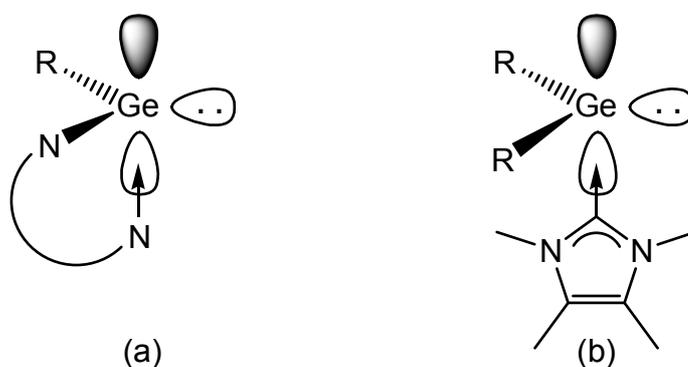
Interessanterweise zeigt **26** im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen keine Aufspaltung der Carbonyl-Liganden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum obwohl die restlichen NMR-spektroskopischen Daten auf C₁-Symmetrie des Moleküls hindeuten.

³⁸ Das Signal der Alkin-Kohlenstoffatome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum des freien Bis(dimethylamino)acetylens erscheint in Benzol-*d*₆ bei 298 K bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 75.3$ ppm^[134].

2.3 Carben-stabilisierte Germylene

Aufgrund des durch das unpopulierte p-Orbital erzeugten, elektrophilen Charakters von Germylenen, bilden diese mit vielen σ -Donoren stabile Addukte. Durch die Erniedrigung der Elektrophilie sind diese basen-stabilisierten Germylene sehr viel reaktionsträger als die entsprechenden freien Germylene. Wie umfangreiche Studien zeigen, lassen sich durch diese zusätzliche Stabilität niedervalente Germanium-Verbindungen darstellen, die ungewöhnliche Substituenten enthalten. Beispielsweise gelang die Darstellung von Germanium(II)-hydroxiden^[107], -alkoxiden^[135,136] oder -aziden^[137] unter der Verwendung von sterisch anspruchsvollen, chelatisierenden N-Donor-Liganden. In diesen Verbindungen liegt jeweils ein Germanium-Zentrum in einer verzerrt trigonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie vor. Eine N-Donor-Funktion des chelatisierenden Liganden gibt Elektronendichte in das unbesetzte p-Orbital des Germaniums ab, erniedrigt so die Elektrophilie des Germylens und erhöht damit die Stabilität des Moleküls (vgl. Schema 17, a).

Neben dem Einsatz der chelatisierenden Donor-Liganden fanden auch N-heterocyklische Carbene umfangreiche Anwendung bei der Stabilisierung von niedervalenten Germanium-Verbindungen. Bereits kurz nach der Entdeckung der N-heterocyklischen Carbene berichteten Arduengo et al. über die Synthese des ersten Germylen-NHC-Adduktes $\text{Ge}_2(\text{Im-Mes})$ ^[138] (vgl. Schema 17, b).



Schema 17: Stabilisierung von Germylenen durch (a) chelatisierende N-Donor-Liganden; (b) N-heterocyklische Carbene.

Die Gruppe von Baines et al. zeigte, dass auch die Koordination kleinerer N-heterocyklischer Carbene an Germylene zu stabilen Addukten führt und darüber hinaus, dass sich an diesen Verbindungen ungewöhnliche Substitutionsreaktionen durchführen lassen^[139,140]. Desweiteren berichteten Baines et al. über die Stabilisierung eines Germanium(II)-Dikations der Form $[\text{Ge}(\text{NHC})_3]^{2+}$ ^[141], welches neben drei N-heterocyklischen Carbenen keine weiteren Substituenten enthält.

2.3.1 NHC-stabilisierte Germanium(II)hydride

Ohne stabilisierende Substituenten, welche die Elektrophilie des Germanium(II)-Zentrums erniedrigen, treten niedervalente Germaniumhydride aufgrund ihrer sehr hohen Reaktivität normalerweise nur als Intermediate auf^[142]. Im Jahr 2001 gelang Roesky et al. die Darstellung der ersten monomeren Germanium(II)-Verbindung, die einen terminalen Hydrido-Liganden aufweist^[143,144]. Die Verbindung der Zusammensetzung $\text{GeH}\{\text{HC}(\text{CMeNAr})_2\}$ (**29**, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$) wird durch den chelatisierenden β -Diketiminato-Liganden stabilisiert und weist einen sechsgliedrigen $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ge}$ -Ring mit delokalierter π -Elektronendichte auf. Die Verbindung **29** erweist sich in der Folge als nützliches Startmaterial für weitere Synthesen, da sie unter anderem als Reagenz für Hydrogermylierungs-Reaktionen^[145] und zur Aktivierung kleiner Moleküle^[146] eingesetzt werden konnte.

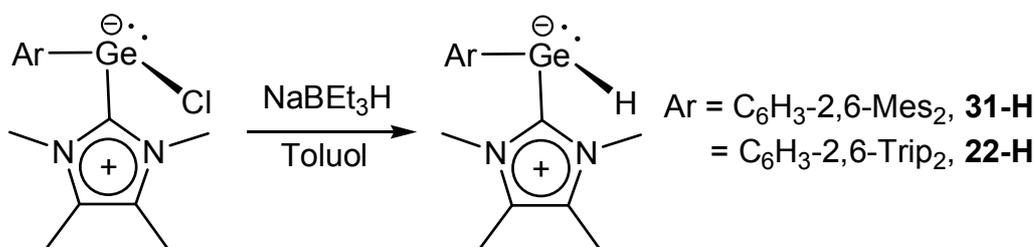
Durch die Umsetzung des Aryl(chloro)germylens $\text{Ge}(\text{Cl})\text{Ar}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$) mit $\text{Li}[\text{sBu}]_3\text{H}$ konnte das Hydridogermolen $\text{Ar}'\text{GeH}$ generiert werden, aber die Verbindung lässt sich nur in Form des Digermens $\text{Ar}'(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ar}'$ isolieren^[147].

Über einen weiteren Zugang zu dieser Verbindungen berichteten Power et al. im Jahr 2005. Sie zeigten, dass durch das *m*-terphenyl-substituierte Digermin $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$) elementarer Wasserstoff bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck aktiviert werden kann^[148]. Die Reaktion verläuft unter Bildung der Produkte $\text{Ar}'(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ar}'$, $\text{Ar}'(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ar}'$ und $\text{Ar}'\text{GeH}_3$ und stellt das erste Beispiel für eine Diwasserstoff-Aktivierung durch eine Hauptgruppenelement-Verbindung unter Standardbedingungen dar.

Das im Jahr 2013 von Jones et al. vorgestellte amino-substituierte Digermin RGeGeR ($\text{R} = \text{N}(\text{Ar}'')(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$; $\text{Ar}'' = 4\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_2\text{-2,6-}\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}$)^[149] aktiviert ebenfalls Diwasserstoff unter Bildung des Digermens $[\text{R}(\text{H})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{H})\text{R}]$, welches eine sehr lange Ge–Ge-Doppelbindung aufweist. Durch die Umsetzung dieses Digermens mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) konnte mit der Verbindung $\text{GeH}\{\text{N}(\text{Ar}'')(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3\}(\text{DMAP})$ (**30**) das erste Beispiel für eine dreifachkoordinierte, acyklische, terminale Germanium(II)monohydrid-Verbindung isoliert werden, über das bisher in der Literatur berichtet wurde.

Auch die *m*-terphenyl-substituierten Aryl(chloro)germylene $[\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_2]$ **2**^[44] und $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ **6**^[47] bilden mit N-heterocyclischen Carbenen stabile Addukte^[55]. Das Germaniumatom in diesen Verbindungen liegt aufgrund des freien Elektronenpaares in einer trigonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie vor. Der $\text{R-Ge-C}_{\text{Carben}}$ -Winkel liegt dabei nahe bei 90° , da das N-heterocyclische Carben mit dem vakanten p-Orbital des Germaniums eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingeht.

Die NHC-stabilisierten Chloro-Germylene $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (**31-Cl**) und $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ **22-Cl**^[55] reagieren mit dem Hydrid-Transferreagenz $\text{Na}(\text{BEt}_3\text{H})$ bei niedrigen Temperaturen selektiv unter Substitution des Chloro-Substituenten. Die dabei entstehenden monomeren, NHC-stabilisierten Arylgermanium(II)monohydride $\text{GeH}(\text{Ar})(\text{Im-Me}_4)$ (**31-H**, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$; **22-H**, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$) konnten in guten Ausbeuten isoliert werden (**31-H**, 64 %; **22-H**, 68 %).



Schema 18: Synthese von NHC Addukten von Arylgermanium(II)hydriden.

Im Einklang mit einem terminal gebundenen Hydrido-Liganden enthalten die Festkörper IR-Spektren beider Verbindungen jeweils eine intensive $\nu(\text{GeH})$ -Absorptionsbande bei 1823 cm^{-1} (**31-H**) bzw. 1812 cm^{-1} (**22-H**) und zeigen damit gute Übereinstimmung mit der amino-substituierten Verbindung **30** ($\nu(\text{GeH})$, Feststoff: 1812 cm^{-1})^[149]. Die entsprechende Absorptionsbande der diketiminato-substituierten Verbindungen **29** ($\nu(\text{Ge-H})$, KBr: 1733 cm^{-1})^[144] erscheint bei niedrigeren Wellenzahlen.

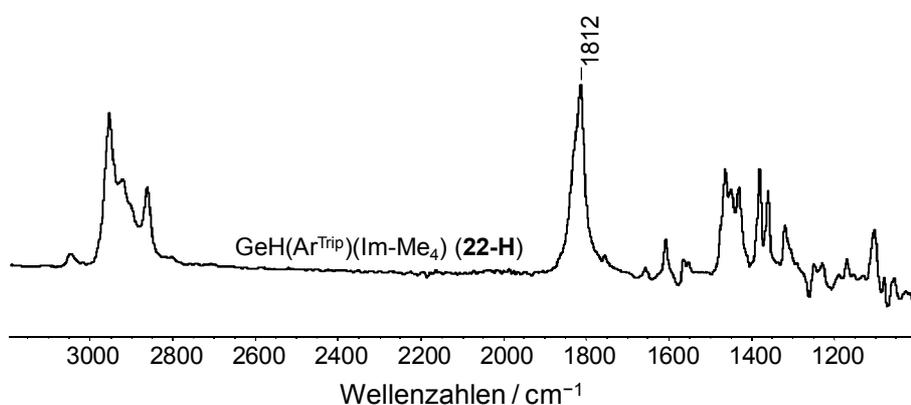


Abbildung 34: Festkörper-IR-Spektrum der Verbindung **22-H** bei Raumtemperatur im Bereich von $1000\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Benzol- d_6 -Lösung von Verbindung **31-H** (Abbildung 35) und **22-H** zeigen scharfe Hydrid-Resonanzen bei $\delta = 4.55 \text{ ppm}$ (**31-H**) und $\delta = 4.54 \text{ ppm}$ (**22-H**). Diese weisen im Vergleich zu dem Digermen $\text{Ar}'(\text{H})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}'$ ($\delta_{\text{Ge-H}} = 3.48 \text{ ppm}$) eine Tieffeldverschiebung auf, jedoch erscheinen sie deutlich weiter im Hochfeld als die Signale von **29** ($\delta_{\text{Ge-H}} = 8.08 \text{ ppm}$) und **30** ($\delta_{\text{Ge-H}} = 9.04 \text{ ppm}$).

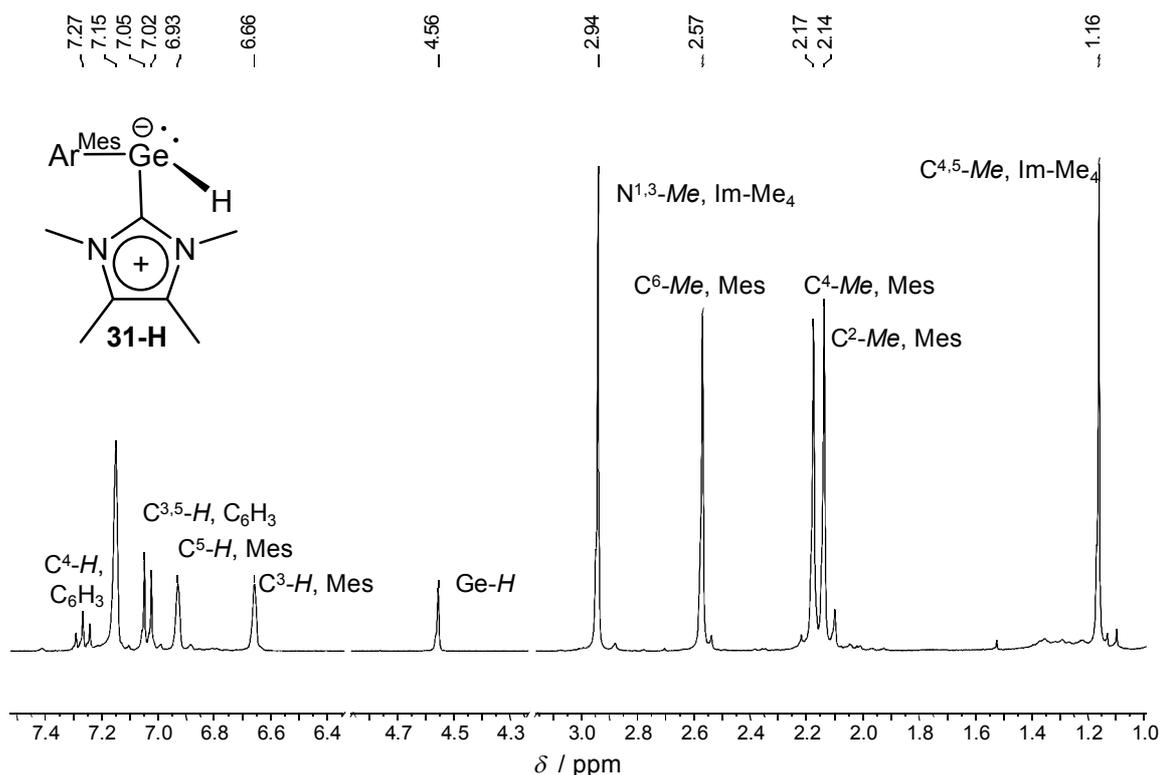


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **31-H** in Benzol- d_6 bei 298 K.

Die Verbindungen **31-H** und **22-H** enthalten wie ihre chloro-substituierten Vorstufen ein stereogenes Tetrel-Zentrum, was zu einer Aufspaltung der *ortho*- und *meta*-Positionen der Mesityl- bzw. der Triisopropylphenyl-Substituenten führt. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen werden daher für die entsprechenden Kerne jeweils zwei Signale beobachtet. Dieser Befund deutet darauf hin, dass es in Lösung nicht zu einer Racemisierung der Verbindung kommt und die Rotation um die Ge- C_{Aryl} -Bindung auf der NMR-Zeitskala schnell verläuft. Das gleiche Verhalten wurde auch für das NHC-stabilisierte Aryl(chloro)silylen $\text{SiCl}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)$ beobachtet. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die Inversionsbarriere für diese Verbindung sehr groß ist, sie beträgt $109,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[55].

Die Verbindungen **31-H** und **22-H** sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, weisen jedoch sehr hohe thermische Stabilität auf. So schmilzt Verbindung **31-H** zersetzungsfrei bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **31-H** und **22-H** wurden durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen bestimmt (Abbildung 36).

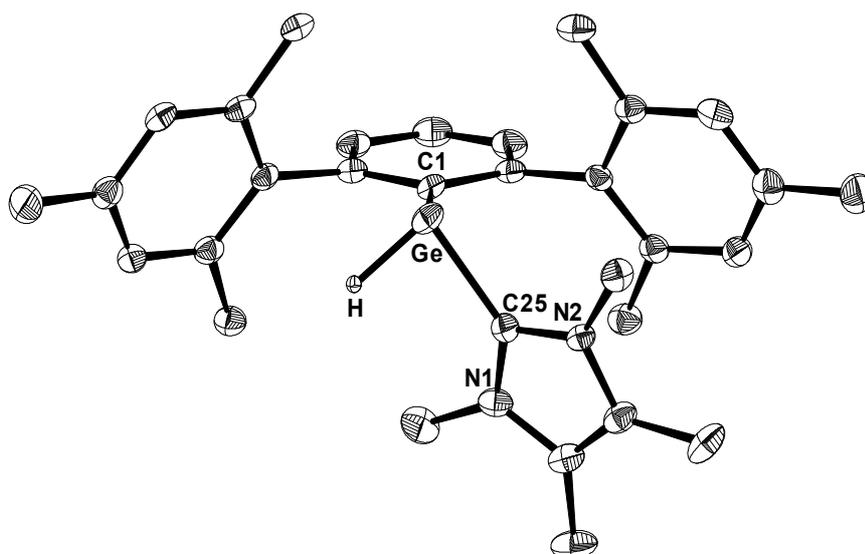


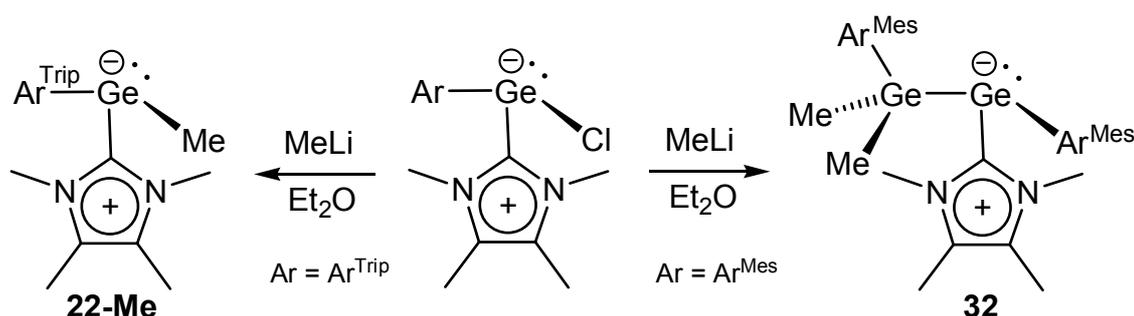
Abbildung 36: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **31-H** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome (außer Ge–H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (Die Werte für **22-H** · *n*-Pentan sind in eckigen Klammern angegeben): Ge–H 153(5) [146(3)]; Ge–C1 201,1(3) [202,7(3)]; Ge–C25 202,8(4) [205,3(3)]; N1–C25 133,7(5) [134,9(4)]; N2–C25 139,7(5) [135,2(4)]; N1–C26 140,5(5) [139,4(4)]; N2–C27 136,5(4) [139,7(4)]; C1–Ge–H 98(2) [95(1)]; C1–Ge–C25 93,8(1) [102,0(1)]; C25–Ge–H 89(2) [87(1)]; N1–C25–N2 107,6(3) [104,3(3)]; N1–C25–Ge 127,0(3) [128,7(2)]; N1–C25–Ge 125,4(2) [125,3(2)].

Die Strukturen von **31-H** und **22-H** entsprechen im Wesentlichen der des NHC-stabilisierten Aryl(chloro)germylens **22-Cl**. Das Germanium-Zentrum befindet sich in einer trigonal-pyramidalen Koordinationssphäre (Σ° um Ge: **31-H** 280,8°; **22-H** 284,4°). Der Grad der Pyramidalisierung ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als in **22-Cl** (Σ° um Ge: 306,66°), aber ähnlich zu dem berechneten Wert für das Germyl-Anion (GeH_3^- ; Σ° um Ge: 279–283°)^[150]. Die Carben-Kohlenstoffatome in beiden Verbindungen weisen eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie auf (Σ° um C_{Carben} : **31-H** 360°; **22-H** 358,3°). Die ringinternen N–C–N-Winkel sind in beiden Verbindungen ($\angle_{\text{N-C-N}}$: **31-H** 107,6(3)°; **22-H** 104,3(3)°) etwas größer als diejenigen in dem freien N-heterocyclischen Carben Im-Me₄ ($\angle_{\text{N-C-N}} = 101,5(1)^\circ$)^[101], und nähern sich damit den üblicherweise in Imidazolium-Salzen beobachteten Werten an.³⁹ Die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Ge}$ -Bindungslängen (**31-H**: $d_{\text{Ge-C}^2, \text{NHC}} = 202,8(4)$ pm; **22-H**: $d_{\text{Ge-C}^2, \text{NHC}} = 205,3(3)$ pm) sind in beiden Fällen etwas kürzer als in dem Aryl(chloro)germylen **22-Cl** ($d_{\text{Ge-C}^2, \text{NHC}} = 207,1(3)$ pm). Sie liegen am oberen Ende des normalerweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von 190–205 pm^[71], was auf das Vorliegen einer relativ starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem N-heterocyclischen Carben und dem Germanium-Zentrum hindeutet.

³⁹ Der ringinterne N–C–N-Winkel in 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid beträgt 108,3(1)°^[101].

2.3.2 NHC-stabilisierte Germanium(II)methyle

Desweiteren wurde die Reaktivität von **31-Cl** und **22-Cl** gegenüber Methyllithium untersucht. Die Reaktion von **22-Cl** mit Methyllithium in Diethylether bei niedrigen Temperaturen lieferte in guter Ausbeute (69 %) die monomere Arylgermanium(II)methyl-Verbindung $\text{Ge}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (**22-Me**) als gelben, mikrokristallinen Feststoff. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde ausgehend von der sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Verbindung **31-Cl** ein anderes Reaktionsprodukt erhalten. Es handelt sich dabei um das NHC-stabilisierte Germylgermylen $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\{\text{Ge}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}(\text{Im-Me}_4)$ (**32**).



Schema 19: Reaktivität der NHC-stabilisierten Arylgermanium(II)chloride **22-Cl** ($\text{Ar} = \text{Ar}^{\text{Trip}}$) und **31-Cl** ($\text{Ar} = \text{Ar}^{\text{Mes}}$) gegenüber Methyllithium.

Verbindung **32** ist ebenfalls gelb gefärbt und wurde in einer Ausbeute von 53 % als mikrokristalliner Feststoff isoliert. Die Reaktion verläuft vermutlich über die Bildung eines Germyl-Anions der Form $\text{Ge}(\text{Ar})\text{Me}_2^-$, welches im weiteren Verlauf der Reaktion das Chlorid-Ion in noch nicht umgesetzten **31-Cl** substituiert. Die Verbindungen **22-Me** und **32** sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit aber thermisch sehr robust. Verbindung **22-Me** schmilzt ohne Zersetzung bei 217 °C, wohingegen **32** bei 169 °C beginnt sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

Die Resonanz der Methylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22-Me** in Benzol- d_6 erscheint als scharfes Singulett bei $\delta = -0.11$ ppm. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit der in dem von Power et al. beschriebenen Digermen $\text{Ar}^{\text{Trip}}(\text{Me})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Me})\text{Ar}^{\text{Trip}}$ beobachteten Resonanz der Methylgruppe ($\delta_{\text{Ge-Me}} = -0.15$ ppm)^[109], ist jedoch im Vergleich zu dem in $\text{Ge}(\text{Me})\{\text{HC}(\text{CMeNAr})_2\}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{2,6-}i\text{Pr}_2$)^[151] beobachteten Wert ($\delta_{\text{Ge-Me}} = 0.64$ ppm) deutlich hochfeldverschoben. Die beiden diastereotopen Methylgruppen in **32** sind nicht isochron, sondern erscheinen ebenfalls hochfeldverschoben jeweils als scharfe Singulett-Signale bei $\delta = -0.57$ ppm und $\delta = -0.16$ ppm (vgl. Abbildung 37).

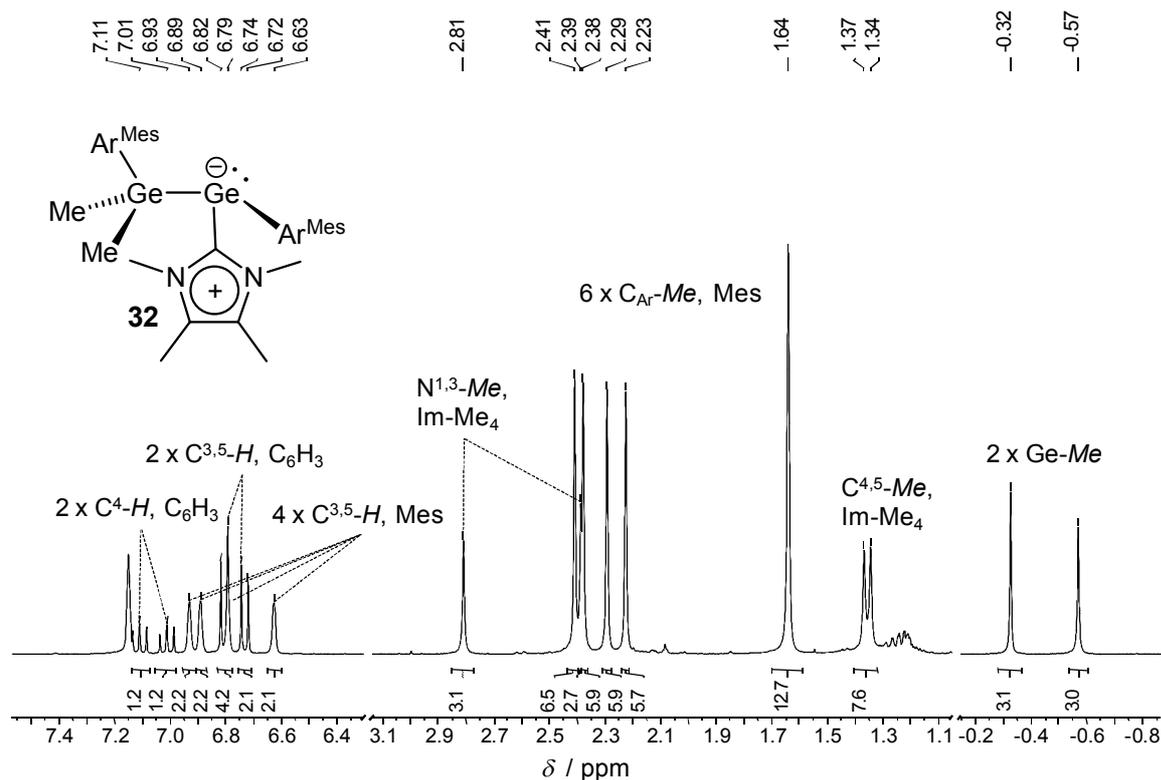


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32** in Benzol-*d*₆ bei 298 K.

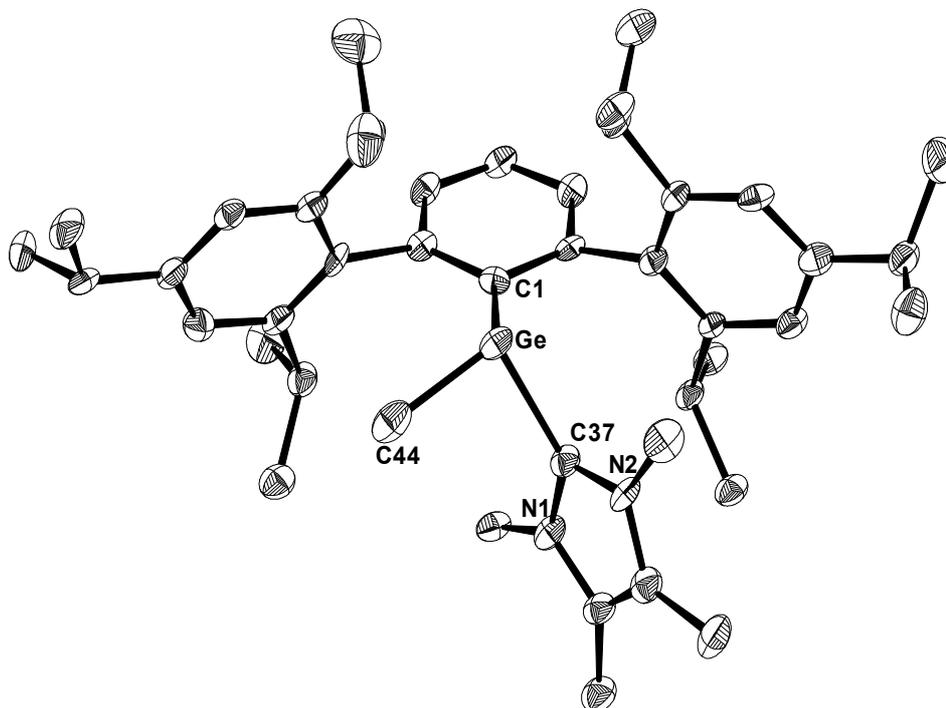


Abbildung 38: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **22-Me** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge–C44 203,2(7); Ge–C37 207,9(6); Ge–C1 205,1(6); N1–C37 136,2(8); N2–C37 135,0(7); N1–C38 138,0(8); N2–C39 138,8(8). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge–C44 106,4(2); C1–Ge–C37 99,6(2); C37–Ge–C44 90,7(3); N1–C37–N2 104,5(5); N1–C37–Ge 122,6(4); N2–C37–Ge 130,6(4).

Durch das stereogene Tetrel-Zentrum in **32** kommt es analog zu den anderen NHC-stabilisierten Aryl(chloro)germylenen zu einer Aufspaltung der Signale für *ortho*- und *meta*-Positionen der Mesityl-Substituenten. Trotz des erhöhten sterischen Anspruchs ist die Rotation beider *m*-Terphenyl-Substituenten um die Ge–C_{Aryl}-Bindung bei Raumtemperatur schnell auf der NMR-Zeitskala.

Die Molekülstruktur der Verbindung **22-Me** (Abbildung 38) entspricht denen der analogen hydrido- und chloro-substituierten Verbindungen **22-H** und **22-Cl**. Das Germanium-Zentrum in **22-Me** befindet sich in einer trigonal-pyramidalen Koordinationssphäre (Σ° um Ge: $296,7^\circ$), der Grad der Pyramidalisierung ist allerdings etwas schwächer ausgeprägt als in den hydrido-substituierten Verbindungen. Die Koordinationsgeometrie des Carben-Kohlenstoffatoms ist trigonal-planar (Σ° um C_{Carben}: $357,7^\circ$) und die C_{Carben}–Ge-Bindungslänge von 207,9(6) pm zeigt gute Übereinstimmung mit denen in den anderen NHC-Germylen-Addukten.

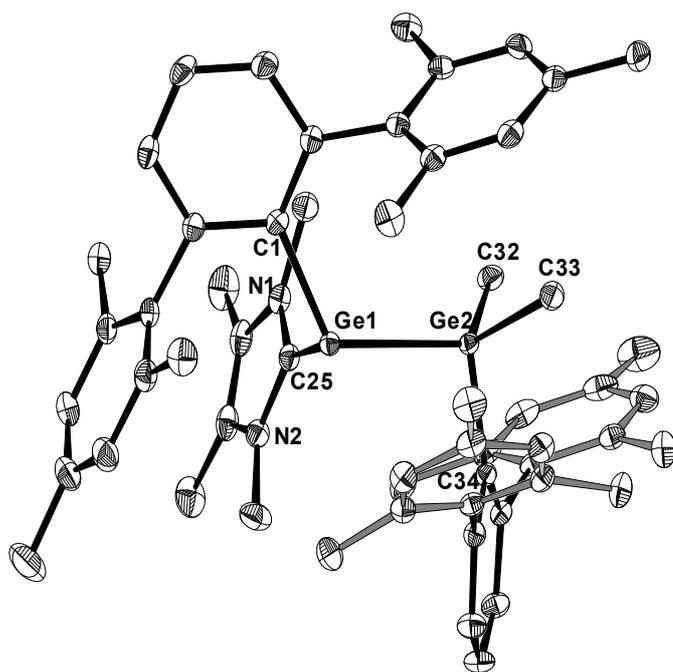


Abbildung 39: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **32** · 0,5 *n*-Hexan im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge1–Ge2 251,01(2); Ge1–C25 206,5(2); Ge1–C1 205,7(1); Ge2–C32 197,2(2); Ge2–C33 196,1(2); Ge2–C34 201,5(1); N1–C25 135,6(2); N2–C25 135,6(2); N1–C26 139,2(2); N2–C27 138,8(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge1–C25 94,75(6); C1–Ge1–Ge2 117,24(4); C25–Ge1–Ge2 90,53(4); C33–Ge2–C32 100,28(7); C33–Ge2–C34 109,33(6); C32–Ge2–C34 111,10(6); C33–Ge2–Ge1 116,89(5); C34–Ge2–Ge1 100,23(4); N1–C25–N2 104,2(1); N1–C25–Ge 132,7(1); N2–C25–Ge 122,8(1).

Die Bindungslänge zwischen dem Germanium-Zentrum und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe in **22-Me** beträgt 203,2(7) pm. Die für die Ge–Me-Bindungen gefundenen Bindungslängen in **32** ($d_{\text{Ge–Me}} = 197,2(1); 196,1(1)$ pm) sind etwas kürzer. Die Werte zeigen jedoch gute Übereinstimmung mit den vergleichbaren methyl-substituierten Verbindungen $\text{Ge}(\text{Me})\{\text{HC}(\text{CMeNAr})_2\}$ ($d_{\text{Ge–Me}} = 200,2(4)$ pm)^[151] und $\text{Ar}^{\text{Trip}}(\text{Me})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Me})\text{Ar}^{\text{Trip}}$ ($d_{\text{Ge–}}$

$d_{\text{Me}} = 198,4(2) \text{ pm}$)^[109]. Das dreifach koordinierte Germanium-Zentrum in **32** weist ebenfalls eine Pyramidalisierung auf, diese ist jedoch etwas schwächer ausgeprägt (Σ° um Ge: $302,5^\circ$) als in den anderen Verbindungen. Das vierfach koordinierte Germanium-Zentrum in **32** befindet sich in einer leicht verzerrten, tetraedrischen Koordinationssphäre. Die Ge–Ge-Bindungslänge beträgt $251,01(2) \text{ pm}$, und liegt damit am oberen Ende des üblicherweise für Ge–Ge-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von $241\text{--}248 \text{ pm}$ ^[71]. Die *m*-Terphenyl-Substituenten in **32** sind *trans* zueinander angeordnet, die beiden C_{ipso} -Ge–Ge-Winkel betragen dabei $100,23(4)^\circ$ (Winkel um Ge2) und $117,24(4)^\circ$ (Winkel um Ge1). Darüber hinaus sind die beiden Substituenten gegeneinander verdreht, der Diederwinkel zwischen den beiden besten Ebenen durch die sechs Kohlenstoffatome der zentralen Phenylringe beträgt $78,41^\circ$. Die Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der Struktur des von Power et al. 2003 vorgestellten, basen-stabilisierten Gernylgermylens $\text{Ar}'(\text{PMe}_3)\text{Ge}\text{--}\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ar}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$)^[147], welches durch die Reaktion des Digermens $\text{Ar}'(\text{H})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}'$ mit PMe_3 erhalten wurde. Die *m*-Terphenyl-Substituenten sind in der Verbindung ähnlich angeordnet und es liegt ebenfalls eine schwache Ge–Ge-Einfachbindung ($d_{\text{Ge--Ge}} = 253,04(7) \text{ pm}$) vor.

Um zu untersuchen, ob die Stabilisierung durch die Koordination von N-heterocyclischen Carbenen auch die Synthese von bisher unbekanntem Ge(II)-Verbindungen mit zwei Hydrido-Liganden ermöglicht, wurde die Verbindung $\text{GeCl}_2(\text{Im-Mes})$ (**13-Im^{Mes}**) hergestellt.

Die strukturellen und spektroskopischen Daten von **13-Im^{Mes}** entsprechen im Wesentlichen denen des Iodo-Derivats $\text{GeI}_2(\text{Im-Mes})$ ^[138], zum Beispiel sind die Ge–

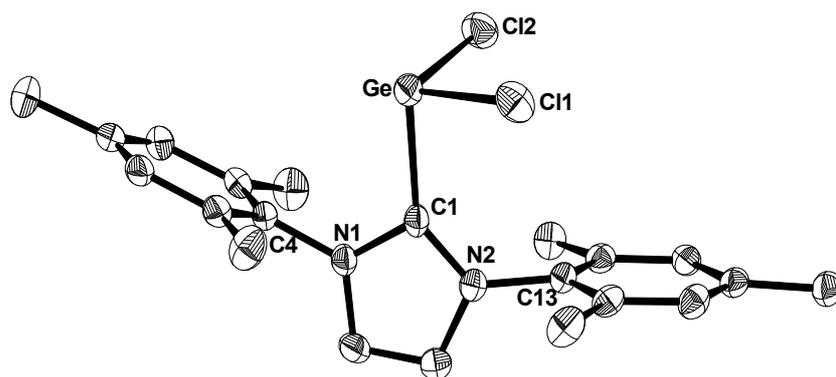


Abbildung 40: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **13-Im^{Mes}** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $123(2) \text{ K}$. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge–Cl1 $227,3(1)$; Ge–Cl2 $229,0(1)$; Ge–C1 $211,5(4)$; C1–N1 $134,4(4)$; C1–N2 $135,2(4)$; N1–C4 $144,9(5)$; N2–C13 $145,8(4)$. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1–Ge–C1 $94,7(1)$; Cl2–Ge–C1 $95,7(1)$; Cl1–Ge–Cl2 $98,15(4)$, Ge–C1–N1 $115,5(2)$; Ge–C1–N2 $139,1(3)$; N1–C1–N2 $104,5(3)$; C13–N2–C1 $128,3(3)$; C4–N1–C1 $124,7(3)$.

C_{Carben}-Bindungslängen annähernd identisch (**13-Im^{Mes}** $d_{\text{Ge-C1}} = 211,5(4)$ pm; $\text{GeI}_2(\text{Im-Mes})$ $d_{\text{Ge-C1}} = 210,2(1)$ pm) und das Germanium-Zentrum nimmt eine trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie ein. Der Grad der Pyramidalisierung des Germanium-Zentrums ist jedoch in **13-Im^{Mes}** (Σ° um Ge: $288,6^\circ$) etwas stärker ausgeprägt als im Iodo-Derivat (Σ° um Ge: $294,9^\circ$). Am stärksten unterscheiden sich jedoch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome. Diese erscheinen im Chloro-Derivat **13-Im^{Mes}** bei tieferem Feld ($\delta_{\text{C}^2, \text{Im-Mes}} = 171.8$ ppm) als im Iodo-Derivat ($\delta_{\text{C}^2, \text{Im-Mes}} = 158.8$ ppm). Der interne N–C–N-Winkel ist sowohl im Iodo- ($107,0(1)^\circ$) als auch im Chloro-Derivat **13-Im^{Mes}** ($104,5(3)^\circ$) im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in dem freien NHC 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden ($101,4(2)^\circ$)^[101] aufgeweitet. Beide Werte nähern sich dem üblicherweise in Imidazolium-Salzen beobachteten Wert an.⁴⁰ Diese Befunde deuten darauf hin, dass im Iodo-Derivat mehr Elektronendichte auf das Germylen-Fragment übertragen wird und dem koordinierten N-heterocyclischen Carben daher größerer Imidazolium-Charakter zuzuordnen ist.

Die Umsetzung von Verbindung **13-Im^{Mes}** mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in Toluol führte nicht zum Erfolg. Wenig später jedoch berichteten Rivard et al. über einen Zugang zu vierfach koordinierten Germanium-Dihydriden in der formalen Oxidationsstufe +II durch die Reaktion von $\text{GeCl}_2(\text{Im-Dipp})$ ⁴¹ mit $\text{Li}[\text{BH}_4]$ in Diethylether^[66]. In der Verbindung $(\text{Im-Dipp})\text{GeH}_2(\text{BH}_3)$ erfolgt die Stabilisierung des sehr reaktiven GeH_2 -Fragments durch ein Push-Pull-System.

⁴⁰ In der Verbindung 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid·H₂O findet sich ein ringinterner N–C–N-Winkel von $108,3(1)^\circ$ ^[152].

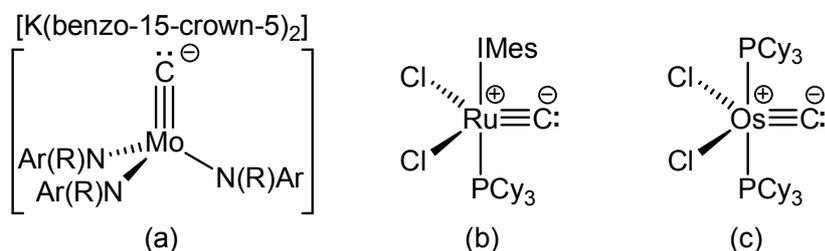
⁴¹ Im-Dipp = 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden.

2.4 Synthese und Reaktivität von Silylgermylidin-Komplexen

Die ersten silyl-substituierten Carbin-Komplexe $trans\text{-}[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}(\text{SiPh}_3)]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}(\text{SiPh}_3)]$ wurden im Jahr 1977 – bereits vier Jahre nach der Entdeckung der Alkyldin-Komplexe – von Fischer et al. vorgestellt^[153]. Die spektroskopischen und strukturellen Daten deuten darauf hin, dass die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen sehr ähnlich zu denen der aryl- oder alkyl-substituierten Cyclopentadienyldicarbonylwolfram-Verbindungen sind. Lediglich die Resonanz des Carbin-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum von $trans\text{-}[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}(\text{SiPh}_3)]$ ($\delta_{\text{C}} = 337.1$ ppm) ist verglichen mit dem aryl-substituierten Derivat $trans\text{-}[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})]$ ($\delta_{\text{C}} = 271.4$ ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben. In der Folge wurden zahlreiche silyl-substituierte Carbin-Komplexe hergestellt^[153–171].

Templeton et al. zeigten, dass sich die Kohlenstoff-Silicium-Bindung in dem Silylcarbin-Komplex $[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$ ^[158,161] durch Umsetzung mit Fluoriden spalten lässt. Durch die Reaktion dieser Verbindung mit wasserhaltigem $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Aufarbeitung der Methylidin-Komplex $[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CH}]$ erhalten^[162,167]. Bei der Reaktion sollte formal neben dem entsprechenden Fluorsilan zunächst ein anionischer Carbido-Komplex der Form $[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}]^-$ entstehen, welcher vermutlich durch das mit dem Fluorid-Reagenz eingetragene Wasser protoniert wird.

Durch erneute Deprotonierung dieser Verbindung mit $\text{Li}(\text{nBu})$ konnte der terminale Carbido-Komplex $[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-Li}]$ erhalten werden. Dessen Umsetzung mit diversen Elektrophilen eröffnete Zugang zu einer großen Zahl neuartiger Carbin-Komplexe^[167]. Die Arbeitsgruppe von Hill et al. griff dieses Synthesekonzept ebenfalls auf und konnte durch Umsetzung von $[(\text{Tp}')(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Li}]$ mit den Triphenyltetrel(IV)chloriden $\text{ECl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (E = Ge, Sn, Pb) die entsprechenden $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -substituierten Carbin-Komplexe herstellen^[170].



Schema 20: Strukturell charakterisierte Carbido-Komplexe. (a) $[\text{K}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{Mo}(\text{C})\{\text{N}(\text{R})\text{Ar}_3\}]$, $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Me}_2$ ^[172]; (b) $\text{Ru}(\text{C})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{Im-Mes})$ ^[173]; (c) $\text{Os}(\text{C})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ ^[174].

Aufgrund der relativ hohen Reaktivität von terminalen Carbido-Komplexen existieren zurzeit nur wenige strukturell charakterisierte Beispiele (Schema 20) für diese Verbindungsklasse^[172–174].

In Anbetracht des hohen Synthesepotentials solcher Verbindungen wäre es wünschenswert, einen Zugang zu den entsprechenden Analoga der schweren Tetrele zu finden. Die in silyl-substituierten Germylidin-Komplexen mögliche fluorid-induzierte Silylspaltung könnte in Kombination mit Abfangreaktionen des dadurch entstehenden Anions mit Elektrophilen Zugang zu bisher nicht darstellbaren Germylidin-Derivaten ermöglichen.

Um die Darstellung eines silyl-substituierten Germylidin-Komplexes analog zur Route von Power et al. durchführen zu können, wurde zunächst ein silyl-substituiertes Germanium(II)halogenid als Ausgangsverbindung benötigt. Zu Beginn der Arbeit waren solche Verbindungen nicht bekannt, bis dahin konnten Silylgermylene nur in der Gasphase nachgewiesen werden^[175].

2.4.1 Ausgangsstoffe zur Synthese von Silylgermylidin-Komplexen

2.4.1.1 Sterisch anspruchsvolle Silane, Silanide und NHC-stabilisierte Silyl(chloro)germylene

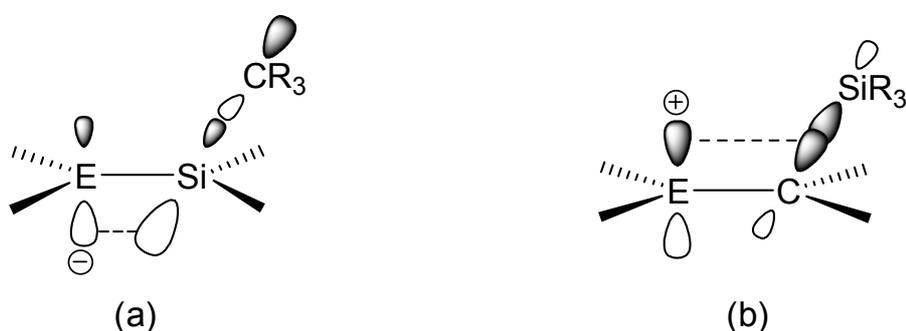
Um die Darstellung von Silylgermylenen zu ermöglichen, sollte versucht werden Substitutionsreaktionen an basen-stabilisierten Germylenen mit sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten durchzuführen. Wie bereits in Kapitel 1.1 gezeigt wurde, ermöglicht die Stabilisierung von Germylenen mit N-heterocyclischen Carbenen die Darstellung neuartiger Verbindungen, die ansonsten zu reaktiv wären um sie bei Normalbedingungen handhaben zu können. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Silyl-Substituenten sollte zusätzlich eine kinetische Stabilisierung erfolgen. Als die vermutlich einfachste Methode um Zugang zu Silylgermylenen zu erhalten wurde die Salzeliminierungsreaktion zwischen dem NHC-stabilisierten Germylen $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ (**13-Im**) mit entsprechenden Alkalimetallsilaniden in Betracht gezogen.

2.4.1.1.1 Allgemeines über Silylanionen

Alkalimetallsilanide stellen eine sehr wichtige und ausgiebig untersuchte Verbindungsklasse dar^[176–179]. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist dabei über vielfältige Methoden möglich. So können zum Beispiel die Si–Si-Bindungen in silyl-substituierten Silanen durch die Reaktion mit Alkalimetallen^[180–182], Lithiumalkylen^[183–185]

oder Alkalimetallalkoxiden^[186–189] gespalten werden. Eine weitere Methode, die sehr breite Anwendung gefunden hat, ist die Umsetzung von halogen-substituierten Silanen $\text{Si}(\text{X})\text{R}_3$ mit Alkalimetallen^[190–194]. Alternativ lassen sich in einigen Fällen auch die Si–H-Bindungen in Silanen mit Alkalimetallen^[195–198] oder Alkalimetallhydriden^[199] unter der selektiven Bildung von Silaniden spalten. Darüber hinaus bieten Transmetallierungsreaktionen Zugang zu weiteren Alkalimetall-^[200–203] und Erdalkalimetall-Silaniden^[204–208], die nicht direkt über die oben beschriebenen Methoden darstellbar sind.

Aufgrund der möglichen Hyperkonjugation^[209–214] wirken Silylsubstituenten stabilisierend auf negative Ladung in α -Position (α -Effekt) und auf positive Ladung in β -Position (β -Effekt).



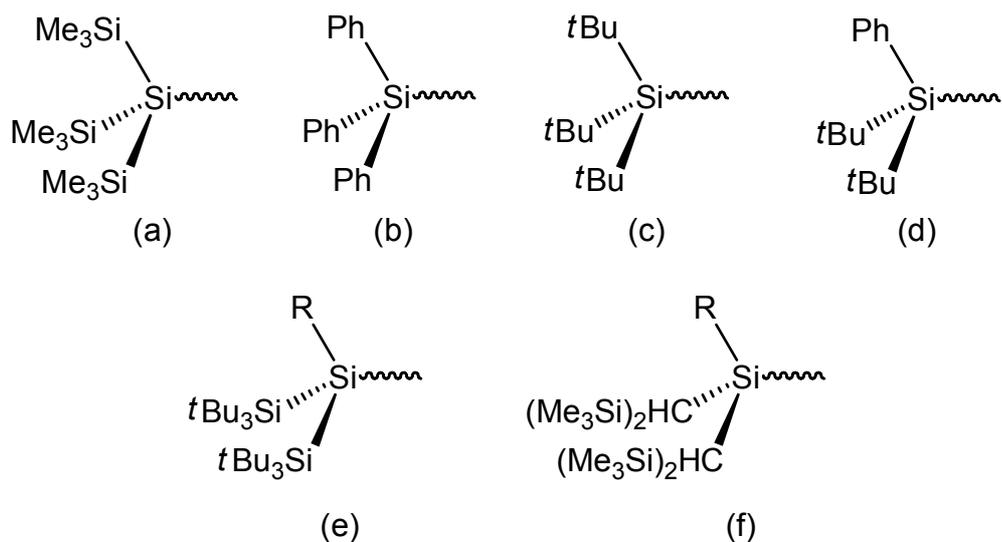
Schema 21: Stabilisierung von (a) negativer Ladung in α -Position zu einer Silylgruppe; (b) positiver Ladung in β -Position zu einer Silylgruppe durch Hyperkonjugation.

Silylanionen sind um ein Vielfaches stabiler als ihre Kohlenstoff-Analoga⁴² und besitzen eine deutlich geringere Basizität⁴³. Die Anionen der Gruppe 14-Elemente sind dreifach koordiniert und besitzen ein freies Elektronenpaar. Wie die isoelektronischen Analoga der Gruppe 15 Elemente können sie daher Inversionsprozesse eingehen. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Grad der Pyramidalisierung und damit auch die Inversionsbarrieren in dem dreifach koordinierten Silylanion SiH_3^- deutlich größer sind als in NH_3 .⁴⁴

⁴² Die Elektronenaffinität des Silyl-Radikals ($\cdot\text{SiH}_3$) beträgt $32,4 \pm 0,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[215], und ist damit wesentlich größer als die des Methyl-Radikals ($\cdot\text{CH}_3$) ($1,8 \pm 0,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[216]). Der Betrag der Elektronenaffinität entspricht dem der Ionisierungsenergie für das entsprechende Anion.

⁴³ Es wurde gezeigt, dass die Acidität von $\text{SiH}(\text{SiMe}_3)_3$ in Lösung diejenige von $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3$ deutlich übersteigt, entsprechend ist das Silyl-Anion $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ eine schwächere Base als das Methyl-Anion $[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ ^[217].

⁴⁴ Die berechnete Inversionsbarriere für SiH_3^- beträgt $23,9 \pm 0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[218], die experimentell bestimmte Inversionsbarriere für Ammoniak beträgt $5,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[219].



Schema 22: Auswahl literaturbekannter, sterisch anspruchsvoller Silylsubstituenten. (a) Hypersilyl^[183,184,201–203]; (b) Triphenylsilyl^[181,220]; (c) Supersilyl^[190]; (d) Di-*t*-butyl-phenylsilyl^[191,194]; (e) Disupersilylsilyl, R = H, CH₃, C₆H₅^[14,192,221]; (f) Bis(disilyl)silyl, R = Me, *i*Pr^[15,222].

2.4.1.1.2 Versuche mit dem Hypersilylsubstituenten Si(SiMe₃)₃

Aufgrund der positiven Erfahrung, die mit dem Trisyl-Substituenten gemacht wurden (vgl. Abschnitt 2.1.2), wurde in Erwägung gezogen dessen Silicium-Analogon, den Hypersilyl-Substituenten Si(SiMe₃)₃ (Hsi) zur Darstellung eines Silyl(chloro)germylens zu verwenden. Bekannt war, dass die Reaktion zwischen dem Lithiumsilanid [Li(THF)₃][Si(SiMe₃)₃]^[183,184] (**33**) und GeCl₂(1,4-Dioxan) (**13-Diox**) zu dem Disilagermran [(Me₃Si)₂Si{Ge(SiMe₃)₂}Si(SiMe₃)₂] führt^[223].

Die Reaktion von **33** mit dem NHC-stabilisierten Di(chloro)germylen GeCl₂(Im-Me₄) **13-Im** in einem THF/*n*-Hexan Gemisch führte jedoch zu einem anderen Reaktionsprodukt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan wurden gelbe Kristalle erhalten, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 41) enthält Signale für das N-heterocyclische Carben Im-Me₄ und für den Hypersilyl-Substituenten im Verhältnis 1:2. Weiterhin fällt auf, dass für die vier Methyl-Gruppen des Im-Me₄ auch vier Signale beobachtet werden. Diese Aufspaltung der Methyl-Gruppen deutet auf das Vorliegen eines Stereozentrums in der Verbindung hin und wurde so schon einmal in dem Im-Me₄-Addukt des Germyl-Germylens **32** (vgl. Abschnitt 2.3.2) beobachtet. Die Resonanzen der Hypersilyl-Gruppe in den ¹H-, ¹³C{¹H}- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren sprechen hingegen für eine chemische Äquivalenz der beiden Hypersilyl-Gruppen.

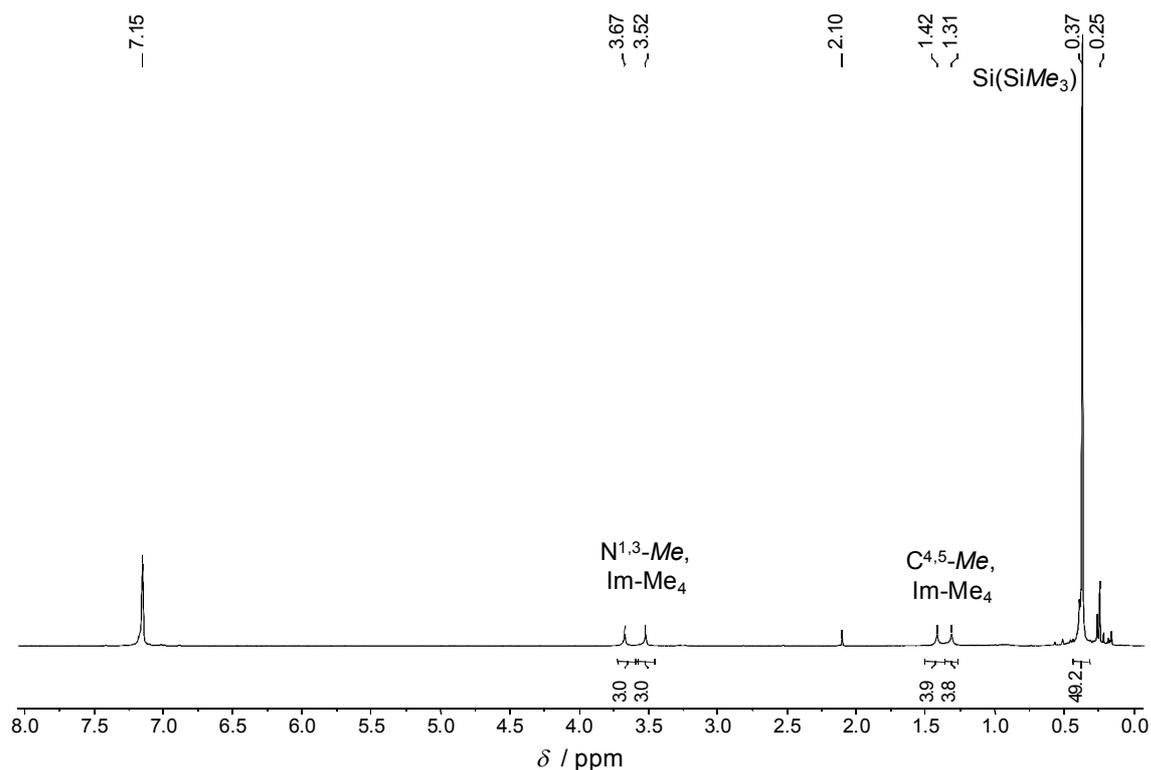


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 bei 298 K des Reaktionsproduktes der Umsetzung von **33** mit **13-Im** im Verhältnis 1:1.

Baines et al. berichteten 2008 über die Reaktion eines NHC-stabilisierten Diarylgermylens $\text{Ge}(\text{Mes})_2(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)$ ($\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$) mit dem NHC-stabilisierten Dichlorogermolen $\text{GeCl}_2(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)$. Diese Reaktion verlief unter Insertion des Dimesitylgermylens in eine der Ge–Cl-Bindungen des Di(chloro)germylens, wodurch das Gernylgermylen $\text{GeCl}\{\text{GeCl}(\text{Mes})_2\}(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)$ gebildet wurde^[139]. Die NMR-spektroskopischen Daten des bei der Umsetzung von **33** mit **13-Im** isolierten Reaktionsprodukts sind vereinbar mit einem germyl-substituierten Gernylen der Form $\text{GeCl}(\text{Im-Me}_4)\{\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\}$, die Bildung dieser Verbindung erscheint vor dem Hintergrund der Ergebnisse von Baines et al. plausibel.

Die Struktur der Verbindung wurde nicht verlässlich aufgeklärt, allerdings ist aufgrund der spektroskopischen Daten gesichert, dass es sich nicht um das eigentliche Zielmolekül, also ein NHC-stabilisiertes Hypersilyl(chloro)germylen handelt.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit berichteten Escudié et al. über die Synthese des NHC-stabilisierten Hypersilyl(chloro)germylens $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)$ (**34**)^[224]. Die Verbindung wurde durch Umsetzung des NHC-stabilisierten Di(chloro)germylens $\text{GeCl}_2(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)$ mit dem Magnesium-Silanid $\text{Mg}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[204] erhalten. Versuche, das entsprechende Im-Me₄-Derivat durch die Umsetzung von $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ **13-Im** und $\text{Mg}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2 \cdot 2\text{THF}$ zu erhalten schlugen fehl, der zusätzliche sterische

Anspruch der *iso*-Propyl-Gruppen des N-heterocyclischen Carbens scheint notwendig zu sein um das resultierende Hypersilyl-Germylen zu stabilisieren. Wie später beschrieben wird (vgl. Abschnitt 2.4.2), wurden ebenfalls Anstrengungen unternommen um ausgehend von Verbindung **34** hypersilyl-substituierte Germylidin-Komplexe herzustellen.

2.4.1.1.3 Versuche mit dem Tri(*p*-tolyl)-Substituenten Si(*p*-Tol)₃

Als weiterer Substituent wurde die Tri(*p*-tolyl)silyl-Gruppe Si(C₆H₄-4-Me)₃ ausgewählt. Um das entsprechende Lithium-Silanid [Li(THF)₃][Si(C₆H₄-4-Me)₃] (**35-Li**) herzustellen, wurde zunächst durch die Reaktion von Trichlorsilan SiHCl₃ mit drei Äquivalenten der Aryllithium-Verbindung Li(C₆H₄-4-Me) das entsprechende Silan SiH(C₆H₄-4-Me)₃ (**35-H**) synthetisiert. Durch Reaktion mit elementarem Brom konnte dieses zu dem Bromsilan SiBr(*p*-Tol)₃ (**35-Br**) umgesetzt werden, welches anschließend durch die Reaktion mit Lithium in THF metalliert wurde. Das Lithium-Silanid **35-Li** wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Die Molekülstruktur wurde per RKSA bestimmt und ist in Abbildung 42 dargestellt. Die monomere Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der des phenyl-substituierten Analogons [Li(THF)₃][Si(C₆H₅)₃]^[220] (**36**). Die Verbindung **36** wurde erstmalig 1958 von Gilman und Lichtenwalter durch die Reaktion des Disilans (C₆H₅)₃Si-Si(C₆H₅)₃ mit Lithium in THF-Lösung generiert^[181], die Molekülstruktur wurde erst 1993 von Power et al. vorgestellt^[220].

Die drei *p*-Tolyl-Gruppen in **35-Li** sind propellerartig angeordnet. Die drei Silicium-Kohlenstoffbindungslängen betragen 193,5(2) pm und zeigen damit gute Übereinstimmung zu denen in [Li(THF)₃][Si(C₆H₅)₃] **36** ($d_{\text{Si-C}} = 193,7(9) \text{ pm}$)^[220]. Die Silicium-Lithium-Bindungslänge beträgt 251,1(2) pm und ist damit deutlich kürzer als in **36** ($d_{\text{Si-Li}} = 267,2(9) \text{ pm}$)^[220] und dem Hypersilyl-Silanid **33** ($d_{\text{Si-Li}} = 264,9(1) \text{ pm}$)^[225], aber länger als die Summe der theoretisch berechneten Einfachbindungsradien (249 pm, $r_{1,\text{Li}} = 133 \text{ pm}$, $r_{1,\text{Si}} = 116 \text{ pm}$).⁴⁵ Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der ionische Beitrag zur Li-Si-Bindung in **35-Li** größer ist als in **36** und die Si-Li-Bindung daher stärker ist. Die Delokalisierung der negativen Ladung über die Arylsubstituenten sollte dann wie zu erwarten in der tolyl-substituierten Verbindung schwächer ausgeprägt sein als in dem phenyl-substituierten Derivat.

⁴⁵ Die in **35-Li** gefundenen Li-Si-Bindungslänge zeigt gute Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Bindungslänge in der hypothetischen Verbindung LiSiH₃ (254,2 pm)^[226].

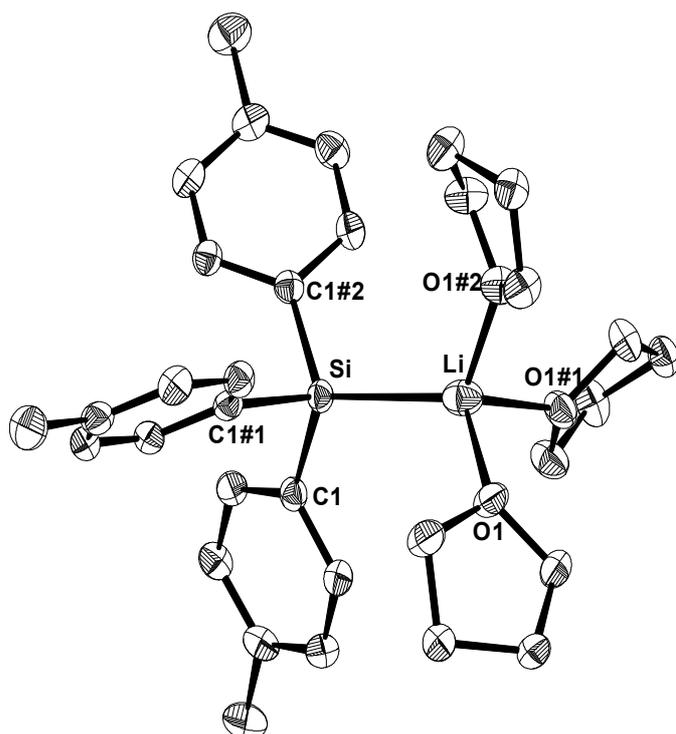


Abbildung 42: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **35-Li** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si–Li 251,1(2); Si–C1 193,5(2); Li–O1 202,4(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si–Li 117,18(5); Si–Li–O1 118,09(8); C1–Si–C1# 100,78(6).

Die Resonanz der *ipso*-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35-Li** ($\delta_{\text{C ipso}} = 151.8$ ppm) ist im Zuge der zusätzlichen Elektronendichte im Vergleich zu der Resonanz der entsprechenden Kohlenstoffatome in dem Bromsilan **35-Br** ($\delta_{\text{C ipso}} = 140.9$ ppm) deutlich tieffeldverschoben. Die Resonanzen der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome zeigen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, allerdings ist diese sehr viel schwächer ausgeprägt (**35-Li**: $\delta_{\text{C ortho}} = 137.1$ ppm, $\delta_{\text{C para}} = 133.5$ ppm; **35-Br**: $\delta_{\text{C ortho}} = 136.0$ ppm, $\delta_{\text{C para}} = 130.2$ ppm). Die *meta*-Kohlenstoffatome dagegen sind leicht hochfeldverschoben (**35-Li**: $\delta_{\text{C meta}} = 126.9$ ppm; **35-Br**: $\delta_{\text{C meta}} = 129.2$ ppm).

Tabelle 9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten von triphenyl- und tri(*p*-tolyl)-substituierten Silanen, Halogen-Silanen und Lithium-Silaniden.

	$\delta(\text{C}^1) / \text{ppm}$	$\delta(\text{C}^{2,6}) / \text{ppm}$	$\delta(\text{C}^{3,5}) / \text{ppm}$	$\delta(\text{C}^4) / \text{ppm}$
$\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{[227],a}	134.2	136.5	128.8	130.6
$\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{[227],a}	133.8	135.9	128.9	131.5
$\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{[227],a} (36)	155.9	137.0	126.9	124.6
$\text{SiH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})_3$ ^b (35-H)	149.6	135.8	128.8	130.1
$\text{SiBr}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})_3$ ^b (35-Br)	140.9	136.0	129.2	130.2
$\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^b (35-Li)	151.8	137.1	128.0	133.5

NMR-Spektren gemessen in: a THF-*d*₈; b Benzol-*d*₆

In der Verbindung **36** lassen sich genau die gleichen Trends für die Signallage der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen beobachten, allerdings sind die Signale in **36** im Vergleich zu den entsprechenden Silanen und Chlor-Silanen deutlich stärker verschoben. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten belegen damit, dass die Delokalisierung der negativen Ladung über die Tolyll-Ringe in **35-Li** schwächer ausgeprägt ist als die Delokalisierung über die Phenyl-Ringe der Verbindung **36**. Die in **35-Li** vorliegende Si–Li-Bindung scheint daher tatsächlich stärker zu sein als diejenige in **36**.

Die weiteren NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung zeigen gute Übereinstimmung mit denen der Verbindung des phenyl-substituierten Analogons **36**^[227,228]. Die aus dem ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 entnommenen Integrale zeigen das Vorliegen von drei koordinierten THF-Molekülen pro Silanid-Einheit an. Das Signal im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = 0.80$ ppm und liegt damit in dem üblicherweise für andere Lithiumsilanide beobachteten Bereich (vgl. Tabelle 15, S.88).

Die Resonanz des zentralen Siliciumatoms im ^{29}Si -NMR-Spektrum erscheint als Septett mit einer Kopplungskonstante von 3,3 Hz bei $\delta = -9,9$ ppm. Wie durch $\{^1\text{H},^{29}\text{Si}\}$ -Korrelationsspektroskopie gezeigt werden konnte, kommt die Multiplizität dieses Signals durch die $^3J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung zu den *ortho*-Protonen der drei Tolyll-Gruppen zustande. Die ^{29}Si -NMR Resonanz verbreitert sich bei tieferen Messtemperaturen (THF- d_8 193 K, $\delta = -10.6$, $\Delta\nu_{1/2} = 117,2$ Hz) deutlich. Analoges Verhalten wurde auch für das Phenyl-Derivat **36** beobachtet, bei 173 K konnte für das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der Verbindung aufgrund einer skalaren ($^{29}\text{Si},^6\text{Li}$)-Kopplung ein Triplett ($I(^6\text{Li}) = 1$) mit einer $^1J(^{29}\text{Si},^6\text{Li})$ -Kopplungskonstante von 17 Hz beobachtet werden^[228]. Dieses Ergebnis belegt, dass die Verbindungen $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ **36** und **35-Li** auch in Lösung die im Festkörper beobachtete, monomere Struktur einnehmen.

Bei der Reaktionen von **35-Li** mit einem Äquivalent des NHC-stabilisierten Di(chloro)germylens $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ **13-Im** in THF kam es zu einem Farbumschlag von gelb-orange nach orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der orange Rückstand mit Toluol extrahiert, die gelbe Extraktionslösung wurde bis auf wenige Milliliter eingeeengt und durch Zugabe von *n*-Hexan wurde ein gelber Feststoff ausgefällt. Das von diesem Feststoff gemessene ^1H -NMR-Spektrum zeigte Signale für den Tri(*p*-tolyl)-Substituenten und das Im-Me₄-Fragment im Verhältnis 2:1. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des gelben Feststoffs in Benzol wurden Einkristalle erhalten, die per RKSA untersucht wurden. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 43 dargestellt und zeigt, dass sich bei der Reaktion trotz Umsetzung im Verhältnis 1:1 das Disubstitutionsprodukt $\text{Ge}\{\text{Si}(p\text{-Tol})_3\}_2(\text{Im-Me}_4)$ (**37**) gebildet hat.

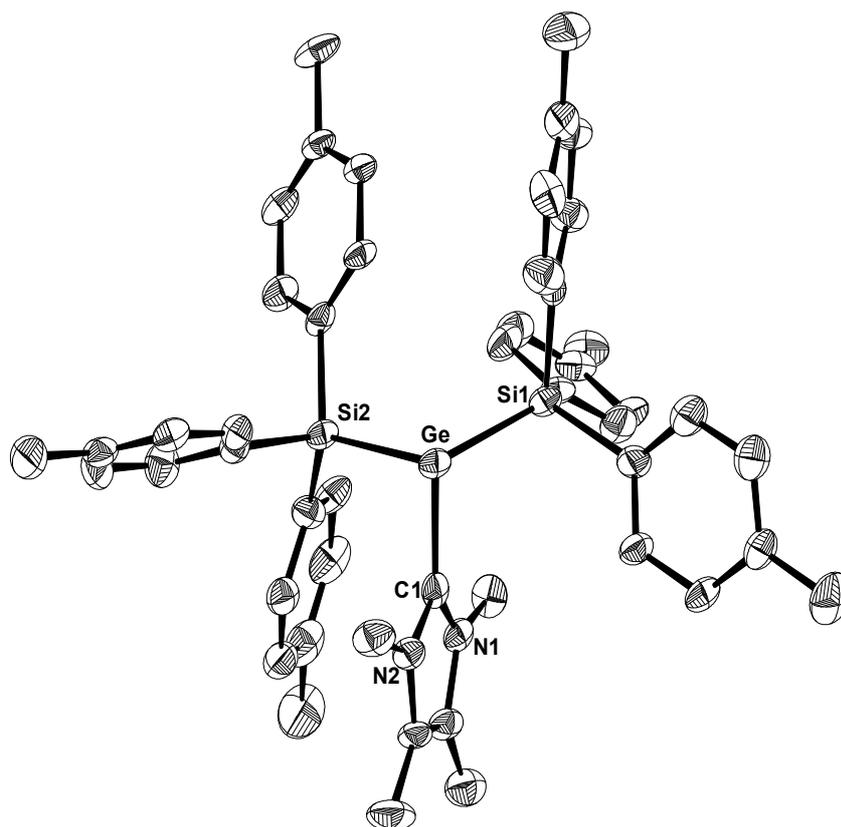


Abbildung 43: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **37** · 0,25 *n*-Pentan · 0,25 Benzol im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel [pm] (Die entsprechenden Werte des zweiten unabhängigen Moleküls in der asymmetrischen Einheit sind in eckigen Klammern angegeben): Ge–Si1 242,2(5) [242,0(5)]; Ge–Si2 242,3(5) [243,6(5)]; Ge–C1 203(3) [205(2)]; Si1–C8 191(3) [188(2)]; Si1–C15 189(3) [190(2)]; Si1–C22 189(3) [188(2)]; Si2–C29 188(3) [190(2)]; Si2–C36 189(2) [189(2)]; Si2–C43 189(3) [188(3)]; C1–Ge–Si1 105,3(8) [105,7(7)]; C1–Ge–Si2 92,1(7) [92,6(7)]; Si1–Ge–Si2 108,5(2) [109,6(2)]; N1–C1–N2 103(2) [104(2)]; N1–C1–Ge1 135(2) [134,0(2)]; N2–C1–Ge1 122(2) [122,3(2)].

Die Kristallstruktur von **37** wurde per RKSA bestimmt und entspricht im Wesentlichen der der anderen bisher vorgestellten Im-Me₄-stabilisierten Germylene (vgl. Abschnitt 1.1). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige, strukturell sehr ähnliche Moleküle. Im Folgenden wird die Struktur von nur einem dieser Moleküle diskutiert. Das Germanium-Zentrum in **37** ist trigonal-pyramidal koordiniert (Σ° 305,9°). Der Grad der Pyramidalisierung entspricht dem in dem Im-Me₄-stabilisierten Chlorogermylem **22-Cl** (Σ° 306,66°). Die Ge–Si-Bindungslängen betragen 242,2(5) und 242,3(5) pm und liegen damit in dem gewöhnlichen Bereich für Ge–Si-Einfachbindungen zwischen 238–246 pm^[71]. Trotz der zu erwartenden, repulsiven Wechselwirkung zwischen den beiden sterisch anspruchsvollen Silyl-Liganden ist der Si–Ge–Si-Winkel mit 108,5(2) pm nur etwas größer als die entsprechenden Winkel, die in den *m*-terphenyl-substituierten Chloro- und Methylgermylenen beobachtet wurden (**22-Cl** $\angle_{\text{C1-Ge-Cl}}$ 104,08(8)°; **22-Me** $\angle_{\text{C1-Ge-44}}$

104,08(8)°). Das Carben-Kohlenstoffatom ist trigonal-planar koordiniert (Σ° 359,9°). Die Ge–C_{Carben}-Bindungslänge liegt mit 203(3) pm am oberen Ende des normalerweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von 190–205 pm^[71]. Der Bindungsabstand zeigt gute Übereinstimmung mit den anderen dargestellten Im-Me₄-Addukten (vgl. Tabelle 16, S. 91) und deutet auf das Vorliegen einer relativ starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem N-heterocyclischen Carben und dem Germanium-Zentrum hin.

2.4.1.1.4 Synthese eines NHC-stabilisierten, bis(hypersilyl)methylsilyl-substituierten (Chloro)germylens

Da der Einsatz der beiden bisher verwendeten Silyl-Substituenten nicht zu den gewünschten Monosubstitutionsprodukten führte, wurde versucht den sterischen Anspruch der Silylgruppe weiter zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass sich ausgehend von $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ **33** silyl-substituierte Silane der Zusammensetzung $\text{SiHR}(\text{Hsi})_2$ (R = Me, Ph; Hsi = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)^[185,229] aufbauen lassen, deren sterischer Anspruch über den der bisher verwendeten Substituenten hinausgeht.

Das methyl-substituierte Derivat $\text{SiH}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ (**38-H**) wurde durch eine Salzmetathese-Reaktion zwischen Methyldichlorsilan SiHCl_2Me und zwei Äquivalenten **33** in Diethylether hergestellt. Nach Umkristallisation aus Ethylacetat wurde das Silan **38-H** als farbloser, kristalliner Feststoff in 90 % Ausbeute erhalten. Aufgrund der hohen Anzahl an Trimethylsilyl-Gruppen hat die Verbindung einen stark lipophilen Charakter und besitzt in allen gängigen Lösungsmitteln eine sehr hohe Löslichkeit. Im ¹H-NMR-Spektrum von **38-H** in Chloroform-*d*₁ erscheint die Resonanz des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms bei $\delta = 3.94$ ppm und zeigt eine ¹J(Si,H)-Kopplung von 167,7 Hz. Das Festkörper-Infrarot-Spektrum von **38-H** zeigt eine intensive $\nu(\text{Si-H})$ -Streckschwingungsbande bei 2115 cm⁻¹.

Das Silan **38-H** konnte durch die Reaktion mit elementarem Brom mit einer sehr guten Ausbeute von 93 % in das ebenfalls farblose Bromsilan $\text{SiBr}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ (**38-Br**) überführt werden. Zur Aufreinigung von **38-Br** wurde es aus einer warm-gesättigten Aceton-Lösung bei -60 °C umkristallisiert. Diese Aufreinigungsmethode stellte sich als sehr effizient heraus, da die Löslichkeit in Aceton sehr stark temperaturabhängig zu sein scheint. Anfängliche Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln, wie etwa *n*-Pentan oder Diethylether, führten nicht zum Erfolg.

Die per RKSA bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 44 dargestellt und verdeutlicht den hohen sterischen Anspruch des Bis(hypersilyl)methylsilyl-Substituenten.

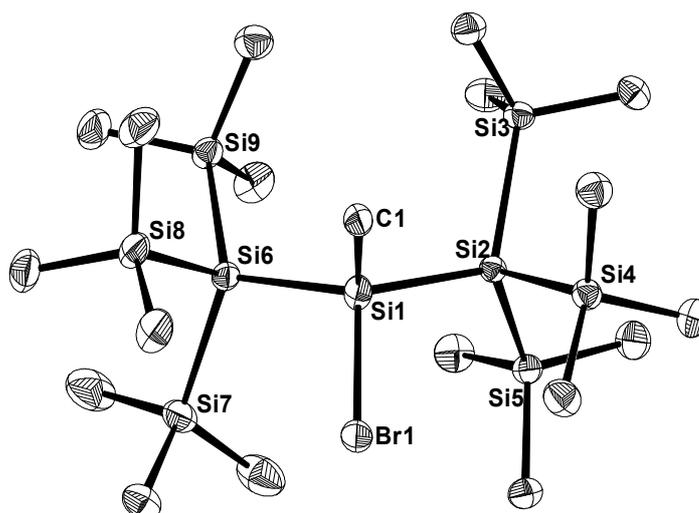
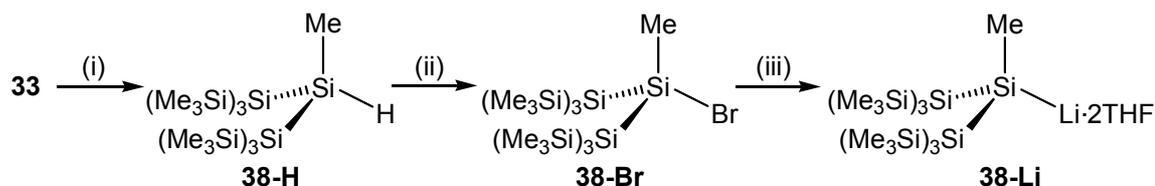


Abbildung 44: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **38-Br** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1–Br1 222,36(8); Si1–C1 192,5(7); Si1–Si2 236,0(1); Si1–Si6 236,2(1); Si2–Si3 236,1(1); Si2–Si4 237,7(1); Si2–Si5 235,0(1); Si6–Si7 236,7(1); Si6–Si8 236,4(1); Si6–Si9 235,9(1). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si2–Si1–Si6 132,36(4); C1–Si1–Br1 101,3(4); C1–Si1–Si2 102,6(4); C1–Si1–Si6 107,1(4); Br1–Si1–Si2 105,96(5); Br1–Si1–Si6 103,74(5).

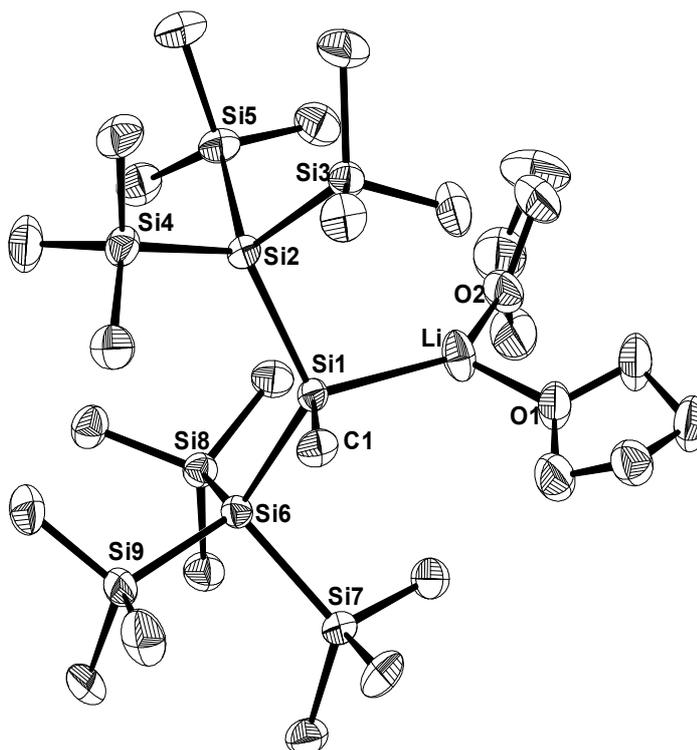
Alle neun enthaltenen Siliciumatome befinden sich in einer verzerrt-tetraedrischen Koordinationssphäre. Der Si–Si–Si-Winkel um das zentrale Siliciumatom Si1 ($\angle_{\text{Si2-Si1-Si6}} = 132,36(4)^\circ$) weicht dabei am stärksten von dem idealen Wert von $109,5^\circ$ ab, was durch den hohen Raumbedarf der Hypersilylsubstituenten erklärt werden kann. Die Si–Si-Bindungen sind alle in etwa gleich lang ($d_{\text{Si-Si}} = 235,0(1)–237,7(1)$ pm). Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Substanz erscheinen zwei Resonanzsignale für die Siliciumkerne der Hypersilylgruppe bei $\delta = -107.0$ ($\text{Si}/(\text{SiMe}_3)_3$) und -9.3 ppm (Si/Me_3). Das Signal des zentralen, bromgebundenen Siliciumatoms erscheint bei $\delta = 18.3$ ppm und ist damit im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des Silans **38-H** ($\delta = -9.3$ ppm) recht stark tieffeldverschoben.

Das Bromsilan **38-Br** wurde zusammen mit Lithium-Granalien in einem Schlenkrohr vorgelegt und bei Raumtemperatur mit THF versetzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und durch die Aufnahme von *in situ* $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde der vollständige Umsatz des Bromsilans nach vier Stunden Reaktionszeit nachgewiesen. Nach Entfernen des Lösungsmittels, gefolgt von Extraktion mit Petrolether und Kristallisation aus dem Extrakt wurde das Lithiumsilanid $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{CH}_3)\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ (**38-Li**) als gelber, kristalliner Feststoff in 54 % Ausbeute erhalten. Die vierstufige Syntheseroute zu **38-Li** ist in Schema 23 dargestellt.



Schema 23: Synthese des Lithiumsilanids **38-Li** ausgehend von $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ (**33**). Reagenzien und Bedingungen: (i) SiCl_2MeH , -30°C –RT, 4 Stunden. (ii) Br_2 , *n*-Pentan, RT, 15 Minuten. (iii) Li, THF, RT, 4 Stunden.

Abbildung 45: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **38-Li** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1–Li 261,3(8); Si1–C1 194,1(4); Si1–Si2 239,5(2); Si1–Si6 238,6(2); Si2–Si3 237,6(2); Si2–Si4 234,9(2); Si2–Si5 235,3(2); Si6–Si7 237,1(2); Si6–Si8 235,0(2); Si6–Si9 235,0(2); Li–O1 192,2(9); Li–O2 191,0(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si2–Si1–Si6 117,92(6); C1–Si1–Li 112,8(2); O1–Li–O2 104,3(4); C1–Si1–Si2 99,1(1); C1–Si1–Si6 101,3(2); Li–Si1–Si2 108,3(2); Li–Si1–Si6 116,0(2).



Die gelbe Verbindung **38-Li** entfärbt sich sehr schnell bei Kontakt mit der Atmosphäre, was durch eine Hydrolyse-Reaktion durch die Luftfeuchtigkeit unter Rückbildung des Silans **38-H** verursacht wird.

Die per RKSA ermittelte Molekülstruktur (Abbildung 45) zeigt, dass sich die Struktur des Si_9 -Gerüsts im Vergleich zu der des Bromsilans aufgrund der Substitution des elektronegativen Bromatoms durch das elektropositive Alkalimetall verändert hat.

Entsprechend der Bent'schen Regel^[103] sollte das Siliciumatom zur Bindung zu dem elektropositiven Alkalimetall ein Hybridorbital mit erhöhtem s-Charakter heranziehen. Die zur Bindung der übrigen Substituenten verwendeten Hybridorbitale sollten demzufolge höheren p-Charakter besitzen. Tatsächlich sind die drei Winkel C1–Si1–Si2, C1–Si1–Si6 und Si2–Si1–Si6 in dem Lithium-Silanid **38-Li** deutlich spitzer (Σ° 318,32°) als die entsprechenden Winkel im Bromsilan **38-Br** (Σ° 342,06°, vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der C1–Si1–Si2-, C1–Si1–C6-, Si2–Si1–Si6-Winkel in dem Bromsilan **38-Br** und den drei Li–Si–R-Winkel in dem Lithium-Silanid **38-Li**.

	C1–Si1–Si2	C1–Si1–Si6	Si2–Si1–Si6	Σ°
38-Br (X = Br)	102,6(4)°	107,1(4)°	132,36(4)°	342,06°
38-Li (X = Li)	99,1(1)°	101,3(2)°	117,92(6)°	318,32°

Aufgrund der stärkeren Pyramidalisierung sind die drei Bindungen zwischen dem zentralen Silicium-Zentrum und den beiden Silicium-Zentren der Hypersilylgruppe, bzw. dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe im Lithium-Silanid **38-Li** etwas länger als die entsprechenden Bindungen in dem Bromsilan **38-Br** (Tabelle 11).

Tabelle 11: Vergleich der Si1–Si- und Si1–C1-Bindungslängen in dem Bromsilan **38-Br** und dem Lithium-Silanid **38-Li**.

	$d_{\text{Si1-C1}} / \text{pm}$	$d_{\text{Si1-Si2}} / \text{pm}$	$d_{\text{Si1-Si6}} / \text{pm}$
38-Br	192,5(7)	236,0(1)	236,2(1)
38-Li	194,1(4)	239,5(2)	238,6(2)

Die Si–Li-Bindungslänge beträgt 261,3(8) pm. Sie ist damit deutlich länger als die entsprechende Bindungslänge in dem Lithium-Silanid **35-Li** ($d_{\text{Si-Li}} = 251,1(2)$ pm), zeigt aber gute Übereinstimmung zu den Si–Li-Bindungslängen in **36** ($d_{\text{Si-Li}} = 267,2(9)$ pm)^[220] und anderen solvatisierten Lithiumsilaniden (vgl. Tabelle 15, S. 88).

Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in Benzol-*d*₆ taucht neben den Signalen der beiden koordinierten THF-Moleküle und der Methyl-Gruppe ein im Vergleich zum Bromsilan **38-Br** tieffeldverschobenes Singulett-Signal ($\delta = 0.50$ ppm; **38-Br**, $\delta = 0.39$ ppm) für die 54 Protonen der beiden Hypersilyl-Substituenten auf.

Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 46) von **38-Li** in Benzol-*d*₆ zeigt ein Singulett-Signal bei $\delta = -124.0$ ppm für die zentralen Silicium-Atome der Hypersilylgruppe und eines bei $\delta = -9.8$ ppm für die sechs Silicium-Atome der Trimethylsilyl-Gruppen.

Das Signal des lithiumgebundenen Silicium-Zentrums dagegen erscheint als Quartett mit einer ¹J(Si,Li)-Kopplungskonstante von 64,8 Hz bei $\delta = -91.0$ ppm. Durch die im Vergleich zu dem Silicium-Zentrum im Bromsilan **38-Br** ($\delta = 18.3$ ppm) sehr viel größere Elektronendichte an dem Silicium-Zentrum in **38-Li** ist das Signal stark hochfeldverschoben. Die Beobachtung einer skalaren Si,Li-Kopplung bei Raumtemperatur spricht für eine monomere Struktur der Verbindung in Benzol-Lösung.

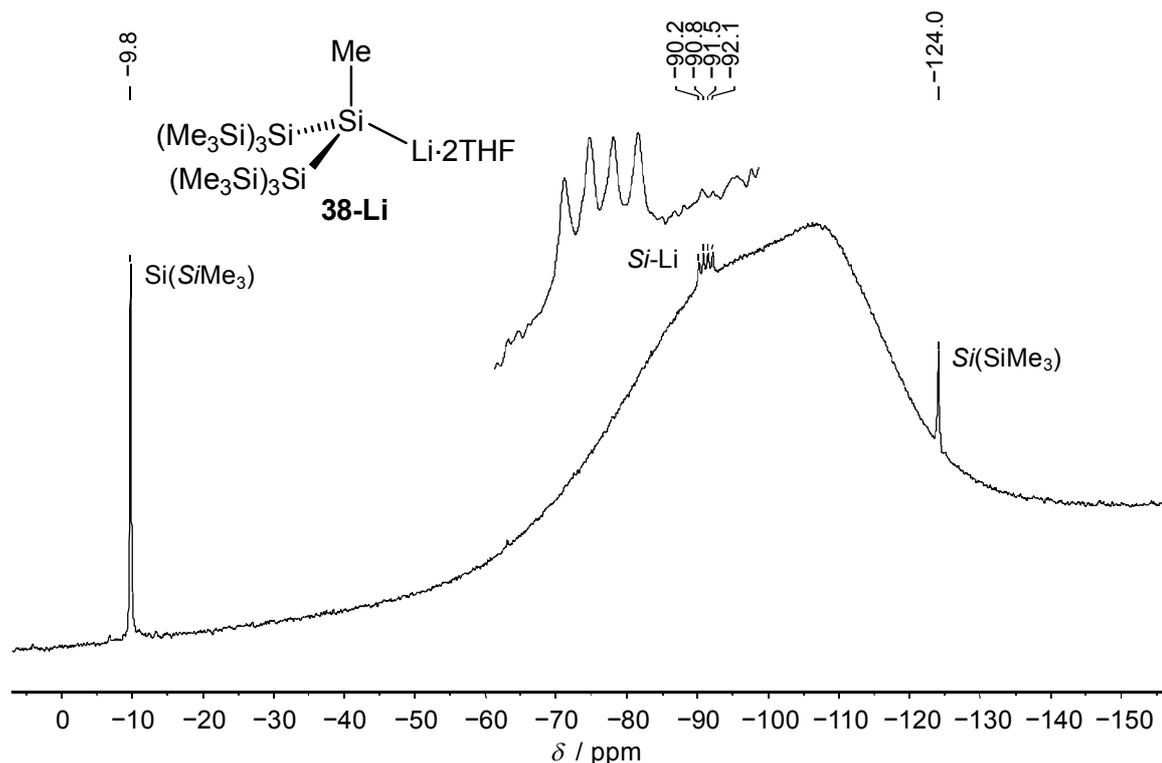
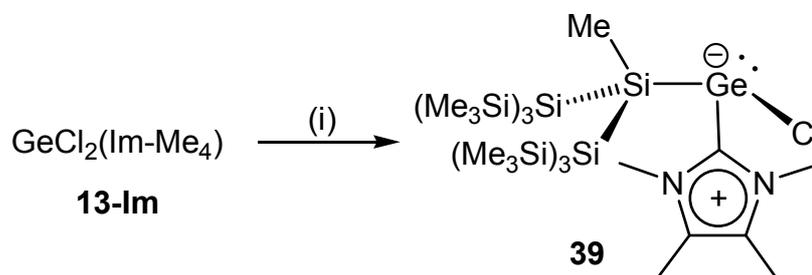


Abbildung 46: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **38-Li** in Benzol- d_6 bei 298 K und einer Messfrequenz von 99,36 MHz.

Das Lithium-Atom erzeugt im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett-Signal bei $\delta = 0.78$ ppm und zeigt damit gute Übereinstimmung zu anderen Lithiumsilaniden (vgl. Tabelle 15). Das Signal ist von schwachen Silicium-Satelliten flankiert, die Kopplungskonstante beträgt ebenfalls 64,8 Hz.

Bei der Umsetzung des Lithium-Silanids **38-Li** mit dem NHC-stabilisierten Di(chloro)germylen $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ **13-Im** in Toluol kam es innerhalb von fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur zu einem Farbwechsel von orange nach gelb-braun.



Schema 24: Synthese des Silyl-Germylens **39** ausgehend von dem NHC-stabilisierten Dichloro-germylen **13-Im**. Reagenzien und Bedingungen: (i) $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **38-Li**, Toluol, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ –RT, 5 Stunden.

Nach Filtration wurde der Extrakt eingengt und durch Zugabe von *n*-Hexan konnte das Silylgermylen $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{Im-Me}_4)\}$ (**39**) als gelbes Pulver ausgefällt werden. Die Verbindung wurde in 51 % Ausbeute isoliert.

Die NMR-Spektren von **39** zeigen, dass die in **38-Li** beobachtete Isochronie der beiden Hypersilylgruppen nun nicht mehr vorhanden ist. Der Grund dafür ist, dass an dem Germanium-Zentrum durch die drei unterschiedlichen Substituenten und das freie Elektronenpaar ein Stereozentrum generiert wird, was zu einer Aufspaltung der beiden Signale der diastereotopen Hypersilylgruppen führt.

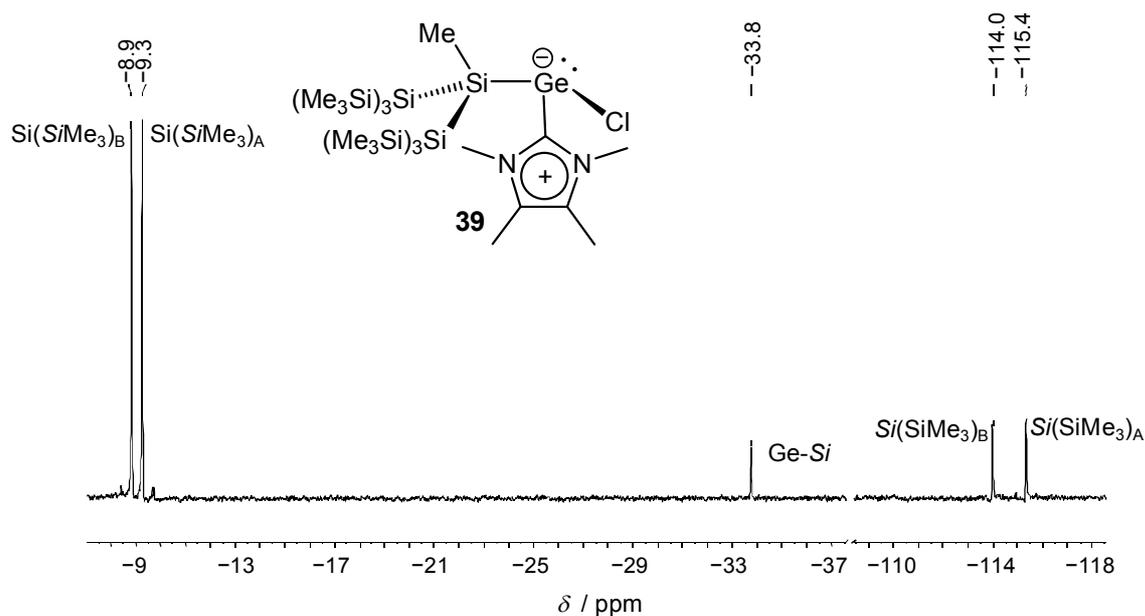


Abbildung 47: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **39** in Benzol- d_6 bei 298 K.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden daher neben den Signalen der siliciumgebundenen Methyl-Gruppe und den beiden Signalen des Im-Me₄ zwei unterschiedliche Signale bei $\delta = 0.47$ ppm und $\delta = 0.59$ ppm für die Hypersilylgruppen beobachtet. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (Abbildung 47) und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen ebenfalls diese Aufspaltung.

Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms in **39** erscheint bei $\delta = 173.1$ ppm und zeigt damit gute Übereinstimmung zu den entsprechenden Signalen der Aryl(chloro)germylen-NHC-Addukte **31-Cl** ($\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$, $\delta = 170.5$ ppm) und **22-Cl** ($\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$, $\delta = 171.7$ ppm)^[55] und deren Derivaten (vgl. Abschnitt 1.1). Der Ladungstransfer von dem Imidazol-2-yliden-Fragment auf das Germylen scheint in etwa vergleichbar zu sein. Die Verbindung **39** stellte zum Zeitpunkt ihrer erstmaligen Synthese das erste Beispiel für ein NHC-stabilisiertes Silylgermylen dar.

2.4.1.1.5 Synthese von NHC-stabilisierten Bis(disyl)silyl(chloro)germylenen

Wie durch die Synthese von **39** demonstriert wurde, bietet die Umsetzung des NHC-stabilisierten Chloro(germylens) **13-Im** mit sterisch anspruchsvollen Alkalimetall-Silaniden einen Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der NHC-stabilisierten Silyl(chloro)germylene. Um diese Verbindungen auf ihr Potential als Ausgangsstoffe zur Synthese von Verbindungen mit Übergangsmetall-Germanium Mehrfachbindungen hin zu testen, sollten weitere Derivate dargestellt werden. Das Bis(disyl)silyl-System (Schema 22, f) erschien ebenfalls für dieses Synthesevorhaben geeignet, da der Raumbedarf mit dem des Bis(hypersilyl)silyl-Systems vergleichbar ist und es bereits erfolgreich zur Stabilisierung von reaktiven Hauptgruppenelement-Verbindungen eingesetzt werden konnte.⁴⁶

Das disyl-substituierte Silan $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{Dsi})_2$ ^[230] ($\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) (**40-H**) wurde analog zur Darstellung des hypersilyl-substituierten Derivats **38-H** über eine Salzmetathese-Reaktion zwischen $\text{SiCl}_2\text{H}(\text{CH}_3)$ und zwei Äquivalenten des Alkylolithium-Reagenzes $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**41**)^[231,232] hergestellt.

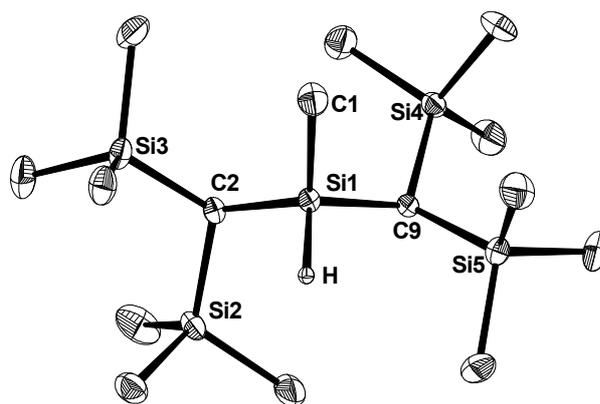


Abbildung 48: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **40-H** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome (außer Si-H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-C1 187,6(1); Si1-C2 188,5(1), Si1-C9 188,1(1); Si1-H 152,9(1); C2-Si2 188,8(1); C2-Si3 188,5(1); C9-Si4 188,5(1); C9-Si5 188,7(1). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-Si1-H 104,5(5); C2-Si1-H 106,87(7); C9-Si1-H 109,7(5); C1-Si1-C2 114,98(6); C1-Si1-C9 108,08(6); C2-Si1-C9 112,47(5); Si2-C2-Si3 113,70(6); Si4-C9-Si5 114,40(6).

Die Molekülstruktur von **40-H** ist in Abbildung 48 dargestellt. Das zentrale Silicium-Atom in der Verbindung befindet sich in einer leicht verzerrten, tetraedrischen Koordinationssphäre. Die drei Si-C-Bindungen in dem Molekül sind in etwa gleich lang

⁴⁶ Das Bis(disyl)silyl-System ermöglichte die Darstellung des ersten strukturell charakterisierten Disilins durch Sekiguchi et al. (vgl. Kapitel 1.1)^[15].

(187,6(1)–188,5(1) pm) und entsprechen den Werten für typische Si–C-Einfachbindungen^[233].

Das ¹H-NMR-Spektrum von **40-H** zeigt zwei verschiedene Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen der Disyl-Gruppen, die Signallage der Resonanzen der Methin-Protonen dagegen ist isochron.

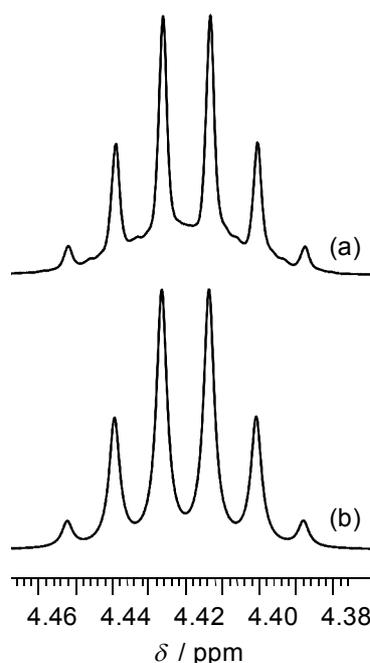


Abbildung 49: (links) (a) experimentelles und (b) simuliertes ¹H-NMR-Spektrum von SiHMe(Dsi)₂ (**40-H**) in Benzol-*d*₆ bei 298 K im Bereich von 4.38–4.46 ppm.

Das Signal des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms ist in Abbildung 49 dargestellt und zeigt aufgrund der ³J(H,H)-Kopplung zu den CH-Protonen der beiden Disylgruppen und den drei Protonen der Methylgruppe ein Signal höherer Ordnung. Es handelt sich dabei um ein AMM'X₃-Spinsystem, in dem das siliciumgebundene Wasserstoffatom eine ³J(H,H)-Kopplung (3,7 Hz) zu den drei Protonen der Methylgruppe und zwei Kopplungen zu jeweils einem CH-Proton der Disyl-Gruppe (3,7 Hz) zeigt. Die Multiplizität des Signals kann daher als Dublett von Dubletts von Quartetts (Abbildung 49) beschrieben werden.

Die Verbindung konnte durch die Reaktion mit elementarem Brom in das Brom-Silan SiBr(Me)(Dsi)₂ (**40-Br**) überführt werden. Alle Versuche dieses durch Reaktion mit Lithium zu dem Lithium-Silanid umzusetzen, schlugen fehl. Durch die Reaktion mit elementarem Natrium konnte dagegen das Natrium-Silanid Na[Si(Me)(Dsi)₂] (**40-Na**) als sehr luftempfindlicher, gelber Feststoff in 65 % Ausbeute erhalten werden. Die Resonanz des zentralen Siliciumatoms im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = -11.1$ ppm ist im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des korrespondierenden Bromsilans ($\delta = 22.4$ ppm) deutlich hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung veranschaulicht die starke Abschirmung des Siliciumatoms durch die negative Ladung.

Bei der Reaktion von **40-Na** mit dem Di(chloro)germylen GeCl₂(Im-Me₄) **13-Im** in Toluol kam es innerhalb von vier Stunden zu einem Farbwechsel von orange nach gelb-orange. Die entstandenen Salze wurden durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wurde zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde in Benzol-*d*₆ aufgenommen, und die von dieser Lösung gemessenen NMR-Spektren deuteten auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen silyl-haltigen Reaktionsprodukten hin. Durch Waschen des gelben Rückstands mit Petrolether konnte einer der Stoffe quantitativ entfernt werden. Bei der

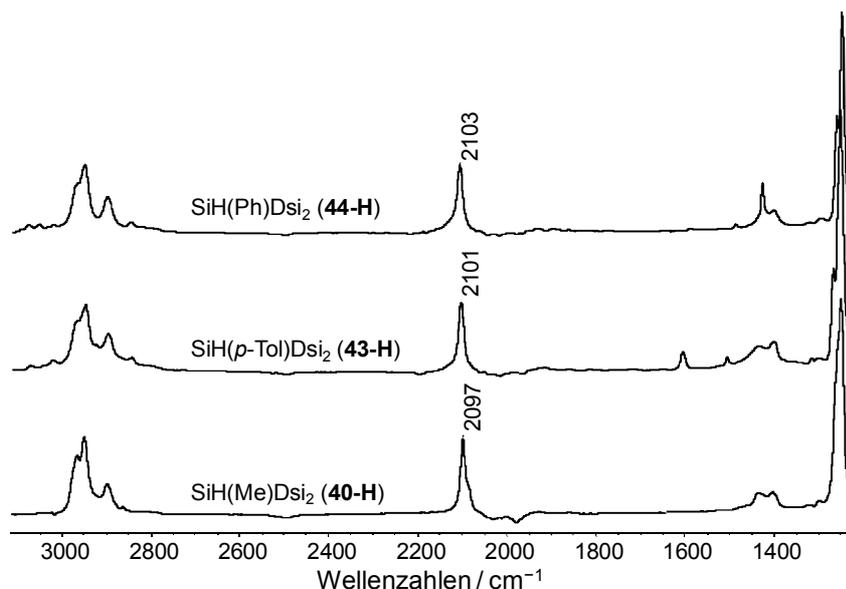
zurückgebliebenen Substanz handelte es sich um das NHC-stabilisierte Silyl(chloro)germylen $\text{GeCl}\{\text{SiMe}(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**42**), welches in 48 % Ausbeute erhalten wurde. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, worum es sich bei der durch den Waschvorgang entfernten Substanz handelte. Die ^1H - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Substanz zeigen nur die Präsenz des Silyl-Liganden an. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die NHC-Abstraktionsreaktion mit **42** mit dem Triarylboran $\text{B}(\textit{p-Tol})_3$ **23** (vgl. Schema 4, Abschnitt 1.2.2) zu der gleichen Verbindung führt. Gegenüber dem Metallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ **4** oder dem N-heterocyclischen Carben Im-Me_4 **21** zeigte die Verbindung keinerlei Reaktivität, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass es sich bei ihr nicht um das freie Silyl(chloro)germylen handelt. Es ist denkbar, dass das während der Carbenabstraktion gebildete Silyl(chloro)germylen zu einem Digermen der Form $\{[(\text{Dsi})_2\text{MeSi}(\text{Cl})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Cl})\{\text{SiMe}(\text{Dsi})_2\}]\}$ dimerisiert. Dieses könnte als Nebenprodukt im Zuge der Synthese von **42** entstanden sein.

Das Silyl(chloro)germylen **42** ist wie das hypersilyl-substituierte Derivat **39** eine gelbe, thermisch stabile Verbindung. Die spektroskopischen Daten sind mit denen von **39** vergleichbar, so erscheint zum Beispiel die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms in dem gleichen Bereich ($\delta = 172.1$ ppm, **39** $\delta = 173.1$ ppm) und die Spektren zeigen die gleiche Aufspaltung der diastereotopen Gruppen des Silyl-Substituenten.

Analog zur Synthese des Silans **40-H** konnten ausgehend von $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ **41** und $\text{SiHCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})$ ⁴⁷ bzw. $\text{SiHCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ die beiden Aryl-Silane $\text{SiH}(\text{R})(\text{Dsi})_2$ ($\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$, **43-H**; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, **44-H**) hergestellt werden.

In den Festkörper-Infrarotspektren der dargestellten Silane finden sich intensive $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbanden. Anhand der Lage der $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbande von Silan-Derivaten lässt sich ein Rückschluss auf die Elektronegativität der übrigen Substituenten am Silicium-Atom ziehen^[235]. Je elektronegativer diese sind, desto höher ist entsprechend der Bent'schen Regel^[103] der p-Anteil der Orbitale die zur Bindung zu diesen Substituenten herangezogen werden. Für die zur Si-H-Bindung herangezogenen Orbitale steigt folglich der s-Anteil, was zu einer Stärkung der Si-H-Bindung führt. Dadurch verkürzt sich der Si-H-Bindungsabstand und die effektive Kraftkonstante der Si-H-Bindung wird größer. Die beobachtete $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbande wird dadurch zu höheren Wellenzahlen verschoben. In Schema 25 sind die Festkörper IR-Spektren der Silane **44-H**, **43-H** und **40-H** dargestellt.

⁴⁷ Die Verbindung $\text{SiHCl}_2(\textit{p-Tol})$ wurde in Analogie zu der für $\text{SiHCl}_2(\text{Ph})$ berichteten Synthese hergestellt^[234].



Schema 25: Festkörper-IR-Spektren der Verbindungen **44-H**, **43-H** und **40-H**.

Die Methylgruppe stellt im Vergleich zu der *p*-Tolyl- und der Phenylgruppe den Substituenten mit der geringsten Elektronegativität dar. Die $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbande erscheint bei 2097 cm^{-1} und liegt damit wie erwartet bei der niedrigsten Energie. Die Erhöhung der Elektronegativität verschiebt die $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbande zu höherer Energie, so erscheint die Bande der *p*-tolyl-substituierten Verbindung **43-H** bei 2101 cm^{-1} und die der phenyl-substituierten Verbindung **44-H** bei 2103 cm^{-1} .

Tabelle 12: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Silane **38-H**, **35-H**, **44-H**, **43-H** und **40-H**. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 bei 298 K aufgenommen.

	$\nu(\text{Si-H}) / \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{Si-H}) / \text{ppm}$	$^1J(\text{Si,H}) / \text{Hz}$
$\text{SiH}(p\text{-Tol})_3$ (35-H)	2115	5.40	197,5
$\text{SiH}(\text{Me})(\text{Hsi})_2$ (38-H)	2112	3.94	167,7
$\text{SiH}(\text{Ph})(\text{Dsi})_2$ (44-H)	2103	4.93	187,3
$\text{SiH}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2$ (43-H)	2101	4.66	187,1
$\text{SiH}(\text{Me})(\text{Dsi})_2$ (40-H)	2097	4.18	183,2

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten (Tabelle 12) der drei bis(disyl)-substituierten Silane **40-H**, **43-H** und **44-H** zeigt, dass mit zunehmender Elektronegativität des vierten Substituenten das Signal des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms zu tiefem Feld verschoben wird und gleichzeitig der Betrag der $^1J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante steigt. Die Zunahme der Kopplungskonstante weist ebenfalls auf einen höheren s-Charakter der zur Bindung zu dem Wasserstoffatom herangezogenen Hybrid-Orbitale des Silicium-Atoms

hin. Ein Vergleich der $\nu(\text{Si-H})$ -Absorptionsbande des disyl-substituierten Silans **40-H** ($\nu(\text{Si-H}) = 2097 \text{ cm}^{-1}$) mit der des hypersilyl-substituierten Silans **38-H** ($\nu(\text{Si-H}) = 2115 \text{ cm}^{-1}$) deutet darauf hin, dass die Elektronegativität der Hypersilylgruppe $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ deutlich größer ist als die der Disylgruppe $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms erscheint allerdings bei deutlich höherem Feld ($\delta = 3.94 \text{ ppm}$) als die der bis(disyl)-substituierten Silane ($\delta = 4.18\text{--}4.93 \text{ ppm}$) und weist eine kleinere $^1J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante (167,7 Hz) auf. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **38-H** bestätigen damit nicht den für die bis(disyl)-substituierten Silane beobachteten Trend.

Durch Umsetzung mit elementarem Brom konnten auch die beiden Bromsilane $\text{SiBr}(\text{R})(\text{Dsi})_2$ ($\text{R} = p\text{-Tol}$, $\text{R} = \mathbf{43-Br}$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\mathbf{44-Br}$) erhalten werden. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen wurden per RKSA bestimmt und sind in Abbildung 50 dargestellt.

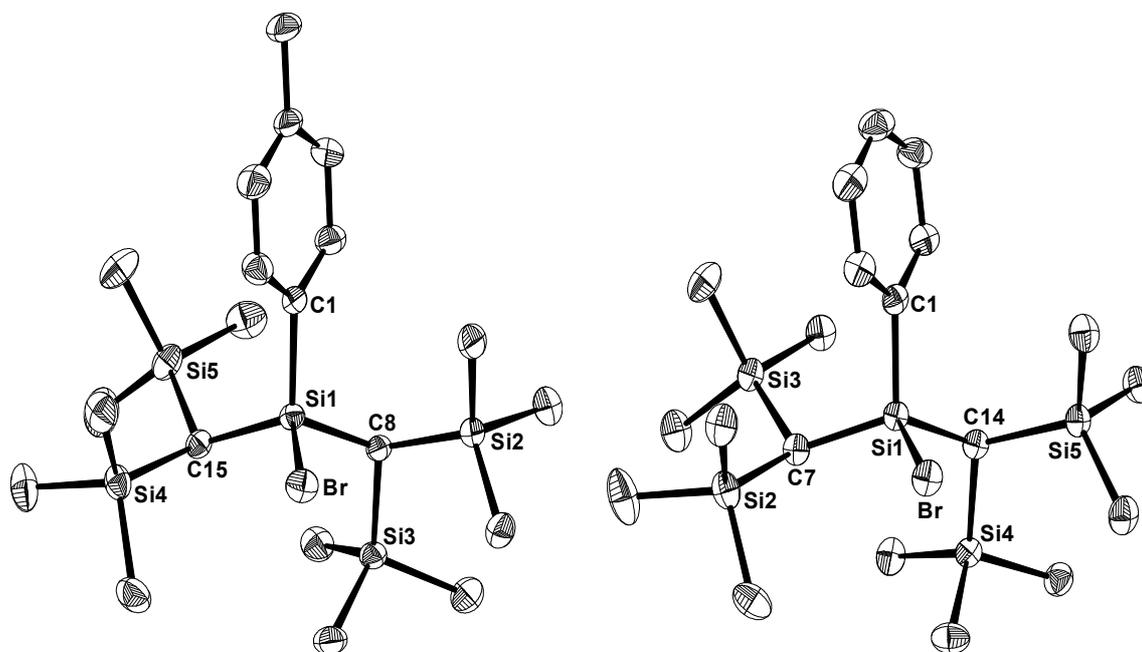
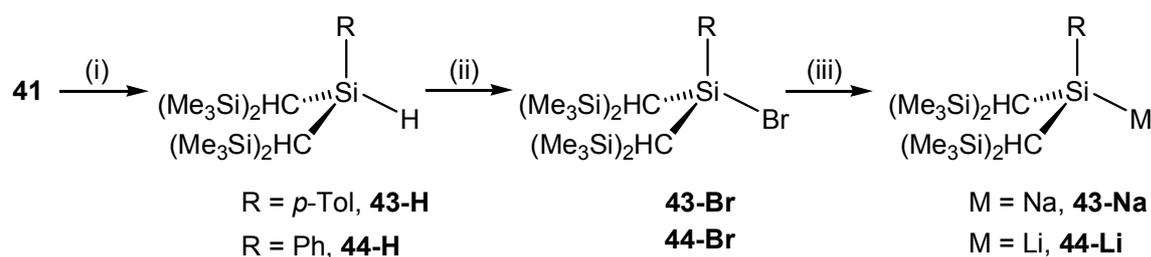


Abbildung 50: DIAMOND-Darstellungen der Molekülstrukturen von **43-Br** (links) und **44-Br** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Werte für **44-Br** sind in eckigen Klammern angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1–C1 188,4(2) [188,1(3)]; Si1–C8 187,5(2) [Si1–C7 188,1(3)]; Si1–C15 187,9(2) [Si1–C14 187,2(3)]; Si1–Br 226,67(6) [226,35(7)]; C8–Si2 191,1(2) [C7–Si2 190,7(3)]; C8–Si3 190,8(2) [C7–Si3 190,7(3)]; C15–Si4 190,7(2) [C14–Si4 190,0(3)]; C15–Si5 191,2(2) [C14–Si5 191,8(3)]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si1–Br 104,27(6) [104,71(9)]; C8–Si1–Br 109,56(6) [C7–Si1–Br 110,08(9)]; C15–Si1–Br 105,21(6) [C14–Si1–Br 105,70(9)]; C1–Si1–C8 110,03(9) [C1–Si1–C7 109,1(1)]; C1–Si1–C15 111,03(9) [C1–Si1–C14 111,62(1)]; C8–Si1–C15 115,99(9) [C7–Si1–C14 115,05(1)]; Si2–C8–Si3 113,4(1) [Si2–C7–Si3 114,2(1)]; Si4–C15–Si5 113,0(1) [Si4–C14–Si5 112,7(1)].

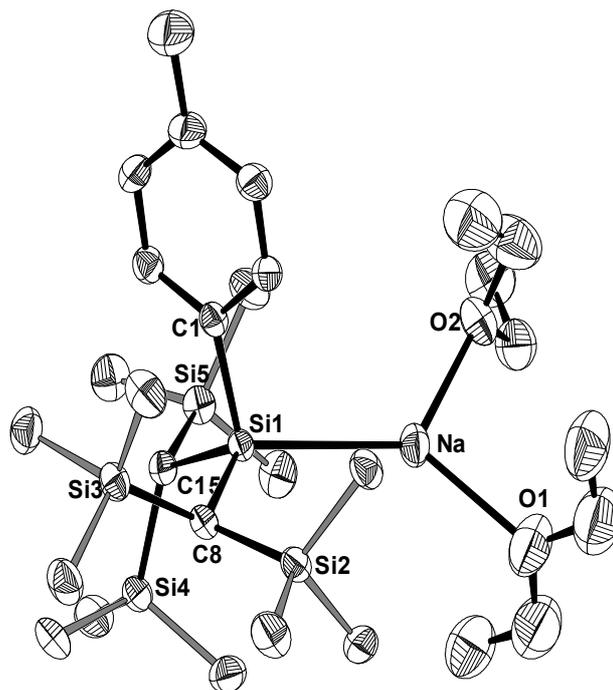
Die Substitution der *p*-Tolyl-Gruppe durch die Phenyl-Gruppe verursacht keinerlei Unterschiede in der Struktur der Moleküle, so dass alle gefundenen strukturellen Parameter in den Verbindungen **44-Br** und **43-Br** nahezu identisch sind. Allerdings konnte ein Unterschied im Reaktionsverhalten der entsprechenden Bromsilane gegenüber Alkalimetallen beobachtet werden.

Während sich das Lithium-Silanid $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Dsi})_2]$ (**44-Li**) durch Umsetzung der phenyl-substituierten Verbindung **44-Br** mit elementarem Lithium in THF in guter Ausbeute (67 %) als gelber Feststoff darstellen ließ, schlug die analog durchgeführte Umsetzung des *p*-Tolyl-Derivats **43-Br** fehl. Das *p*-Tolyl-Derivat ähnelt in seinem Reaktionsverhalten also mehr dem Methyl-Derivat **40-Br**, für welches ebenfalls die Reaktion mit Lithium in THF nicht zum Erfolg führte. Die Umsetzung von **43-Br** mit Natrium-Sand in *n*-Hexan dagegen verlief unter Bildung des Natrium-Silanids $\text{Na}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})(\text{Dsi})_2]$ (**43-Na**), welches als gelber Feststoff aus der Suspension ausfiel. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wurde das *n*-Hexan durch Filtration entfernt und der gelbe Rückstand wurde mit Diethylether extrahiert. Diese Operation führte zum Einen zum Abtrennen der Salze und des überschüssigen Natriums, zum Anderen bildete das Natrium-Silanid **43-Na** dabei mit dem Diethylether ein Solvat. Dieses konnte durch Abkühlen der Extraktionslösung in Form von gelben Kristallen in 67 % Ausbeute erhalten werden. Sowohl die NMR-spektroskopischen Untersuchung von Lösungen dieses Feststoffes in Benzol-*d*₆ als auch die von den Kristallen durchgeführte RKSA (Abbildung 51) belegten die Präsenz von zwei Äquivalenten Diethylether in der Verbindung. Vor der weiteren Umsetzung konnte der Diethylether jedoch durch vierstündiges Trocknen bei Raumtemperatur im Vakuum quantitativ entfernt werden, so dass das solvensfreie Natrium-Silanid **43-Na** erhalten werden konnte.



Schema 26: Synthese der Silanide und **43-Na** und **44-Li**. Reagenzien und Bedingungen: (i) R = *p*-Tol: $\text{SiHCl}_2(p\text{-Tol})$, THF/ Et_2O , -78°C –RT, 16 Stunden; R = Ph: $\text{SiHCl}_2(\text{Ph})$, THF/ Et_2O , -78°C –RT, 16 Stunden (ii) Br_2 , CH_2Cl_2 , RT, 30 Minuten (iii) R = *p*-Tol, M = Na: Na-Sand, *n*-Hexan, RT, 48 Stunden; R = Ph, M = Li: Li-Granalien, THF, RT, vier Stunden.

Abbildung 51: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **43-Na** · 2 Et₂O im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1–Na 293,3(1); Si1–C1 194,1(3); Si1–C8 198,0(3); Si1–C15 195,8(3); Na–O1 237,0(3); Na–O2 231,5(3); C8–Si2 187,4(3); C8–Si3 188,2(3); C15–Si4 187,8(3); C15–Si5 188,1(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si1–Na 107,21(9); C8–Si1–Na 119,68(9); C15–Si1–Na 115,25(9); C1–Si1–C8 102,9(1); C1–Si1–C15 103,0(1); C8–Si1–C15 106,8(1); Si2–C8–Si3 115,6(1); Si4–C15–Si5 112,3(1).



Wie bereits der Vergleich des bis(hypersilyl)silyl-substituierten Bromsilans **38-Br** mit dem korrespondierenden Lithium-Silanid **38-Li** zeigte, verursacht die Metallierung am Siliciumatom eine Zunahme der Pyramidalisierung des SiC₃-Fragmentes. Die drei C–Si–C-Winkel in **43-Na** · 2Et₂O (Σ° 312,7) sind daher deutlich spitzer als die drei C–Si–C-Winkel in **43-Br** (Σ° 337,07°, Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der drei C–Si–C-Winkel in **43-Br** und in **43-Na** · 2Et₂O.

Verbindung	C1–Si–C8	C1–Si–C15	C8–Si–C15	Σ°
43-Br	110,03(9)	111,03(9)°	115,99(9)°	337,07°
43-Na · 2 Et ₂ O	103,0(1)°	106,8(1)°	102,9(1)°	312,7°

Ähnlich wie in dem Bis(hypersilyl)silyl-System beobachtet, sind die drei Si–C-Bindungen in dem Natrium-Silanid **43-Na** · 2 Et₂O aufgrund der stärkeren Pyramidalisierung des SiC₃-Fragmentes etwas länger als in dem Bromsilan **43-Br**.

Tabelle 14: Vergleich der drei Si–C-Bindungslängen in **43-Br** und in **43-Na** · 2Et₂O.

	$d_{\text{Si-C1}} / \text{pm}$	$d_{\text{Si1-C8}} / \text{pm}$	$d_{\text{Si1-C15}} / \text{pm}$	$\bar{\Delta} d_{\text{Si-C}} / \text{pm}$
43-Br	188,4(2)	187,5(2)	187,9(2)	187,9
43-Na · 2Et ₂ O	194,1(4)	194,1(3)	195,8(3)	194,7

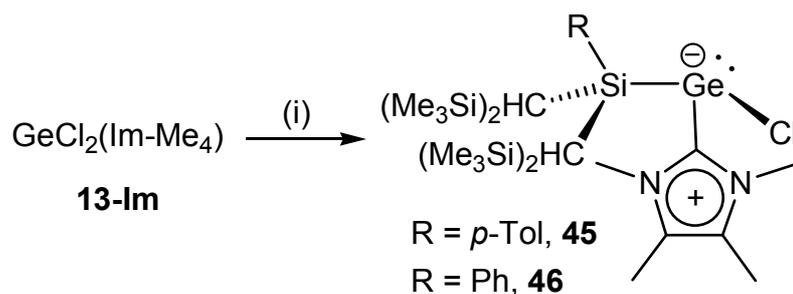
Tabelle 15: Spektroskopische und strukturelle Daten ausgewählter Alkalimetallsilanide. Es sind jeweils die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der alkalimetallgebundenen Silicium-Zentren angegeben.

	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ / ppm	$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ / ppm	$d_{\text{Si-M}}$ / pm
$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ (33)	-5.2 (q) ^{[225],a} $^1J(\text{Si,Li}) = 38,6$ Hz	0.38 (s) ^{[225],a,b} $^1J(\text{Si,Li}) = 36,7$ Hz	267(1) ^[225]
$\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$	-181.7 (s) ^{[236],b}	1.18 (s) ^{[236],b}	258,7(4) ^{[202],c}
$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(\text{Ph})_3]$ (36)	-9.0 (s) ^{[228],d}	1.00 (s) ^{[227],e}	267,2(9) ^[220]
$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}(p\text{-Tol})_3]$ (35-Li)	-9.9 (s) ^a	0.80 (s) ^a	261,13(2)
$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Si}t\text{Bu}_3]$	34.2 (s) ^{[237],a}	1.40 (s) ^{[237],a}	271,7(5) ^[237]
$[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{Me})\text{Hsi}_2]$ (38-Li)	-91.1 (q) ^a $^1J(\text{Si,Li}) = 64,8$ Hz	0.78 (s) ^a $^1J(\text{Si,Li}) = 64,8$ Hz	261,3(8)
$[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{Ph})\text{Dsi}_2]$ (44-Li)	-15.4 (q) ^a $^1J(\text{Si,Li}) = 75,0$ Hz	0.82 (s) ^a	–
$\text{Na}[\text{Si}t\text{Bu}_3]$	49.0 (s) ^a	–	291,9(1) ^{[190],f}
$\text{Na}[\text{Si}(\text{Ph})t\text{Bu}_2]$	26.1 (s) ^{[191],a}	–	288,1(2) ^[191]
$\text{Na}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$	-6.0 ^{[202],a}	–	299(4) ^[202]
$\text{Na}[\text{Si}(\text{Me})\text{Dsi}_2]$ (40-Na)	-11.1 (s) ^a	–	–
$\text{Na}[\text{Si}(p\text{-Tol})\text{Dsi}_2]$ (43-Na)	-11.4 (s) ^a	–	293,3(1) ^g

a Benzol- d_6 , RT; b Toluol- d_8 RT; c durchschnittliche Bindungslänge im Alkalimetall-verbrücktem Dimer $[\mu\text{-M}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$; d THF, RT; e Et₂O; f beobachtete Bindungslänge im Bis(tetrahydrofuran)-Solvat; g beobachtete Bindungslänge im Bis(diethylether)-Solvat.

Die Bindungslänge zwischen dem Siliciumatom und dem Natrium in **43-Na** beträgt 293,3(1) pm und zeigt damit gute Übereinstimmung zu den in anderen Natrium-Silaniden gefundenen Werten (vgl. Tabelle 15). Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des zentralen Siliciumatoms ($\delta = -11.4$ ppm) zeigt gute Übereinstimmung zu der des Methyl-substituierten Derivats **40-Na** ($\delta = -11.1$ ppm).

Ausgehend von den Alkalimetall-Silaniden **44-Li** und **43-Na** konnten durch die Reaktion mit $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ **13-Im** in THF ebenfalls die Silyl(chloro)germylene $[\{\text{Dsi}_2(\text{R})\text{Si}\}\text{GeCl}(\text{Im-Me}_4)]$ (R = Ph, **46**, 41 %; R = *p*-Tol, **45**, 59 %) hergestellt werden. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um gelbe, thermisch stabile Feststoffe. Die Substitution der Methyl-Gruppe durch eine Aryl-Gruppe verbesserte deutlich das Kristallisationsverhalten dieser Verbindungen, so dass von **45** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden konnten.



Schema 27: Synthese der Silyl(chloro)germylene **45** (R = C₆H₄-Me) und **46** (R = C₆H₅). Reagenzien und Bedingungen: (i) **45**: Na[Si(*p*-Tol)(Dsi)₂] (**43-Na**), THF, 16 Stunden, -78 °C–RT. **46**: [Li(THF)₂][Si(Ph)(Dsi)₂] (**44-Li**), Toluol, -78 °C–RT, 5 Stunden.

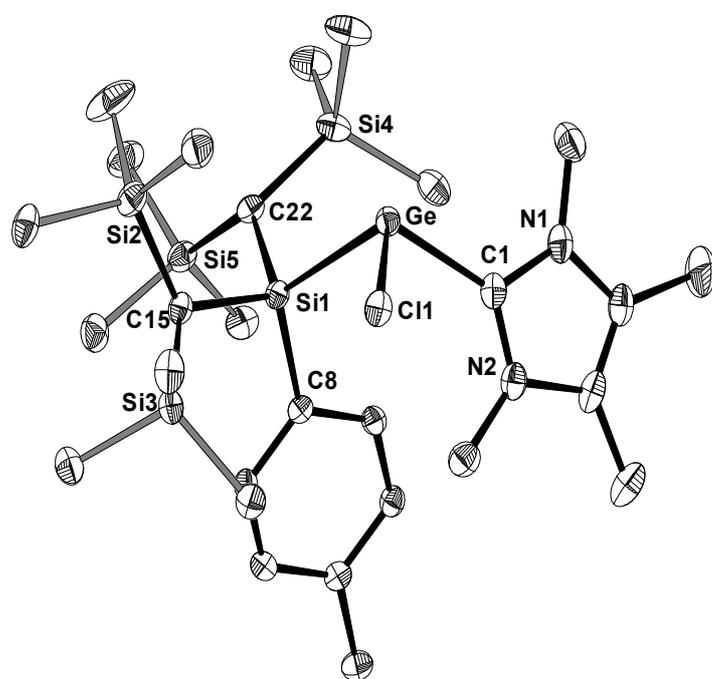


Abbildung 52: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **45** (S-Enantiomer) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (die entsprechenden Werte des R-Enantiomers sind in eckigen Klammern angegeben): Ge–C1 207,4(3) [207,8(3)]; Ge–Cl1 231,86(8) [231,86(8)]; Ge–Si1 253,07(8) [252,53(8)]; Si1–C8 191,4(3) [190,2(3)]; Si1–C15 192,1(3) [192,4(3)]; Si1–C22 193,4(3) [191,2(3)]; C1–Ge1–Cl1 92,73(8) [94,05(8)]; C1–Ge–Si1 102,53(8) [101,69(8)]; Cl1–Ge–Si1 101,70(3) [101,98(4)]; Ge–Si1–C8 118,83(8) [118,90(8)]; Ge–Si1–C15

107,50(9) [109,47(9)]; Ge–Si1–C22 108,19(9) [107,03(9)]; C8–Si1–C15 109,8(1) [110,0(1)]; C8–Si1–C22 104,3(1) [103,8(1)]; C15–Si1–C22 107,7(1) [107,1(1)]; Si2–C15–Si3 108,6(1) [110,8(1)]; Si4–C22–Si5 113,9(1) [113,8(1)]; N1–C1–N2 105,0(2) [104,6(2)]; N1–C1–Ge 121,2(2) [122,9(2)]; N2–C1–Ge 133,7(2) [132,5(2)].

Die gefundene Molekülstruktur (Abbildung 52) entspricht in vielen Punkten der des *m*-terphenyl-substituierten Analogons GeCl(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) **22-CI**^[55] und dem von Escudié et al. vorgestellten NHC-Addukt des Hypersilyl(chloro)germylens [((Me₃Si)₃Si)GeCl(Im-*i*Pr₂Me₂)]^[238] **34**. Das Germanium-Atom ist trigonal-pyramidal von den drei Substituenten umgeben (Σ° um Ge: 296,96°), was auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaars hinweist. Der Grad der Pyramidalisierung ist sehr ähnlich zu dem in **22-CI** (293,8°) und **34** (302,0°).

Das germaniumgebundene Kohlenstoffatom des Im-Me₄-Fragments in **45** befindet sich in einer trigonal-planaren Koordinationssphäre (Σ° um C1: 359,9°). Wie in den in Kapitel 1.1 beschriebenen NHC-Germolen-Addukten, ist der N–C–N-Winkel in **45** (105,0(2)°) im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in dem freien N-heterocyclischen Carben Im-Me₄ (101,5(1)°)^[101] aufgeweitet und nähert sich den üblicherweise für Imidazolium-Salze beobachteten Werten an. Die Ge–C_{Carben}-Bindungslänge beträgt 207,6(2) pm und entspricht damit ebenfalls den korrespondierenden Bindungslängen in **22-CI** (207,1(3) pm) und **34** (209,3(3) pm). Die Bindungslänge liegt am oberen Ende des üblicherweise für Ge–C-Einfachbindungen beobachteten Bereichs von 190–205 pm^[71] und spricht daher für das Vorliegen einer relativ starken Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen dem N-heterocyclischen Carben und dem Germolen.

Der Grad der Pyramidalisierung des SiC₃-Fragments des Silyl-Liganden in **45** ($\Sigma^\circ(\text{SiC}_3) = 321,8^\circ$) liegt zwischen dem des Bromsilans **43-Br** ($\Sigma^\circ(\text{SiC}_3) = 337,07^\circ$) und dem des Natrium-Silanids **43-Na** · 2Et₂O ($\Sigma^\circ = 312,7^\circ$, vgl. Tabelle 13). Auch die Werte für die Si–C-Bindungslängen in **45** ($\bar{\varnothing} d_{\text{Si1-C}} = 191,7$ pm) liegen zwischen den in **43-Br** ($\bar{\varnothing} d_{\text{Si1-C}} = 187,9$ pm) und **43-Na** · 2Et₂O ($\bar{\varnothing} d_{\text{Si1-C}} = 194,7$ pm) gefundenen Werten (vgl. Tabelle 14).

Die Verbindungen **46** und **45** enthalten ein Stereozentrum am Germanium. Verbindung **45** kristallisierte als Racemat, die asymmetrische Einheit der per RKSA ermittelten Molekülstruktur enthielt sowohl das S- als auch das R-Enantiomer.

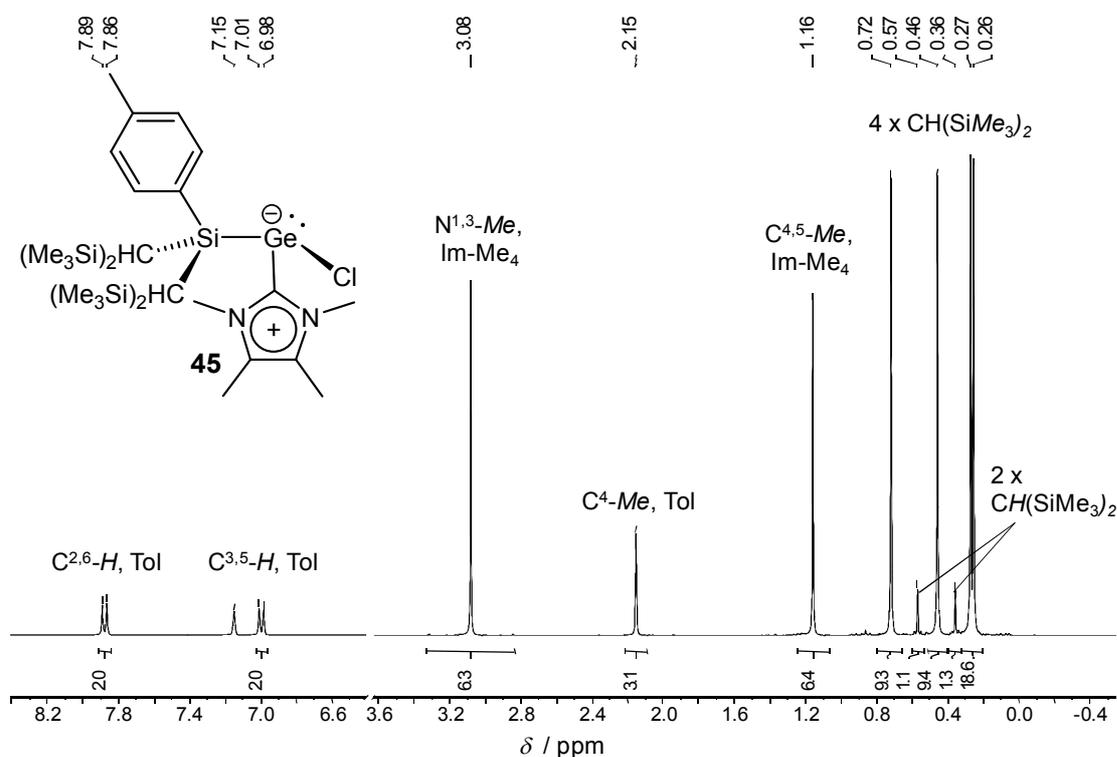


Abbildung 53: Ausschnitte aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **45** in Benzol-*d*₆ bei 298 K.

Die C₁-symmetrische Struktur des Moleküls bewirkt eine Aufspaltung der ¹H-, ¹³C{¹H}- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Signale der beiden diastereotopen Disyl-Gruppen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **45** in Benzol-*d*₆ (Abbildung 53) zeigt daher neben den Signalen des Im-Me₄ und der Toly-Gruppe vier Signale für die Protonen der vier Trimethylsilylgruppen des Moleküls. Für die Methin-Protonen der Disyl-Gruppen sind ebenfalls zwei Signale ($\delta = 0.36$ und 0.57 ppm) zu beobachten.

Das Signal für das germaniumgebundene Silicium-Atom im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum des Silylsubstituenten erscheint als scharfes Singulett bei $\delta = 0.5$ ppm und ist damit im Vergleich zu dem korrespondierenden Signal des Silanids deutlich ins Tieffeld verschoben. Im Vergleich zu den anderen dargestellten bis(disyl)silyl-substituierten Germylenen **39** ($\delta_{\text{Ge-Si}} = 3.5$ ppm) und **46** ($\delta_{\text{Ge-Si}} = 1.2$ ppm) erscheint die Resonanz leicht hochfeldverschoben.

Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms von **45** erscheint im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 171.4$ ppm und zeigt damit eine gute Übereinstimmung mit den bisher vorgestellten NHC-Addukten von vergleichbaren (Chloro)germylenen, deren Derivaten und den NHC-Addukten von Germylidin-Komplexen.

Tabelle 16: Ge–C_{Carben}-Bindungslängen, ringinterne N–C_{Carben}–N-Winkel und ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen der C_{Carben}-Kohlenstoffatome von Addukten des 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidens **21**.

Verbindung	$d_{\text{Ge-C}^2}$ / pm	$\angle_{\text{N-C}^2\text{-N}}$	$\delta_{\text{C}^2, \text{Im-Me}_4}$ / ppm
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)]$ (1-Im)	204,9(1)	105,0(1)°	171.9
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)]$ (7-Im)	204,3(3)	105,0(2)°	174.3
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-Im)	206,0(4)	104,6(3)°	172.9
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W-Im)	205,3(3)	104,2(3)°	178.3
$\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (31-CI) ^[55]	–	–	170.5
$\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-CI) ^[55]	207,1(3)	104,08(8)°	171.7
$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (31-H)	202,8(4)	107,6(3)°	172.5
$\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-H)	205,3(3)	104,3(3)°	172.6
$\text{Ar}^{\text{Mes}}(\text{Im-Me}_4)\text{GeGeMe}_2\text{Ar}^{\text{Mes}}$ (32)	206,5(2)	104,2(1)°	175.5
$\text{GeMe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (22-H)	207,9(6)	104,5(5)°	176.0
$\text{Ge}\{\text{Si}(\textit{p-Tol})_3\}_2(\text{Im-Me}_4)$ (37)	203(3)	103(2)°	170.1
$\text{GeCl}\{\text{SiMe}(\text{Hsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (39)	–	–	173.1
$\text{GeCl}\{\text{SiMe}(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (42)	–	–	172.1
$\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{Ph})(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (46)	–	–	171.2
$\text{GeCl}\{\text{Si}(\textit{p-Tol})(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (45)	207,4(3)	105,0(2)°	171.4

In Tabelle 16 sind die Ge–C-Bindungslängen, die chemischen Verschiebungen der germaniumgebundenen Kohlenstoffatome der Im-Me₄-Fragmente und die ringinternen N–C–N-Winkel aller bisher in dieser Arbeit vorgestellten Im-Me₄-substituierten Verbindungen zusammengestellt.

Aus den vorliegenden Daten geht hervor, dass die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms nicht mit der Germanium–Kohlenstoff-Bindungslänge korreliert. Für die Ge–C_{Carben}-Bindungslänge wurden Werte zwischen 202,8(4) pm (**31-H**) und 207,9(2) pm (**22-H**) gefunden, die chemische Verschiebung des Yliden-Kohlenstoffatoms liegt in einem Bereich von 170.1–176.0 ppm.

Die ringinternen N–C–N-Winkel ($\angle_{N-C-N} = 103(2)–107,6(3)^\circ$) sind in allen Fällen deutlich größer als in dem freien N-heterocyclischen Carben Im-Me₄ ($\angle_{N-C-N} = 101,5(1)^\circ$)^[101], und nähern sich damit den üblicherweise in Imidazolium-Salzen beobachteten Werten an.

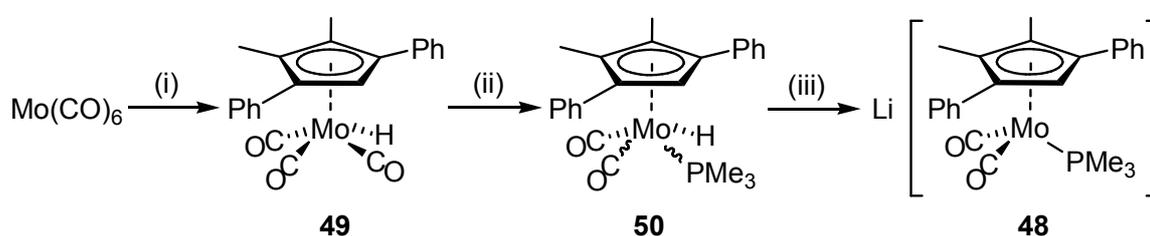
2.4.1.2 Synthese von cyclopentadienyl-substituierten Gruppe 6-Metall-Komplexen

Wie bereits in Abschnitt 2.1 vorgestellt, werden für die Synthese von Gernylidin-Komplexen über die Salzeliminierungsrouten nach Power cyclopentadienyl-substituierte Carbonylmetallate der Gruppe 6-Metalle benötigt. Die bereits vorgestellten Verbindungen Li[Mo(Cp^R)(CO)₃] (Cp^R = η^5 -C₅H₅, η^5 -C₅Me₂Ph₂H, η^5 -C₉H₇) wurden durch Kochen unter Rückfluss von Mo(CO)₆ mit den entsprechenden Lithium-cyclopentadienid-Derivaten in THF oder DME hergestellt. Um die Metallate in solvens-freier Form zu erhalten, wurden diese mit wässriger HCl oder Essigsäure in die entsprechenden Hydride [M(Cp^R)(CO)₃H] überführt und anschließend durch die Reaktion mit Li(*n*Bu) in aliphatischen Lösungsmitteln erneut metalliert. Im Falle des Wolfram-Metallats [K(DME)][W(η^5 -C₅H₅)(CO)₃] gelang das Entfernen des koordinierten DME durch Trocknen im Vakuum bei 50 °C. Die pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Verbindung [Mo(η^5 -C₅Me₅)(CO)₃H] konnte direkt durch die Umsetzung des tri(propionitril)-substituierten Komplexes *fac*-[Mo(CO)₃(NCEt)₃] mit C₅Me₅H^[239] in Toluol erhalten werden^[240].

Bei der zur Synthese von Gernylidin-Komplexen eingesetzten Salzeliminierungsreaktion zwischen den oben aufgeführten Metallaten und geeigneten Organogermanium(II)-Verbindungen Ge(X)R bildet sich zunächst ein Metallagermylen [(Cp^R)(CO)₃Mo{Ge(R)}]. Dieses muss dann in einem zweiten Schritt einen der Carbonyl-Liganden eliminieren um das gewünschte Gernylidin [(Cp^R)(CO)₃Mo≡Ge(R)] zu bilden. Um diesen zweiten Schritt der Reaktion zu erleichtern, wurden auch Metallate hergestellt bei denen einer der Carbonyl-Liganden durch einen Trimethylphosphan-Liganden substituiert ist. Die

Dissoziation des Trimethylphosphans ist gegenüber der von Carbonyl-Liganden bei deutlich milderen Bedingungen möglich. Dies wird durch den erhöhten Raumbedarf des Phosphansubstituenten und die durch die schwächere π -Rückbindung erniedrigte Bindungsdissoziationsenergie verursacht.

Als vielversprechende Ausgangsstoffe zur Synthese von Gerymidin-Komplexen wurden die beiden Metallate $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**47**) und $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**48**) hergestellt. Die Synthese der bisher nicht literaturbekannten Verbindung **48** ist in Schema 28 dargestellt. Sie wurde analog zu der des pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Derivats^[69,240–242] durchgeführt und soll im Folgenden exemplarisch beschrieben werden.



Schema 28: Synthese von $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^{\text{Ph}})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**48**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 1. LiCp^{Ph} , DME, Rückfluss, 22 Stunden; 2. HOAc; (ii) PMe_3 , *n*-Pentan, 0 °C–RT, 2 Stunden; (iii) $\text{Li}(n\text{Bu})$, Petrolether, –78 °C, 2 Stunden.

Zunächst wurde dazu die entsprechende Lithium-Verbindung $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})$ ^[243] mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in siedendem DME umgesetzt. Nach 22 Stunden Reaktionszeit zeigte die IR spektroskopische Reaktionsverfolgung vollständigen Umsatz zu $[\text{Li}(\text{DME})][\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_3]$ **12**. Dieses wurde durch Versetzen mit Eisessig selektiv zu dem entsprechenden Hydrido-Komplex $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_3\text{H}]$ (**49**) überführt. Verbindung **49** wurde nach Kristallisation aus *n*-Hexan in 79 % Ausbeute als beiger Feststoff isoliert. Die Reaktion von **49** mit PMe_3 bei Raumtemperatur in *n*-Pentan verlief unter Substitution von nur einer der Carbonylgruppen durch PMe_3 , selbst wenn ein Überschuss des Phosphans zugegen war.⁴⁸ Die gebildete Verbindung $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$ (**50**) wurde als gelb-brauner Feststoff in 96 % Ausbeute isoliert. Verbindung **50** liegt als Gemisch aus dem *cis*- und dem *trans*-Isomer vor. Analog zu den Beobachtungen für die Verbindungen $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$ (R = H, Me) wandeln sich die beiden Isomere in Lösung im Zuge einer Pseudorotation ineinander um. Die Isomerisierung verläuft bereits bei Raumtemperatur schnell auf der NMR Zeitskala, weswegen in den bei 298 K aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren nur ein gemittelter Signalsatz zu beobachten ist^[244].

⁴⁸ Für die Verbindungen $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{H}]$ (R = H, Me) wurde gezeigt, dass unter UV-Bestrahlung auch ein zweiter Carbonyl-Ligand durch PMe_3 substituiert werden kann^[244].

Das Signal des Hydrido-Liganden erscheint als sehr breites Dublett bei -5.19 ppm, das Signal liegt dabei aufgrund der durch den PMe_3 -Liganden erhöhten Elektronendichte am Metallzentrum im Vergleich zu dem Signal von **49** ($\delta = -4.59$ ppm) bei deutlich höherem Feld. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dagegen zeigt bei 298 K bereits das Vorliegen von zwei verbreiterten Singulett-Signalen bei $\delta = 15.6$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 92,2$ Hz) und $\delta = 20.7$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 81,2$ Hz).

Von Verbindung **50** wurden temperaturabhängige ^1H - (Abbildung 54) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abbildung 56) aufgenommen.

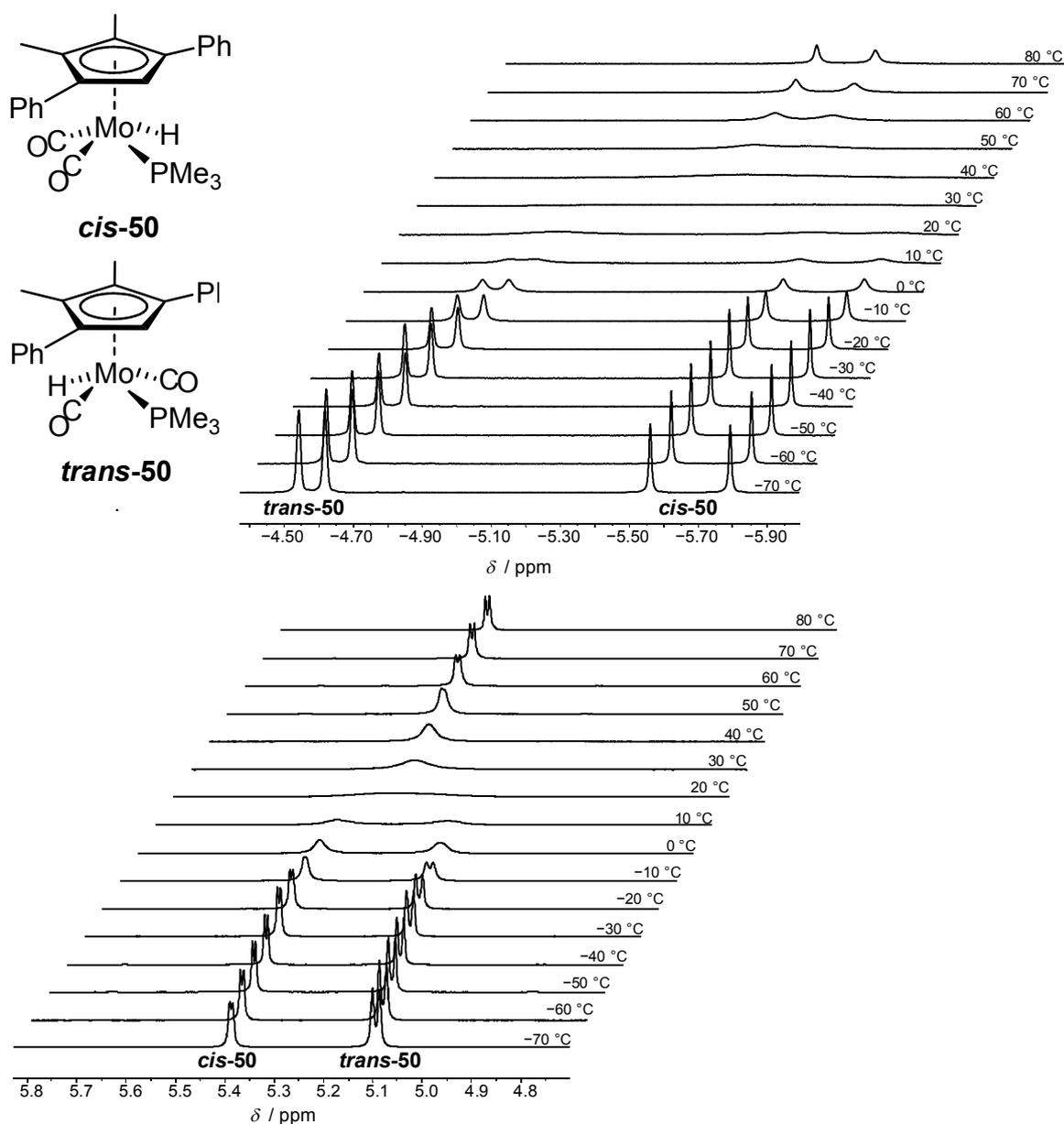


Abbildung 54: Ausschnitte aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **50** in Toluol- d_8 in einem Temperaturbereich zwischen -70 °C und 80 °C. Oben: -5.90 – -4.50 , Unten 4.70 – 5.80 ppm.

Diese zeigen, dass die Isomerisierung bei niedrigen Temperaturen langsam auf der NMR-Zeitskala ist, die NMR-Spektren enthalten daher separierte Signale für die beiden Isomere. Darüber hinaus wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, 2D-NMR und DEPT-Experimente mit der Probe bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Durch die vorliegenden Daten lässt sich eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren durchführen. Während die ^{13}C -Resonanz der beiden Carbonylgruppen im *trans*-Isomer nur ein Dublett-Signal bei $\delta = 235.0\text{ ppm}$ ($^3J(\text{P},\text{C}) = 21,7\text{ Hz}$) erzeugt, erscheinen die Signale der Carbonyl-Liganden des *cis*-Isomers als Singulett bei $\delta = 238.5\text{ ppm}$ und Dublett ($^3J(\text{P},\text{C}) = 26,5\text{ Hz}$) bei $\delta = 246.4\text{ ppm}$ (vgl. Abbildung 55, F1).

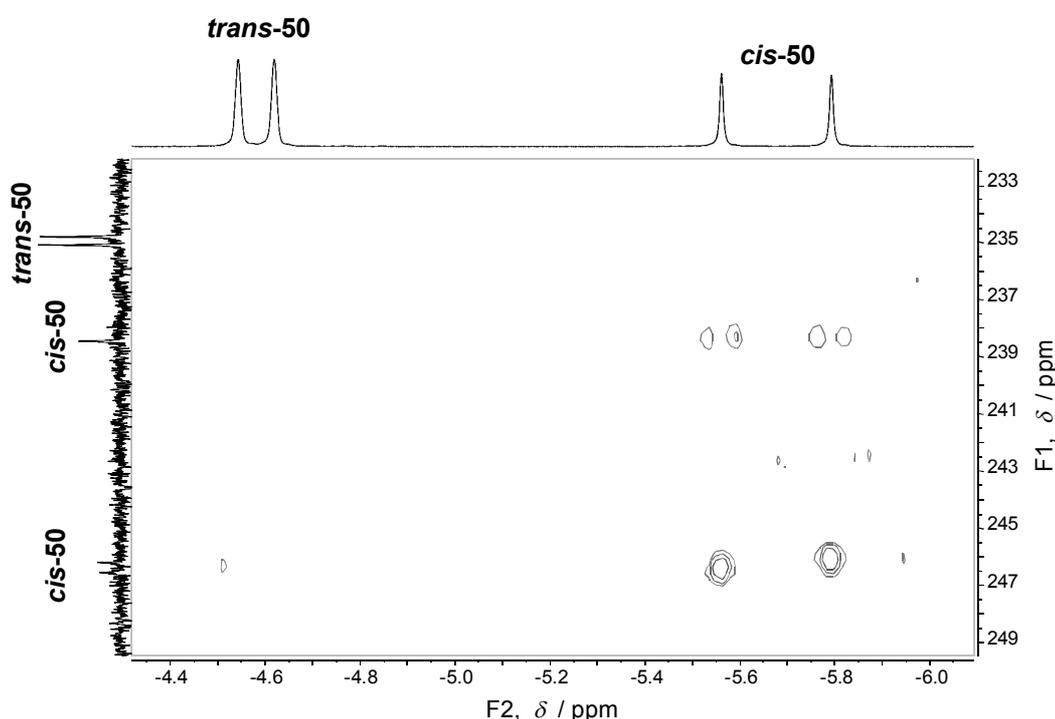


Abbildung 55: Ausschnitt aus dem $\{^1\text{H},^{13}\text{C}\}$ -HMBC-Spektrum der Verbindung **50** bei 203 K.

Das $\{^1\text{H},^{13}\text{C}\}$ -HMBC-Spektrum von **50** bei 203 K (Abbildung 55) zeigt eine Korrelation des weiter im Hochfeld liegenden Hydrid-Signals im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -5.72\text{ ppm}$ mit den ^{13}C -Resonanzen des *cis*-Isomers. Dieser Befund zeigt eindeutig, dass die $^2J(\text{P},\text{H})$ -Kopplungskonstante des molybdängebundenen Hydrids im *cis*-Isomer ($^2J(\text{P},\text{H}) = 69,4\text{ Hz}$) größer ist als die entsprechende Kopplungskonstante im *trans*-Isomer ($^2J(\text{P},\text{H}) = 22,8\text{ Hz}$). Das Verhältnis, in dem die beiden Isomere zueinander vorliegen wurde über die Integrale im ^1H -NMR-Spektrum auf *trans*:*cis* = 1,6 : 1 bestimmt.

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Verbreiterung der Signale, bis sie bei einer Temperatur von ca. $25\text{ }^\circ\text{C}$ koaleszieren. Bei hohen Temperaturen zeigt das Spektrum im Zuge der schnellen Isomerisierung ein gemitteltetes Dublett-Signal.

Auch für einige weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich diese Dynamik. Für das cyclopentadienylgebundene Proton zum Beispiel liegen bei niedrigen Temperaturen ebenfalls zwei separierte Dublett-Signale für die beiden Isomere vor. Für dieses Proton erscheint das Signal des *cis*-Isomers weiter im Tieffeld und zeigt die kleinere Kopplungskonstante (*cis*-Isomer: $\delta = 5.35$ ppm, d, $^2J(\text{P,H}) = 2,0$ Hz; *trans*-Isomer: $\delta = 5.05$ ppm, d, $^2J(\text{P,H}) = 4,2$ Hz).

Auch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind konsistent mit dem Vorliegen eines *cis/trans*-Isomerengemisches. Bei -70 °C zeigt das Spektrum zwei separierte Singulett-Signale. Das Signal bei $\delta = 16.9$ ppm kann dabei dem *trans*-Isomer zugeordnet werden, das bei $\delta = 22.9$ ppm dem *cis*-Isomer. Bei hohen Temperaturen zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiederum nur ein gemitteltetes Signal für beide Isomere, die Koaleszenztemperatur beträgt ca. 40 °C.

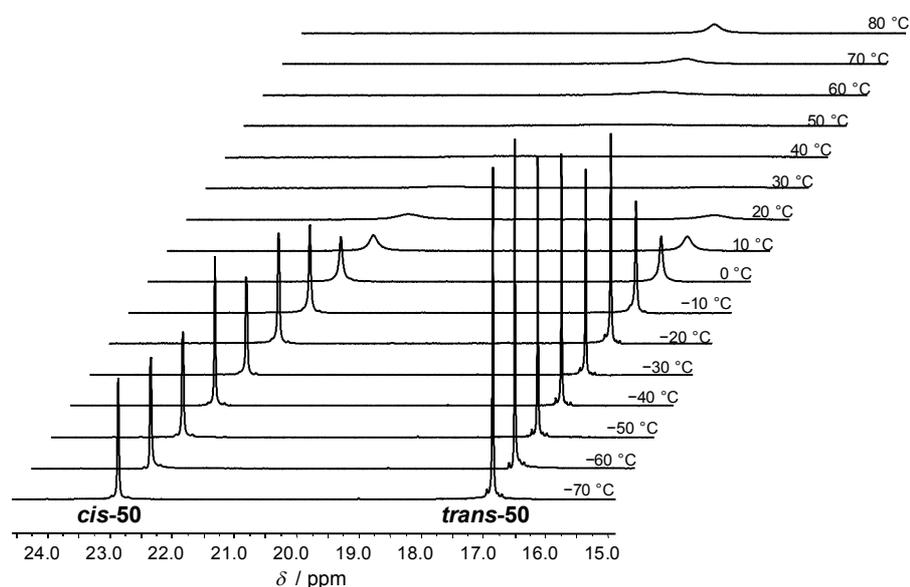


Abbildung 56: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **50** in Toluol- d_8 in einem Temperaturbereich zwischen -70 °C und 80 °C.

Mit den vorliegenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten wurde eine Linienformanalyse^[113,245] durchgeführt. Für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwischen 263 und 323 K wurden dazu jeweils die Geschwindigkeitskonstanten k für die Umwandlung von einem in das andere Isomer bestimmt.⁴⁹ Der Zusammenhang zwischen den bestimmten Werten für k und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt sich über die Eyring-Gleichung (4)^[246].

⁴⁹ Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k erfolgte mit dem Programm gNMR (Vers. 5.0.6.0.).

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (5) in (4), Umformen und logarithmieren ergibt sich Gleichung (6).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

Eine Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $(1/T)$ (Eyring-Plot) ergibt somit eine Gerade, die im Fall der experimentell ermittelten Werte für **50** durch eine Regressionsgerade mit der Geradengleichung $y = -7302,8 \cdot x + 24,633$ ($R^2 = 0,9956$) beschrieben wird. Aus der Steigung dieser Geraden lässt sich ein Wert für die Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 60,72 \pm 1,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmen und aus dem y-Achsenabschnitt ergibt sich ein Wert für die Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = 7,26 \pm 6,23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den beobachteten Austauschprozess ergibt sich nach Gleichung 5. Da der Term $T \cdot \Delta S^\ddagger$ für alle relevanten Temperaturen relativ klein ist, sollte ΔG^\ddagger in der gleichen Größenordnung liegen wie die freie Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger . Der Wert von $\Delta H^\ddagger = 60,72 \pm 1,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zeigt gute Übereinstimmung mit dem Wert von $\Delta G^\ddagger = 66,11 \pm 1,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, der für den Austausch in *cis/trans*- $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$ bestimmt wurde^[247].

Durch Reaktion von **50** mit *n*-Butyllithium in Petrolether konnte das Metallat $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ **48** in 95 % Ausbeute erhalten werden.

2.4.2 Synthese von Silylgermylidin-Komplexen

Zu Beginn der Synthesebemühungen wurde das NHC-stabilisierte bis(hypersilyl)methylsilyl-substituierte (Chloro)germylen $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{Im-Me}_4)\}$ **39** mit dem Metallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ (**8**) in Toluol umgesetzt. Ein Feststoffgemisch von **39** und **8** wurde dazu mit 0 °C kaltem Toluol versetzt. Die Suspension verfärbte sich innerhalb von vier Stunden von gelb-orange nach rot-orange. Ein von der überstehenden Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte unter anderem Banden bei 1921 und 1862 cm^{-1} , die prinzipiell gute Übereinstimmung mit dem Germylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ ($\nu(\text{CO})$ in Toluol: 1924 und 1862 cm^{-1}) zeigen.

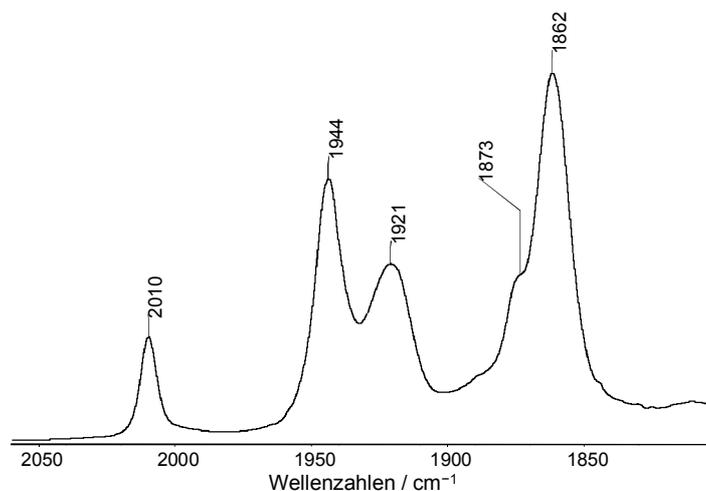


Abbildung 57: IR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von **39** mit $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ **8** in Toluol (1800–2050 cm^{-1}).

Die Hauptkomponente der Reaktionsmischung stellt laut IR-Spektrum jedoch eine Verbindung mit drei Carbonyl-Substituenten dar, die Absorptionsbanden zwischen 2010 und 1862 cm^{-1} erzeugt.⁵⁰

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Aus dem gelben Extrakt kristallisierte eine kleine Menge eines blass gelben Feststoffes, dessen IR-Spektrum keine $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden aufwies. Das von diesem Stoff gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass die Substanz sowohl den Silylsubstituenten als auch das N-heterocyclische Carben im Verhältnis 1:1 enthielt.

Auffälligstes Merkmal des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 58) ist die Aufspaltung der Methyl-Gruppen des Im-Me_4 in vier unterschiedliche Signale. Eine solche Aufspaltung

⁵⁰ Ein Vergleich mit den IR-Daten der Metallagermylene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{W}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**10**, $\nu(\text{CO})$ in Toluol: 1964, 1892, 1880 cm^{-1}) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Ge}(\text{N}(\text{Mes}^*)(\text{SiMe}_3))]$ ($\nu(\text{CO})$ in *n*-Hexan: 1970, 1898, 1877 cm^{-1})^[64] deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Verbindung nicht um $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Ge}\{\text{Si}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\}]$ handelt.

wurde bereits mehrfach beobachtet, zum Beispiel in dem sterisch anspruchsvoll substituierten Germyl-Germylen **32** oder in der Silicium-Verbindung $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)]_2$ ^[112], welche durch Reduktion des NHC-stabilisierten Aryl(chloro)silylens $\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)(\text{Im-Me}_4)$ als dunkel violetter, sehr luftempfindlicher Feststoff erhalten wurde.

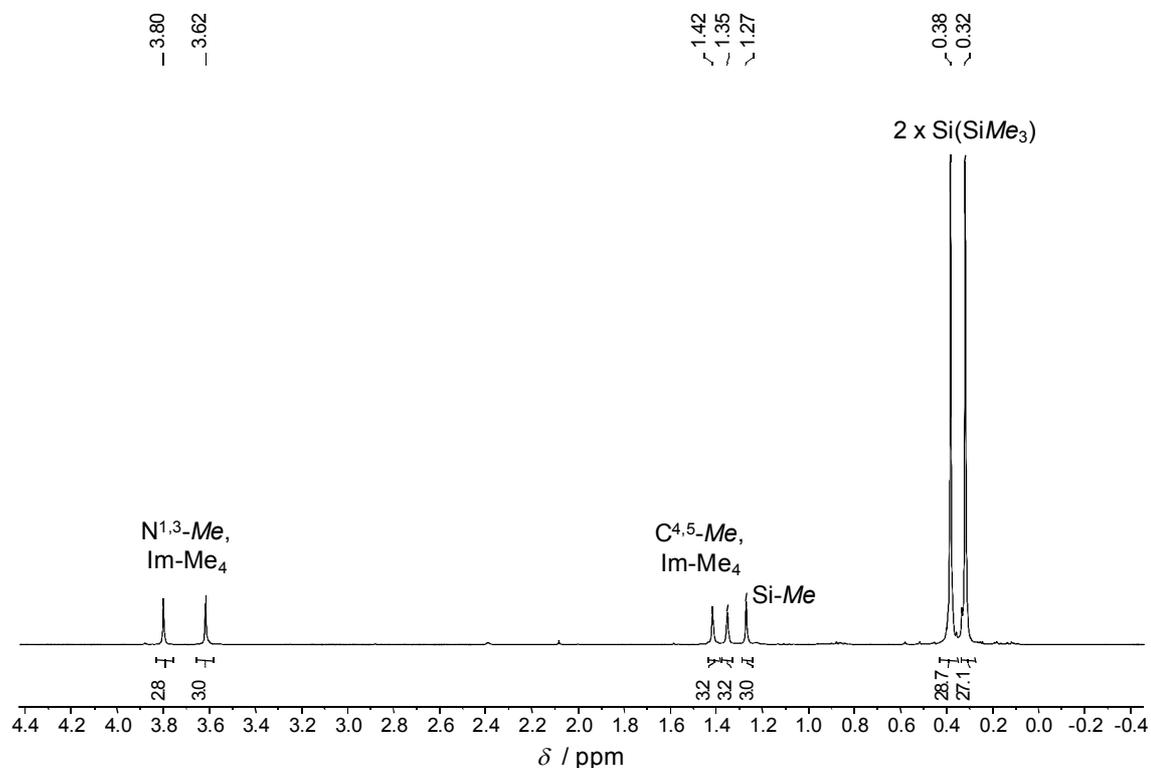


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch Extraktion und Kristallisation mit *n*-Hexan abgetrennten Reaktionsprodukts der Umsetzung von **39** mit **8**.

Letzterer Befund könnte zusammen mit der Beobachtung der IR-Absorptionen zwischen 2010 und 1862 cm^{-1} auf einen während der Reaktion zwischen **39** und **8** ablaufenden Redoxprozess hindeuten, wobei das Metallfragment oxidiert wird⁵¹ und das Silylgermylen zu einer Verbindung der Form $[\text{Ge}\{\text{Si}(\text{Me})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\}(\text{Im-Me}_4)]_2$ reduziert wird. Es wurde jedoch keines der Reaktionsprodukte ausreichend charakterisiert um die Struktur zweifelsfrei bestimmen zu können.

Nach der Zugabe einer gelb-orangen Lösung von bis(disyl)methylsilyl-substituierten Verbindung $\text{GeCl}\{\text{SiMe}(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ **42** in Toluol zu einer Suspension von $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ **8** in Toluol bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur lag nach einiger Zeit eine rote Reaktionslösung vor. Das von der Lösung aufgenommene IR-

⁵¹ Durch Oxidation des $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]^-$ -Anions entsteht die dimere Verbindung $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]_2$. Die beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei der Reaktion von **39** mit **8** zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Substanz $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]_2$ in THF (2003vw, 1945vs, 1907s, 1889m)^[248].

Spektrum (Abbildung 59) zeigte drei intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei niedrigen Wellenzahlen (1876, 1759 und 1748 cm^{-1}), die in dem üblicherweise für die Carbonyl-Metallate beobachteten Bereich erscheinen. Da die Substanz offenkundig eine recht gute Löslichkeit in Toluol besitzt, kann es sich bei Ihr nicht um das eingesetzte $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ **8** handeln.

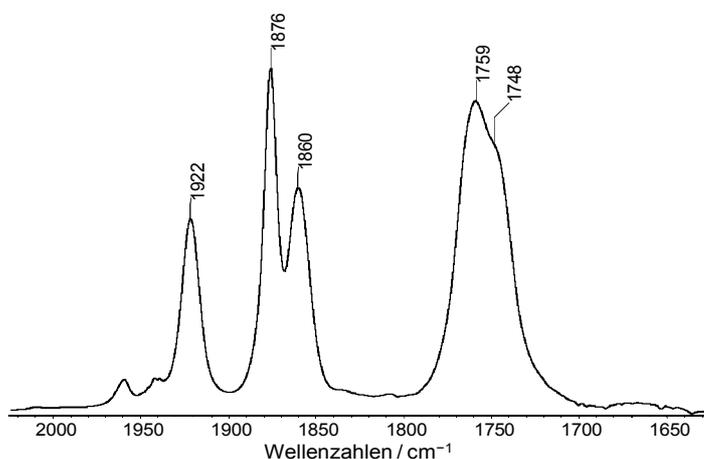


Abbildung 59: IR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von **42** mit $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$ **8** in Toluol ($1650\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$).

Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung des Imidazolium-Salzes $[\text{Im-Me}_4\text{H}][\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]$. Dieses erscheint denkbar, da bei der vergleichbaren Reaktion des NHC-stabilisierten Dibromosilylens $\text{SiBr}_2(\text{ISDipp})$ ^[249] mit $\text{Li}[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ ebenfalls die Bildung eines Imidazolium-Salzes ($[\text{ISDippH}][\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$) als Nebenkomponente beobachtet wurde^[112]. Neben den oben erwähnten Absorptionsbanden enthält das Spektrum zwei weitere bei 1922 und 1860 cm^{-1} . Diese Absorptionsbanden liegen in demselben Bereich wie die der bisher vorgestellten Germylidin-Komplexe in Toluol und deuten daher auf die Bildung des silyl-substituierten Germylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{SiMe}(\text{Dsi})_2\}]$ hin. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit *n*-Hexan und anschließender Kristallisation aus der roten Extraktionslösung, konnte ein rotes Pulver isoliert werden, von welchem ein NMR-Spektrum in Benzol- d_6 gemessen wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 60) enthielt noch einige Verunreinigungen, zeigte aber einen Signalsatz, der die Signale des Silyl-Substituenten und ein Signal für die Pentamethylcyclopentadienyl-Protonen mit passender Intensität enthielt. Die IR-Spektren der Substanz in Toluol zeigten fast ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1922 und 1860 cm^{-1} . Die Verbindung weist eine sehr gute Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln auf und jegliche Versuche sie durch Kristallisation weiter aufzureinigen schlugen fehl.

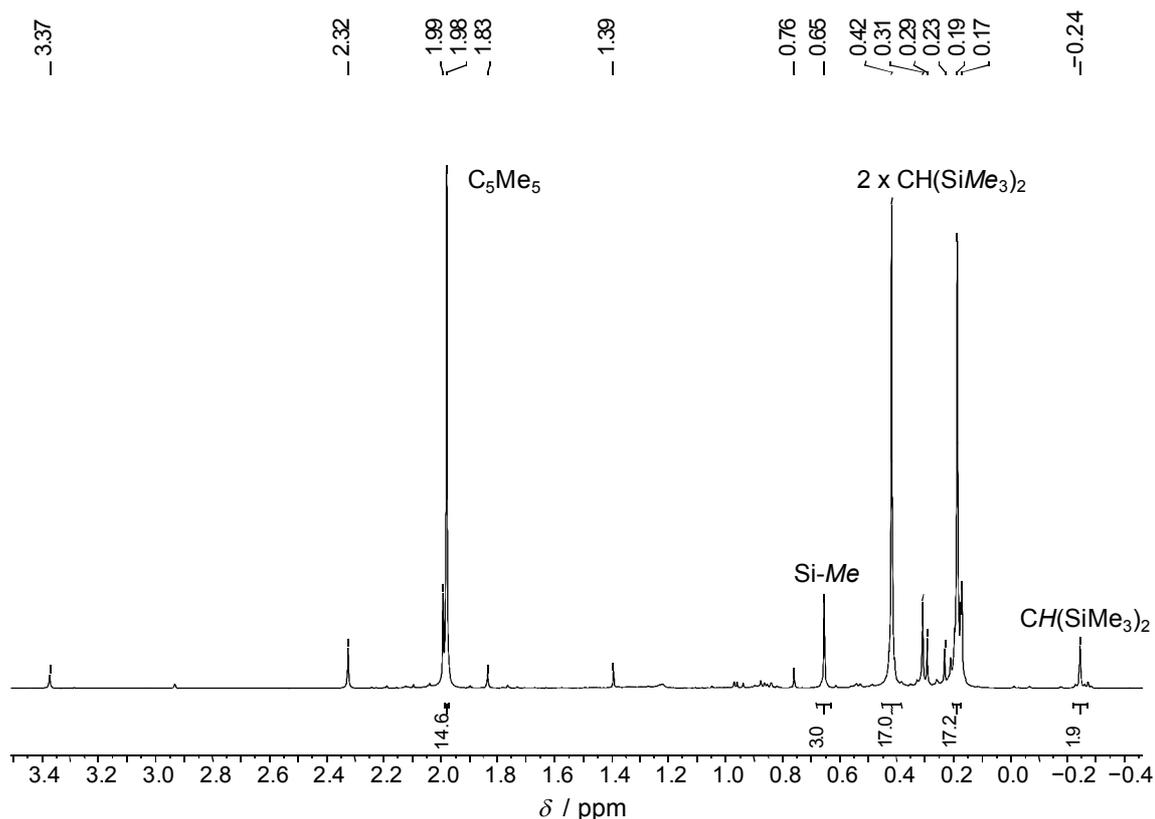


Abbildung 60: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach der Umsetzung von **42** mit **8** erhaltenen, roten Pulvers in Benzol- d_6 .

Die Ergebnisse dieser Umsetzung zeigten jedoch zweifelsfrei, dass die Darstellung von silyl-substituierten Germylidin-Komplexen prinzipiell möglich ist. Bei den bis dahin durchgeführten Reaktionen traten im Wesentlichen zwei Unzulänglichkeiten auf. Zum Einen führt die hohe Lipophilie der verwendeten Silylsubstituenten zu einer enormen Löslichkeit der Reaktionsprodukte und damit zu Problemen bei deren Aufarbeitung. Zum anderen wurde in beiden Fällen die Bildung von Nebenprodukten beobachtet. Um die Selektivität der Reaktionen zu beeinflussen sollten PMe_3 -substituierte Metallate eingesetzt werden, da in diesen die zur Bildung des Germylidin-Komplexes erforderliche Dissoziation eines der metallgebundenen Liganden leichter möglich ist. Um die Kristallisationseigenschaften des Systems zu verbessern, wurden die Silyl(chloro)-germylene **45** und **46** verwendet, deren Silyl-Substituenten eine Aryl-Gruppe enthalten.

Die Umsetzung der bis(disyl)tolsilyl-substituierten Verbindung $\text{GeCl}\{\text{Si}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ **45** mit dem PMe_3 substituierten Metallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ **48** verlief laut IR-Spektroskopie mit einer sehr viel höheren Selektivität. Ein Tropfen der grünen Reaktionslösung wurde auf das ATR-Modul des Spektrometers aufgebracht, es wurde gewartet bis das Lösungsmittel verdampft war und es wurde ein IR-Spektrum des festen Rückstands aufgenommen. Das Spektrum zeigte im Carbonyl-Bereich

Absorptionsbanden bei 1856 und 1780 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den für **1-Im**, **7-Im**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im** beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden (vgl. Abschnitt 2.2.1.1) deutet dabei auf das Vorliegen eines Germylidin-NHC-Adduktes hin. In der Tat konnte nach Aufarbeitung das Carben-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{Si}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**51-Im**) in Form von grünen Einkristallen erhalten werden.

Die Verbindung wurde spektroskopisch charakterisiert und die Molekülstruktur im Festkörper wurde per RKSA bestimmt (Abbildung 61). Der Germyliden-Ligand in **51-Im** nimmt eine aufrechte Konformation ein. Im Gegensatz zu den Strukturen der Im-Me₄-Addukte **1-Im**, **7-Im**, **17-Mo-Im** und **17-W-Im** ist jedoch das N-heterocyclische Carben Im-Me₄ in Richtung des Cyclopentadienyl-Substituenten orientiert. Vermutlich liegt der Grund dafür in dem sehr großen Raumbedarf des verwendeten Silylsubstituenten.

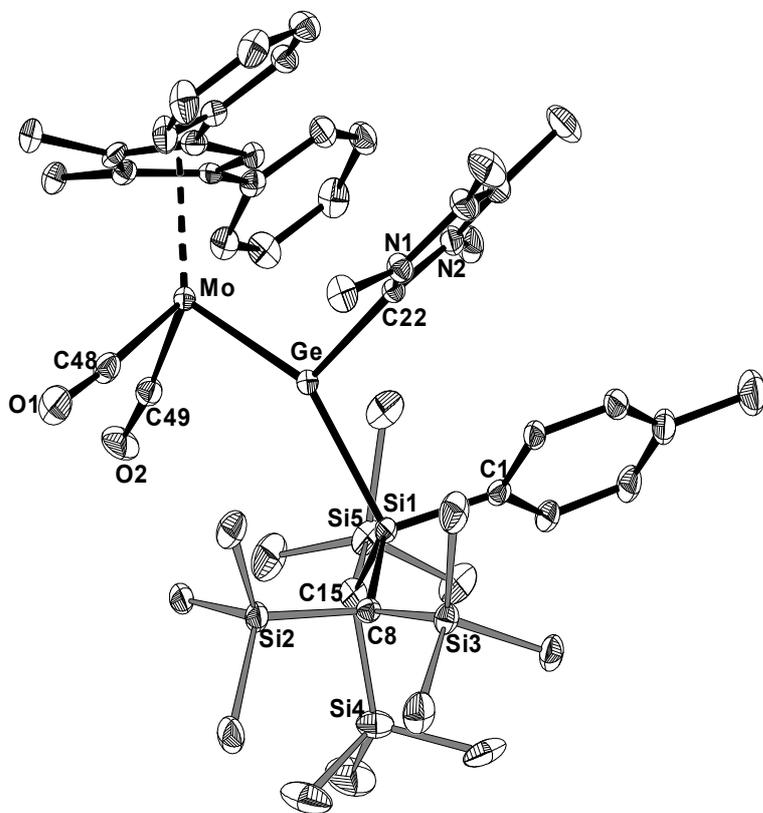


Abbildung 61: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **51-Im** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 240,99(6); Mo–C48 195,5(6); Mo–C49 191,6(7); Mo–Cg 202,8(3); Ge–Si1 249,0(2); Ge–C22 208,9(5); C1–Si1 191,1(5); C8–Si1 189,8(6); C15–Si1 190,0(7); C48–O1 116,1(7); C49–O2 117,4(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–Si1 146,01(5); Mo–Ge–C22 110,2(1); C22–Ge–Si1 102,9(2); C48–Mo–C49 80,0(3); Ge–Si1–C1

104,7(2); Ge–Si1–C8 112,7(2); Ge–Si1–C15 109,1(2); Ge–Mo–C48 97,0(2); Ge–Mo–C49 94,4(2); N1–C22–N2 106,6(5); C22–Ge–Si1 102,9(2); C8–Si1–C15 108,3(3); Si2–C8–Si3 114,7(3); Si4–C15–Si5 108,3(3).

Die annähernd koplanare Anordnung der Ebenen der *p*-Tolyl-Gruppe, des Im-Me₄ und den peripheren Phenylringen⁵² des Cyclopentadienyl-Substituenten könnten durch π - π -

⁵² Die Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die Atome C22/N1/C23/C24/N2 des Im-Me₄-Fragments (Ebene A) und den beiden besten Ebenen durch die Kohlenstoffatome der peripheren Phenyl-Ringe des Cp^{Ph}-Liganden (C34–C39, Ebene B; C42–C47, Ebene C) betragen $\angle_{A,B} = 7,7(4)^\circ$

Wechselwirkungen^[250,251] ebenfalls einen Beitrag dazu leisten, dass die gefundene Struktur im Festkörper bevorzugt wird. Die übrigen strukturellen Daten zeigen jedoch gute Übereinstimmung mit denen der bisher vorgestellten Im-Me₄-Addukte von Molybdän-Germylidin-Komplexen. Die Mo–Ge-Bindungslänge beträgt 240,99(6) pm und das Germanium-Zentrum befindet sich in einer trigonal-planaren Koordinationssphäre (Σ° 359,1°). Der Mo–Ge–Si-Winkel (146,01(5)°) ist dabei im Vergleich zu den beiden weiteren Winkeln deutlich aufgeweitet.

Auch die spektroskopischen Daten der Verbindung entsprechen denen der anderen Carben-Addukte. So zeigen sich beispielsweise $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei niedrigen Wellenzahlen ($\nu(\text{CO})$, Et₂O = 1864, 1791 cm⁻¹) und die ¹³C{¹H}-NMR-Resonanz des koordinierten Carben-Kohlenstoffatoms (δ = 180.0 ppm) spiegelt den Donor-Akzeptor-Charakter der Germanium–NHC-Wechselwirkung wider. Die Resonanz des germaniumgebundenen Siliciumatoms im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum erscheint bei δ = 6.8 ppm und ist damit im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des für die Synthese verwendeten Silyl(chloro)germylens **45** (δ = 0.5 ppm) zu tieferem Feld verschoben.

Durch Umsetzung mit B(C₆H₄-4-Me)₃ **23** in Diethylether bei Raumtemperatur konnte das N-heterocyclische Carben aus der Germyliden-Komplexverbindung **51-Im** abstrahiert werden. Vermutlich liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem NHC-Addukt **51-Im** und der dissoziierten Form, also dem Germylidin-Komplex **51** und dem freien Im-Me₄ **21** vor, welches bei Raumtemperatur weit auf der Seite des Adduktes liegt. Das lewis-saure Triarylboran **23** bildet mit dem Im-Me₄ das thermodynamisch sehr stabile⁵³ Boran-Carben-Addukt (C₆H₄-Me)₃B(Im-Me₄)^[56] und verschiebt damit das Gleichgewicht auf die Seite des freien Germylidin-Komplexes.

Das Boran **23** wurde dazu als Feststoff zu der durch die Reaktion von **45** und **48** erzeugten Lösung des Germyliden-Komplexes **51-Im** in Diethylether gegeben, wodurch es zu einem schnellen Farbwechsel von grün nach rot kam. Ein Aliquot der Lösung wurde zur Trockne eingengt und der rote Rückstand wurde IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Das Festkörper IR-Spektrum zeigte im Carbonyl-Bereich fast ausschließlich $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1923 und 1860 cm⁻¹, die sehr gute Übereinstimmung mit denen des Germylidin-Komplexes [(η^5 -C₅Me₂Ph₂H)(CO)₂Mo=Ge(C₆H₃-2,6-Me₂)] **11** (1922 und

und $\angle_{A,C} = 14,4(4)^\circ$. Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die sechs aromatischen Kohlenstoffatome des Toly-Rings (C1–C6, Ebene D) und der Ebene A beträgt 27,7(4)°.

⁵³ Die berechnete Bindungsdissoziationsenergie der B–C_{Carben}-Bindung in Verbindung **23-Im** beträgt 88,4 kJ·mol⁻¹ ^[56]. Desweiteren zeigen Rechnungen, dass es sich bei der vergleichbaren NHC-Transferreaktion von dem Silyliden-Komplex [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Mo=Si(Im-Me₄)(C₆H₃-2,6-Trip₂)] um eine exergonische Reaktion handelt^[46].

1858 cm^{-1}) zeigten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigten das Vorliegen des Boran-Carben-Adduktes (*p*-Tol) $_3\text{B}(\text{Im-Me}_4)$ **23-Im** und zeigten darüber hinaus Signale für den Silyl-Liganden und die Cyclopentadienyl-Gruppe im Verhältnis 1:1. Obwohl **23-Im** eine gewisse Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln besitzt, ist es möglich die Verbindung bei niedrigen Temperaturen quantitativ abzutrennen. Das Rohprodukt wurde dazu mit *n*-Pentan versetzt und die resultierende Suspension wurde für mehrere Stunden auf -78°C gekühlt. Durch Filtration konnte der Gernylidin-Komplex von dem auskristallisierten **23-Im**, den im Zuge der Synthese entstandenen Salze und einem Großteil aller weiteren Verunreinigungen abgetrennt werden. Der Gernylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**51**) wurde anschließend aus Diethylether umkristallisiert und als rotes Pulver in 29 % Ausbeute isoliert.

Anders als bei der Umsetzung des Silylgermylens **45** mit $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ **48**, wurden bei den Umsetzungen der Silylgermylene **46** und **45** mit dem Metallat $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ **47** in Diethylether stets Gemische erhalten. Nach drei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur lag eine braun gefärbte Suspension vor. Von der überstehenden Lösung wurde mit einer Spritze ein Tropfen entnommen und in der Glove-Box auf das ATR-Modul des IR-Spektrometers aufgebracht. Es wurde gewartet bis das Lösungsmittel verdampft war und es wurde ein IR-Spektrum von dem festen Rückstand gemessen. Dieses zeigte mehrere Absorptionsbanden (vgl. Abbildung 62), die vermutlich durch ein Gemisch aus dem erwünschten Gernylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**52**, $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden **a** bei 1919 und 1856 cm^{-1})⁵⁴, dessen NHC-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**52-Im**, $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden **b** bei 1836 und 1758 cm^{-1})⁵⁵ und noch nicht umgesetzten **47** ($\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden **c**)⁵⁶ verursacht werden.

⁵⁴ Das Festkörper IR-Spektrum der isolierten Verbindung **52** zeigt $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1911 und 1850 cm^{-1} .

⁵⁵ Die Synthese wurde auch analog mit dem Silylgermylen **46** durchgeführt. Das gebildete Im-Me₄-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{Si}(\text{Ph})(\text{Dsi})_2\}]$ konnte abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Verbindung im Festkörper-IR-Spektrum liegen bei 1855 und 1778 cm^{-1} . Von der Verbindung wurden grüne Einkristalle erhalten, die per RKSA untersucht wurden. Der erhaltenen Datensatz war von schlechter Qualität, das Strukturmotiv zeigte jedoch einen Gernyliden-Liganden, der die gleiche Konformation einnahm wie der Gernyliden-Ligand in **51-Im**.

Siehe: D. Hoffmann, Synthese und Reaktionen silylsubstituierter Gernyliden- und Gernylidinkomplexe, Bachelor-Arbeit, Universität Bonn **2012**.

⁵⁶ Das Festkörper-IR-Spektrum der Verbindung **47** zeigt mehrere $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden in einem Bereich von $1722\text{--}1526\text{ cm}^{-1}$. In Lösung dagegen zeigt das IR-Spektrum nur zwei Banden, zum Beispiel in THF bei 1774 und 1640 cm^{-1} .

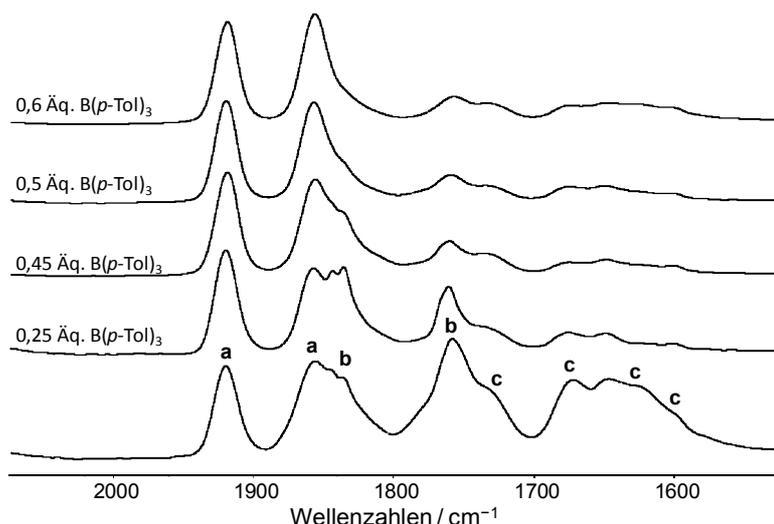
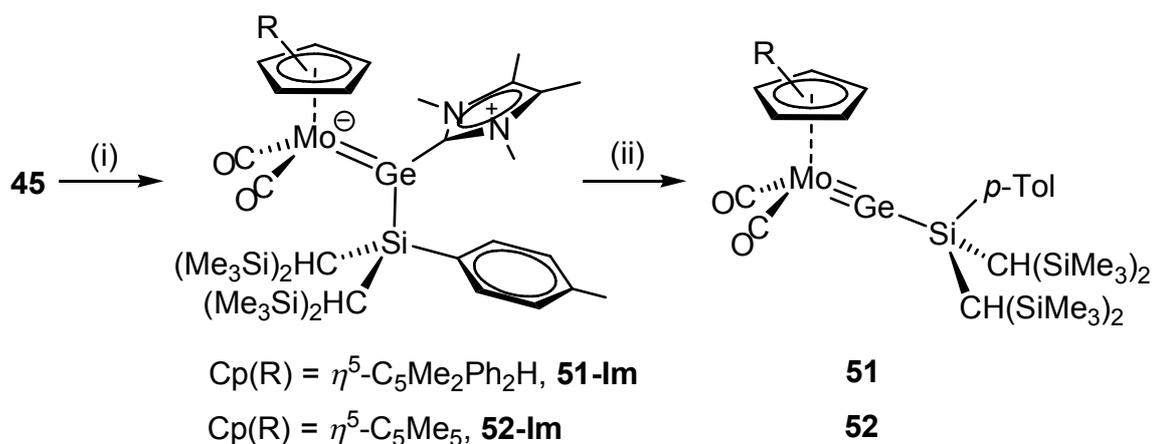


Abbildung 62: Festkörper IR-Spektren des Rückstands nach Eindampfen der Reaktionslösung bei der Reaktion zwischen **47** und **45** in Abhängigkeit der zugegebenen Menge B(p-Tol)₃ bei Raumtemperatur. Das untere Spektrum zeigt die Ausgangslage nach drei Stunden Reaktionszeit: **a** ν(CO)-Absorptionsbanden bei 1919 und 1856 cm⁻¹; **b** ν(CO)-Absorptionsbanden bei 1836 und 1758 cm⁻¹; **c** ν(CO)-Absorptionsbanden bei 1731, 1671, 1646 und 1625 cm⁻¹.

Durch die Carben-Abstraktionsreaktion mit dem Triarylboran **23** wurde der Umsatz zu dem gewünschten Germylidin-Komplex vervollständigt. Nach der Zugabe von 0,6 Äquivalenten **23** hatte die Reaktionslösung eine tiefrote Farbe und es konnten fast ausschließlich die ν(CO)-Absorptionsbanden des Germylidin-Komplexes detektiert werden. Die Abstraktionsreaktion verlief auch in diesem Fall bereits bei Raumtemperatur und wurde von einem Farbwechsel von braun nach rot begleitet. Abbildung 62 zeigt die aufgenommenen Festkörper-IR-Spektren der eingedampften Reaktionslösung in Abhängigkeit der zugegebenen Menge des Triarylborans **23**.



Schema 29: Synthese der Silylgermylidin-Komplexe **51** und **52**. Reagenzien und Bedingungen: (i) Li[Mo(Cp^R)(CO)₂(PMe₃)] (Cp^R = Cp^{Ph}: **48**, Cp^R = Cp^{*}: **47**), Et₂O, RT, 3 Stunden. (ii) B(p-Tol)₃ (**23**), Et₂O, RT, 10 Minuten.

Auch hier konnte das Boran-Carben-Addukt **23-Im** NMR-spektroskopisch nachgewiesen und durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Pentan abgetrennt werden. Die rote Mutterlauge wurde zur Trockne eingengt und durch Umkristallisation des roten, klebrigen Rückstands aus wenig Diethylether konnte der Germylidin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ **52** als roter, kristalliner Feststoff in 42 % Ausbeute erhalten werden. Die Molekülstruktur von **52** (Abbildung 63) zeigt gute Übereinstimmung mit denen der bisher vorgestellten Germylidin-Komplexe des Molybdäns.

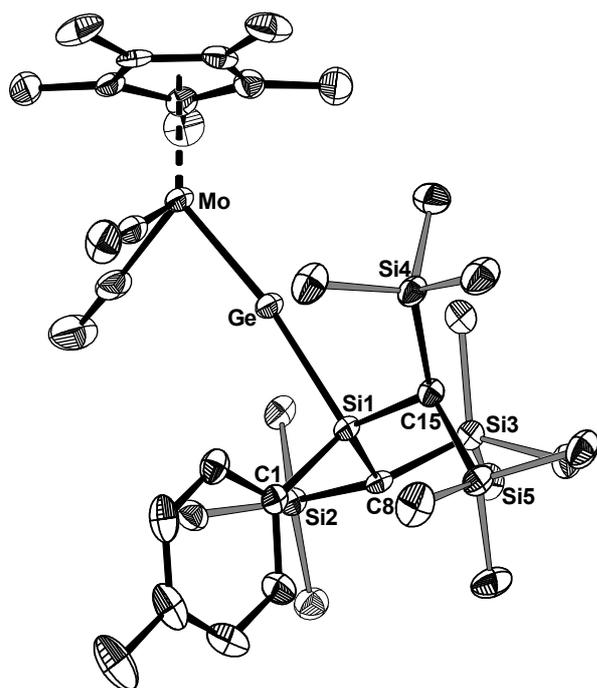


Abbildung 63: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **52** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mo–Ge 228,72(5); Mo–C32 196,3(4); Mo–C33 194,8(4); Ge–Si1 242,9(1); Si1–C1 188,8(3); Si1–C8 189,5(3); Si1–C15 189,9(3); C32–O1 115,6(4); C33–O2 117,1(4); Mo–Cg 201,52. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–Ge–Si1 170,68(3); Ge–Mo–C32 85,0(1); Ge–Mo–C33 87,4(1); C32–Mo–C33 87,4(1); Ge–Si1–C1 105,6(1); Ge–Si1–C8 105,5(1); Ge–Si1–C15 109,3(1); C1–Si1–C8 109,7(1); C1–Si1–C15 110,2(1); C8–Si1–C15 116,0(1); Si2–C8–Si3 112,6(2); Si4–C15–Si5 113,0(1).

Tabelle 17: Mo–Ge–E-Bindungswinkel [°], Mo–Ge-Bindungslängen [pm], Mo–C_{Carbonyl}-Bindungslängen [pm] und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] ausgewählter Germylidin-Komplexe des Molybdäns. Das IR-Spektrum von **1** wurde in *n*-Pentan gemessen, alle weiteren in *n*-Hexan.

	$\angle_{\text{Mo-Ge-E}}$	$d_{\text{Mo-Ge}}$	$d_{\text{Mo-CO}}$	$\nu(\text{CO})^a$
$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})\text{Dsi}_2\}]$ (52)	170,68(3)	228,72(2)	195,6(8)	1931, 1872
$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (9-Mo)	175,45(6)	228,13(2)	196,3(9)	1932, 1873
$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (18)	172,24(9)	228,22(5)	196,9(2)	1928, 1868
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (1)	172,2(2)	227,1(1)	195,5(5)	1945, 1885
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo)	169,60(3)	228,05(2)	196,5(6)	1941, 1881

Sie zeigt die typischen Merkmale von Germylidin-Komplexen, wie zum Beispiel die lineare Koordination um das Germaniumatom ($\angle_{\text{Mo-Ge-Si1}} = 170,68(3)^\circ$) und eine sehr kurze Mo–Ge-Bindungslänge von 228,72(5) pm (vgl. Tabelle 17). Die Ge–Si-Bindungslänge beträgt 242,9(1) pm und ist damit deutlich kürzer als die in dem Silyl(chloro)germylen **45** ($d_{\text{Ge-Si}} = 252,8(3)$ pm) und dem Germylidin-NHC-Addukt **51-Im** ($d_{\text{Ge-Si}} = 249,0(2)$ pm). Die Bindungslänge zeigt nun gute Übereinstimmung mit der Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien für Ge–Si-Einfachbindungen (237 pm; $r_{1,\text{Si}} = 116$ pm, $r_{1,\text{Ge}} = 121$ pm) und liegt in dem normalerweise für diese Bindungen beobachteten Bereich von 238–246 pm^[71].

Der Grad der Pyramidalisierung des SiC_3 -Fragments des Silyl-Liganden in **52** ($\Sigma^\circ(\text{SiC}_3) = 335,9^\circ$) ist sehr ähnlich zu dem des Bromsilans **43-Br** ($\Sigma^\circ(\text{SiC}_3) = 337,07^\circ$). Gleiches gilt für die gefundenen Werte für die Si–C-Bindungslängen zwischen den drei alkyl-Substituenten und dem zentralen Silicium-Zentrum (**52**: $\varnothing d_{\text{Si1-C}} = 189,4$ pm; **43-Br**: $\varnothing d_{\text{Si1-C}} = 187,9$ pm).

Das NMR-Signal des germaniumgebundenen Silicium-Atoms im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **52** erscheint bei $\delta = 10.5$ ppm. Es ist im Vergleich zu dem Silyl(chloro)germylen **45** ($\delta = -0.5$ ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben und nähert sich dem im Bromsilan **43-Br** beobachteten Wert ($\delta = 15.8$ ppm).

Die IR-Spektren von **52** zeigen zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden für die A' -symmetrische und die A'' -unsymmetrische CO-Streckschwingungsmoden. Die Absorptionsbanden erscheinen in *n*-Hexan-Lösung (Tabelle 17) etwa 10 Wellenzahlen niedriger als die der beiden cyclopentadienyl-substituierten Germylidin-Komplexe **1** und **17-Mo** und entsprechen damit eher denen der pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Verbindungen **9-Mo** und **18** (Abbildung 64).

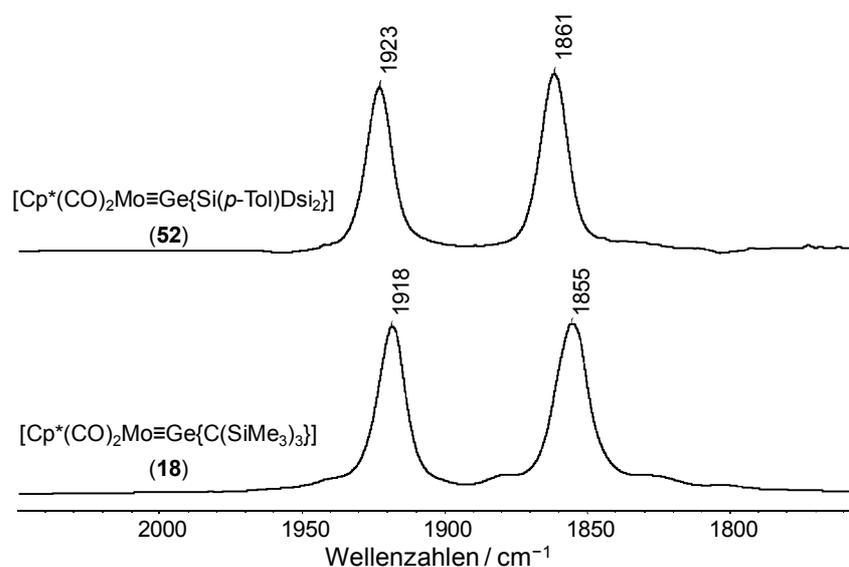


Abbildung 64: IR-Spektren der Verbindungen **52** (oben) und **18** (unten) in Toluol bei 20 °C.

Die durchschnittliche Mo–C_{Carbonyl}-Bindungslänge in **52** zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung mit den in den vergleichbaren Gernylidin-Komplexen gefundenen Werten. Die IR-spektroskopischen und strukturellen Daten deuten darauf hin, dass das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Gernylidin-Liganden Ge{Si(*p*-Tol)(Dsi)₂} dem der Gernylidin-Liganden Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂) und Ge{C(SiMe₃)₃} sehr ähnlich ist.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung des Gernylidin-Komplexes **52** zeigte dasselbe Resultat wie für die *m*-terphenyl- und trisyl-substituierten Gernylidin-Komplexe **1** und **17-Mo** (vgl. Abschnitt 2.1.2). Das Cyclovoltammogramm von **52** wurde in Difluorbenzol bei Raumtemperatur vermessen und zeigte irreversible Elektronentransferprozesse bei E_{1/2} = -1,67 V, -1,53 V und 0,77 V.

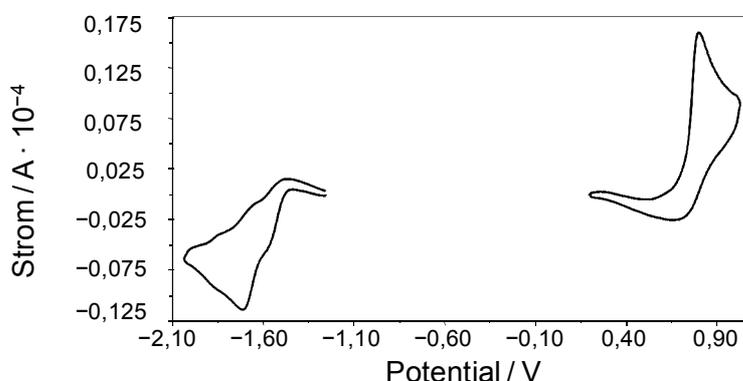


Abbildung 65: Cyclovoltammogramm der Verbindung [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Mo≡Ge{Si(*p*-Tol)(Dsi)₂}] (**52**) in Difluorbenzol ($v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, E_p = -1,674, -1,532, 0,768 V).

Da durch die Umsetzung mit dem PMe₃-substituierten Metallat Li[Mo(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂(PMe₃)] **47** und den dargestellten Silyl(chloro)germylenen **46** und **45** und anschließender Carben-Abstraktion ein Zugang zu silyl-substituierten Gernylidin-Komplexen gefunden wurde, wurde ebenfalls versucht die Synthese ausgehend von dem Hypersilyl(chloro)germylen GeCl{Si(SiMe₃)₃}(Im-*i*Pr₂Me₂) **34** durchzuführen. Bei der Umsetzung von **34** mit **47** änderte sich die Farbe der Reaktionslösung nach grün-braun. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde ein Tropfen der Reaktionslösung auf das ATR-Modul des IR-Spektrometers aufgetragen und nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde von dem festen Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 66, a). Dieses zeigte im Carbonyl-Bereich fast ausschließlich Absorptionsbanden bei 1852 und 1773 cm⁻¹ (Abbildung 66). Das IR-Spektrum spricht damit für die selektive Bildung des NHC-Gernylidin-Adduktes [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Mo=Ge(Im-*i*Pr₂Me₂){Si(SiMe₃)₃}] (**53**). Die Zugabe von B(*p*-Tol)₃ führte zu einer Farbänderung der grün-braunen Reaktionslösung nach rot-braun. Ein von einem eingedampften Aliquot der Reaktionslösung aufgenommenes Festkörper-IR-Spektrum

(Abbildung 66, b) zeigte zehn Minuten nach der Zugabe mehrere Banden im Carbonyl-Bereich des Spektrums, das Spektrum veränderte sich im Anschluss auch durch längeres Rühren bei Raumtemperatur nicht mehr.

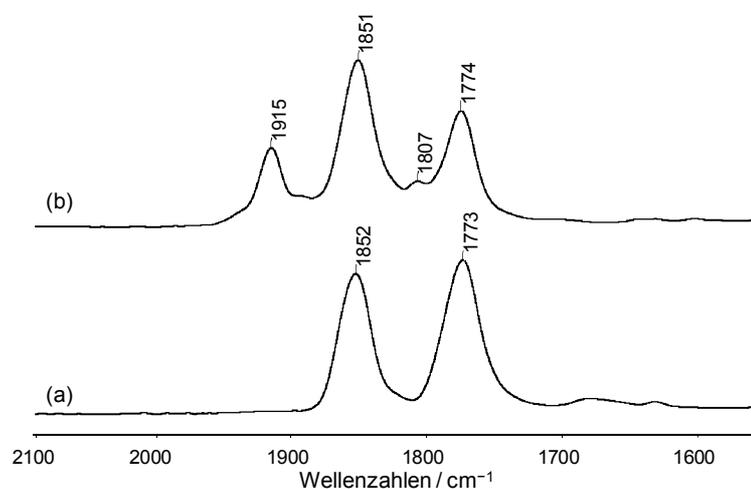


Abbildung 66: Festkörper-IR-Spektren des Rückstands nach Eindampfen eines Aliquots der Reaktionslösung bei der Reaktion zwischen **47** und **34**. (a) Spektrum nach 2 Stunden Rühren bei RT in Et₂O. (b) Spektrum nach Zugabe von einem Äquivalent B(*p*-Tol)₃ bei RT.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte die Bildung des Boran-Carben-Adduktes (*p*-Tol)₃B(Im-*i*Pr₂Me₂) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die quantitative Abtrennung von (*p*-Tol)₃B(Im-*i*Pr₂Me₂) durch fraktionierte Kristallisation gestaltete sich aufgrund der verglichen mit dem Im-Me₄-substituierten Derivat **23-Im** erhöhten Löslichkeit in *n*-Pentan deutlich schwieriger.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte jedoch das Boran-Carben-Addukt abgetrennt werden und aus der Lösung kristallisierte ein rot-brauner Feststoff aus. Das von diesen Kristallen aufgenommene Festkörper-IR-Spektrum ist in Abbildung 67 dargestellt. Es zeigt vier starke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1909, 1853, 1826 und 1769 cm⁻¹, und deutet damit auf die Präsenz von mehr als zwei Carbonyl-Substituenten in der Verbindung hin.

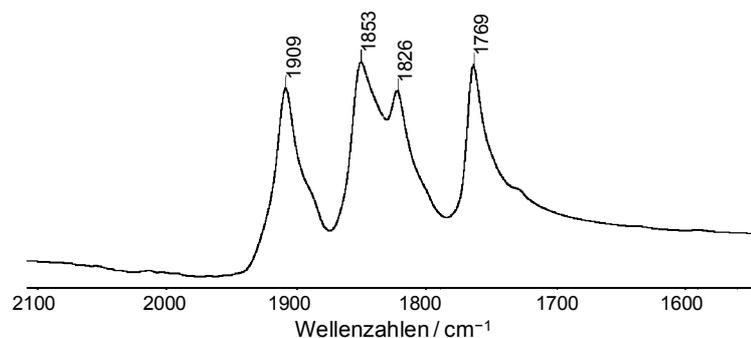
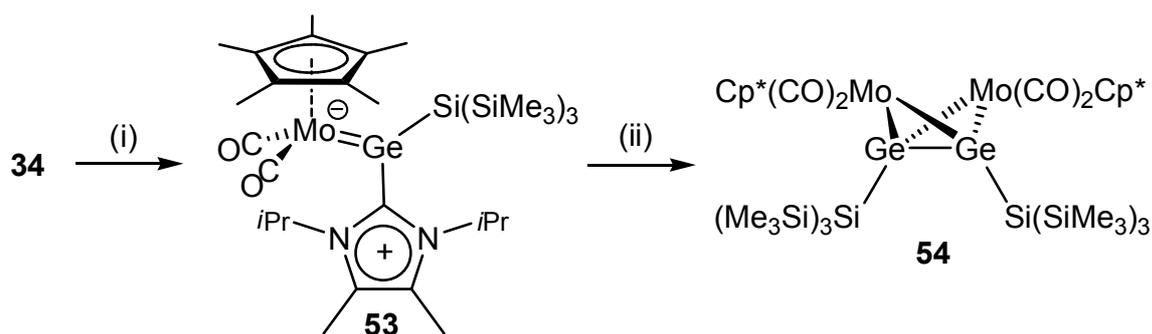


Abbildung 67: Festkörper-IR-Spektrum der Verbindung **54** bei Raumtemperatur.

Im Vergleich zu den Absorptionsbanden des Silylgermylidin-Komplexes **52** im Festkörper ($1911, 1850 \text{ cm}^{-1}$) sind diese zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Erhöhung der Elektronendichte an den Molybdän-Zentren zurückzuführen ist.

Im Einklang dazu offenbarte die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle von **54**, dass es sich bei der Verbindung um das Germylidin-Komplex-Dimer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MoGe}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**54**) handelte (Abbildung 68). Die während der Reaktion aufgenommenen IR-Daten deuten darauf hin, dass die Dimerisierung des zunächst gebildeten Germylidin-Komplexes schnell erfolgt, da keine $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden detektiert wurden, die zu der monomeren Form von **54** passen würden.⁵⁷



Schema 30: Synthese des Germylidin-Komplex-Dimers **54**. Reagenzien und Bedingungen: (i) $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**47**), Et_2O , RT, 2 Stunden. (ii) $\text{B}(p\text{-Tol})_3$ (**23**), Et_2O , RT, 1 Stunde.

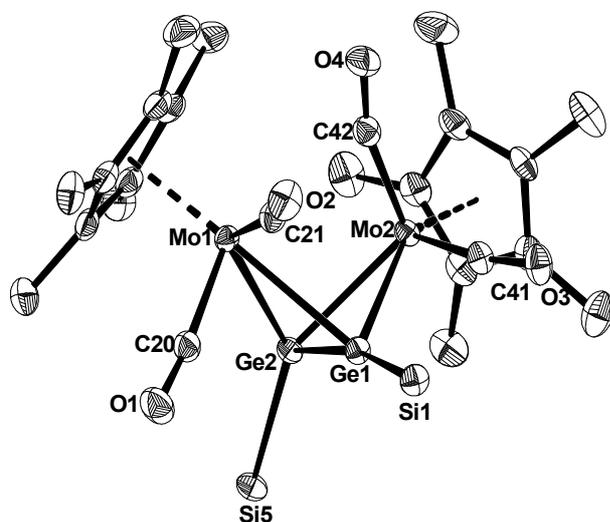


Abbildung 68: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **54** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome und die Trimethylsilylgruppen der Hypersilyl-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge1–Ge2 239,66(3); Ge1–Si1 241,81(7); Ge2–Si2 243,16(7); Mo1–Ge1 275,34(3); Mo1–Ge2 265,43(3); Mo2–Ge1 268,65(3); Mo2–Ge2 263,57(3); Mo1–Cg1 201,80; Mo2–Cg2 202,55; Mo1–C20 194,3(3); Mo1–C21 195,6(2); Mo2–C41 191,8(2); Mo2–

C42 196,0(3); C20–O1 116,4(3); C21–O2 116,2(3); C41–O3 118,2(3); C42–O4 117,5(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ge1–Mo1–Ge2 52,576(9); Ge1–Mo2–Ge2 53,517(8); Mo1–Ge1–Mo2 73,674(9); Mo1–Ge2–Mo2 76,138(9); Si1–Ge1–Mo1 122,09(2); Si1–Ge1–Mo2 128,85(2); Si5–Ge2–Mo1 120,96(2) Si5–Ge2–Mo2 144,94(2); C20–Mo1–C21 84,1(1); C41–Mo1–C42 88,4(1).

⁵⁷ In Analogie zu den bereits beschriebenen Germylidin-Komplexen sollten für das C_s -symmetrische Molekül $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MoGe}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden gleicher Intensität beobachtet werden.

Das Mo₂Ge₂-Fragment in Verbindung **54** nimmt eine Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur ein, der Faltungswinkel⁵⁸ beträgt 94,34°. Die vier Ge–Mo-Bindungsabstände in **54** sind durchschnittlich 268(6) pm lang und damit deutlich länger als die Summe der berechneten Kovalenzradien für einfachgebundene Germanium und Molybdän-Atome (259 pm, $r_{1,Ge} = 121$ pm, $r_{1,Mo} = 138$ pm)^[70].

Der Ge–Ge-Abstand dagegen beträgt 239,66(3) pm und stimmt sehr gut mit dem für eine Ge–Ge-Einfachbindung erwarteten Abstand von 242 pm überein. Die Ge–Si-Bindungslängen ($d_{Ge-Si} = 241,81(7)$ pm und $243,16(7)$ pm) sind deutlich kürzer als in der Ausgangsverbindung **34** ($d_{Ge-Si} = 251,0(1)$ pm)^[224], aber sehr ähnlich zu derjenigen in dem Silylgermylidin-Komplex **52** ($d_{Ge-Si} = 242,9(1)$ pm). Der Abstand zwischen den beiden Molybdänatomen in **54** beträgt 326,2(1) pm und ist damit nur 18% länger als der Wert, der auf Basis der theoretisch berechneten Kovalenzradien (276 pm, $r_{1,Mo} = 138$ pm)^[70] für eine Mo–Mo-Einfachbindung erwartet würde. Es ist daher nicht auszuschließen, dass zwischen den beiden Molybdän-Zentren eine schwache Wechselwirkung besteht.

Die Signale der beiden an die Molybdän-Zentren gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind isochron. Die chemischen Verschiebungen ($\delta_H = 1.98$ ppm, $\delta_C = 12.4, 101.2$ ppm) sind annähernd identisch zu denen der Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe in Verbindung **52** ($\delta_H = 1.99$ ppm, $\delta_C = 12.0, 103.0$ ppm). Die Resonanz der Carbonyl-Kohlenstoffatome ($\delta = 239.2$ ppm) im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist im Vergleich zu der in **52** ($\delta = 236.7$ ppm) leicht zu tieferem Feld verschoben. Dieser Effekt wurde auch für andere Verbindungen mit erhöhter Elektronendichte am Molybdän beobachtet, etwa in dem Carben-Addukt **51-Im**. Die Resonanzen der germaniumgebundenen Silicium-Atome im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum wurden nicht detektiert. Die von den Trimethylsilyl-Gruppen der beiden Hypersilylsubstituenten erzeugten Resonanzen sind aber ebenfalls isochron ($\delta = -7.2$ ppm) und annähernd identisch zu denen der Ausgangsverbindung **34** ($\delta = -7.6$ ppm)^[224].

Interessanterweise wurde weder bei dem analogen, trisyl-substituiertem Derivat **18** noch bei den silyl- und *m*-terphenyl-substituierten Derivaten **52** und **9-Mo** eine Dimerisierung beobachtet. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen deuten darauf hin, dass die elektronischen Eigenschaften der Silylgermylidin-Liganden sich nicht sehr stark von denen der Aryl- und Alkylgermylidin-Liganden unterscheiden. Der sterische Anspruch des germaniumgebundenen Substituenten scheint im Fall des hypersilyl-substituierten Germylidin-Komplexes nicht auszureichen um eine Dimerisierung zu unterdrücken.

⁵⁸ Der Diederwinkel zwischen den beiden Ge–Mo–Ge-Ebenen ist angegeben.

2.4.3 Fluorid-induzierte Silylspaltung von Silylgermylidin-Komplexen

Neben der breiten Anwendung, die Silylgruppen bei der Stabilisierung von neuartigen Hauptgruppenelement-Verbindungen gefunden haben, sind diese auch in der organischen Synthesechemie ein sehr wichtiges Werkzeug zum selektiven Schutz von funktionellen Gruppen. Besonders zum Schützen von Alkohol-Funktionen haben sich Silylgruppen bewährt, da Alkoholate sehr einfach über eine Williamson'sche Ethersynthese durch Reaktion mit einem Chlorsilan in die entsprechenden Silolether überführt werden können. Beliebte Silylsubstituenten, die als Schutzgruppen für Alkohole eingesetzt werden sind Trimethylsilyl- (TMS), Triethylsilyl (TES), *tert*-Butyldimethylsilyl- (TBDMS), *tert*-Butyldiphenylsilyl- (TBDPS) und Triisopropylsilyl-Gruppen (TIPS)^[252]. Die Abspaltung der Schutzgruppe gelingt zuverlässig durch Umsetzen der Silolether mit Fluoriden, in der Regel werden dazu Tetra(*n*-butyl)ammoniumfluorid $[N(nBu)_4]F$ in THF oder Fluorwasserstoff HF in Acetonitril verwendet. Die hohe Triebkraft dieser Entschützungsreaktionen liegt dabei in der thermodynamischen Stabilität der Silicium-Fluor-Bindung.⁵⁹

Die silyl-substituierten Germylidin-Komplexe **51** und **52** stellen neben den beiden amido-substituierten Germylidin-Komplexen $[(Cp^R)(CO)_2Mo\equiv Ge\{N(SiMe_3)(Ar)\}]$ ($Cp^R = \eta^5-C_5Me_5$; $Ar = C_6H_2-2,4,6-tBu_3$ ^[64]; $Cp^R = \eta^5-C_5H_5$ $Ar = C_6H_2-2,6-\{C(H)Ph_2\}-4-Me$ ^[67]) die bisher einzigen Verbindungen dar, in der ein anderes Atom als Kohlenstoff direkt an das Germanium-Zentrum gebunden ist. Verglichen mit der Bindungsstärke der Germanium-Kohlenstoff-Bindung ist die Germanium-Silicium-Bindung sehr viel schwächer.⁶⁰ Aufgrund der relativen Labilität dieser Bindung ist denkbar, dass sie sich in Analogie zu der klassischen Schutzgruppenchemie durch die Reaktion mit Fluoriden spalten lässt. Falls das daraus resultierende $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2MoGe:]^-$ -Fragment⁶¹ zu instabil sein sollte um es als Salz isolieren zu können, sollte im Anschluss an die Abspaltung versucht werden es durch Reaktionen mit Elektrophilen abzufangen.

Das für die Abspaltung des Silyl-Liganden verwendete Fluorid-Reagenz sollte zwingend wasserfrei sein, da ansonsten mit einer Reihe von Nebenreaktionen zu rechnen ist. Die

⁵⁹ Die Si-F-Bindung stellt die stärkste aller formalen Einfachbindungen dar, die Bindungsenergie der Si-F-Bindung beträgt $D^0(Si-F) = 595 \text{ kJ/mol}$ ^[253].

⁶⁰ Die theoretisch berechnete Bindungsdissoziationsenergie des fiktiven zweiatomigen Moleküls Ge-C ($D^0_{298} = 455,7 \pm 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist rund 50 % größer als die des Moleküls Ge-Si ($D^0_{298} = 297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[254].

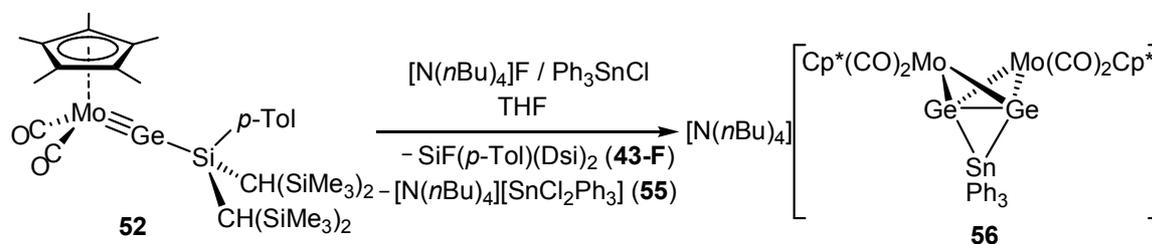
⁶¹ Die heterolytische Bindungsspaltung der Ge-Si-Bindung führt zur Bildung eines Fluorsilans und einem anionischen $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2MoGe:]^-$ -Fragment. Letzteres stellt das Germanium-Analogon von Carbido-Komplexen dar (vgl. Anfang Abschnitt 2.4), Verbindungen dieser Art wurden bisher nicht beobachtet.

Darstellung von Tetraalkylammonium-Salzen in wasserfreier Form stellte lange Zeit eine große Herausforderung dar. In der Regel mussten diese zunächst in hydratisierter Form dargestellt werden und anschließend durch Erhitzen im dynamischen Vakuum oder durch azeotrope Destillation getrocknet werden. Diese harschen Bedingungen führen jedoch bei vielen Kationen zu Zersetzungsprozessen, so wurde zum Beispiel bei dem Tetra(*n*-butyl)ammoniumfluorid beobachtet, dass es sich in wasserfreier Form bereits bei Raumtemperatur im Zuge einer Hofmann-Eliminierung unter Bildung von Tetra(*n*-butyl)ammonium-hydrogendifluorid $[N(nBu)_4][HF_2]$, Tri(*n*-butyl)amin und 1-Buten zersetzt^[255]. DiMagno et al. veröffentlichten 2005 mit der Reaktion von Hexafluorbenzol mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumcyanid in polaren, aprotischen Lösungsmitteln eine elegante Methode, mit der die Darstellung des Tetra(*n*-butyl)ammonium-Salzes direkt in wasserfreier Form gelingt^[256].

Die Umsetzung von **52** mit wasserfreiem $[N(nBu)_4]F$ in THF verliefen weder bei Raumtemperatur, noch bei tiefen Temperaturen mit ausreichender Selektivität und es wurden stets komplexe Produktgemische erhalten. Die einzige Verbindung, die in diesen Gemischen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, war das Fluorsilan $SiF(p-Tol)(Dsi)_2$ (**43-F**). Das NMR-Spektrum der Substanz zeigt für viele der enthaltenen Kerne charakteristische Fluor-Kopplungen. Das Signal des zentralen, fluorgebundenen Silicium-Atoms erscheint als Dublett bei $\delta = 15.7$ ppm und besitzt eine $^1J(Si,F)$ -Kopplungskonstante von 282,4 Hz. Diese zeigt gute Übereinstimmung zu vergleichbaren, literaturbekannten Fluorsilanen wie zum Beispiel der Verbindung $SiF(iPr)_2(Trip)$ ($\delta = 18.2$ ppm, $^1J(Si,F) = 296$ Hz)^[257] oder der Verbindung $SiF(Me)(tBu)(Trip)$ ($\delta = 25.0$ ppm, $^1J(Si,F) = 287$ Hz)^[258]. Die Bildung von **43-F** legt die Vermutung nahe, dass die Spaltung der Ge–Si-Bindung wie geplant verläuft, jedoch das resultierende $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv Ge:]^-$ -Anion zu reaktiv ist um es zum Beispiel als $[N(nBu)_4]$ -Salz zu isolieren.

Wenn die Umsetzung von **52** mit wasserfreiem $[N(nBu)_4]F$ in Anwesenheit von $SnCl(C_6H_5)_3$ als elektrophiles Abfangreagenz durchgeführt wurde, verlief sie mit sehr viel höherer Selektivität. Der Silylgermylidin-Komplex **52** und das $SnCl(C_6H_5)_3$ wurden zusammen in THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit festem $[N(nBu)_4]F$ versetzt, woraufhin die Farbe der Lösung sofort von rot nach dunkel-rot umschlug. Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte mehrere Banden zwischen 1893 und 1773 cm^{-1} . Die Bildung eines stannyl-substituierten Germylidin-Komplexes in Analogie zu den Arbeiten von Hill et al.^[170] konnte ausgeschlossen werden, da für diese Verbindung ähnliche $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden erwartet wurden wie für den

Silylgermylidin-Komplex **52** ($\nu(\text{CO})$ in THF: 1922, 1861 cm^{-1}) und die in Kapitel 2.1 vorgestellten Germylidin-Komplexe. Die rote Reaktionslösung wurde mit Petrolether versetzt, woraufhin eine erhebliche Menge eines rot gefärbten Öls ausfiel. Nach Filtration wurde die Mutterlauge zur Trockne eingedunstet und NMR-spektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen Spektren zeigten, dass die Mutterlauge neben wenigen Verunreinigungen ausschließlich das Fluorsilan $\text{SiF}(\text{p-Tol})(\text{Dsi})_2$ **43-F** enthielt. Der rote, ausgefällte Rückstand wurde mit Petrolether gewaschen und anschließend ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Er enthielt kein **43-F** mehr, aber zwei unterschiedliche, zinnhaltige Verbindungen von denen eine als das hypervalente Chloro-Stannat $[\text{N}(\text{nBu})_4][\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ^[259] (**55**) identifiziert werden konnte⁶². Der Rückstand wurde mit einem Tetrahydrofuran/Diethylether-Gemisch extrahiert und der Extrakt wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, was zu einer quantitativen Ausfällung von **55** führte. Die Mutterlauge wurde durch erneute Filtration abgetrennt, bis zur Trockne eingedunstet und der rote Rückstand wurde aus einem Toluol/Diethylether-Gemisch umkristallisiert, wodurch rote Einkristalle erhalten werden konnten. Die Bestimmung der Molekülstruktur durch RKSA (Abbildung 69) offenbarte, dass bei der Reaktion der heteronukleare Cluster $[\text{N}(\text{nBu})_4][\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MoGe}\}_2\text{SnPh}_3]$ (**56**) entstanden war. Die Verbindung wurde in 32 % Ausbeute isoliert. In der asymmetrischen Einheit der ermittelten Struktur befanden sich zwei unabhängige Komplex-Anionen mit sehr ähnlichen Bindungsparametern. Im Folgenden werden nur die Parameter eines dieser Anionen diskutiert.



Schema 31: Fluorid-induzierte Spaltung der Silylgruppe des Germylidin-Komplexes **52** in Anwesenheit von $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Abfangreagenz.

Der Kern des Cluster-Anions in **56** besteht aus fünf Atomen. Diese nehmen eine tricyclische Struktur ein, die an die Struktur von [1.1.1]-Propellan-Derivaten erinnert. Sie besteht aus drei dreigliedrigen Ringen, die über eine gemeinsame Kante verbrückt sind.

⁶² Die Verbindung **55** wurde zu Vergleichszwecken durch die literaturbekannte Reaktion von $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Cl}$ und $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in THF dargestellt^[259]. Die spektroskopischen Daten der so hergestellten Verbindung waren identisch mit denen der bei der Synthese von **56** anfallenden Nebenkomponente und sind im Experimentellen Teil angegeben.

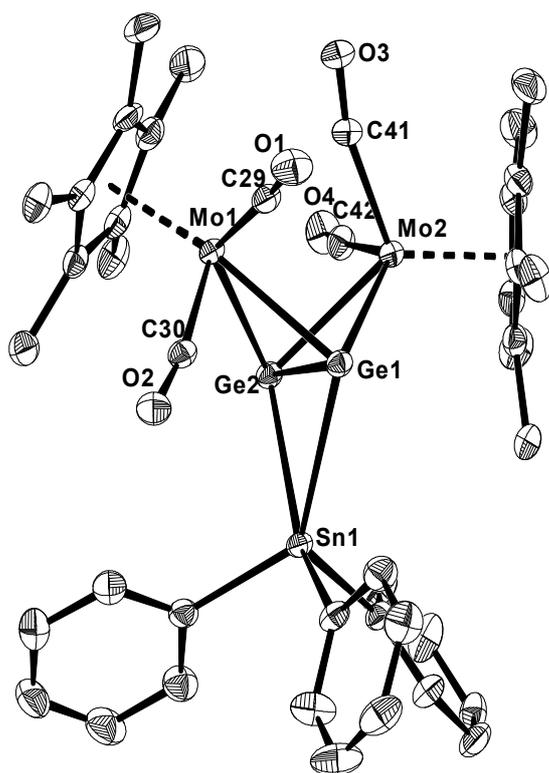


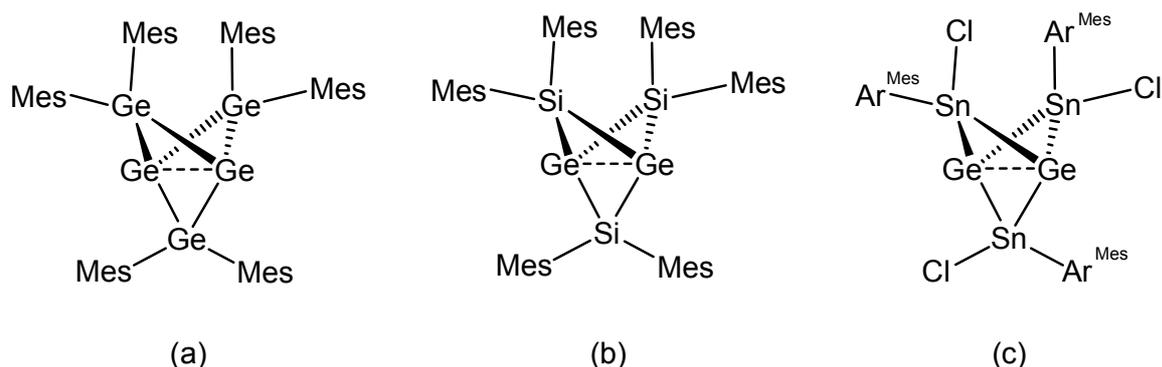
Abbildung 69: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **56** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (Die Werte für ein zweites, unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit sind in eckigen Klammern angegeben): Ge1–Ge2 258,69(6) [260,42(6)]; Mo1–Mo2 321,10(8) [317,60(7)]; Ge1–Sn1 284,18(6) [281,19(6)]; Ge2–Sn1 283,60(5) [293,45(7)]; Ge1–Mo1 269,14(6) [270,09(8)]; Ge1–Mo2 261,49(6) [260,37(6)]; Ge2–Mo1 264,46(5) [262,45(7)]; Ge2–Mo2 267,31(7) [262,45(7)]; Mo1–C29 197,1(4) [196,3(4)]; Mo1–C30 194,0(4) [194,3(4)]; Mo2–C41 197,2(4) [196,0(3)]; Mo2–C42 194,0(3) [192,5(4)]; C29–O1 115,3(4) [116,7(4)]; C30–O2 117,1(4) [115,9(5)]; C41–O3 116,3(4) [116,3(4)]; C42–O4 117,0(4) [117,6(4)]; Sn1–C1 219,1(3) [218,4(3)]; Sn1–C7 218,2(3) [217,8(3)]; Sn1–C13 217,7(4) [220,0(4)]; Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ge1–Mo1–Ge2 57,99(2)

[58,78(2)]; Ge1–Mo2–Ge2 58,56(2) [58,53(2)]; Ge1–Sn–Ge2 54,21(1) [53,85(2)]; Mo1–Ge1–Mo2 74,46(2) [73,53(2)]; Mo1–Ge2–Mo2 74,29(2) [73,22(2)]; Sn1–Ge1–Mo1 107,28(2) [110,22(2)]; Sn1–Ge1–Mo2 112,37(2) [114,10(2)]; Sn1–Ge2–Mo1 108,77(2) [107,49(2)]; Sn1–Ge2–Mo2 110,79(2) [108,75(2)]; C29–Mo1–C30 84,8(1) [84,9(2)]; C41–Mo1–C42 92,1(2) [85,0(1)]; C1–Sn1–C7 97,9(1) [97,4(1)]; C1–Sn1–C13 100,6(1) [103,3(1)]; C7–Sn1–C13 99,8(1) [97,6(1)].

Der Diederwinkel zwischen den beiden Ge1–Mo–Ge2-Ebenen ist deutlich kleiner als 120°, er beträgt nur 87,55°. Als Konsequenz daraus sind die Diederwinkel zwischen den beiden Ge1–Mo–Ge2-Ebenen und der Ge1–Sn1–Ge2-Ebene gegenüber dem idealen Wert von 120° leicht aufgeweitet, sie betragen 132,93° und 139,52°.

Der Brückenkopf enthält zwei ligandenfreie, vierfach koordinierte Germanium-Atome mit einer invertiert-tetraedrischen Koordinationsgeometrie. Beide Germanium-Atome sind an zwei Molybdän- und ein Zinn-Zentrum gebunden. Die vier Ge–Mo-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 261,49(6) bis 269,14(6) pm ($\bar{\varnothing}$ 265,6 pm). Sie sind damit nur geringfügig länger als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien für einfachgebundene Germanium- und Molybdänatome (259 pm, $r_{1,\text{Ge}} = 121$ pm; $r_{1,\text{Mo}} = 138$ pm)^[70], was für das Vorliegen einer Ge–Mo-Einfachbindung spricht. Die Ge–Sn-Bindungslängen betragen 283,60(5) und 284,18(6) pm und sind damit ca. 9% länger als die normalerweise für Ge–Sn-Einfachbindungen beobachtete Bindungslänge von 260–261 pm^[71].

Der Ge–Ge-Abstand in **56** beträgt 258,69(6) pm und ist ebenfalls etwas länger als normalerweise für Ge–Ge-Einfachbindungen beobachtet wird (241–248 pm)^[71]. Für die seltenen Beispiele für schwere Derivate von [1.1.1]-Propellan, die einen Ge–Ge-Brückenkopf enthalten (vgl. Schema 32) wurden allerdings sehr lange Ge–Ge-Abstände gefunden (276,7(1)–336,3(1) pm)^[260–262]. Dieser Befund wurde auf Basis der experimentellen Daten und den Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen mit dem Vorliegen eines wesentlichen Anteils an Singulett-Biradikaloid-Charakter der Ge–Ge-Bindung erklärt^[261,262].



Schema 32: Schwere Derivate des [1.1.1]-Propellans mit Ge–Ge-Brückenkopf. (a) $[\text{Ge}_5\text{Mes}_6]$ $d_{\text{Ge-Ge}} = 286,9(2) \text{ pm}$ ^[261]; (b) $[\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6]$ $d_{\text{Ge-Ge}} = 276,7(1) \text{ pm}$ ^[262]; (c) $[\text{Ge}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}^{\text{Mes}}\}_3]$, $\text{Ar}^{\text{Mes}} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$, $d_{\text{Ge-Ge}} = 336,3(1) \text{ pm}$ ^[260].

Zu der Verbindung **56** wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen durchgeführt.⁶³ Der Clusterkern des Anions von **56** enthält sechszehn Elektronen⁶⁴ und kann daher gemäß den Wade-Regeln^[263,264] als arachno-Cluster ($n + 3$ Gerüstelektronenpaare) eingestuft werden.

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass diese sechszehn Elektronen acht ($n + 3$) Molekülorbitale besetzen, bei denen es sich um die acht energetisch am höchsten liegenden, besetzten Molekülorbitale (HOMO–HOMO–7) des Cluster-Anions von **56** handelt. Das HOMO (vgl. Abbildung 70) zeigt ein hauptsächlich in der Ge–Ge-Achse lokalisiertes Molekülorbital mit σ -Symmetrie. Die AIM-Analyse^[265] der Verbindung **56** offenbarte darüber hinaus das Vorliegen eines bindungskritischen Punkts zwischen den beiden Germanium-Atomen. Die Ge–Ge-Wechselwirkung kann daher im Gegensatz zu den entsprechenden Wechselwirkungen in den in Schema 32 dargestellten, schweren [1.1.1]-Propellan-Derivaten als leicht verlängerte, kovalente Ge–Ge-Einfachbindung betrachtet werden.

⁶³ Dr. G. Schnakenburg, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn **2013**. Die Rechnungen wurden auf dem RI-BP86^[118–120] / LanI2dz-Niveau der Theorie durchgeführt.

⁶⁴ Die L_nMo -Fragmente liefern jeweils drei Elektronen, die Germanium-Atome je vier Elektronen und je ein Elektron wird von dem SnPh_3 -Fragment und der negativen Ladung beigesteuert.

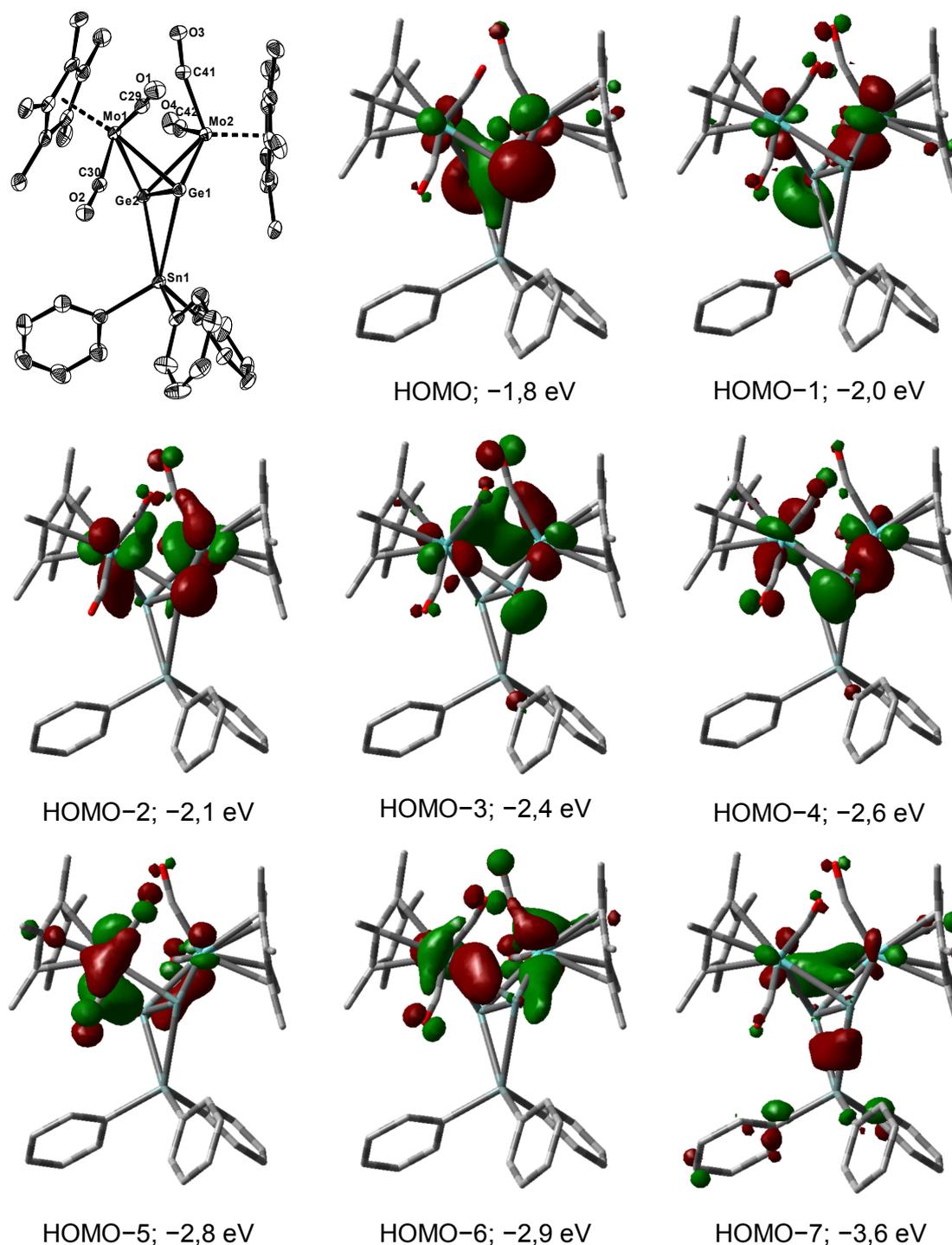


Abbildung 70: Ausgewählte, berechnete Molekülorbitale des Komplex-Anions von **56**.

Die Molekülorbitale HOMO-1 bis HOMO-6 sind alle stark delokalisiert und bilden Zwei-Elektronen-Mehrzentrenbindungen aus, die hauptsächlich zwischen den Germanium-Atomen des Brückenkopfes und den beiden Molybdän-Zentren lokalisiert sind. Der Mo-Mo-Abstand in **56** beträgt 321,10(8) pm und ist damit ca. 16% länger als der Wert, der auf Basis der theoretisch berechneten Kovalenzradien (276 pm) für eine Mo-Mo-Einfachbindung erwartet würde. Da in dem Komplex-Anion von **56** auch ein recht kleiner

Diederwinkel zwischen den beiden Ge1–Mo–Ge2-Ebenen gefunden wurde ($87,55^\circ$), ist nicht auszuschließen, dass zwischen den beiden Molybdän-Zentren eine schwache Wechselwirkung vorliegt.

Das HOMO-7 lässt sich eindeutig der Wechselwirkung des $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Fragments mit dem übrigen Cluster zuordnen. Diese bindende Wechselwirkung kommt im Wesentlichen nur durch ein einziges, mit zwei Elektronen besetztes Molekülorbital zustande, was die relativ langen Ge–Sn-Abstände erklärt.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten untermauern die Struktur von **56**. Das Festkörper IR-Spektrum von **56** (Abbildung 71) zeigen mehrere $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei niedriger Energie zwischen 1700 und 1930 cm^{-1} , was die erhöhte Elektronendichte an den Molybdän-Zentren widerspiegelt. Auch das IR-Spektrum in THF-Lösung zeigt mehrere überlagerte Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität in einem Bereich von 1730 – 1930 cm^{-1} .

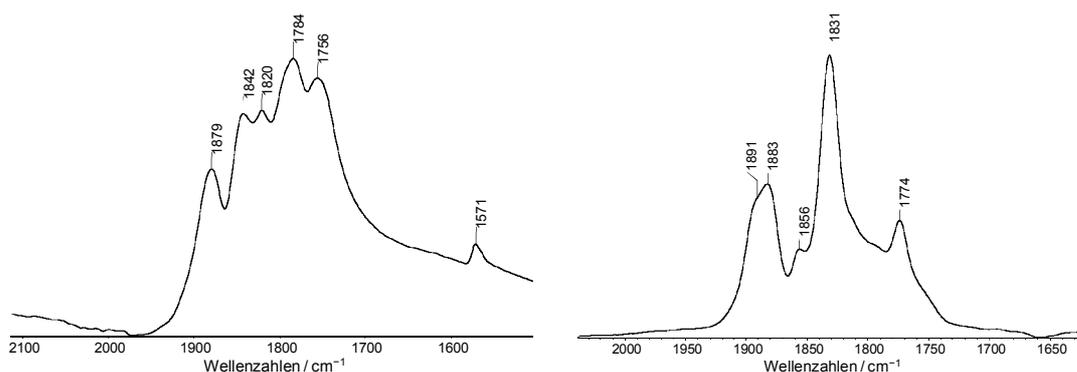


Abbildung 71: Festkörper-IR-Spektrum (links, RT) und IR-Spektrum in THF (rechts, 293 K) der Verbindung **56** im Bereich von 1500 – 2100 cm^{-1} .

Wie in dem Germylidin-Dimer **54**, sind die Signale der beiden an die Molybdän-Zentren gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren isochron. Die für die Cp^* -Substituenten beobachteten chemischen Verschiebungen ($\delta_{\text{H}} = 2.10\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 12.4, 98.0\text{ ppm}$) sind dabei sehr ähnlich zu denen des Dimers **54** ($\delta_{\text{H}} = 1.98\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 12.4, 101.2\text{ ppm}$) und dem Silylgermylidin-Komplex **52** ($\delta_{\text{H}} = 1.99\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 12.0, 103.0\text{ ppm}$). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu dem Signal der Cp^* -Substituenten mehrere Multiplett-Signale für das $[\text{N}(n\text{Bu})_4]$ -Kation und die drei Phenyl-Ringe der $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Gruppierung. Die Resonanz der Carbonyl-Kohlenstoffatome ($\delta = 242.1\text{ ppm}$) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist im Vergleich zu der in **52** ($\delta = 236.7\text{ ppm}$) leicht zu tieferem Feld verschoben. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von Verbindung **56** in Benzol- d_6 erscheint bei $\delta = -67.8\text{ ppm}$ und ist damit im Vergleich zu dem

Ausgangsmaterial $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\delta = -44.1$ ppm) leicht hochfeldverschoben, was die zusätzliche Elektronendichte am Zinn-Atom durch die Koordination an das $\{\text{LnMoGe}\}_2^{2-}$ -Fragment reflektiert.

2.5 Vergleichende Betrachtung von Gruppe 6-Germyliden-Komplexen

Im Zuge der Reaktivitätsuntersuchungen der Germylidin-Komplexe wurden insgesamt elf neue Germyliden-Komplexe des Molybdäns dargestellt, von sieben dieser Verbindungen wurde auch die Molekülstruktur bestimmt (vgl. Tabelle 18). Strukturell charakterisierte Molybdän-Germyliden-Komplexe sind sehr rar, es wurden neben den Ergebnissen dieser Arbeit nur drei weitere Verbindungen gefunden.⁶⁵ Die Additionsreaktionen an Molybdän-Germylidin-Komplexe bieten einen einfachen Zugang zu dieser Substanzklasse, durch den sich eine Vielfalt unterschiedlich substituierter Derivate darstellen lässt. Auch für die anderen beiden Elemente der Gruppe 6, Chrom und Wolfram, ist die Anzahl an strukturell charakterisierten Germyliden-Komplexen überschaubar.

Tabelle 18: Metall–Germanium-Bindungslängen strukturell charakterisierter Germyliden-Komplexe der Gruppe 6-Metalle.⁶⁶

Germyliden-Komplex	<i>d</i> (Mo–Ge) / pm
$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}\{\text{SMes}_2\}_2]$ ^{[266],67}	236,7(2)
$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{GeCl}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$ ^[267]	239,1(1)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-Im)	239,24(2)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-Im)	240,15(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-Im) ^[84]	240,04(5)
$[\text{NEt}_4][\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{N}_3)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (7-N₃)	235,90(4)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-HCl)	239,21(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-H₂O)	240,31(7)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-MeOH)	241,19(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})(\text{H})\text{Mo}=\text{GePh}_2]$ ^[268]	241,42(7)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dmpe})(\text{H})\text{Mo}=\text{GeEt}_2]$ ^[268]	241,11(4)
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NHGe})_3]$ ^[269]	253,7(7) (∅)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-W-Im) ^[84]	240,15(4)
$[(\text{CO})_5\text{WGe}(\text{W}_2(\text{CO})_{10})]$ ^[270]	250,5(2)
$[(\text{CO})_5\text{WGe}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]$ ^[271]	257,1(1)
$[(\text{CO})_5\text{WGe}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ ^[272]	263,2(4)
$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{Ge}(\text{SeMes}^*)_2]$ ^[273]	252,8(1)

⁶⁵ CSD-Recherche, durchgeführt im Januar 2014.

⁶⁶ In Tabelle 18 werden folgende Abkürzungen verwendet: DMAP: 4-Dimethylaminopyridin; dmpe: Bis(dimethylphosphino)ethan; NHGe: N-heterocyclisches Germylen; Mes*: Supermesityl, C₆H₂-2,4,6-*t*Bu₃; Tb: 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl.

⁶⁷ Die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ wurde ebenfalls strukturell charakterisiert, allerdings geht aus den Angaben in der Veröffentlichung der Cr–Ge-Abstand nicht hervor^[41].

$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{Ge}(\text{Tb})(\text{Trip})]^{[274]}$	259,34(8)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_2(\text{GeMe}_3)\text{W}=\text{GeMe}_2]^{[275]}$	245,9(2)
$[\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)\text{CH}_2\text{PMe}_2]^{[276]}$	245,43(4)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]^{[93]}$	242,89(8)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{W}=\text{Ge}(\text{OEt})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]^{[111]}$	243,30(6)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{R})\}\text{W}=\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{[277]}$	254,46(7)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}\equiv\text{C}(\text{R})\}\text{W}=\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\cdot\text{DMAP}^{[277]}$	256,4(1)

Die in den derzeitig bekannten Molybdän-Germlyiden-Komplexen gefundenen Mo=Ge-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 235,90(4)–253,7(7) pm. Die Germlyiden-Liganden in diesen Verbindungen sind planar, die Winkelsumme um die Germanium-Zentren beträgt 360°. Diese geometrische Anordnung deutet auf eine sp²-Hybridisierung der Germanium-Zentren hin und veranschaulicht die Analogie zu den Übergangsmetallcarben-Komplexen. Die Germlyiden-Liganden nehmen in allen Komplexen eine aufrechte Konformation⁶⁸ ein. Der sterisch anspruchsvolle Substituent ist in den meisten Fällen in Richtung des Cyclopentadienyl-Rings orientiert, manchmal befindet er sich jedoch auf der entgegengesetzten Seite. Die *m*-terphenyl-substituierten Verbindungen unterscheiden sich zusätzlich dazu auch in der Orientierung der Ebene des zentralen Phenyl-Rings des *m*-Terphenyl-Liganden zu der Germlyiden-Ebene. Während der zentrale Phenyl-Ring in den Azido-, Hydroxy-, Methoxy- und Chloro-Germlyiden-Verbindungen annähernd orthogonal zu der Ebene des Germlyiden-Liganden angeordnet ist (**7-N₃** 72,57°, **1-H₂O** 82,29°; **1-MeOH** 78,20°; **1-HCl** 77,79°), ist er in den beiden NHC-Addukten **1-Im** (50,88°) und **7-Im** (40,16°) verdreht.

Die in Wolfram-Germlyiden-Komplexen gefundenen W=Ge-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 240,15(4)–263,2(4). Die W=Ge-Bindung in **17-W-Im** ist damit die kürzeste, die bisher für Wolfram-Germanium-Doppelbindungen beobachtet wurde.

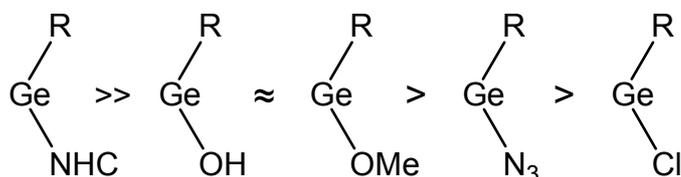
Da die Lage der ν(CO)-Absorptionsbanden wie bereits beschrieben (vgl. Abschnitt 2.1.2) mit der Elektronendichte am Metallzentrum korreliert, lassen sich durch einen Vergleich der Bandenlage (Tabelle 19) die Germlyiden-Liganden Ge(X)R in den Verbindungen [Cp(CO)₂M=Ge(X)R] nach ihrem σ-Donor/π-Akzeptorverhältnis ordnen (Abbildung 72).

⁶⁸ Der Diederwinkel zwischen der Ebene des Germlyiden-Liganden Ge(X)R (beste Ebene durch Mo/Ge/X/R) und der Ebene durch die Atome Ge/M/Cg (Cg = Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings) ist in allen dargestellten Verbindungen recht klein, er beträgt zwischen 3,27° (**1-MeOH**) und 40,27° (**1-H₂O**).

Tabelle 19: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden und durchschnittliche Mo–C_{CO}-Bindungslängen von carbonyl-substituierten Gerymyliden-Komplexen des Molybdäns und des Wolframs.

Gerymyliden-Komplex	$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	$d_{\text{Mo-CO}} / \text{pm}$
[NEt ₄][(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo=Ge(N ₃)(Ar ^{Trip})] (7-N₃)	1835, 1769 ^a	191,15(5)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ W=Ge(Im-Me ₄){C(SiMe ₃) ₃ }] (17-W-Im)	1854, 1779 ^b	192,9(5)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo=Ge(Im-Me ₄)(Ar ^{Mes})] (1-Im)	1859, 1783 ^b	193(2)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo=Ge(Im-Me ₄){C(SiMe ₃) ₃ }] (17-Mo-Im)	1861, 1785 ^b	193,0(4)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo=Ge(Im-Me ₄)(Ar ^{Trip})] (7-Im)	1862, 1786 ^b	192,0(1)
[Cp ^{Ph}](CO) ₂ Mo=Ge(Im-Me ₄){Si(<i>p</i> -Tol)(Dsi) ₂ } (51-Im)		
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ W=Ge(Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₄){GeCl(Mes) ₂ }] ^[278]	1874, 1801 ^b	–
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)W=Ge(OH){C(SiMe ₃) ₃ }] (17-W-H₂O)	1949, 1876 ^c	–
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(OH)(Ar ^{Mes})] (1-H₂O)	1953, 1886 ^c	195(1)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(OMe)(Ar ^{Mes})] (1-MeOH)	1954, 1896 (sh), 1887 ^c	194,7(6)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(OH)(Ar ^{Trip})] (7-H₂O)	1955, 1881 ^c	–
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(OH){C(SiMe ₃) ₃ }] (17-Mo-H₂O)	1955, 1883 ^c	195,6(8)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(OMe){C(SiMe ₃) ₃ }] (17-Mo-MeOH)	1956, 1888 ^c	–
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(Cl)(Ar ^{Mes})] (1-HCl)	1969, 1906 ^c	194,65(5)
[(η^5 -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (H)Mo=Ge(Cl)(Ar ^{Trip})] (7-HCl)	1972, 1914 ^c	–

Die IR-Spektren wurden in folgenden Lösungsmitteln aufgenommen: a THF; b Toluol; c Diethylether

**Abbildung 72:** σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis von Gerymyliden-Liganden in Molybdän- und Wolfram-Gerymyliden-Komplexen auf Basis der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden.

Die in den Gerymyliden-NHC-Addukten beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden liegen bei sehr viel niedrigeren Wellenzahlen als die der entsprechenden Gerymyliden-Komplexe, die Elektronendichte am Metallzentrum scheint somit deutlich größer zu sein. Im Gegensatz dazu zeigen die Hydroxy-, Methoxy- und Chloro-Gerymyliden-Liganden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei wesentlich höheren Wellenzahlen. Ein Vergleich mit den Ge(NHC)R-substituierten Verbindungen ist jedoch schwierig, da diese keinen zusätzlichen Hydrido-Liganden am Metallzentrum tragen, der die Elektronendichte am Metallzentrum erniedrigt. Aufgrund der sehr großen Diskrepanz zwischen der Bandenlage in diesen Komplexen und den elektronegativen Substituenten in den Gerymyliden-Liganden

der Hydroxy-, Methoxy- und Chloro-Germyliden-Komplexe ist aber davon auszugehen, dass diese ein deutlich niedrigeres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis besitzen. Für den Azido-Germyliden-Komplex **7-N₃** wurden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande bei sehr niedrigen Wellenzahlen detektiert. Da die Verbindung ein Germyliden-Komplex-Anion enthält, kann die Lage der Absorptionsbanden nicht mit denen der neutralen Verbindungen verglichen werden. Ein Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der beiden ionischen Silyliden-Komplexe $[\text{NMe}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Si}(\text{Cl})(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ ($\nu(\text{CO})$ in DME: 1840, 1762 cm^{-1}) $[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Si}(\text{N}_3)(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ ($\nu(\text{CO})$ in DME: 1826, 1756 cm^{-1})^[105] zeigt, dass das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis des Azidosilyliden-Liganden etwas größer ist als das des Chlorosilyliden-Liganden. Für die entsprechenden Germyliden-Komplexe sollte dies somit ebenfalls der Fall sein.

Die Änderung der Elektronendichte am Metall-Zentrum spiegelt sich auch in der Länge der Mo–C_{CO}-Bindungen wider. Für den Azidogermyliden-Komplex **7-N₃** und die zwitterionischen Im-Me₄-Addukte sind diese Bindungen aufgrund der verstärkten Rückbindung deutlich kürzer als in den entsprechenden Germylidin-Komplexen (vgl. Tabelle 21, S.126), sie liegen in einem Bereich von 191,15(5)–193,0(4) pm. In den Germyliden-Komplexen, die höhere Werte für die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden aufweisen sind diese Bindungen deutlich länger (194,7(6)–195,6(8) pm) und zeigen gute Übereinstimmung zu den Mo–C_{CO}-Bindung in den entsprechenden Germylidin-Komplexen.

2.6 Vergleichende Betrachtung von Gruppe 6-Germylidin-Komplexen

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt acht neue Germylidin-Komplexe des Molybdäns und zwei des Wolframs hergestellt und charakterisiert. Tabelle 20 enthält eine Zusammenstellung ausgewählter Daten aller bisher strukturell charakterisierten Germylidin-Komplexe der Elemente der Gruppe 6.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel von strukturell charakterisierten Germylidin-Komplexen der Gruppe 6-Metalle.

Germylidin-Komplex	d_{M-Ge} / pm	d_{Ge-C} / pm	$\angle_{M-Ge-C1}$
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Cr\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Trip_2)]$	216,66(4)	195,1(2)	175,99(6)°
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Mes_2)]$ (1) ^[43]	227,1(1)	193,3(7)	172,2(2)°
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Trip_2)]$ (7) ^[46]	227,2(8)	193,6(5)	174,3(1)°
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Mes_2)]$ (9-Mo)	228,13(2)	194,9(2)	175,45(6)°
$[(\eta^5-Cp^{Ph})(CO)_2Mo\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Mes_2)]$ (11)	227,31(3)	192,9(2)	171,91(6)°
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (17-Mo) ^[84]	228,05(2)	194,3(1)	169,60(3)°
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (18)	228,22(5)	197,0(4)	172,24(9)°
$[(\eta^5-C_9H_7)(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (19)	228,56(9)	194,0(6)	170,7(2)°
<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ Mo≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂)] ^[89]	230,41(3)	199,4(3)	176,27(8)
<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ Mo≡Ge(Ar ^{Mes})] [B(C ₆ F ₅) ₄] ^[89]	230,23(4)	196,2(3)	175,3(1)°
<i>trans</i> -[Cl(dppe) ₂ Mo≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[85]	231,85(6)	204,9(4)	172,0(1)°
<i>trans</i> -[Br(dppe) ₂ Mo≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[85]	231,03(6)	202,9(5)	171,6(2)°
<i>trans</i> -[Br(depe) ₂ Mo≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[279]	227,98(5)	204,6(3)	177,46(8)°
	d_{Mo-Ge} / pm	d_{Ge-N} / pm	$\angle_{Mo-Ge-N}$
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv Ge\{N(SiMe_3)(Mes^*)\}]$ ^[64]	228,8(4)	181,4(5)	168(3)°
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Ge\{N(SiMe_3)(Ar^*)\}]$ ^[67]	228,11(4)	181,2(2)	155,81(8)°
	d_{Mo-Ge} / pm	d_{Ge-Si} / pm	$\angle_{Mo-Ge-Si}$
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv Ge\{Si(p-Tol)Dsi_2\}]$ (52)	228,72(5)	242,9(1)	170,68(3)°
	d_{M-Ge} / pm	d_{Ge-C} / pm	$\angle_{M-Ge-C1}$
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Mes_2)]$ ^[43]	227,7(1)	192(1)	170,9(3)°
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W\equiv Ge(C_6H_3-2,6-Mes_2)]$ (9-W)	228,13(2)	193,5(6)	176,0(2)°
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ (17-W) ^[84]	228,42(6)	193,9(5)	170,5(1)°
$[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ ^[94]	228,30(6)	194,0(5)	173,4(2)°
$[(Cp^*)(CO)_2W\equiv Ge(IDipp)] [B\{C_6H_3-3,5-(CF_3)_2\}_4]$ ^[64]	228,13(5)	195,3(4)	168,7(1)°
<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ W≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)] ^[276]	233,8(1)	197,7(6)	177,9(3)°
<i>trans</i> -[I(PMe ₃) ₄ W≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)] ^[276]	232,06(4)	200,4(2)	175,79(3)°
<i>trans</i> -[H(PMe ₃) ₄ W≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)] ^[276]	232,4(1)	197,7(6)	178,9(2)°
<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ W≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂)] ^[89]	231,06(4)	199,5(4)	176,3(1)°
<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ W≡Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂)] [B(C ₆ F ₅) ₄] ^[89]	232,1(2)	193(2)	172,9(4)°
<i>trans</i> -[Cl(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[52]	230,2(1)	203,8(5)	172,2(2)°

<i>trans</i> -[Br(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[85]	229,3(1)	203,0(8)	172,4(2) [°]
<i>trans</i> -[I(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[85]	230,60(9)	204,9(6)	172,6(2) [°]
<i>trans</i> -[H(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[86]	231,0(1)	203,7(4)	176,8(1) [°]
<i>trans</i> -[(NCO)(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[86]	229,91(9)	203,1(5)	172,0(1) [°]
<i>trans</i> -[(CN)(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[86]	231,84(6)	200,8(4)	172,2(1) [°]
<i>trans</i> -[(MeCN)(dppe) ₂ W≡Ge(η ¹ -C ₅ Me ₅)] ^[86] [B(C ₆ F ₅) ₄] ^[86]	230,30(8)	200,4(2)	174,31(7)
	d_{Mo-Ge} / pm	d_{Ge-N} / pm	∠_{Mo-Ge-N}
[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(CO) ₂ W≡Ge{N(SiMe ₃)(Mes*)}] ^[64]	229,38(5)	181,6(4)	168,0(1) [°]
<i>trans</i> -[Cl(dppe) ₂ W≡Ge{N(SiMe ₃)(Mes*)}] ^[64]	231,10(2)	186,4(2)	178,54(6) [°]

Die Mo≡Ge-Bindungslängen liegen alle in einem recht kleinen Intervall zwischen 227,1(1)–231,85(6) pm und die Germanium-Zentren nehmen eine annähernd lineare Koordinationsgeometrie ein. Die entsprechenden Koordinationswinkel um Germanium zeigen nur eine geringe Abweichung zur Linearität und liegen zwischen 169,60(3)[°] und 177,46(8)[°]. Die Bindungslängen zwischen dem Germanium-Zentrum und den daran gebundenen Kohlenstoffatomen in aryl- und alkyl-substituierten Gernylidin-Komplexen betragen zwischen 192,9(2)–204,9(4) pm und liegen damit in dem normalen Bereich für Ge–C-Einfachbindungen (190–205 pm^[71]). Die Ge–N-Bindungslängen in Aminogernylidin-Komplexen betragen 181,2(2) pm und 181,6(4) pm und sind somit deutlich kürzer als die oben erwähnten Ge–C-Abstände. In dem Silylgermylidin-Komplex **52** dagegen ist die Bindung zwischen dem Germanium-Zentrum und dem sterisch anspruchsvollen Silyl-Liganden deutlich länger, die Ge–Si-Bindung in **52** beträgt 242,9(1) pm und liegt damit im gewöhnlichen Bereich für Ge–Si-Einfachbindungen (238–246 pm^[71]).

Die Strukturen der in Tabelle 20 aufgeführten Wolfram-Gernylidin-Komplexe entsprechen im Wesentlichen denen ihrer Molybdän-Analoga. Die W≡Ge-Bindungslängen sind nur marginal länger als die der entsprechenden Molybdän-Derivate und liegen in einem Bereich von 227,7(1)–233,8(1) pm. Auch die gefundenen W–Ge–C-Winkel sind vergleichbar, sie liegen zwischen 168,7(1)[°] und 178,9(2)[°].

Die IR-spektroskopischen Daten (Tabelle 21) erlauben es, die verschiedenen Gernylidin-Liganden nach ihrem σ-Donor/π-Akzeptorverhältnis zu ordnen (Abbildung 73).

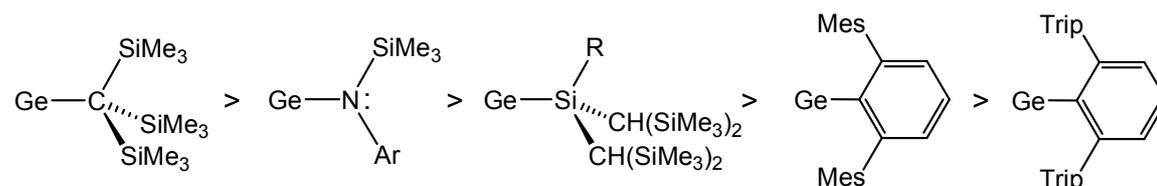


Abbildung 73: σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis von Gernylidin-Liganden in Molybdän- und Wolfram-Gernylidin-Komplexen auf Basis der Lage der ν(CO)-Absorptionsbanden.

Tabelle 21: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden und durchschnittliche Mo–C_{CO}-Bindungslängen von carbonyl-substituierten Germylidin-Komplexen des Molybdäns. Die IR-Spektren wurden in Toluol bei 293 K gemessen.

Germylidin-Komplex	$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	$d_{\text{Mo-CO}} / \text{pm}$
$[(\text{Tp}^i)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (20)	1916, 1840	–
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (18)	1918, 1855	195,5(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Mes}^*)\}]^{[64]}$	1920, 1857	195,8(3)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\rho\text{-Tol})\text{Dsi}_2\}]$ (52)	1923, 1861	195,6(8)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (9-Mo)	1924, 1862	196,3(9)
$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (19)	1929, 1866	195,5(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo)	1930, 1868	196,5(6)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (11)	1932, 1871	195(2)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (1)	1935, 1874	195,5(5)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ (7)	1939, 1876	196,7(7)

Das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der aufgeführten Germylidin-Liganden ist untereinander sehr ähnlich und zeigt gute Übereinstimmung zu dem des Arylsilylidin-Liganden $\{\text{SiAr}^{\text{Trip}}\}$ in **3** ($\nu(\text{CO})$ in Toluol: 1937, 1875 cm^{-1}). Es ist deutlich größer als das des Arylcarbin-Liganden $\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)\}$ in dem vergleichbaren Molybdän-Carbin-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]^{[88]}$ ($\nu(\text{CO})$ in Toluol: 1992, 1919 cm^{-1}). Dennoch zeigt ein Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden, dass der Trisylgermylidin-Ligand das größte σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis aufweist. Ein Vergleich der IR-spektroskopischen Daten des amino-substituierten Germylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Mes}^*)\}]^{[64]}$ mit den analogen Trisyl-, Silyl- und Arylgermylidin-Komplexen zeigt, dass die in dieser Verbindung mögliche $n_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom nicht vorhanden oder nur sehr schwach ausgeprägt ist.

2.7 Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexe

Seit der Entdeckung der ersten Übergangsmetall-Cyclobutadien-Komplexe im Jahre 1959 durch Criegee und Schröder^[280] bzw. Hübel und Braye^[281] konnte eine große Anzahl von Übergangsmetallverbindungen, die einen Cyclobutadien-Substituenten tragen, unter Verwendung unterschiedlicher Methoden hergestellt werden^[282–288].

Hauptgruppenelement-Verbindungen, in denen ein Cyclobutadien-Substituent vorkommt, sind dagegen sehr selten. Eine Reihe von Cyclobutadien-Dianion-Dilithium-Salzen^[289–293] $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{R}_4]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) und zwei Erdalkalimetall-Salze des Calciums $\text{Ca}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ und Magnesiums $\text{Mg}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ ^[294] wurden durch Sekiguchi et al. beschrieben. Cyclobutadien-Komplexe von p-Block Elementen waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht bekannt.

Das im Jahre 2000 vorgestellte Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien-Dianion-Dilithium-Salz $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ ^[289] (**57-THF**) stellte das erste Beispiel eines stabilen Derivats des Cyclobutadien-Dianions mit einem aromatischen 6- π -Elektronensystem dar. Die experimentellen Beobachtungen zeigten gute Übereinstimmung mit der durch die Hückel-Regeln^[295] vorhergesagten Aromatizität für dieses zweifach negativ geladene, viergliedrige Ringsystem.

Andere aromatische sechs- π -Elektronensysteme wie Arene^[296,297] und besonders Cyclopentadienyl-Gruppen^[298–303] haben bereits breite Anwendung in der Stabilisierung von Verbindungen der Gruppe 14-Elemente in der Oxidationsstufe +II gefunden. Die Stabilisierung beruht dabei auf der sterischen Abschirmung durch den Substituenten und auf einer Absenkung der Elektrophilie der reaktiven Tetrel(II)-Zentren durch die Population des nicht besetzten p-Orbitals. So konnte bereits eine große Anzahl von Tetrel(II)-Verbindungen der allgemeinen Formeln ECp^{R_2} ($\text{Cp}^{\text{R}} =$ (substituierte) Cyclopentadienyl-Gruppe; $\text{E} = \text{Si–Pb}$)^[304–310] und $\text{E}(\text{X})\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{E} = \text{Ge–Pb}$)^[51,63,311–314] isoliert werden. Desweiteren wurden durch die Verwendung von sterisch anspruchsvoll substituierten Cyclopentadienyl-Gruppen eine Serie von Gruppe 14-Element-Kationen $[\text{SiCp}^{\text{R}}]^+$ ^[310,315], $[\text{GeCp}^{\text{R}}]^+$ ^[63,306], $[\text{SnCp}^{\text{R}}]^+$ ^[306,316,317], und $[\text{PbCp}^{\text{R}}]^+$ ^[306,318] hergestellt. Diese Kationen liegen in Form von nido-Clustern vor und stellten die ersten Beispiele für Tetrel(II)-Verbindungen dar, die durch Wechselwirkung mit nur einem sechs- π -Elektronensystem stabilisiert wurden.

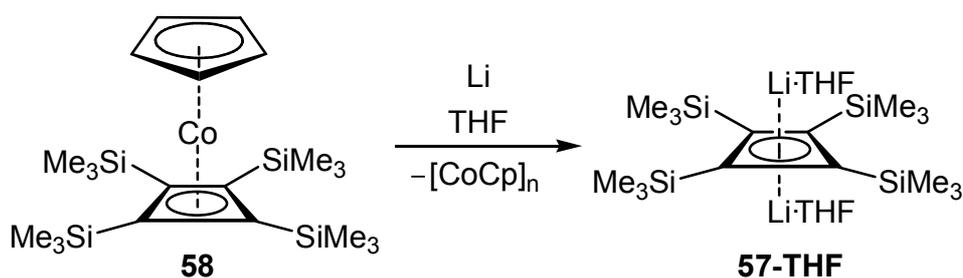
Darüber hinaus berichteten Francis und Hitchcock über eine Reihe von stabilen, diphosphadienyl-substituierten Tetrel-Verbindungen $[\text{E}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{fBu}_2)]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^{[319–}

^{322]}, die über die σ -Bindungsmetathese-Reaktion des 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-Zirconium-Komplexes $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PCtBu}_2)_2]$ ^[323] mit den entsprechenden Tetrel(II)halogeniden hergestellt werden konnten.

Die bisherigen Befunde legen die Vermutung nahe, dass sich andere aromatische sechs- π -Elektronensysteme ebenfalls zur Stabilisierung von Tetrel(II)-Zentren heranziehen lassen. Im Zuge der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, ob durch die Umsetzung der bekannten Cyclobutadien-Dianionen mit Tetrel(II)halogeniden ein Zugang zu Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexen gefunden werden kann.

2.7.1 NHC-Addukte von Cyclobutadien-Dianionen

Um die Reaktivität von Cyclobutadien-Dianionen gegenüber niedervalenten Tetrelen zu untersuchen, wurde zunächst die Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**57-THF**) nach der von Sekiguchi et al. veröffentlichten Methode durch eine Transmetallierungsreaktion des Cobalt-Cyclobutadien-Komplexes $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4\}]$ (**58**) mit Lithium dargestellt (Schema 33)^[289].



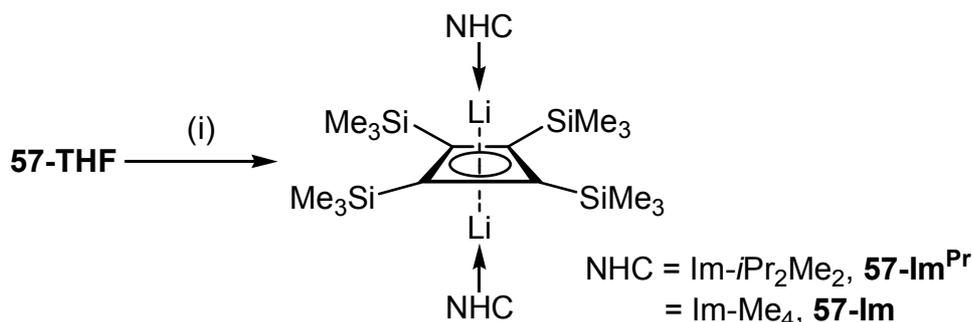
Schema 33: Synthese des Cyclobutadien-Dianions $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**57-THF**) nach Sekiguchi et al.

Die Synthese von Verbindung **58** erfolgte über die von Vollhardt et al. etablierte Methode^{[324],69} durch Dimerisierung zweier Äquivalente des Bis(trimethylsilyl)acetylen. Durch Reduktion von Cobaltocen mit KC_8 unter Ethylen-Atmosphäre wurde der Cobalt-Ethylen-Komplex $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[325] (**59**) erhalten. Ebenso wie die entsprechende Carbonyl-Verbindung vermag dieser Komplex verschiedene Acetylen-Derivate unter Ausbildung eines Cyclobutadien-Komplexes zu dimerisieren. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte dabei das Auftreten mehrerer Intermediate, die im Verlauf der Reaktion zu Verbindung **58** abreagierten. Ein von der Reaktionslösung gemessenes $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte daher nach sieben Tagen Erhitzen unter Rückfluss fast ausschließlich die Resonanz des Cyclobutadien-Komplexes bei $\delta =$

⁶⁹ Die Synthese von **58** erfolgte ausgehend von $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ anstatt von $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ und der Überschuss des Bis(trimethylsilyl)acetylen wurde verringert, vgl. Experimenteller Teil.

-7.9 ppm. Nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie über Kieselgel konnte so der diamagnetische Cobalt-Komplex **58** als gelber Feststoff in 45 % Ausbeute erhalten werden.

Wie gezeigt werden konnte, lassen sich die lewis-basischen THF Einheiten in **57-THF** gegen andere σ -Donoren austauschen. So lieferte die Reaktion von **57-THF** mit zwei Äquivalenten der N-heterocyclischen Carbene $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$ ^[99] oder Im-Me_4 **21**^[99] die entsprechenden NHC-Addukte in moderaten ($[\text{Li}(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$, **57-Im^{Pr}**, 33 %) bzw. guten ($[\text{Li}(\text{Im-Me}_4)]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$, **57-Im**, 81 %) Ausbeuten.



Schema 34: Synthesen der NHC-Addukte **57-Im^{Pr}** und **57-Im** durch Austausch der koordinierten THF-Moleküle von $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ **57-THF**. Reagenzien und Bedingungen: (i) Diethylether, 2,0 Äq. NHC (NHC = $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$, Im-Me_4), RT.

Die Molekülstruktur von **57-Im^{Pr}** konnte durch RKSA bestimmt werden (Abbildung 74). Sie zeigt gute Übereinstimmung mit der von Sekiguchi et al. beschriebenen Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{DME})]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ ^[289] und anderen strukturell charakterisierten Cyclobutadien-Dianionen^[290,291,294].

Im Folgenden soll die Molekülstruktur von **57-Im^{Pr}** stellvertretend diskutiert werden um auf die wesentlichen Merkmale der Cyclobutadien-Dianionen-Dilithium-Salze einzugehen. Das Dilithium-Salz **57-Im^{Pr}** besitzt eine monomere Struktur. Der C_4 -Ring ist planar, was durch die nahe bei 90° liegenden, internen C–C–C-Winkel ($89,2(6)^\circ$ – $90,5(4)^\circ$, $\emptyset 90,0^\circ$) und den sehr kleinen Faltungswinkel⁷⁰ von $1,9(8)^\circ$ verdeutlicht wird. Die C–C-Bindungen sind alle in etwa gleich lang ($148,1(8)$ – $148,8(8)$ pm) und liegen zwischen den üblicherweise für C–C-Einfachbindungen (154 pm) und C–C-Doppelbindungen (134 pm) beobachteten Werten.

Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den benachbarten Trimethylsilyl-Gruppen sind diese alternierend ober- und unterhalb der C_4 -Ringebeane angeordnet.

⁷⁰ Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die Atome C11, C10, C11# und der besten Ebene durch Atome C11, C12, C11# ist angegeben.

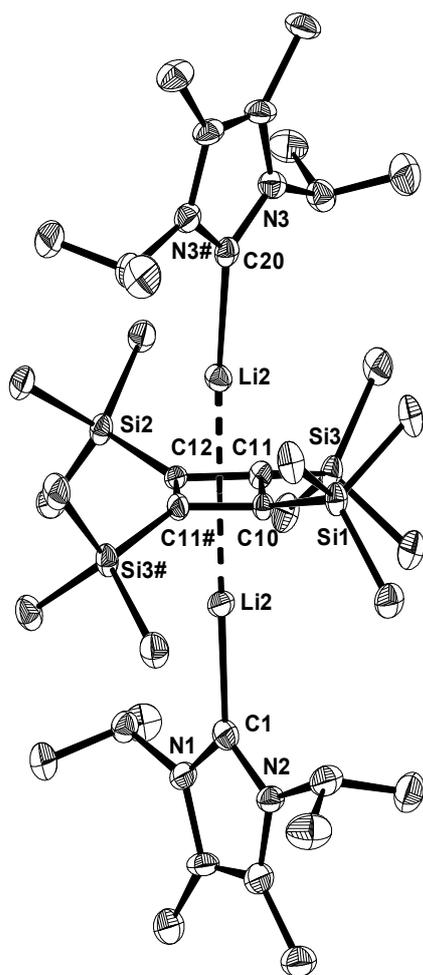
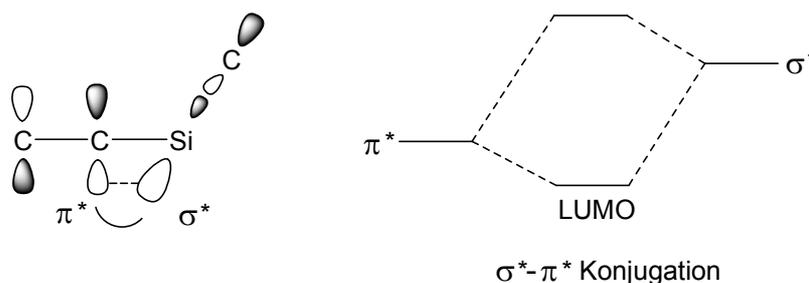


Abbildung 74: DIAMOND-Darstellung der Molekül-struktur von **57-Im^{Pr}** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C10–C11 148,8(8); C11–C12 148,1(8); C10–Si1 184,5(8); C11–Si3 183,8(5); C12–Si2 183,2(8); C10–Li1 210(2); C11–Li1 212(1); C12–Li1 212(2); C10–Li2 214(2); C11–Li2 212(1); C12–Li2 214(2); C1–Li1 212(2); C20–Li2 211(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C11#–C10–C11 89,2(6); C10–C11–C12 90,5(4); C11–C12–C11# 89,7(6); C11–C10–Si1 132,8(4); C10–C11–Si3 133,1(4); C12–C11–Si3 132,9(4); C11#–C12–Si2 133,7(3); N1–C1–N2 102,2(8); N3–C20–N3# 103,2(8).

Die beiden Lithium-Kationen sind jeweils über und unter dem Schwerpunkt des viergliedrigen Rings positioniert. Die Abstände zu den Schwerpunkten betragen 183,3(2) pm und 185,5(2) pm und sind damit etwas kürzer als die in $[\text{Li}(\text{DME})_2][\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (190 pm)^[289]. Sie sind allerdings immer noch deutlich länger als der theoretisch für die Verbindung $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{H}_4]$ berechnete Abstand von

177,0 pm^[326]. Dies wird vermutlich dadurch verursacht, dass die Wechselwirkung der Lithium-Kationen mit dem elektronenreichen Ringsystem durch die Koordination des N-heterocyclischen Carbens abgeschwächt wird. Die beiden N-heterocyclischen Carbene sind so angeordnet, dass die sterische Wechselwirkung der beiden Isopropylgruppen mit den Trimethylsilyl-Gruppen minimiert wird, der Diederwinkel zwischen den beiden besten Ebenen durch die fünf Atome der Imidazoliden-Einheiten beträgt 89,78°.

Die C–Si-Bindungslängen (183,2(8)–184,5(8) pm) sind etwas kürzer als die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien für einfachgebundene Kohlenstoff- bzw. Silicium-Atome (191 pm, $r_{1,\text{C}} = 75$ pm, $r_{1,\text{Si}} = 116$ pm)^[70]. Die Verkürzung der Bindung ist eine Folge der Delokalisierung der negativen Ladung, welche durch die von den Trimethylsilyl-Gruppen ermöglichte Hyperkonjugation^[209–214] (vgl. Schema 21, S. 68) zustande kommt.



Schema 35: Absenkung der Energie des LUMOs des Cyclobutadien-Fragments durch $\sigma^*-\pi^*$ -Hyperkonjugation^[293].

Wie in Schema 35 dargestellt, kann die Energie des LUMOs des Cyclobutadien-Fragments durch die Wechselwirkung mit dem antibindenden σ^* -Orbital der Si–C-Bindung abgesenkt werden. In dem Cyclobutadien-Dianion ist das LUMO durch die beiden zusätzlichen Elektronen besetzt, es kommt also zu einer Übertragung von Elektronendichte in das σ^* -Orbital, wodurch die C_{Ring}–Si-Bindung gestärkt wird.

Die gefundene Struktur deutet auf das Vorliegen eines aromatischen Vier-Zentren-sechs- π -Elektronen System hin. Auch die NMR-spektroskopischen Daten von **57-Im**^{Pr} und **57-Im** stehen damit im Einklang. Das ⁷Li{¹H}-NMR-Signal der beiden Verbindungen erscheint bei sehr hohem Feld (**57-Im**^{Pr}, $\delta = -4.92$ ppm; **57-Im**, $\delta = -5.00$ ppm) und zeigt damit gute Übereinstimmung mit dem THF-substituierten Derivat **57-THF** ($\delta = -5.06$ ppm). Die starke Hochfeldverschiebung dieses Signals resultiert aus der Abschirmung durch den aromatischen Ringstrom des π -Elektronensystems.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen zeigen verbreiterte Signale bei $\delta = 104.2$ ppm (**57-Im**^{Pr}, $\Delta\nu_{1/2} = 12,6$ Hz) und $\delta = 103.0$ ppm (**57-Im**, $\Delta\nu_{1/2} = 12,4$ Hz) für die Kohlenstoffatome des zentralen C₄-Rings. Die Verbreiterung resultiert aus der Kopplung zu den ⁷Li-Kernen ($I = 3/2$), diese ist jedoch nicht aufgelöst. Auch die C_{Carben}-Kohlenstoffatome der N-heterocyclischen Carbene zeigen diese Kopplung, was dazu führte, dass die Signale unter normalen Messbedingungen nicht detektiert wurden. Von Verbindung **57-Im** wurde daher eine sehr konzentrierte Probe mit hoher Scanzahl⁷¹ vermessen, wodurch ein intensitätsschwaches Quartett-Signal bei $\delta = 194.8$ ppm mit einer großen ¹J(C,Li)-Kopplungskonstante von 44,2 Hz detektiert werden konnte.⁷² Das Auftreten einer skalaren Kopplung und die Größe der Kopplungskonstante deuten auf einen recht hohen kovalenten Anteil der C_{Carben}–Li-Bindung hin. Das C_{Carben}-Signal im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dagegen liegt relativ nahe bei dem des freien Im-Me₄

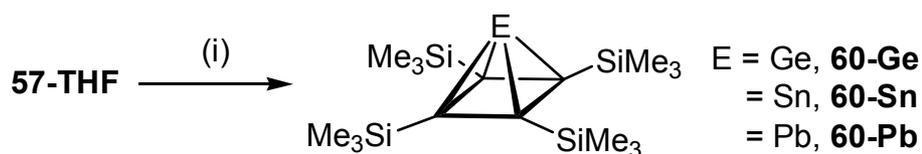
⁷¹ 70 mg von **57-Im** wurden in 0,5 mL Benzol-*d*₆ aufgelöst und mit 10k Scans vermessen.

⁷² Die beobachtete Kopplungskonstante ist ähnlich zu der ¹J(C,Li)-Kopplungskonstante von 31,5 Hz, die für das Li(*t*Bu)-Monomer in THF-Lösung bei –90 °C beobachtet wurde^[327].

($\delta = 212.7$ ppm, Benzol- d_6)^[99], was für eine eher schwache Wechselwirkung zwischen dem N-heterocyclischen Carben und dem Lithium-Kation spricht. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen jeweils nur ein Singulett-Signal für die vier Trimethylsilylgruppen bei $\delta = -25.2$ ppm (**57-Im**^{Pr}) und $\delta = -25.3$ ppm (**57-Im**) und erscheinen dabei bei ähnlich hohem Feld wie das Signal des THF-substituierten Derivats **57-THF** ($\delta = -24.6$ ppm).

2.7.2 Synthese und Eigenschaften von Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen

Im Jahr 2013 berichteten Sekiguchi et al. über die Synthese der Verbindungen $\text{Ge}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Ge**) und $\text{Sn}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Sn**) durch die Reaktion von **57-THF** mit $\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ (**13-Diox**)^[82] bzw. SnCl_2 in THF^[328]. In Unkenntnis über diese Befunde wurden diese Verbindungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls hergestellt und vollständig charakterisiert. Die Synthesen von **60-Ge** und **60-Sn** wurden in einem größeren Maßstab und mit abgewandelter Aufarbeitung durchgeführt und sind im experimentellen Teil angegeben. Darüber hinaus wurde auch das Blei-Derivat $\text{Pb}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Pb**) durch die Reaktion von **57-THF** mit PbBr_2 in Diethylether erhalten. Die gefundenen spektroskopischen Daten von **60-Ge** und **60-Sn** zeigen gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten^[328]. Darüber hinaus entspricht die experimentelle Molekülstruktur von **60-Sn** im Festkörper der, die von Sekiguchi et al. gefunden wurde.



Schema 36: Synthese der Tetrelcyclobutadien-Komplexe **60-Ge**^[328], **60-Sn**^[328] und **60-Pb**. Reagenzien und Bedingungen (i) **60-Ge**: $\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$, RT, 16 h in *n*-Hexan. **60-Sn**: SnCl_2 , RT, 6 h in Et_2O . **60-Pb**: PbBr_2 , RT, 6 h in Et_2O .

Die Molekülstrukturen von **60-Ge** (Abbildung 75) und **60-Pb** wurden durch RKSA bestimmt. Die experimentelle Molekülstruktur von **60-Ge** im Festkörper zeigt gute Übereinstimmung zu der, die von Sekiguchi et al. mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen erhalten wurde^[328]. Die Verbindungen liegen in der Struktur eines nido-Clusters⁷³ vor. Die Tetrelzentren befinden sich über den Schwerpunkten der

⁷³ Die Cluster-Verbindung enthält 14 Gerüstelektronen (E^{2+} : $2 e^-$, und $4 \times \text{RC}$: $4 \times 3 e^- = 14 e^-$), bzw. 7 Gerüstelektronenpaare. Für $n = 5$ Ecken entspricht dies dem Vorliegen von $n + 2$ Gerüstelektronenpaaren und erlaubt damit das Einordnen in die Kategorie eines nido-Clusters entsprechend der Wade-Regel^[263,264].

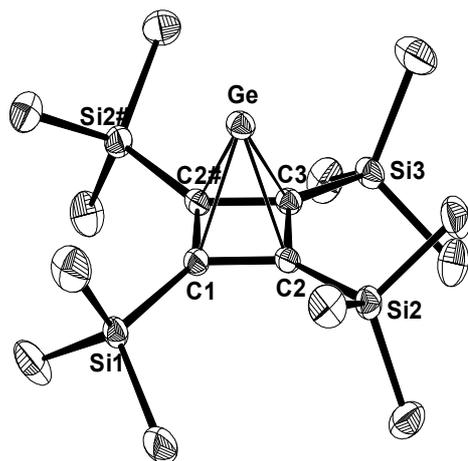


Abbildung 75: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **60-Ge** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1–C2 148,5(3); C2–C3 148,9(3); C1–Si1 187,1(3); C2–Si2 186,9(3); C3–Si3 187,2(3); C1–Ge 215,0(3); C2–Ge 213,3(2); C6–Ge 213,4(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge–C2 40,57(7); C2–Ge–C3 40,85(8); C1–Ge–C3 58,8(1); C2–Ge–C2# 59,1(1); C1–C2–Si2 135,8(2); C2–C3–Si3 133,7(1); C3–C2–Si2 134,0(2); C2–C1–Si1 134,2(1).

Cyclobutadienringe (Cg) und weisen eine invertiert-tetraedrische Koordinationsgeometrie auf.

Die tetrahapto-Koordination des Tetrelzentrums zeigt sich in den innerhalb einer Verbindung annähernd identischen E–C_{Ring}-Abständen (**60-Ge** 213,3(2)–215,0(3) pm, Ø 213,8(3) pm; **60-Sn** 233,9(2)–234,3(2) pm, Ø 234,2(2) pm^[328]; **60-Pb** 240,1(6)–241,2(6) pm; Ø 240,9(5) pm). Diese Abstände sind deutlich kürzer als die in pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Tetrelkationen [E(η⁵-C₅Me₅)]⁺ (E = Ge 225,5(2) pm^[63]; E = Sn 246,2(8) pm^[306]; E = Pb 257(1) pm^[318]) oder die in den 1,3-diphosphacyclobutadienyl-substituierten Derivaten [E(η⁴-P₂C₂tBu₂)] (E = Ge 220,4(6) pm^[321], E = Sn 243,2(3) pm^[319], E = Pb 254,4(6) pm^[321]).

Die Strukturen der Cyclobutadien-Einheiten in den Verbindungen **60-Ge** und **60-Pb** entsprechen weitgehend denen der oben beschriebenen Cyclobutadien-Dianionen (vgl. Abbildung 74) und der experimentell ermittelten Molekülstruktur von **60-Sn** im Festkörper^[328]. Zum Beispiel ist der C₄-Ring in den Verbindungen planar (Winkelsumme innerhalb des C₄-Rings: **60-Ge** 360,0(7)°; **60-Pb** 360(1)°; Faltungswinkel⁷⁴: **60-Ge** 1,17°; **60-Pb** 1,12°) und nahezu perfekt quadratisch (interne Bindungswinkel: **60-Ge**: 89,9(2)–90,2(2)°; **60-Pb** 89,4(4)–90,4(3)°). Die durchschnittlichen C–C-Abstände im viergliedrigen Ring (**60-Ge** 148,70(1); **60-Pb** 148,42(2) pm) sind ähnlich zu denen in **57-Im^{Pr}** (148,5(3) pm) und **60-Sn** (148,4(2) pm)^[328] und liegen zwischen denen für typische C–C-Einfachbindungen (154 pm) und C=C-Doppelbindungen (134 pm). Die Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen sind alternierend über und unter der C₄-Ebene angeordnet (vgl. Abbildung 76).

⁷⁴ Der Diederwinkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome C1–C2–C3 und C1–C2#–C3 sind angegeben. Die Werte wurden mit dem Programm PLATON (Vers. 1.16) berechnet und sind auf zwei Nachkommastellen gerundet.

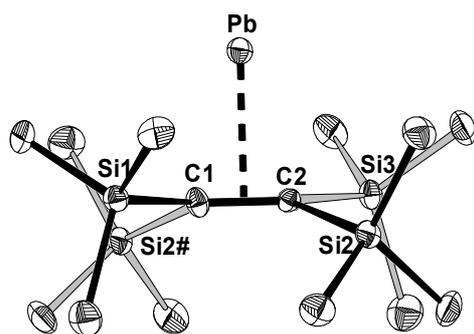


Abbildung 76: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **60-Pb** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1–C2 148,5(5); C2–C3 148,3(6); C1–Si1 186,0(6); C2–Si2 187,9(4); C3–Si3 185,2(7); C1–Pb 240,1(6); C2–Pb 241,2(4); C6–Pb 241,2(6); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Pb–C2 36,0(1); C2–Pb–C3 35,8(1); C1–Pb–C3 51,9(2); C2–Pb–C2# 51,4(2); C1–C2–Si2 132,4(3); C2–C3–Si3 135,2(2); C3–C2–Si2 133,0(3); C2–C1–Si1 135,2(2).

Die Festkörper-Infrarot-Spektren der drei Cyclobutadienetrel(II)-Komplexe weisen nur eine geringe Anzahl von Absorptionsbanden auf, was die hohe Symmetrie der Moleküle widerspiegelt.

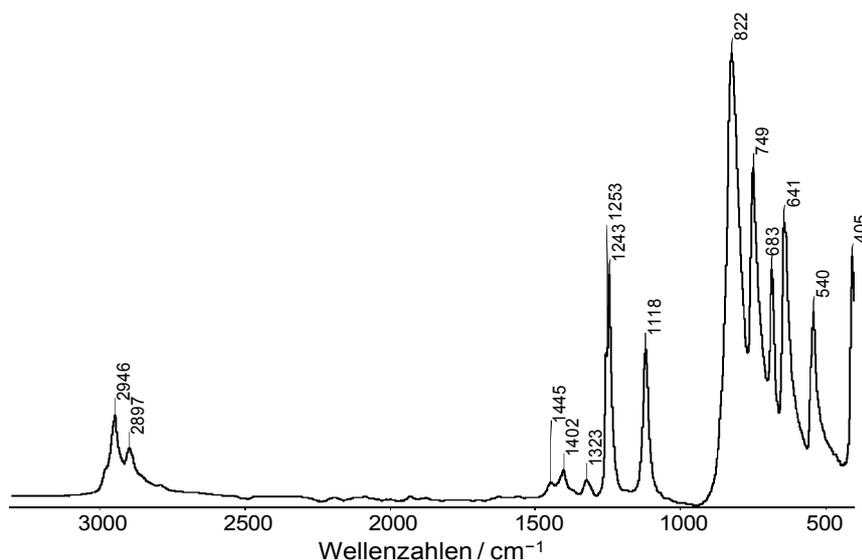


Abbildung 77: Festkörper-IR-Spektrum der Verbindung **60-Pb** bei Raumtemperatur (400–3300 cm^{-1}).

Im Einklang damit zeigen die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen nur jeweils ein Singulett-Signal für die jeweiligen Kerne der SiMe_3 -Gruppen. Die Signale in den ^1H -NMR-Spektren werden beim Übergang vom Germanium zum Blei weiter ins Tieffeld verschoben (**60-Ge** $\delta = 0.25$ ppm^[328], **60-Sn** $\delta = 0.27$ ppm^[328], **60-Pb** $\delta = 0.30$ ppm), jedoch befinden sich alle Werte bei deutlich höherem Feld als das entsprechende Signal in dem Cyclobutadien-Dianion **57-THF** ($\delta = 0.50$ ppm⁷⁵; vgl. Tabelle 22).

Sowohl die Signale der Kohlenstoffatome der SiMe_3 -Gruppen als auch die der Ringkohlenstoffatome folgen dem gleichen Trend. Im Gegensatz dazu werden die Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Germanium- hin zum Blei-Derivat ins Hochfeld

⁷⁵ Die angegebenen NMR-spektroskopischen Daten wurden in Benzol- d_6 vermessen und zeigen gute Übereinstimmung zu den Werten in Toluol- d_8 , die in Literaturstelle [289] angegeben sind.

verschoben. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass mit zunehmender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements weniger Elektronendichte aus dem dianionischen Cyclobutadien-Fragment auf das Tetrel(II)-Ion übertragen wird.

Tabelle 22: NMR-Daten von **60-Ge**, **60-Sn**, **60-Pb** und **57-THF**. Alle Messungen wurden in Benzol- d_6 bei 298 K durchgeführt, δ in ppm.

	^1H	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	C ₄ (SiMe ₃) ₄
60-Ge ^[328]	0.25	-12.6	3.1	102.9
60-Sn ^[328]	0.27	-14.2	4.1	106.5
60-Pb	0.30	-18.9	5.0	114.6
57-THF ⁷⁵	0.50	-24.6	5.4	104.0

Von dem Zinncyclobutadien-Komplex **60-Sn** wurde ein ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum (Abbildung 78) aufgenommen⁷⁶.

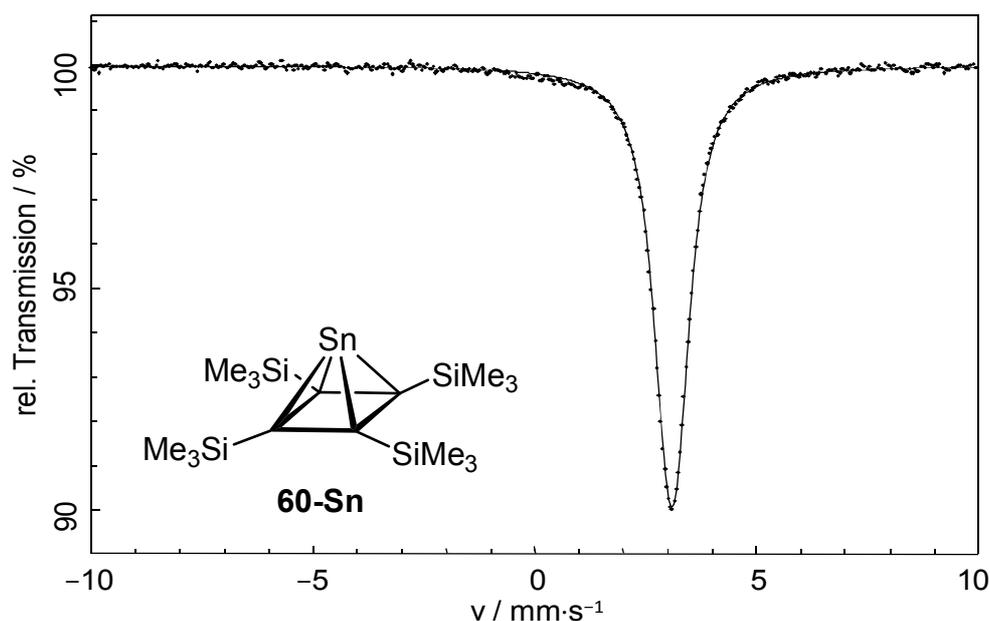


Abbildung 78: ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum ($\delta = 3,07(2)$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,26(2)$ mm/s) von $\text{Sn}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ **60-Sn**.

Das Spektrum zeigt ein Signal bei einer Isomerieverschiebung von $\delta = 3,07(2)$ mm/s mit einer kaum aufgelösten Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q = 0,26(2)$ mm/s). Die Isomerie-

⁷⁶ Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **60-Sn** wurde im Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz gemessen. Die Probe wurde vor der Messung in der Glove-Box in einen luftdichten Probenhalter aus Aluminium gefüllt. Die Isomerieverschiebung ist relativ zu BaSnO_3 angegeben, die Messtemperatur betrug 80 K.

verschiebung ist konsistent mit dem Vorliegen des Zinn-Atoms in der Oxidationsstufe +II⁷⁷ und die sehr kleine Quadrupolaufspaltung spricht für eine annähernd kugelsymmetrische Verteilung der σ -Elektronendichte am Zinnatom.

Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **60-Sn** zeigt ein Signal bei sehr hohem Feld ($\delta = -2441.5$ ppm)^[328], was auf eine sehr starke Wechselwirkung zwischen dem Zinn(II)-Zentrum in **60-Sn** und dem sechs π -Elektronen-System des Cyclobutadien-Dianions hindeutet. Die extreme Verschiebung des Signals befindet sich im Einklang mit den Werten, die für andere Zinnverbindungen mit koordinierten π -Systemen beobachtet wurden (Tabelle 23).

Tabelle 23: ¹¹⁹Sn-Mößbauer- (oben) und ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Daten (unten, alle Spektren gemessen in Benzol-*d*₆) ausgewählter Zinnverbindungen.

	60-Sn	[Sn(η^5-C₅H₅)₂]	[Sn(η^4-P₂C₂tBu₂)]	[Sn(<i>p</i>-Tol)₃]²⁺
$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3,07(2)	3,74(6)	3,02(6)	4,14(1)
$\Delta E_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	0,26(2)	0,86(6)	–	0,38(3)
Literatur	–	[329]	[321]	[297]
δ / ppm	-2441.5	-2128.9	-2128.9	-1468
Literatur	[328]	[330]	[319]	[297]

Zu der Bindungssituation zwischen dem Cyclobutadien-Fragment und dem Tetrel(II)-Ion wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.⁷⁸ Die an den bindenden Wechselwirkungen beteiligten Molekülorbitale sind in Abbildung 79 dargestellt. Bei dem HOMO (-6,0 eV) und dem HOMO-1 (-6,1 eV) handelt es sich jeweils um ein bindendes Molekülorbital mit π -Symmetrie, die beiden Molekülorbitale sind dabei energetisch annähernd entartet. Zusätzlich zu den beiden bindenden π -symmetrischen Orbitalen wurde ein bindendes Molekülorbital mit σ -Symmetrie bei sehr niedriger Energie (HOMO-42; -13,2 eV) gefunden. Das freie Elektronenpaar am Tetrelzentrum liegt ebenfalls bei niedriger Energie (HOMO-4, -7,6 eV).

⁷⁷ Typische Werte für die Isomerieverschiebung in ¹¹⁹Sn-Mößbauerspektren: Sn(IV): -0,5–1,8 mm·s⁻¹; Sn(II) 2,5–4,3 mm·s⁻¹ [233].

⁷⁸ Dipl. Chem. M. Straßmann, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn **2012**. TZVPP/6-311G**-Niveau der Theorie.

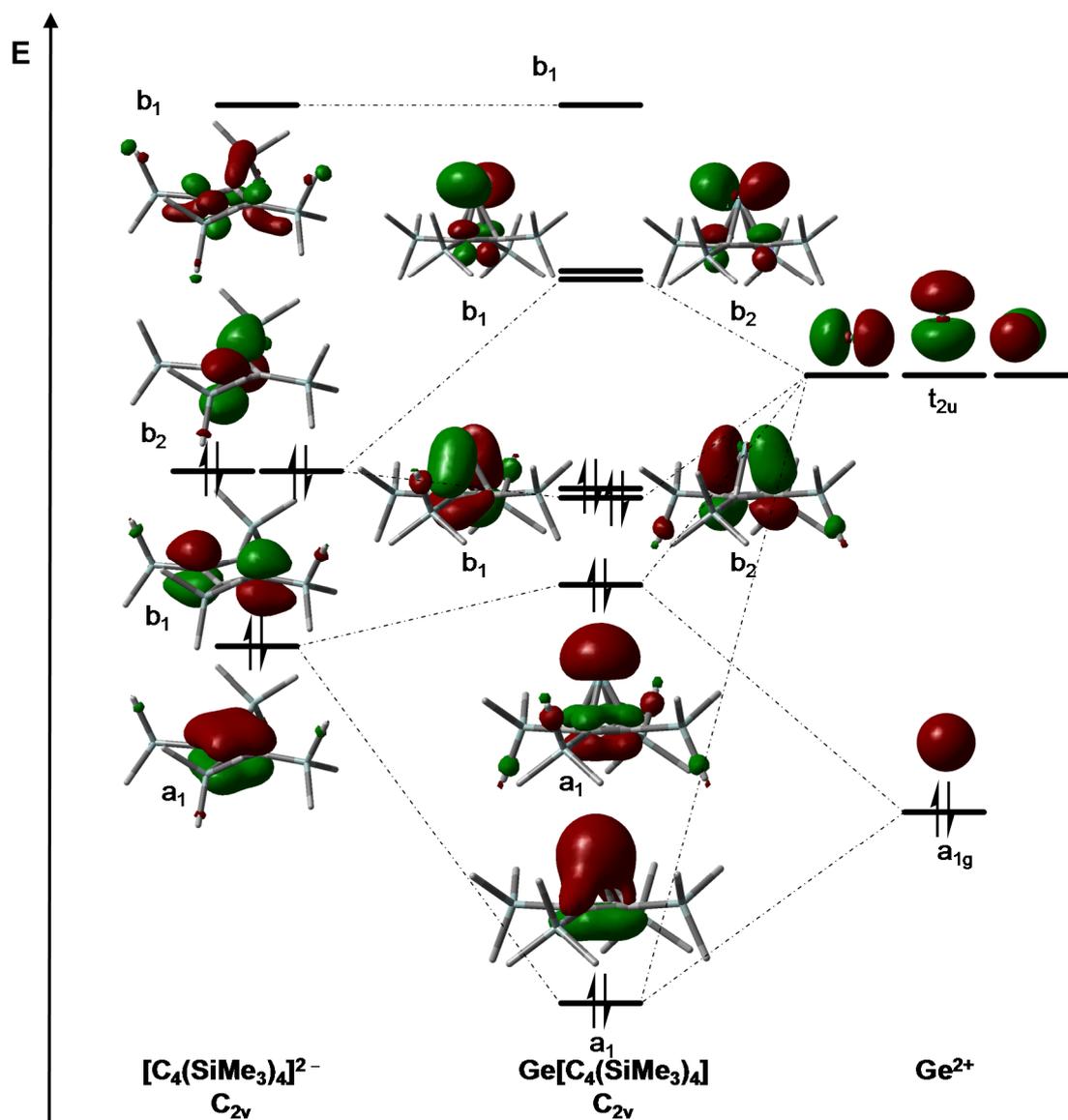
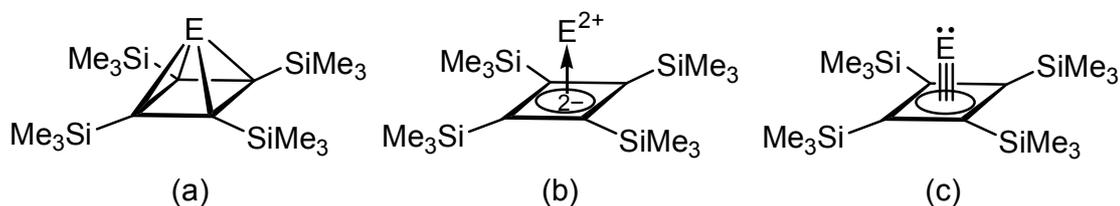


Abbildung 79: MO-Wechselwirkungsdiagramm für die Bildung der wichtigsten Molekülorbitale aus Fragment-Orbitalen für die Verbindung $\text{Ge}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ **60-Ge**.



Schema 37: Strukturformeln zur Beschreibung der Bindungssituation in Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexen $\text{E}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$.

Neben der Beschreibung der Verbindungen als nido-Cluster (Schema 37, (a)) lassen sich für die Tetrelcyclobutadien-Komplexe daher ebenfalls alternative Grenzformeln aufstellen. Die Grenzformel (b) entspricht dabei einer ionischen Wechselwirkung zwischen dem dianionischen Cyclobutadien-Fragment und dem Tetrel-Dikation, was mit der quadratisch-

planaren Form des C₄-Rings und den langen E–C-Abständen im Einklang steht. Die Grenzformel (c) beschreibt das Vorliegen von drei bindenden Molekülorbitalen und einem freien Elektronenpaar und erfüllt die Oktettregel für das Tetrel(II)-Atom.

2.7.3 Reaktivität der Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen

Erste Untersuchungen zur Reaktivität der Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexe **60-Ge**, **60-Sn** und **60-Pb** deuten darauf hin, dass diese Verbindungen recht reaktionsträge sind. Die Verbindungen wurden mit diversen Elektrophilen⁷⁹ und Metall-Komplexen⁸⁰ umgesetzt, es wurde jedoch in keinem Fall eine Reaktion beobachtet.

2.7.3.1 Protonierung von Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen

Um die Verbindung **60-Ge** zu protonieren, wurde diese mit stöchiometrischen Mengen Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. Während der tropfenweisen Zugabe zu einer Lösung von **60-Ge** in Diethylether bei 0 °C fiel sofort ein rot-braunes Öl aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels per Filtration wurde der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und in THF-*d*₈ aufgenommen um ihn NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Der Stoff löste sich zunächst auf und die Probe wurde vermessen, das von der Probe vermessene Spektrum war allerdings von sehr schlechter Qualität. Eine erneute Betrachtung der Probe zeigte, dass das Lösungsmittel polymerisiert war und in der hochviskosen Masse einige rote, nadelförmige Einkristalle eingeschlossen waren. Die Kristalle wurden isoliert und per RKSA untersucht (Abbildung 80). Es handelte sich dabei um die Verbindung Ge(OSO₂CF₃)₂·4THF (**61**). Das 1,4-Dioxan-Addukt des Germanium(II)triflats wurde bereits von Barrau et al. beschrieben^[331], allerdings wurde die Molekülstruktur bisher nicht bestimmt.

Das Germanium(II)-Zentrum in **61** besitzt eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre. Die Sauerstoffatome der vier THF-Moleküle befinden sich in den äquatorialen Positionen, die beiden Triflatgruppen besetzen die axialen Positionen. Die Ge–O-Bindungslängen sind dabei alle in etwa gleich lang ($\bar{d}_{\text{Ge-O}} = 208,0(3)$ pm) und übersteigen damit die Summe der theoretisch berechneten Kovalenzradien von einfachgebundenen Sauerstoff- bzw. Germaniumatomen (184 pm, $r_{1,\text{O}} = 63$ pm, $r_{1,\text{Ge}} = 121$ pm)^[70] und die normalerweise

⁷⁹ Bei den Umsetzungen der Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen mit B(C₆H₄-4-Me)₃, B(C₆F₅)₃, BF₃·Et₂O und SiMe₃OTf kam es zu keiner Reaktion.

⁸⁰ Die Tetrel(II)cyclobutadien-Verbindungen wurden mit [Mo(PMe₃)₄(N₂)₂], [Co(Cp)(C₂H₄)₂], [Ni(COD)₂], und [Pt(PCy₃)₂] umgesetzt. In keinen dieser Reaktionen kam es zu einer Reaktion zwischen den Tetrel(II)cyclobutadienen und den Metall-Komplexen.

für Ge–O-Einfachbindungen beobachteten Bindungslängen (175–185 pm)^[71]. Sie sind jedoch nach wie vor deutlich kürzer als die Ge–O-Bindungslängen in dem Koordinationspolymer von GeCl₂(1,4-Dioxan) **13-Diox** ($d_{\text{Ge-O}} = 239,9(1) \text{ pm}$)^[332].

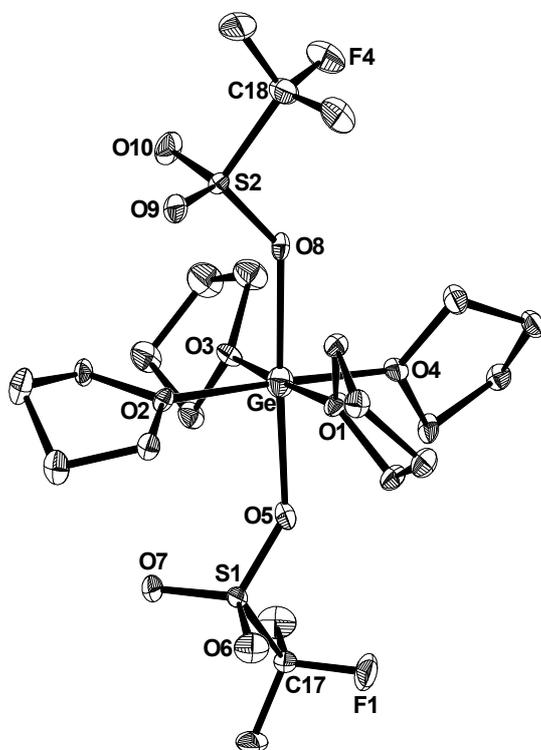


Abbildung 80: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **61** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] Ge–O1 207,1(3); Ge–O2 208,7(3); Ge–O3 207,9(3); Ge–O4 206,4(3); Ge–O5 208,2(3); Ge–O8 209,8(3); O5–S1 146,4(3); O8–S2 145,9(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1–Ge–O3 177,0(1); O1–Ge–O2 90,2(1); O5–Ge–O8 177,0(1).

Das Zinn-Derivat **60-Sn** wurde bei -78 °C mit Brookhart's Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]$ ^[333] in Diethylether umgesetzt, wobei es zu einem schnellen Farbwechsel nach rot kam. Sobald die Lösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, färbte sie sich schnell braun, offenkundig ein

Anzeichen für die Zersetzung des Reaktionsproduktes. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur, kam es nicht zur Braunfärbung des rot gefärbten, festen Rückstands wenn dieser für kurze Zeit auf Raumtemperatur gebracht wurde. Um den Rückstand NMR-spektroskopisch zu untersuchen, wurde er mit vorgekühltem Dichlormethan- d_2 versetzt und bei -30 °C vermessen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Probe ist in Abbildung 81 dargestellt.

Es zeigt eine Aufspaltung der vier Trimethylsilyl-Gruppen zu vier verschiedenen Signalen und eine neue Resonanz bei $\delta = 5.79 \text{ ppm}$. Die Anwesenheit des $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4^-$ -Anions (Signale bei $\delta = 7.55$ und 7.71 ppm) lässt darüber hinaus auf eine ionische Struktur der Verbindung schließen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt vier stark ins Tieffeld verschobene Resonanzen ($\delta = 131.3, 177.8, 182.8, 191.5 \text{ ppm}$) für die ehemaligen Ringkohlenstoffatome des Cyclobutadien-Fragments. Das zusätzliche Proton mit dem Signal bei $\delta = 5.79 \text{ ppm}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und ist laut HMQC-2D-NMR-Spektrum direkt an das Kohlenstoffatom mit der Resonanz bei $\delta = 131.3 \text{ ppm}$ gebunden.

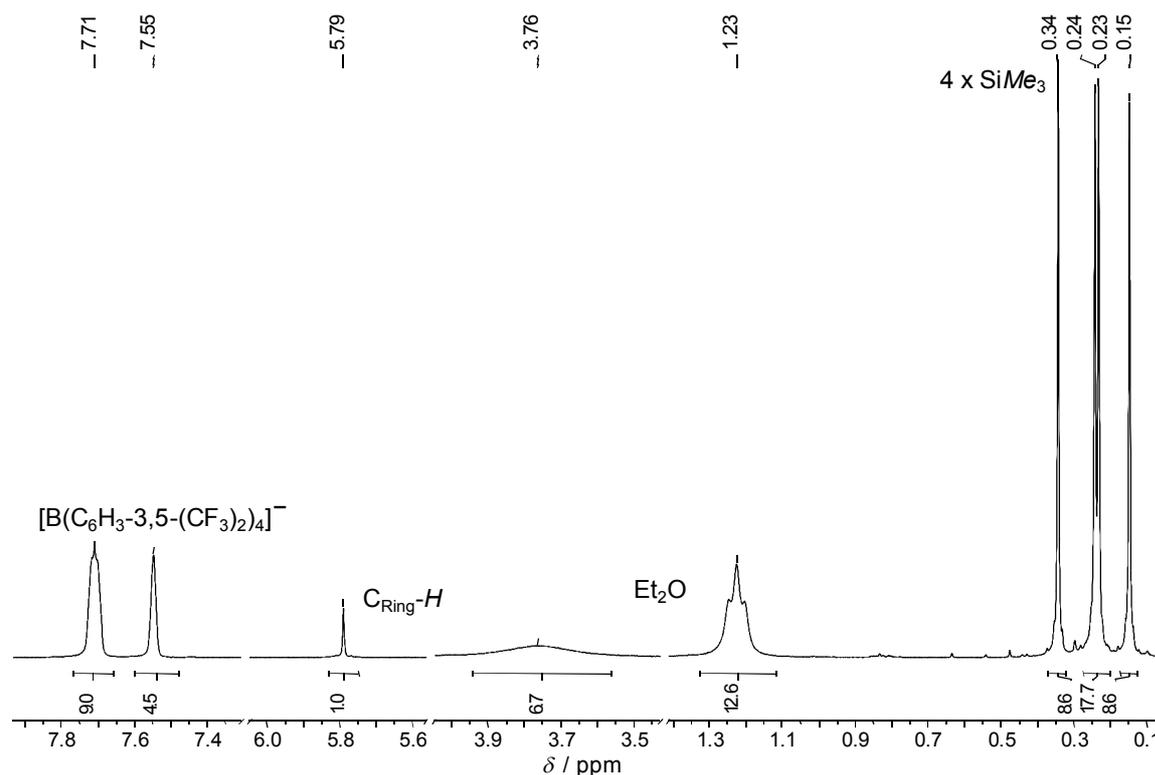
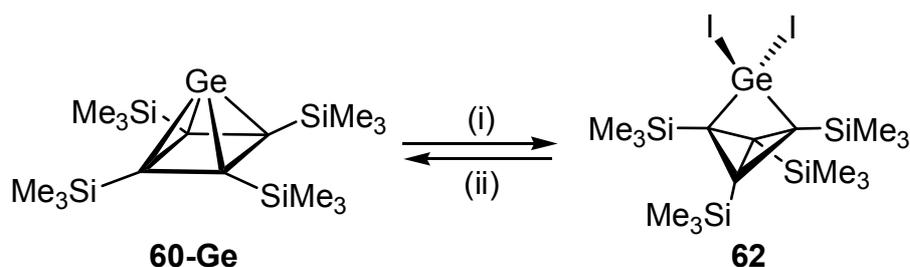


Abbildung 81: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung von **60-Sn** mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ in CD_2Cl_2 bei -30°C .

Die spektroskopischen Daten belegen, dass durch die Reaktion mit der Säure nicht das Zinnatom protoniert wurde, sondern das elektronenreiche Cyclobutadienfragment. Die Struktur der Substanz konnte unter anderem aufgrund ihrer Thermolabilität nicht aufgeklärt werden. Die NMR-spektroskopischen Daten sind mit einer Verbindung der Form $\text{Sn}[\eta^2\text{-C}_4(\text{H})(\text{SiMe}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]$ vereinbar, in der ein SnC_4 -Ring vorliegt, der eine positive Ladung an einem der Kohlenstoffatome trägt.

2.7.3.2 Oxidative Addition von Iod

Die Verbindung **60-Ge** wurde mit elementarem Iod umgesetzt. Während der tropfenweisen Zugabe einer Iod-Lösung in Toluol verschwand deren violette Farbe sehr schnell und die zu Beginn farblose Reaktionslösung färbte sich gelb. Nach Aufarbeitung konnte ein Gemisch aus gelben und orangen Kristallen erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden zuvor manuell getrennten Kristallsorten zeigte, dass beide aus der gleichen Verbindung bestanden. Die NMR-Spektren zeigen eine Aufspaltung der Resonanzsignale der Trimethylsilylgruppen im Verhältnis 1:1. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen für die ehemaligen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 34.4$ und $\delta = 87.6$ ppm, was darauf hindeutet, dass der Cyclobutadienring aus dem η^4 - in den η^2 -Koordinationsmodus gewechselt ist.



Schema 38: Oxidative Addition von I_2 an **60-Ge**. Reagenzien und Bedingungen (i) I_2 , *n*-Hexan, RT, 5 Minuten. (ii) KC_8 , THF, RT, 1 Stunde.

Aufgrund der spektroskopischen Daten kann auf die in Schema 38 dargestellte Struktur der Verbindung $\text{GeI}_2[\eta^2\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**62**) geschlossen werden. Analoges Reaktionsverhalten wurde ebenfalls für die diphosphacyclobutadien-substituierte Verbindung $\text{Ge}[\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2(\text{tBu})_2]$ beobachtet^[321]. Durch Reduktion von **62** mit KC_8 konnte wieder die Ausgangsverbindung **60-Ge** erhalten werden.

2.7.4 Versuche zu alternativen Darstellungsmethoden für Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexe

Da die gefundene Syntheseroute zu den Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexen **60-Ge**, **60-Sn** und **60-Pb** nur ausgehend von stabilen Cyclobutadien-Dianionen erfolgen kann, wurde versucht, ob in Analogie zu der von Francis und Hitchcock beschriebenen Syntheseroute (vgl. Abschnitt 2.7) die σ -Bindungsmetathese-Reaktion zwischen Zirconacyclopentadienen und Tetrel(II)halogeniden ebenfalls einen Zugang zu Cyclobutadien-Tetrel-Komplexen ermöglicht.

Dazu wurde zunächst der Zirconium-Komplex $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-C}_4\text{Me}_4)]$ ^[334–336] durch die Reaktion von $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ mit $\text{Li}(n\text{Bu})$ und 2-Butin hergestellt. Die Reaktionen von $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-C}_4\text{Me}_4)]$ mit den Tetrel(II)halogeniden im Verhältnis 1:1 verliefen jedoch recht unselektiv, die von den Rohprodukten aufgenommenen NMR-Spektren zeigten jeweils eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten. Im Fall der Reaktion von $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-C}_4\text{Me}_4)]$ mit SnCl_2 in THF schien die Selektivität am höchsten zu sein, ein nach Entfernen des Lösungsmittels vom Rückstand aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol- d_6 zeigte neben einigen unbekanntem Signalen zwei Singulett-Signale bei $\delta = 1.83$ und 2.05 ppm mit vergleichsweise hoher Intensität. Nach dem Versuch das Rohprodukt durch Kristallisation aufzureinigen konnten wenige Einkristalle isoliert werden, die per RKSA untersucht wurden. Bei der Verbindung handelt es sich um die spiro-Zinn-Verbindung $[\text{Sn}(\eta^2\text{-C}_4\text{Me}_4)_2]$ (**63**), die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 82 dargestellt. Spiro-Verbindungen des Zinns, die zwei

Ringe enthalten, die ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehen, sind bekannt^[337–345], allerdings ist die Anzahl an strukturell charakterisierten Beispielen überschaubar^[342–345].

Die Struktur von **63** enthält zwei fünfgliedrige Ringe, die über das Zinn-Zentrum miteinander verknüpft sind. Die beiden Ebenen der fünfgliedrigen Ringe sind dabei orthogonal zueinander, der Diederwinkel zwischen ihnen beträgt $89,96^\circ$.⁸¹

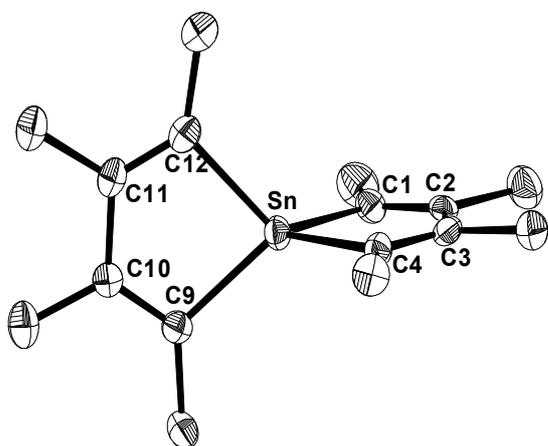


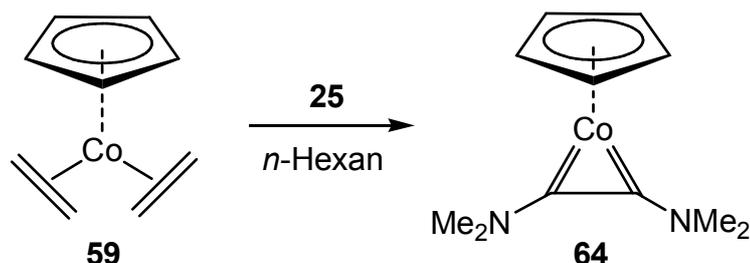
Abbildung 82: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **63** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Die entsprechenden Werte des zweiten Rings sind in eckigen Klammern angegeben): Sn–C1 212,3(4) [212,9(4)]; Sn–C4 213,2(4) [212,1(4)]; C1–C2 134,2(6) [134,5(6)]; C2–C3 150,3(6) [151,2(6)]; C3–C4 133,7(6) [133,3(6)]; C1–C5 150,8(6) [151,1(6)]; C2–C6

152,2(6) [151,2(6)]; C3–C7 152,2(6) [151,0(6)]; C4–C8 150,7(6) [151,2(6)]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Sn–C4 84,4(2) [84,3(2)]; Sn–C1–C2 107,3(3) [107,5(3)]; C1–C2–C3 120,7(4) [120,1(4)]; C2–C3–C4 120,1(4) [119,9(4)]; C3–C4–Sn 107,5(3) [108,2(3)].

Zusätzlich zu dem Versuch, Tetrel(II)cyclobutadien-Komplexe durch eine σ -Bindungsmetathese-Reaktion aufzubauen, wurde versucht, analog zu der Synthese von **59**, andere als die von Sekiguchi et al. verwendeten silyl- bzw. aryl-substituierten Acetylene an dem Cobalt-Zentrum von $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **59** zu dimerisieren. Sollte so ein Zugang zu weiteren Cyclobutadien-Komplexen des Cobalts gefunden werden, war geplant, diese Verbindungen durch Reaktion mit elementarem Lithium in das entsprechende Cyclobutadien-Dianion zu überführen. Über die Dimerisierung von elektronenreichen amino-substituierten Alkinen an dem Cobalt-Zentrum von $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ wurde vor kurzem von Siebert et al. berichtet^[346]. Die Reaktionen mit den entsprechenden Alkinen $\text{R-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ resultierten in der Bildung der Cyclobutadien-Komplexe $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^4\text{-C}_4(\text{R})_2(\text{NEt}_2)_2\}]$ mit $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SPh}, \text{PPh}_2$.

Die Umsetzung von **59** mit einem Überschuss des elektronenreichen Bis(dimethylamino)acetylen^[134] **25** in *n*-Hexan (Schema 39) lieferte nach Aufarbeitung einen diamagnetischen Feststoff in Form von schwarzen Kristallen.

⁸¹ Der Diederwinkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome Sn/C1/C2/C3/C4 und Sn/C19/C10/C11/C12 ist angegeben.

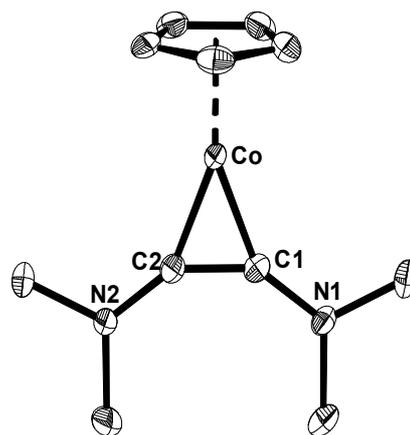


Schema 39: Synthese des Cobalt-Komplexes **64**.

Die Untersuchung der Kristalle per RKSA zeigte, dass es sich bei der Verbindung um den Mono-Alkin-Halbsandwich-Komplex $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^2\text{-C}_2(\text{NMe}_2)_2\}]$ (**64**) handelt. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 83 dargestellt. Das Alkin ist über einen η^2 -Koordinationsmodus an das Cobalt-Zentrum gebunden, der Bisswinkel (C1–Co–C2) beträgt $45,0(1)^\circ$. Der Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Liganden (Cg) liegt dabei annähernd auf einer Geraden mit dem Cobalt-Zentrum und dem Mittelpunkt der C–C-Bindung des Alkin-Liganden (Cg'), $\angle_{\text{Cg}'\text{-Co-Cg}} = 179,0(4)^\circ$.

Die Bindungslängen zwischen dem Cobalt-Zentrum und den beiden Kohlenstoffatomen des Alkin-Liganden betragen $178,7(2)$ und $178,9(2)$ pm und liegen somit zwischen den auf Basis der theoretisch berechneten Kovalenzradien^[70] erwarteten Werte für eine Co–C-Einfachbindung (186 pm, $r_{1,\text{C}} = 75$ pm, $r_{1,\text{Co}} = 111$ pm) und einer Co=C-Doppelbindung (170 pm; $r_{2,\text{C}} = 67$ pm, $r_{2,\text{Co}} = 103$ pm). Die beiden Kohlenstoffatome sind dabei trigonal-planar koordiniert (Σ° um C1: 360° , Σ° um C2: $359,9^\circ$), was auf deren sp^2 -Hybridisierung hinweist.

Abbildung 83: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **64** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $123(2)$ K. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1–C2 $136,9(3)$; Co–C1 $178,7(2)$; Co–C2 $178,9(2)$; Co–Cg $170,11$; C1–N1 $133,5(3)$; N1–C3 $145,3(3)$; N1–C4 $145,9(3)$; C2–N2 $132,8(3)$; N2–C5 $146,3(3)$; N2–C6 $145,1(3)$. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: C1–Co–C2 $45,0(1)$; C1–C2–N2 $144,5(2)$; C2–C1–N1 $144,4(2)$; C1–C2–Co $67,4(2)$; C2–C1–Co $67,6(1)$; Co–C1–N1 $148,0(2)$; Co–C2–N2 $148,0(2)$.



Die Amino-Liganden sind abgewinkelt (\angle C–C–N-Winkel = $144,45(5)^\circ$) und die C–N-Bindungslängen sind recht kurz. Sie betragen $133,5(3)$ und $132,8(3)$ pm und liegen damit ebenfalls zwischen den erwarteten Bindungslängen für C–N-Einfach- (Summe der Kovalenzradien: 146 pm, $r_{1,\text{N}} = 71$ pm) und C–N-Doppelbindungen (127 pm, $r_{2,\text{N}} = 60$ pm). Die beiden Amino-Gruppen sind planar (Σ° um N1: 360° , Σ° um N2: $359,9^\circ$), was darauf

hindeutet, dass auch die Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert sind. Die Ebene der Amino-Liganden ist dabei koplanar zu der C1–Co–C2-Ebene⁸², was prinzipiell eine π -Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe und dem π -System des koordinierten Alkins ermöglicht.

Die strukturellen Daten, insbesondere die Planarität des koordinierten Alkins und die kurzen Co–C- und N–C-Bindungsabstände sprechen für eine stark ausgeprägte Delokalisierung der π -Bindungselektronen in **64**. Das elektronenreiche Alkin fungiert dabei als vier-Elektronendonator-Ligand, vermutlich wird diese Wechselwirkung durch den +M-Effekt der Amino-Liganden begünstigt. Das Cobalt-Zentrum ist durch diese vier-Elektronenwechselwirkung elektronisch abgesättigt, was die Tatsache erklärt, dass der Cobalt-Komplex nur mit einem Äquivalent des elektronenreichen Bis(dimethyl)-aminoacetylens **25** reagiert. Auch bei der Umsetzung von **64** mit 2-Butin wurde keine Reaktion beobachtet.

Die Struktur der Verbindung **64** zeigt gute Übereinstimmung mit der von Baldrige et al. berechneten Struktur der Verbindung $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)(\text{SO}_2\text{Ph})\}]$ ^[347]. Die Rechnungen zeigen, dass auch in dieser Verbindung das koordinierte Acetylen als vier-Elektronendonator-Ligand fungiert, was sich in einem relativ langen C–C-Abstand (132,2 pm) zwischen den beiden Alkin-Kohlenstoffatomen und kurzen Co–C-Abständen (180,8 pm; 185,0 pm) widerspiegelt. Der Cg'–Co–Cg-Winkel in der Verbindung ist ebenfalls linear ($\angle_{\text{Cg}'\text{-Co-Cg}} = 177,4^\circ$) und im Einklang mit dem diamagnetischen Verhalten von **64** wurde für die berechnete Verbindung ein Singulett-Grundzustand gefunden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **64** in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur zeigen neben einem Signal für die Protonen der Cyclopentadienyl-Gruppe ($\delta = 4.95$ ppm) ein stark verbreitertes Signal für die Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppen ($\delta = 2.71$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 48,0$ Hz). Von **64** wurden temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Diese zeigen eine Koaleszenz des Signals der Methyl-Gruppen bei einer Temperatur von ca. 0°C . Unterhalb dieser Temperatur werden zwei verschiedene Signale für die beiden Methyl-Gruppen eines NMe_2 -Substituenten beobachtet. Die Aufspaltung kann durch das Einfrieren der Rotation um die C– NMe_2 -Bindung erklärt werden und deutet ebenfalls auf das Vorliegen von π -Wechselwirkungen zwischen dem N-Atom und den C-Atomen des Alkins hin.

⁸² Der Diederwinkel zwischen der besten Ebene durch die Atome N1/C3/C4/N2/C5/C6 und der besten Ebene durch die Atome Co/C1/C2 beträgt $1,2(2)^\circ$.

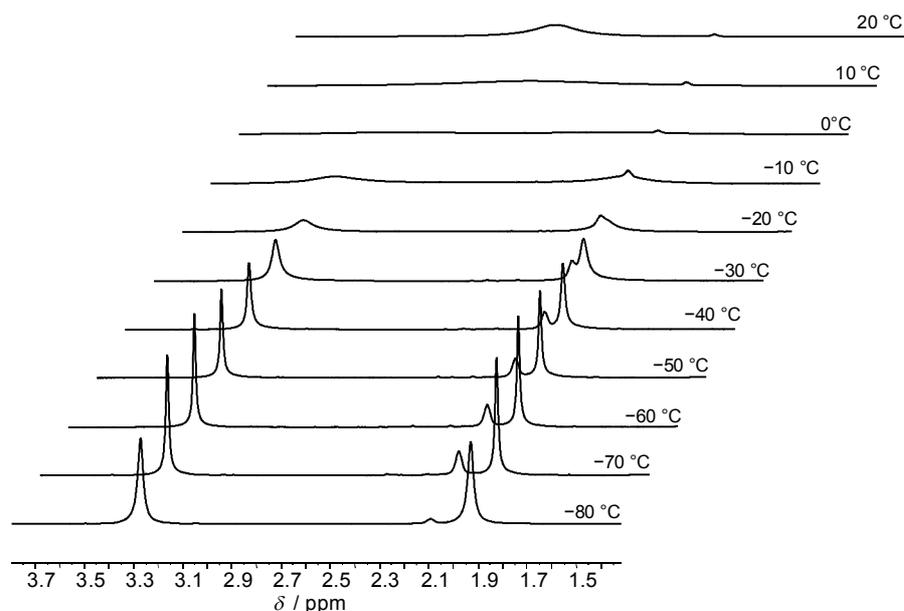
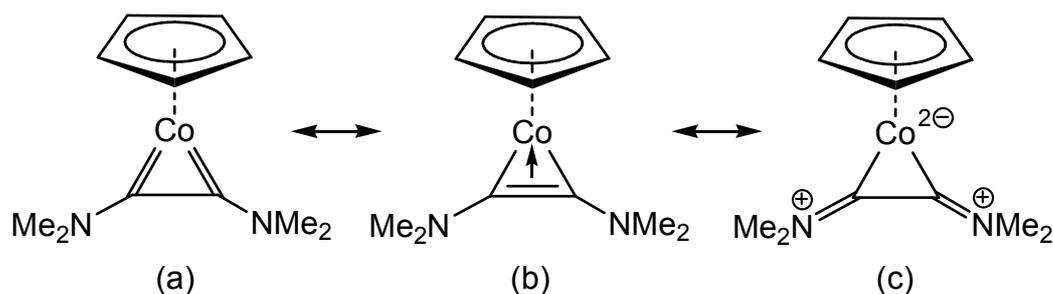


Abbildung 84: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **64** in Toluol- d_8 bei 300,1 MHz.

Mit der aus Abbildung 84 abgeschätzten Koaleszenztemperatur von $T_C = 193$ K und einer Aufspaltung des Tieftemperatur-Limits von $\Delta\nu = 45,0$ Hz ($k_C = 2,22 \cdot 45,0$ Hz = $99,9$ s $^{-1}$) ergibt sich aus den experimentellen Daten nach Gleichung (1) (vgl. Abschnitt 2.2.2.3) ein Wert für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Rotation um die C–N-Achse von ca. 51 kJ·mol $^{-1}$.

Das bei Raumtemperatur gemessene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **64** zeigt ein Signal für den Cyclopentadienyl-Liganden ($\delta = 75,5$ ppm) und ein verbreitertes Signal für die Methylgruppen der NMe_2 -Substituenten ($\delta = 40,0$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 50,0$ Hz). Das von den cobaltgebundenen Kohlenstoffatomen des Alkins verursachte Signal konnte nicht detektiert werden. Bei der Messung einer konzentrierten Probe in Toluol- d_8 bei -80 °C wurde zum Einen eine Aufspaltung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen der Methylgruppen der NMe_2 -Substituenten beobachtet ($\delta = 43,1, 48,6$ ppm) und zum Anderen wurde ein intensitätsschwaches Signal für die Co-gebundenen Kohlenstoffatome des Alkin-Fragments bei $\delta = 166,0$ ppm detektiert. Dieses ist im Vergleich zu dem Signal des freien Bis(dimethylamino)acetylen ($\delta = 75,3$ ppm, Benzol- d_6 , 298 K) $^{[134]}$ stark ins Tieffeld verschoben. Die Signallage nähert sich dabei denjenigen Resonanzen an, die für Cobalt-kordinierte Carben-Kohlenstoffatome in Cobalt-NHC-Komplexen beobachtet werden, z.B. in den Verbindungen $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Im-}i\text{Pr}_2)]$ ($\delta = 189,3$ ppm) oder $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{Im-}i\text{Pr}_2)]$ ($\delta = 182,5$ ppm) $^{[348]}$. Verbindung **64** kann daher auch als zyklischer Bis-aminocarben-Komplex aufgefasst werden (vgl. Schema 40, a). Die Strukturformel (c) trägt der Planarität der Dimethylamino-Gruppen und den kurzen C–N-Abständen Rechnung.



Schema 40: Grenzformeln zur Darstellung der Bindungssituation in Verbindung **64**.

Halbsandwich-Komplexe des Cobalts, die als weiteren Liganden nur einen η^2 -gebundenen Alkin-Liganden tragen sind sehr selten, bisher konnten nur die paramagnetischen 19-Valenzelektronen-Verbindungen $[\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ durch Zenneck et al.^[349] und $[\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{Ph}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ durch Fachinetti et al.^[350] strukturell charakterisiert werden. Die Struktur der Verbindung **64** entspricht prinzipiell denen der beiden oben genannten Beispiele, allerdings ist die C1–C2-Bindungslänge zwischen den beiden Co-gebundenen Kohlenstoffatomen in **64** mit 136,9(3) pm deutlich länger als die entsprechenden Bindungslängen in $[\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)]$ (125,4(7) pm) und $[\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{Ph}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (128(1) pm).

Verbindung **64** wurde cyclovoltammetrisch untersucht, das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 85 dargestellt.

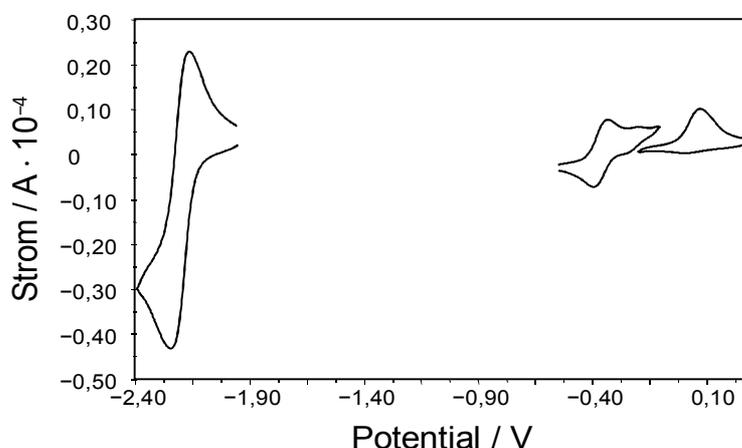


Abbildung 85: Cyclovoltammogramm der Verbindung $[\text{Co}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-C}_2(\text{NMe}_2)_2\}]$ **64** in benzophenon-freiem THF mit einem Potentialvorschub von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $E_p = -2,20 \text{ V}, -0,36 \text{ V}, -0,22 \text{ V}, 0,10 \text{ V}$.

Es zeigt einen reversiblen Einelektronentransfer-Prozess bei $E_{1/2} = -2,20 \text{ V}$. Darüber hinaus sind weitere Elektronentransfer-Prozesse bei $E_{1/2} = 0,10 \text{ V}, -0,22 \text{ V}$ und $-0,36 \text{ V}$ sichtbar, diese sind jedoch irreversibel. Bei dem Elektronentransfer bei $E_{1/2} = -2,20 \text{ V}$ handelt es sich vermutlich um die Reduktion der Verbindung zu einem 19 VE-Radikal-Anion. Wahrscheinlich kann diese offenschalige Verbindung durch Umsetzen von **64** mit starken Reduktionsmitteln erhalten werden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Zusammenfassung

Der synthetische Zugang zu Übergangsmetallgermylidin-Komplexen ist im Wesentlichen durch die Verfügbarkeit von stabilen Organogermanium(II)-Vorstufen limitiert. Die bisher am häufigsten zur Synthese von Germylidin-Komplexen eingesetzten Germanium-Verbindungen sind die stabilen, *m*-terphenyl-substituierten (Chloro)germylene $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)$ **2**^[44] und $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ **6**^[47]. Verbindung **2** wurde für die Synthese des ersten Germylidin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ **1**^[43] durch Simons und Power eingesetzt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Verbindungen zu finden, die als Ausgangsstoffe zur Synthese von Germylidin-Komplexen geeignet sind.

Es wurde gezeigt, dass auch Germylenoid-Verbindungen zur Synthese von Germylidin-Komplexen herangezogen werden können. Ausgehend von dem trisyl-substituierten Germylenoid $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ **15**^[72] wurden durch die Reaktion mit den Metallaten $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ **4** und $\text{K}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ **16** in Toluol die trisyl-substituierten Germylidin-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ **17-Mo** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ **17-W** synthetisiert. Diese stellen neben den Verbindung des Typs *trans*- $[\text{X}(\text{dppe})_2\text{M}\equiv\text{Ge}(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ^[52,85,86] die ersten Beispiele für alkyl-substituierte Germylidin-Komplexe dar.

Um Zugang zu weiteren Germanium(II)-Vorstufen zur Synthese von Germylidin-Komplexen zu erhalten, wurden Substitutionsreaktionen an basenstabilisierten Germylen-Verbindungen durchgeführt. Die thermodynamische Stabilisierung durch Koordination von N-heterocyclischen Carbenen an Germylene setzt deren Reaktivität deutlich herab, dadurch lassen sich Substituenten an das Germanium(II)-Zentrum einführen, die bisher nicht in stabilen Germylenen vorkamen.

Durch Substitutionsreaktionen an den NHC-stabilisierten Aryl(chloro)germylenen $\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-R}_2)(\text{Im-Me}_4)$ ^[55] (R = Mes, **31-Cl**; R = Trip, **22-Cl**) konnten monomere Germanium(II)-Verbindungen mit Hydrido-Liganden $\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-R}_2)(\text{Im-Me}_4)$ (R = Mes **31-H**; R = Trip **22-H**) und Methyl-Liganden $\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)(\text{Im-Me}_4)$ **22-Me** hergestellt werden, die ungewöhnlich hohe Stabilität aufweisen.

Die Reaktion des NHC-stabilisierten Di(chloro)germylens $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ **13-Im** mit sterisch anspruchsvoll substituierten Silaniden lieferte darüber hinaus ein Zugang zu NHC-stabilisierten Silyl(chloro)germylenen. Unter Verwendung der sterisch anspruchsvollen

Die Verbindungen **51** und **52** repräsentieren erste Vertreter von Silylgermylidin-Komplexen. Die strukturellen Eigenschaften der Silylgermylidin-Komplexe sind sehr ähnlich zu denen der entsprechenden *m*-terphenyl- und trisyl-substituierten Germylidin-Komplexe, sie alle zeigen sehr kurze Molybdän-Germanium-Bindungsabstände und weisen eine lineare Koordinationssphäre um das Germanium-Zentrum auf. Ein Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften zeigt darüber hinaus, dass das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis von Silylgermylidin-Liganden recht ähnlich ist zu dem der Arylgermylidin- und Alkylgermylidin-Liganden. Es ist jedoch in allen drei Fällen deutlich größer als das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der entsprechenden Carbinliganden.

Es wurde ebenfalls versucht nach der gleichen Route einen Silylgermylidin-Komplex mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Hypersilyl-Substituenten $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ herzustellen. Die Reaktion des NHC-stabilisierten Hypersilyl(chloro)germylens $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{Im-}iPr_2\text{Me}_2)$ **34**^[224] mit dem Metallat **47** führte auch zu dem gewünschten NHC-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ **53**, allerdings wurde bei der anschließenden Carben-Abstraktionsreaktion mit dem Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3$ **23** eine Dimerisierung des initial gebildeten Germylidin-Komplexes zu der Verbindung **54** beobachtet (Abbildung 86). Dies ist der erste Fall, dass für Germylidin-Komplexe eine Dimerisierung zu einem Metallagerma[1.1.0]bicyclobutan-Derivat beobachtet wurde.

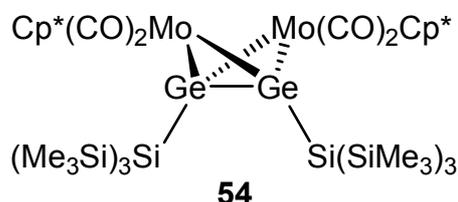


Abbildung 86: Durch Dimerisierung eines Germylidin-Komplexes erhaltenes Metallagerma-[1.1.0]bicyclobutan **54**.

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass anders als in Carbin-Komplexen das Vorhandensein eines sterisch anspruchsvollen Substituenten am Tetrel-Zentrum der schweren Homologen zwingend erforderlich ist um eine Dimerisierung zu unterdrücken. Zur Darstellung von Germylidin-Komplexen mit kleinen Substituenten werden daher vermutlich sehr anspruchsvolle Koliganden auf Seiten des Übergangsmetalls benötigt.

Neben der Darstellung von Derivaten mit unterschiedlichen Substituenten am Tetrel-Zentrum wurden auch die zu **1** analogen Germylidin-Komplexe mit Pentamethylcyclopentadienyl- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]$ **9-Mo**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ **18**, 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylcyclopentadienyl- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)]$ **11**, Indenyl- $[(\eta^5\text{-$

$C_9H_7)(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}$ **19** und Hydrido(3,5-dimethylpyrazolyl)borat-Liganden ($[Tp'(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}]$ **20**) hergestellt. Die Variation der Liganden hatte keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Germylidin-Komplexe, lediglich die $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden reflektieren den unterschiedlichen π -Donor-Charakter der verwendeten Substituenten. Insgesamt wurden acht neue Germylidin-Komplexe des Molybdäns und zwei des Wolframs hergestellt.

Die Germylidin-Komplexe **1**, **7**, **9-Mo**, **17-Mo**, **17-W** und **52** wurden auf ihre Reaktivität hin untersucht. Das Germanium-Zentrum in diesen Verbindungen reagiert in Analogie zu den Fischer-Carbin-Komplexen als Elektrophil. Daher konnten durch die Reaktionen mit σ -Donoren wie dem N-heterocyclischen Carben $Im-Me_4$ oder mit anionischen Nucleophilen wie dem Pseudohalogenid-Ion N_3^- stabile Germylidin-Komplexe der Formeln $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo=Ge(Im-Me_4)(R)]$ (**1-Im**, $R = Ar^{Mes}$; **7-Im**, $R = Ar^{Trip}$; **17-Mo-Im**, **17-W-Im**, $R = Tsi$) bzw. $[NEt_4][(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo=Ge(N_3)(C_6H_3-2,6-Trip_2)]$ (**7-N₃**) hergestellt werden.

Kleine polare Moleküle lassen sich durch die Reaktion mit Germylidin-Komplexen aktivieren. Durch die Umsetzungen der Germylidin-Komplexe **1**, **7**, **17-Mo** und **17-W** mit H_2O , $MeOH$ und HCl wurde ein einfacher Zugang zu bisher unbekanntem hydroxy- ($[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(H)M=Ge(OH)(R)]$: **1-H₂O**, $M = Mo$, $R = Ar^{Mes}$; **7-H₂O**, $M = Mo$, $R = Ar^{Trip}$; **17-Mo-H₂O**, $M = Mo$, $R = Tsi$; **17-W-H₂O**, $M = W$, $R = Tsi$), methoxy- ($[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(H)Mo=Ge(OMe)(R)]$: **1-MeOH**, $R = Ar^{Mes}$; **17-Mo-MeOH**, $R = Tsi$) und chlorosubstituierten Germylidin-Komplexen ($[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(H)Mo=Ge(Cl)(R)]$: **1-HCl**, $R = Ar^{Mes}$; **7-HCl**, $R = Ar^{Trip}$) des Molybdäns gefunden. Bei den Reaktionen findet eine 1,2-Addition des Substrates an den jeweiligen Germylidin-Komplex statt, so dass die resultierenden Verbindungen einen Hydrido-Liganden am Metallzentrum tragen.

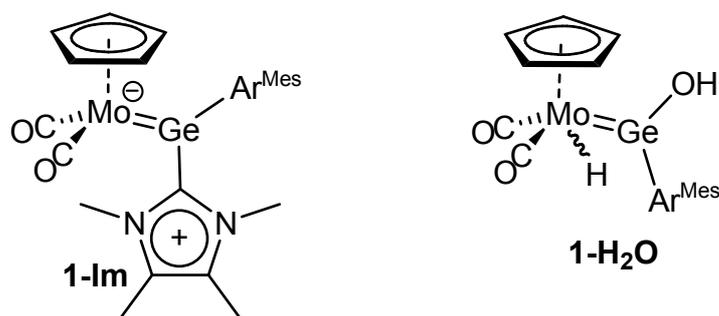


Abbildung 87: Beispiele zur Darstellung neuartiger Germylidin-Komplexe durch Addition von Nucleophilen und Aktivierung polarer Substrate.

Die NMR-spektroskopischen Daten offenbarten dynamisches Verhalten der hydridosubstituierten Verbindungen. Durch quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass die Energiebarriere für die Migration des Hydrido-Liganden in **1-HCl** innerhalb des

Moleküls relativ niedrig ist ($\Delta G^\ddagger \approx 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dadurch ist die Positionierung des Hydrido-Liganden bei Raumtemperatur flexibel, was zu einer Equilibrierung der Signale der Carbonylgruppen des Moleküls in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren führt.

Desweiteren führte die Reaktion von **1** mit $(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHN}_2$ zu dem zweifach methylenverbrückten Germal-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\mu\text{-}(\text{CH}(\text{SiMe}_3))_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\}]$ **24**.

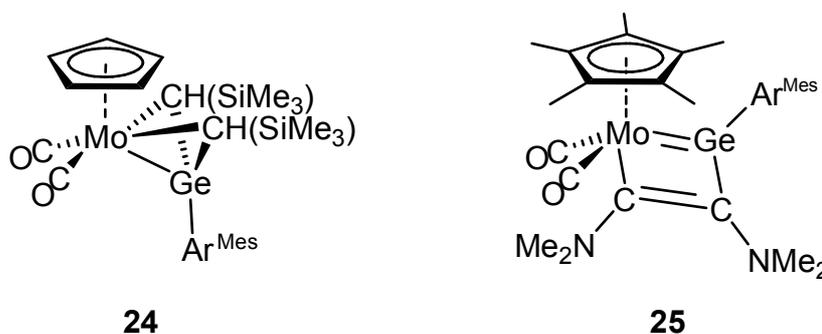


Abbildung 88: Darstellung von cyclischen Verbindungen durch Aktivierung von Trimethylsilyldiazomethan und Addition von elektronenreichen Acetylenen.

Die Reaktion von **9-Mo** mit dem elektronenreichen Bis(dimethyl)amino-Acetylen **25**^[134] resultierte in der Bildung des Metallagerma-cyclobutadien-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2)\}]$ **26**. Vergleichbare Verbindungen wurden bereits für den Silylidin-Komplex **3** und amino-substituierte Germalidin-Komplexe des Wolframs beobachtet^[64,112] und werfen die Frage nach der Durchführbarkeit einer Variante der Alkinmetathese unter Beteiligung der schweren Homologen des Kohlenstoffs auf.

Das elektronenreiche Acetylen **25** wurde darüber hinaus für die Darstellung des neutralen, Mono-Alkin-Halbsandwich-Komplexes des Cobalts $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2(\text{NMe}_2)_2)]$ **64** eingesetzt.

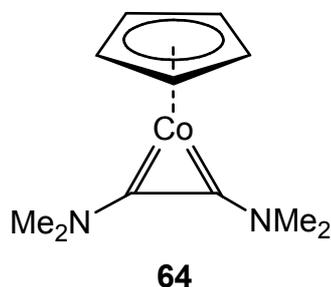


Abbildung 89: Halbsandwich-Komplex des Cobalts mit nur einem Alkin-Liganden.

Die strukturellen und spektroskopischen Daten der Verbindung zeigen, dass das koordinierte Acetylen-Fragment in **64** als vier-Elektronendonor-Ligand fungiert und die Verbindung daher als cyclischer Bis(aminocarben)-Komplex des Cobalts aufgefasst werden kann.

Durch die Reaktionen des aromatischen Cyclobutadien-Dianions $[\text{Li}(\text{THF})_2][\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ **57-THF**^[289] mit $\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ **13-Diox**, SnCl_2 und PbBr_2 wurden die Cyclobutadien-Komplexe $\text{E}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Ge**, E = Ge; **60-Sn**, E = Sn; **60-Pb**, E = Pb) hergestellt.

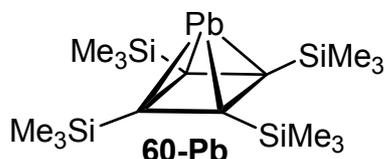


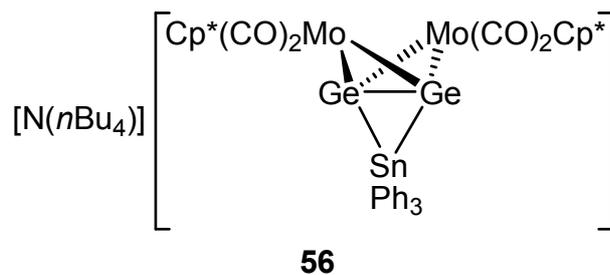
Abbildung 90: Erster Cyclobutadien-Komplex des Bleis $\text{Pb}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Pb**).

Über die Synthese der Germanium- (**60-Ge**) und der Zinn-Verbindung (**60-Sn**) wurde während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit bereits durch Sekiguchi et al. berichtet^[328]. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen spektroskopischen Daten von **60-Ge** und **60-Sn** und die strukturellen Daten von **60-Sn** zeigen gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten. Die Molekülstruktur von **60-Ge** im Festkörper wurde aufgeklärt und von Verbindung **60-Sn** wurde ein ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum aufgenommen.

Erste Untersuchungen zu der Reaktivität der Verbindungen $\text{E}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**60-Ge**, E = Ge; **60-Sn**, E = Sn; **60-Pb**, E = Pb) deuten darauf hin, dass diese Verbindungen relativ reaktionsträge sind. Versuche die Verbindungen zu protonieren zeigten, dass nicht das Tetrel-Zentrum von dem Proton angegriffen wird, sondern der elektronenreiche, viergliedrige Ring des Cyclobutadien-Fragmentes.

Die dargestellten Silylgermylidin-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ **51** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ **52** sind aufgrund der vergleichsweise schwachen Germanium–Silicium-Bindung vielversprechende Ausgangsstoffe um an Ihnen die Abspaltung des germaniumgebundenen Silylsubstituenten zu untersuchen.

Die Umsetzungen des Germylidin-Komplexes **52** mit wasserfreiem $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{F}$ in Abwesenheit eines Abfangreagenzes verliefen mit unzureichender Selektivität. Allerdings wurde stets die Bildung des Fluorsilans $\text{SiF}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2$ **43-F** nachgewiesen, was zeigt, dass sich die Germanium–Silicium-Bindung durch die Reaktion mit Fluoriden spalten lässt. In Anwesenheit von $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als elektrophiles Abfangreagenz, bildete sich bei der Reaktion die neuartige Verbindung $[\text{N}(n\text{Bu})_4][\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MoGe}\}_2\text{SnPh}_3]$ **56**.



Schema 42: Durch fluorid-induzierte Silylsplaltung erhaltene Verbindung **56**.

Das Cluster-Anion von **56** enthält 16 Gerüstelektronen und stellt damit gemäß der Wade-Regeln einen arachno-Cluster ($n + 3$ Gerüstelektronenpaare) dar, dessen tricyclische Struktur an die von [1.1.1]-Propellan-Derivaten erinnert.

3.2 Ausblick

Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse bieten einige vielversprechende Ansatzpunkte für weitere Synthesebemühungen. Da gezeigt wurde, dass die Darstellung von Gernylidin-Komplexen auch ausgehend von der Gernylenoid-Verbindung $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ **15** erfolgen kann, sollte überprüft werden, ob sich diese Synthesestrategie auch auf weitere Metallsysteme der Gruppen 4–10 übertragen lässt. Darüber hinaus ist denkbar, dass sich dieses Konzept auch auf Silylenoid-Verbindungen, zum Beispiel der zu **15** analogen Verbindung $\text{LiSiBr}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}^{[351]}$ übertragen lässt, wodurch sich das Spektrum an verfügbaren Ausgangsmaterialien zur Synthese von Silylidin-Komplexen erweitert ließe.

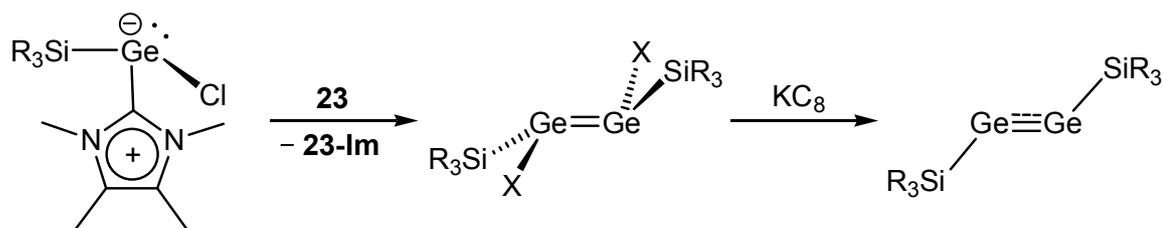
Desweiteren wurde gezeigt, dass die Synthese von Gernylidin-Komplexen auch ausgehend von NHC-stabilisierten Gernylenen erfolgen kann. Es ist daher ebenfalls interessant zu überprüfen, ob sich zum Beispiel ausgehend von dem NHC-stabilisierten Silyl(chloro)gernylen **45** Silylgernylidin-Komplexe anderer Übergangsmetalle als Molybdän herstellen lassen.



Schema 43: Verwendung des Gernylenoids **15** und des NHC-stabilisierten Silylgernylens **45** als Ausgangsmaterialien zur Gernylidin-Synthese.

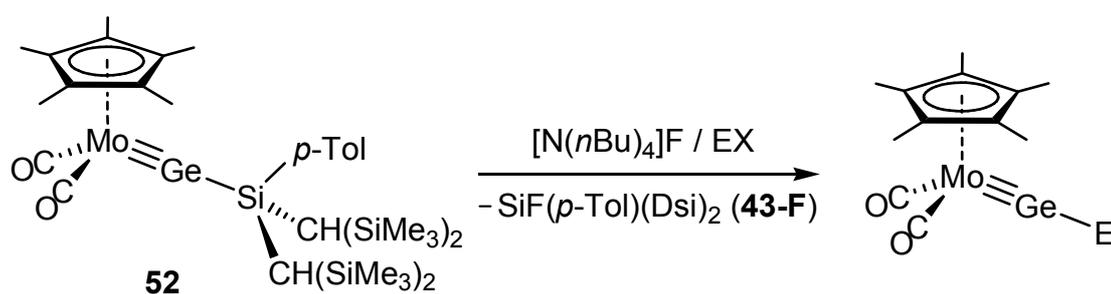
Durch die erhöhte thermodynamische Stabilität der NHC-stabilisierten Gernylene lassen sich Substituenten an das niedervalente Germanium-Zentrum einführen, die bisher in stabilen, freien Gernylenen nicht beobachtet wurden. Es scheint daher möglich über diesen Ansatz Zugang zu einer Vielfalt an potentiellen Gernylidin-Vorstufen zu erhalten, mit denen sich Gernylidin-Komplexe mit bisher nicht auftretenden Substituenten herstellen lassen.

Ebenfalls interessant wäre es, die Reaktion der Silyl(chloro)gernylene mit dem Boran **23** zu untersuchen. Es wurden erste Hinweise darauf erhalten, dass diese Carben-Abstraktionsreaktionen selektiv verlaufen und es wird vermutet, dass sich dabei die entsprechenden Digermene $\text{R}_3\text{Si}(\text{Cl})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Cl})\text{SiR}_3$ bilden. Die Reduktion dieser Verbindungen oder der entsprechenden Bromo-Derivate könnte Zugang zu silyl-substituierten Digerminen bieten. Diese Verbindungen könnten aufgrund der möglichen Silylspaltung ebenfalls neue Perspektiven in der Chemie der Digermine-Verbindungen eröffnen.



Schema 44: Mögliche Synthese von silyl-substituierten Digerminen.

Einen weiteren Zugang zu neuen Derivaten von Germylidin-Komplexen könnte die Fluorid-induzierte Silylsplaltung in Silylgermylidin-Komplexen in Anwesenheit von elektrophilen Abfangreagenzien EX bieten (Schema 45).

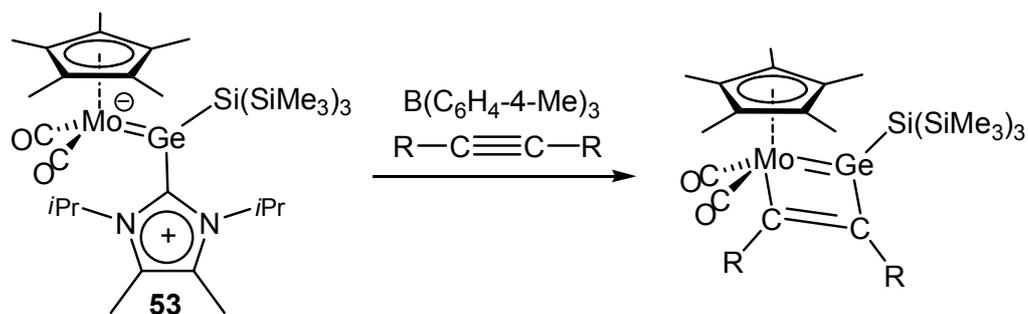


Schema 45: Mögliche Synthese bisher unzugänglicher Germylidin-Komplexe durch fluorid-induzierte Silylsplaltung in **52** und Abfangreaktion mit Elektrophilen.

Die Darstellung von Silylgermylidin-Komplexen weiterer Übergangsmetalle ist ebenfalls wünschenswert, da die fluorid-induzierte Silylsplaltung Zugang zu bisher beispiellosen Übergangsmetall-Clustern bieten könnte. Auch die Darstellung von Derivaten von **52**, die am Molybdän-Zentrum Substituenten mit größerem Raumbedarf enthalten, ist ein interessantes Synthesziel. Die Abspaltung des Silylsubstituenten in diesen Verbindungen könnte die Isolierung des dadurch formal entstehenden Germanium-Analogons von Carbido-Komplexen ermöglichen.

Auch im Fall des hypersilyl-substituierten NHC-Adduktes **53** gilt es herauszufinden, ob die beobachtete Dimerisierung nach der Abstraktion des N-heterocyclischen Carbens $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$ durch den Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Liganden am Molybdän-Zentrum unterdrückt werden kann.

Darüber hinaus wäre es interessant, die NHC-Abstraktion von **53** in Gegenwart von Acetylen-Derivaten durchzuführen (Schema 46). Dies könnte einen Zugang zu Metallagermacyclobutadien-Komplexen bieten, die eine Silyl-Gruppe enthalten und damit ebenfalls ein hohes Synthesepotential besitzen.



Schema 46: NHC-Abstraktionsreaktion von **53** in Gegenwart von Acetylenen zur Synthese von Silylsubstituierten Metallagermacyclobutadien-Komplexen.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse, die durch die Silylsplaltung der Silylgermylidin-Komplexe erhalten wurden, wäre es wünschenswert einen Zugang zu den analogen Silicium-Verbindungen zu erhalten.

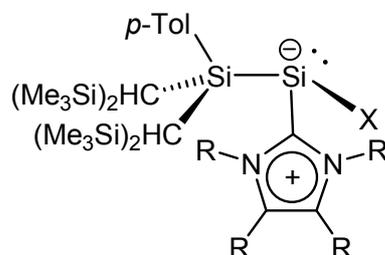


Abbildung 91: NHC-stabilisierte (Silyl)silylene als mögliche Ausgangsmaterialien für Silylsilylidin-Komplexe.

Um entsprechende Silylen-Verbindungen als Ausgangsstoffe für die Synthese von Silylsilylidin-Komplexen zu erhalten, sollten die Umsetzungen von NHC-stabilisierten Silicium(II)halogenid-Verbindungen $\text{SiX}_2(\text{NHC})$ ^[249,352–354] mit den sterisch anspruchsvollen Silaniden **35-Li**, **38-Li**, **40-Na**, **44-Li** und **43-Na** näher untersucht werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Experimente die den Umgang mit luftempfindlichen Stoffen beinhalteten wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon, 99,996 %) unter Verwendung von Schlenk-Technik oder Glove-Boxen (MBraun) durchgeführt. Das Inertgas wurde zur weiteren Aufreinigung über eine beheizte Kolonne mit Kupfer-Katalysator und eine Kolonne mit Molekularsieb (4 Å) geleitet. Die verwendeten Glasgeräte wurden in einem Ofen bei ca. 110 °C getrocknet und vor der Benutzung im Ölpumpenvakuum ($\approx 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt. Die Schiffe der verwendeten Glasapparaturen wurden üblicherweise mit Glisseal Hochvakuumfett gefettet. Falls die Reaktionen längere Rührzeiten oder längeres Kochen unter Rückfluss erforderten, wurde PTFE-Paste der Firma Roth verwendet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Kochen unter Rückfluss über adäquaten Trocknungsmitteln getrocknet (Tabelle 24) und vor der Verwendung durch Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast. Für luftunempfindliche Stoffe wurden kommerziell erhältliche Lösungsmittel ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 24: Zur Trocknung von Lösungsmitteln verwendete Reagenzien.

Lösungsmittel	Vortrocknung	Trocknung
<i>n</i> -Pentan, <i>n</i> -Heptan, C ₆ H ₅ F, CH ₃ CN	–	CaH ₂
<i>n</i> -Hexan	Na	Na/ Benzophenon, Tetraglyme
Toluol, DME	–	Na
Et ₂ O, THF	–	Na/ Benzophenon
CH ₂ Cl ₂	Sicapent	Na/Pb-Legierung
1,4-Dioxan	–	Na
Methanol	–	Mg/Mg(OMe) ₂

Das Überführen von Lösungsmitteln und Lösungen wurde mit Edelstahlkanülen (\varnothing 1 oder 2 mm) durch Anlegen eines Druckgradienten vorgenommen. Filtrationen wurden unter Verwendung von Whatman-Glasfaser-Filtern durchgeführt, die mit Teflon-Band an einem Ende einer Edelstahlkanüle befestigt wurden. Kleinere Mengen wurden mit Hilfe von Spritzen, in die das Filtermaterial eingepasst wurde, in der Glove-Box filtriert.

Zur Kühlung wurden Isopropanol / Trockeneis-Kühlbäder oder ein Kryostat der Firma Thermo Haake C50P verwendet. Das Erhitzen von Reaktionsgemischen erfolgte durch die Benutzung von Öl- oder Wasserbädern.

Das Entfernen von Lösungsmitteln erfolgte in der Regel durch Abkondensieren in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle unter Ölpumpenvakuum. Um die Operation bei höheren Drücken durchzuführen, wurde eine Membran-Pumpe verwendet.

Erhaltene Feststoffe wurden in der Regel unter Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1.2 Analytische Methoden

4.1.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an Bruker DMX-300, DPX-300, DPX-400 oder DMX-500 NMR-Spektrometern gemessen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet, anschließend umkondensiert und über 4 Å Molekularsieb gelagert.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden gegen das Restprotonen-Signal bzw. das natürliche ^{13}C -Signal des deuterierten Lösungsmittels relativ zu Tetramethylsilan kalibriert.

Tabelle 25: Trocknungsmittel für deuterierte Lösungsmittel und zur Kalibrierung verwendete Lage der Restprotonensignale und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der verwendeten Lösungsmittel relativ zu Tetramethylsilan. Die Multiplizität der Signale ist in Klammern angegeben.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	^1H -NMR, δ_{H} [ppm]	^{13}C -NMR, δ_{C} [ppm]
Benzol- d_6	Na	7.15 (br)	128.0 (3)
CDCl_3	CaH_2	7.24 (1)	53.8 (5)
CD_2Cl_2	CaH_2	5.32 (3)	77.0 (3)
CD_3CN	CaH_2	1.93 (5)	1.3 (7)
THF- d_8	Na	1.73 (br)	25.3 (5)
Toluol- d_8	Na	2.09 (5)	20.4 (7)

Die ^7Li -, ^{11}B -, ^{19}F -, ^{29}Si -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden gegen folgenden externe Standards kalibriert: LiCl (1M, H_2O), $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, CFCl_3 , SiMe_4 , H_3PO_4 (85 %) und SnMe_4 . Der Standard wurde in eine Glaskapillare gefüllt, diese wurde abgeschmolzen und zusammen mit dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel in ein 5 mm NMR Rohr überführt. Die Probe wurde anschließend zur Kalibrierung vermessen.

Die Zuordnung der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale erfolgte über eine Kombination von H,H-COSY, HMQC, HMBC und DEPT-Experimenten. Die Indices A und B wurden zur Unterscheidung von diastereotopen Gruppen herangezogen.

Zur Angabe der Signal-Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett, sept, Septett.

Die Bearbeitung und Visualisierung der NMR-Spektren erfolgte mit den Programmen MestReNova (Vers. 8.0.0-10524) und TopSpin (Vers. 3.0.).

4.1.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektren von Lösungen wurden an einem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer bei 20 °C gemessen, wozu IR-Küvetten mit KBr Fenstern verwendet wurden. Das Spektrometer hat eine Auflösung von 2 cm^{-1} . Die Probenpräparation luftempfindlicher Substanzen erfolgte in der Glove-Box. Die IR-spektroskopischen Messungen von Feststoffen erfolgten entweder als Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten, bzw. als KBr-Pressling an dem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer oder mit einem in einer Glove-Box platzierten Bruker Alpha FT-IR-Spektrometer mit Diamant ATR-Modul. Folgende Abkürzungen wurden für die Angaben der Bandenintensität verwendet: vs, sehr stark; s, stark; m, mittel; w, schwach; vw, sehr schwach. Die Bearbeitung und Visualisierung der IR-Spektren erfolgte mit dem Programm Omnic (Vers. 7.3). Die erhaltenen Messdaten sind in den Abbildungen als Absorptionsspektren dargestellt.

4.1.2.3 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einer elektrochemischen Arbeitsstation Autolab Eco, die einen Autolab PGSTAT₂₀ Potentiostat/Galvanostat beinhaltet, durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit der Autolab Software (Vers. 4.9) aufgenommen und bearbeitet. Die Experimente wurden in der Glove-Box in einer vollverglasten Dreielektroden-Zelle unter Argon durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoff-Scheibe mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus Platin-Draht (1,2 mm Durchmesser) und als Referenzelektrode diente eine 4 mM $\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2^+/0,1\text{ M } [\text{N}(\text{nBu})_4][\text{PF}_6]$ Lösung. Die zu analysierende Substanz wurde in 10 mL des jeweils angegebenen Lösungsmittels gelöst und die Messungen wurden in Anwesenheit von $[\text{N}(\text{nBu})_4][\text{PF}_6]$ ($c = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) als Leitsalz durchgeführt. Die Proben wurden jeweils bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten vermessen.

4.1.2.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario Micro Elementaranalyse-Gerät durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden in einer Glove-Box ca. 3 mg der zu analysierenden Substanz in ein Zinnschiffchen eingewogen. Die C,H,N-Analyse wurde dreimal durchgeführt, bei den angegebenen Werten handelt es sich um das arithmetische Mittel der drei Messergebnisse.

4.1.2.5 Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung

Geeignete Einkristalle wurden von der Mutterlauge der Kristallisation abgetrennt, kurz unter Vakuum getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre mit Fomblin® benetzt um sie während der Messung vor der Atmosphäre zu schützen. Unter dem Mikroskop wurde ein Einkristall ausgewählt, der anschließend auf den Goniometerkopf eines Diffraktometers aufgebracht wurde.

Die Datenakkumulationen zu den Kristallstrukturanalysen wurden an einem Bruker X8-Kappa ApexII Diffraktometer, einem STOE IPDS 2T Diffraktometer oder einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer durchgeführt. Alle drei Diffraktometer arbeiten mit Graphit-monochromatisierter Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und sind jeweils mit einer Tieftemperatur-Kühleinheit (Kryoflex, Bruker AXS GmbH oder Cryostream, Oxford Cryosystems) ausgerüstet. Die Visualisierung der Molekülstrukturen wurde mit dem Programm Diamond (Vers. 2.1c) durchgeführt. Zur Berechnung von Strukturparametern wurde das Programm Platon (Vers. 1.16)^[355,356] verwendet.

$$\sigma^2 = \frac{(\chi_i - \chi_u)^2}{(n^2 - n)} \quad (7)$$

Bei der Angabe von Durchschnittswerten wurde Gleichung (7) zur Berechnung der Standard-Abweichung herangezogen, wobei χ_i und χ_u den entsprechenden individuellen Wert, bzw. den ungewichteten Mittelwert darstellen und n der Anzahl der Werte entspricht.

4.1.2.6 UV-Vis Spektroskopie

Die Messung von UV-Vis-Spektren wurde an dem Gerät Evolution 300 der Firma Thermo aufgenommen. Die Messungen wurden in einer speziell angefertigten Quarzglasküvette mit Young-Verschluss unter Inertbedingungen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung getrocknet und entgast. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurden die Messungen mehrfach bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

4.1.2.7 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi (Dr. Tottoli, Patent 320338) bestimmt. Die zu analysierenden Substanzen wurden dazu unter Vakuum in Glaskapillaren eingeschmolzen und anschließend langsam erwärmt bis Schmelzen oder Zersetzung beobachtet wurden. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind korrigiert. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte durch Messung von drei Referenzsubstanzen (Vanillin, Smp. 83 °C; Phenancilin Smp. 136 °C; Koffein Smp. 237 °C).

4.1.2.8 Massenspektrometrie

Die Massespektren wurden in der Zentralanalytik der chemischen Institute der Universität Bonn auf einem MAT 95 XL oder einem MAT 90 Sektorfeldgerät gemessen. Als Ionisationsmethode wurde stets EI verwendet.

4.2 Synthesen

4.2.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (**9-Mo**)

Ein Gemisch aus 275 mg $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]$ (**8**, 0,85 mmol, 1,2 Äq.) und 300 mg $\text{GeCl}(\text{Ar}^{\text{Mes}})^{83}$ (**2**, 0,71 mmol, 1,0 Äq.) wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit 20 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und verfärbte sich dabei von gelb-braun nach grün. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde für weitere vier Stunden bei RT gerührt wobei sich die Farbe nach rot änderte. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1924 und 1862 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand⁸⁴ wurde mit *n*-Hexan ($3 \times 5\text{ mL}$) bei RT extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingengt und ca. 16 Stunden zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der rote, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde bei RT getrocknet.

Ausbeute: 160 mg (0,24 mmol, 34 %).

Eigenschaften: Rot-oranger, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: $178\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{GeMoO}_2$ ($673,21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 64,22; H 5,99.
gef. (%): C 64,64; H 6,17.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1921 (vs), 1857 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1924 (vs), 1862 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1932 (vs), 1873 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 1.78$ (s, 15H, C_5Me_5), 2.20 (s, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 2.25 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 6.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,5\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 6.97 (s, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 7.12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,5\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 12.0$ (s, 5C, C_5Me_5), 21.0 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 21.3 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 103.1 (s, 5C, C_5Me_5), 128.2 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 129.3 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 131.0 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3), 136.5 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Mes), 136.7

⁸³ Das *m*-Terphenyl(chloro)germylen **2** liegt im Festkörper als chlorverbrücktes Dimer $[\text{GeCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]_2$ vor^[44], zur Vereinfachung wird die Verbindung hier und im Folgenden als Monomer behandelt.

⁸⁴ Ein von dem Rückstand aufgenommenes NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigte fast ausschließlich die Signale des Produkts. Die angegebene Ausbeute ist nicht optimiert.

(s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 138.0 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 144.5 (s, 2C, 2 × C^{2,6}, C₆H₃), 164.5 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 234.6 (s, 2C, 2 × CO).

4.2.2 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₃W{Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)}] (10)

In einem Schlenkrohr wurden 320 mg Li[W(Cp*)(CO)₃] (0,78 mmol, 1,1 Äq.) und 300 mg GeCl(Ar^{Mes}) (**2**, 0,71 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und bei -30 °C mit ca. 20 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei -30 °C gerührt, wobei sich die Farbe nach grün änderte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand wurde mit ca. 20 mL eines Toluol/*n*-Hexan-Gemisches (5:1) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde zur Trockne eingeeengt und der grüne Rückstand wurde aus ca. 5 mL Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 200 mg (0,36 mmol, 51 %).

Eigenschaften: Grüner Feststoff. Gut löslich in Toluol und Diethylether, mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₃₇H₄₀GeO₃W (789,16 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1964 (s), 1875 (vs), 1850 (sh) [ν(CO)]. **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1964 (s), 1892 (s), 1880 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.56 (s, 15H, C₅Me₅), 2.12 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.51 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 6.77 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 7.10 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 7.36 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 9.8 (s, 5C, C₅Me₅), 21.0 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 21.5 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 104.2 (s, 5C, C₅Me₅), 129.0 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 129.2 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 129.4 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 136.6 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 136.7 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 137.1 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 142.4 (s, 2C, 2 × C^{2,6}, C₆H₃), 173.0 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃).⁸⁵

4.2.3 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂W≡Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)] (9-W)

In einem Schlenkkolben aus Quarzglas wurden 150 mg [Cp*(CO)₃W{Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)}] (**10**, 0,19 mmol) vorgelegt und in ca. 10 mL eines Toluol/*n*-Hexan-Gemisches (5:1) gelöst.

⁸⁵ Das Signal der Carbonylliganden wurde nicht detektiert.

Die grüne Lösung wurde für vier Stunden mit UV-Licht⁸⁶ bestrahlt, wobei sich die Farbe von grün nach rot änderte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2 × ca. 5 mL) extrahiert. Die rote Extraktionslösung wurde auf ca. 2 mL eingengt und zur Kristallisation bei -60 °C für ca. 16 Stunden gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der rote, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (0,07 mmol, 37 %).

Eigenschaften: Roter Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₃₆H₄₀GeO₂W (761,12 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1915 (s), 1849 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1918 (vs), 1855 (vs) [ν(CO)]. **IR** (*n*-Hexan, cm⁻¹): 1926 (vs), 1866 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.88 (s, 15H, C₅Me₅), 2.19 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 2.26 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 6.87 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 6.98 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 7.18 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 12.0 (s, 5C, C₅Me₅), 20.9 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 21.3 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 101.4 (s, 5C, C₅Me₅), 128.7 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 129.2 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 130.8 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 136.6 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 136.7 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 138.0 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 144.8 (s, 2C, 2 × C^{2,6}, C₆H₃), 167.5 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 224.0 (s, 2C, 2 × CO).

4.2.4 [(η⁵-C₅Me₂Ph₂H)(CO)₂Mo≡Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)] (11)

Ein Gemisch aus 380 mg [Li(DME)][Mo(Cp^{Ph})(CO)₃]⁸⁷ (**12**, 0,73 mmol, 1,0 Äq.) und 300 mg GeCl(Ar^{Mes}) (**2**, 0,72 mmol, 1,0 Äq.) wurde mit 20 mL Toluol (0 °C) versetzt. Das

⁸⁶ Für das Bestrahlungsexperiment wurde eine HPK 125 W Quecksilberdampf-Lampe verwendet. Die von der Lampe emittierte Strahlung hat die maximale Energie bei einer Wellenlänge von 365 nm, darüber hinaus emittiert sie auch Strahlung einer Wellenlänge von 435, 404, 313 und 253 nm. Die Lampe befand sich in einem Gefäß aus Quarz-Glas und wurde während des Experiments mit einem Wasserstrom gekühlt. Das Reaktionsgefäß wurde in einer Entfernung von ca. 5 cm von der Lampe platziert.

⁸⁷ Die Verbindung wurde durch die Reaktion von Mo(CO)₆ mit Li(Cp^{Ph}) in siedendem DME hergestellt (vgl. Synthese 4.2.49). Spektroskopische Daten: IR (DME, cm⁻¹): 1902 (vs), 1807 (vs), 1783 (m), 1719 (s) [ν(CO)]. ¹H-NMR (300,1 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ = 2.25 (s, 6H, C^{2,3}-Me, Cp^{Ph}), 3.27 (s, 6H, CH₃, DME), 3.43 (s, 4H, CH₂, DME), 5.56 (s, 1H, C⁵-H, Cp^{Ph}), 7.00–7.07 (m, 2H, 2 × C⁴-H, C₆H₅), 7.13–7.20 (m, 4H, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 7.48–7.53 (m, 4H, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅). ⁷Li-NMR (116,6 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ = -0.72. ¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm):

Reaktionsgemisch färbte sich sofort grün und wurde für ca. 15 Minuten in der Kälte gerührt. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde weitere vier Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Farbe über braun nach dunkel-rot änderte. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produktes bei 1932 und 1871 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (1 × 15 mL, 2 × 5 mL) bei RT extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingeeengt und für ca. 16 Stunden bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt und der rot-orange Rückstand wurde für zwei Stunden bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 460 mg (0,58 mmol, 80 %).

Eigenschaften: Rot-oranger Feststoff. Gut löslich in Toluol, Diethylether und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 169 $^{\circ}\text{C}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{GeMoO}_2$ (783,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 69,00; H 5,40.
gef. (%): C 68,69; H 5,38.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1922 (vs), 1858 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1932 (vs), 1871 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1939 (vs), 1880 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 1.96 (s, 6H, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 2.14 (s, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 2.18 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 5.98 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$, Cp^{Ph}), 6.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,5\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 6.87 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 18,5\text{ Hz}$, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 6.97–7.04 (m, 2H, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 7.05–7.15 (m, 5H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3), 7.34–7.38 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 12.6 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 20.9 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 21.3 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 87.2 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$, Cp^{Ph}), 105.0 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 110.5 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$, Cp^{Ph}), 126.9 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 128.0 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 128.1 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 129.4 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 130.3 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 131.4 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3), 135.9 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Mes), 136.2 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, C_6H_5), 136.8 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 138.3 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 144.5 (s, 2C, $2 \times \text{C}^{2,6}$, C_6H_3), 164.8 (s, 1C, Ge-C^1 , C_6H_3), 232.5 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

δ = 13.2 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 58.9 (s, 2C, CH_3 , DME), 72.7 (s, 2C, CH_2 , DME), 88.7 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$, Cp^{Ph}), 103.6 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 108.7 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$, Cp^{Ph}), 125.6 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, Ph), 128.0 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Ph), 130.5 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, Ph), 139.9 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Ph), 237.8 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

4.2.5 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-Mo**)

Eine Lösung von 1,15 g $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ (**14**, 1,50 mmol, 2,0 Äq.) in 10 mL THF wurde zu einer Lösung von 0,69 g $\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ (**13-Diox**, 2,98 mmol, 1,0 Äq.) in 15 mL THF bei 0 °C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 15 Minuten in der Kälte gerührt, dann eine weitere Stunde bei RT. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei RT entfernt, wonach $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}^{88}$ (**15**) als gelber Feststoff im Reaktionsgefäß zurück blieb. Festes $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ (**4**) (0,76 g, 3,02 mmol, 1,0 Äq.) wurde hinzugegeben und das Feststoffgemisch wurde bei 0 °C mit 20 mL vorgekühltem Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2,5 Stunden auf RT erwärmt wobei sich die Farbe von gelb über braun nach rot änderte. Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1930 und 1868 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde bei RT mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 4 mL eingengt und für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -30 °C entfernt und der kristalline, rot-orange Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,13 g (2,17 mmol, 73 %).

Eigenschaften: Rot-oranger, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol, Diethylether und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 85 °C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{GeMoO}_2\text{Si}_3$ (521,23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 39,17; H 6,19.
gef. (%): C 39,28; H 6,38.

CAS-Nummer: 1354770-84-5

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 3122 (vw), 3100 (vw), 2949 (m), 2898 (m), 1916 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1865 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1410 (m), 1301 (vw), 1264 (s), 1253 (s), 1248 (s), 1105 (w), 1056 (m), 1009 (w), 1001 (w), 819 (vs), 789 (vs), 714 (s), 658 (vs), 618 (s), 596 (s), 539 (s), 510 (s), 484 (s), 470 (vs). **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1930 (vs), 1868 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1935 (vs), 1873 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1941 (vs), 1881 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

⁸⁸ Das Gernylenoid $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}^{[72]}$ (**15**) wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und per NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die NMR-Spektren zeigten nur wenig Verunreinigungen, so dass die Substanz ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. NMR-spektroskopische Daten von **15**: $^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.56$ (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 1.31 (m, 12H, 3 × THF), 3.53 (m, 12H, 3 × THF). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -4.4$ (s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$). Die Verbindung **15** wurde für die Synthesen von **17-W**, **18**, **19** und **20** analog hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.34$ (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 4.88 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.7$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 72.6 (s, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 86.6 (s, 5C, C_5H_5), 231.7 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -5.5$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 3Si, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).

4.2.6 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-W**)

In einem Schlenkrohr wurden 330 mg $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ (**15**, 0,55 mmol, 1,00 Äq.) und 215 mg $\text{K}[\text{W}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ (**16**, 0,58 mmol, 1,05 Äq.) vorgelegt und mit 20 mL Toluol (0°C) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde acht Stunden gerührt und erwärmte sich während dessen auf RT. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan ($2 \times \text{ca. } 5 \text{ mL}$) bei RT extrahiert. Die Extraktions-Lösung wurde auf ca. 2 mL eingeeengt und für 16 Stunden zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration bei -30°C abgetrennt und der rot-braune, kristalline Rückstand wurde eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0,26 mmol, 79 %).

Eigenschaften: Rot-brauner, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 140°C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{GeO}_2\text{Si}_3\text{W}$ ($609,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber.(%): C 33,52; H 5,30.
gef.(%): C 33,82; H 5,53.

CAS-Nummer: 1354770-87-8

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 3124 (vw), 3103 (vw), 2950 (m), 2898 (m), 1909 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1857 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1413 (m), 1302 (vw), 1253 (s), 1248 (s), 1104 (w), 1055 (m), 1007 (w), 1000 (w), 821 (vs), 804 (vs), 790 (vs), 715 (s), 661 (vs), 618 (s), 589 (s), 538 (s), 517 (m), 475 (vs). **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1924 (vs), 1860 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1935 (vs), 1875 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.34$ (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 4.83 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.5$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 68.4 (s, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 84.7 (s, 5C, C_5H_5), 220.2 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -6.1$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 52,5$ Hz, 3Si, C(SiMe_3)₃).

4.2.7 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**18**)

In einem Schlenkrohr wurden 443 mg $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ (**15**, 0,74 mmol, 1,0 Äq.) und 274 mg $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**47**, 0,74 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und die Mischung wurde mit 20 mL Toluol (0 °C) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2,5 Stunden auf RT erwärmt wobei sich die Farbe von gelb über grün-braun nach rot-braun änderte. Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1918 und 1855 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde mit *n*-Hexan (1 × 15 mL, 1 × 5 mL) bei RT extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 2 mL eingengt und für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -30 °C abgetrennt und der kristalline, rot-braune Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (0,44 mmol, 59 %).

Eigenschaften: Rot-brauner, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 151 °C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{GeMoO}_2\text{Si}_3$ (591,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 44,68; H 7,16.
gef. (%): C 44,62; H 7,54.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1907 (vs), 1842 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1918 (vs), 1855 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1928 (vs), 1868 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.34$ (s, 27H, C(SiMe_3)₃), 1.98 (s, 15H, C_5Me_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.6$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 52,5$ Hz, 9C, C(SiMe_3)₃), 12.2 (s, 5C, C_5Me_5), 69.2 (s, 1C, C(SiMe_3)₃), 102.5 (s, 5C, C_5Me_5), 234.9 (s, 2C, 2 × CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -5.6$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 52,5$ Hz, 3Si, C(SiMe_3)₃).

4.2.8 $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**19**)

In einem Schlenkrohr wurden 311 mg $\text{Li}(\text{THF})_3\text{GeCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ (**15**, 0,52 mmol, 1,0 Äq.) und 251 mg $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Ind})(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$ (0,52 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und die Mischung wurde mit 20 mL Toluol (0 °C) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von einer Stunde auf RT erwärmt und drei Stunden gerührt. Die Farbe änderte sich dabei von gelb über braun nach rot und ein von der Reaktionslösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1929 und 1866 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) bei RT extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingengt und für neun Tage bei -60 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -78 °C entfernt und der kristalline, rot-orange Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 249 mg (0,44 mmol, 85 %).

Eigenschaften: Rot-oranger, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 91 °C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{GeMoO}_2\text{Si}_3$ (571,28 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 44,15; H 6,00.
gef. (%): C 43,54; H 6,05.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1914 (vs), 1853 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1929 (vs), 1866 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1940 (vs), 1879 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 0.24 (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 5.13 (t, $^3J(\text{H,H}) = 3,1$ Hz, 1H, $\text{C}^2\text{-H}$, Ind), 5.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3,1$ Hz, 2H, $\text{C}^{1,3}\text{-H}$, Ind), 6.66 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6,6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 3,1$ Hz, 2H, $\text{C}^{5,6}\text{-H}$, Ind), 7.22 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6,6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 3,1$ Hz, 2H, $\text{C}^{4,7}\text{-H}$, Ind).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 4.5 (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,2$ Hz, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 73.3 (s, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 75.9 (s, 2C, $\text{C}^{1,3}\text{-H}$, Ind), 92.3 (s, 1C, $\text{C}^2\text{-H}$, Ind), 111.3 (s, 2C, $\text{C}^{3a,7a}$, Ind), 123.0 (s, 2C, $\text{C}^{5,6}\text{-H}$, Ind), 124.5 (s, $\text{C}^{4,7}\text{-H}$, Ind), 231.7 (s, 2C, 2 × CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = -5.4 (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,2$ Hz, 3Si, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).

4.2.9 [(Tp')(CO)₂Mo≡Ge{C(SiMe₃)₃}] (20)

In einem Schlenkrohr wurden 443 mg Li(THF)₃GeCl₂{C(SiMe₃)₃} (**15**, 0,74 mmol, 1,0 Äq.) und 406 mg Na[Mo(Tp')(CO)₂(PMe₃)] (0,74 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und die Mischung wurde mit 20 mL Toluol (0 °C) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2,5 Stunden auf RT erwärmt wobei sich die Farbe von gelb über grün-braun nach rot-braun änderte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde mit *n*-Hexan (1 × 15 mL, 1 × 5mL) bei RT extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 2 mL eingeeengt und für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -30 °C entfernt und der kristalline, rot-braune Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 287 mg (0,38 mmol, 51 %).

Eigenschaften: Rot-brauner, kristalliner Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 151 °C

Elementaranalyse: C₂₇H₄₉BGeMoN₆O₂Si₃ (753,36 g·mol⁻¹)

ber. (%): C 43,04; H 6,56; N 11,16.

gef. (%): C 43,51; H 6,87; N 10,65.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1913 (vs), 1833 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1916 (vs), 1840 (vs) [ν(CO)]. **IR** (*n*-Hexan, cm⁻¹): 1924 (vs), 1851 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.44 (s, 27H, 3 × SiMe₃), 2.05; 2.74 (s, 6H, 2 × N-CCH₃'), 2.14; 2.68 (s, 12H, 4 × N-CCH₃'), 5.38 (s, 1H, CH'), 5.63 (s, 2H, 2 × CH).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 5.5 (s, ¹J(Si,C) = 52,0 Hz, 9C, 3 × SiMe₃), 12.7; 15.5 (s, 2C, 2 × N-CCH₃'), 12.6; 18.7 (s, 4C, 4 × N-CCH₃'), 69.7 (s, 1C, C(TMS)₃), 106.5 (s, 2C, CH), 107.4 (s, 1C, CH'), 144.01; 153.4 (s, 2C, 2 × N-CCH₃'), 143.96; 150.4 (s, 4C, 4 × N-CCH₃'), 229.4 (s, 2C, 2 × CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -4.1 (s, ¹J(Si,C) = 52,0 Hz, 3Si, 3 × SiMe₃).

4.2.10 [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo=Ge(Im-Me₄)(C₆H₃-2,6-Mes₂)] (1-Im)

Eine Lösung von 31 mg Im-Me₄ (**21**, 0,25 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol wurde bei RT langsam zu einer roten Lösung von 150 mg [Cp(CO)₂Mo≡Ge(Ar^{Mes})] (**1**, 0,25 mmol,

1,0 Äq.) in 10 mL Toluol gegeben. Während der Zugabe änderte sich die Farbe von rot nach grün. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei RT entfernt, der grüne Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 × 5 mL) bei RT gewaschen und für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 137 mg (0,19 mmol, 76 %).

Eigenschaften: Grünes Pulver, löslich in Toluol und THF, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 205 °C.

Elementaranalyse: C₃₈H₄₂GeMoN₂O₂ (727,29 g·mol⁻¹).

ber. (%): C 62,76; H 5,82; N 3,85.

gef. (%): C 62,84; H 5,92; N 3,80.

CAS-Nummer: 1354770-95-8

Spektroskopische Daten:

IR (Toluol, cm⁻¹): 1859 (vs), 1783 (s) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.25 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 2.13 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 2.16 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 3.06 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 5.18 (s, 5H, C₅H₅), 6.76 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 6.81 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 7.14 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 7.9 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 21.0 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 21.6 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 33.3 (s, 2C, 2 × N-Me, Im-Me₄), 88.1 (s, 5C, C₅H₅), 123.8 (C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 128.5 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 129.0 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 130.1 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 136.4 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 136.5 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 140.8 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 145.6 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 158.6 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 171.9 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄), 242.6 (s, 2C, 2 × CO).

UV-Vis: λ_{max} = 425 (11268,1 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 572 (464,8 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

4.2.11 [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo=Ge(Im-Me₄)(C₆H₃-2,6-Trip₂)] (7-Im)

Eine Lösung von 16 mg Im-Me₄ (**21**, 0,13 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol wurde bei RT langsam zu einer rot-orangen Lösung von 100 mg [Cp(CO)₂Mo≡Ge(Ar^{Trip})] (**7**, 0,13 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol gegeben. Während der Zugabe änderte sich die Farbe nach braun. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der braune Rückstand wurde mit 3 mL eines Toluol/*n*-Hexan-Gemischs (1:2) versetzt, auf ca. 50 °C erwärmt und warm filtriert. Das Filtrat wurde für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur

Kristallisation gelagert, die Mutterlauge wurde per Filtration in der Kälte abgetrennt und der braune, kristalline wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 53 mg (0,06 mmol, 46 %).

Eigenschaften: Brauner, kristalliner Feststoff. Löslich in Toluol und THF, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse: $C_{50}H_{66}GeMoN_2O_2$ (895,61 g·mol⁻¹)

ber. (%): C 67,05; H 7,43; N 3,13.

gef. (%): C 67,59; H 7,66; N 2,84.

Spektroskopische Daten:

IR (Toluol, cm⁻¹): 1862 (vs), 1786 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (400,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.16 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 12H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 24H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B + 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 1.40 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 2.83 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 3.04 (br s, Δv_{1/2} = 22,9 Hz, 4H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 3.13 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 4.95 (s, 5H, C₅H₅), 6.95–6.98 (m, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 7.00–7.05 (m, 1H, C⁴-H, C₆H₃), 7.16 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Trip).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 8.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 23.0 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 24.3 (s, 4C, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 26.2 (br s, Δv_{1/2} = 8,3 Hz, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 31.3 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 32.8 (s, 2C, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 34.8 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 88.3 (s, 5C, C₅H₅), 121.7 (br s, Δv_{1/2} = 6,8 Hz, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Trip), 124.5 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 126.5 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 131.7 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 139.8 (s, 2C, 2 × C¹, Trip), 144.4 (br s, Δv_{1/2} = 3,7 Hz, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 147.7 (br s, Δv_{1/2} = 6,0 Hz, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 148.3 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 159.8 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 174.3 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄), 244.6 (s, 2C, 2 × CO).

UV-Vis: λ_{max} = 433 (12519,5 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 555 (607,3 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

4.2.12 [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo=Ge(Im-Me₄){C(SiMe₃)₃}] (17-Mo-Im)

Eine Lösung von 48 mg Im-Me₄ (**21**, 0,39 mmol, 1,0 Äq.) in 5 mL Toluol wurde bei RT langsam zu einer Lösung von 200 mg [Cp(CO)₂Mo≡Ge{C(SiMe₃)₃}] (**17-Mo**, 0,38 mmol, 1,0 Äq.) in 5 mL Toluol getropft. Während der Zugabe änderte sich die Farbe der Lösung von rot-orange nach rot-braun. Nach 30 Minuten Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wurde mit einer Toluol/*n*-Hexan Mischung (1:1, 2 × 3 mL)

extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 2 mL eingeeengt und es wurden fünf Tropfen *n*-Hexan zu der konzentrierten Lösung gegeben. Die Lösung wurde für ca. 16 Stunden bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration abgetrennt und der kristalline, rot-braune Rückstand wurde bei RT für eine Stunde getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (0,26 mmol, 69 %).

Eigenschaften: Brauner, kristalliner Feststoff. Löslich in Toluol und THF, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{GeMoN}_2\text{O}_2\text{Si}_3$ ($645,41\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ber. (%): C 44,66; H 6,87; N 4,34.

gef. (%): C 44,49; H 6,75; N 4,24.

CAS-Nummer: 1354770-88-9

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 3688 (vw), 3603 (vw), 3537 (vw), 3112 (vw), 3070 (vw), 2989 (w), 2953 (m), 2903 (w), 1847 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1770 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1651 (m), 1468 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1399 (m), 1382 (m), 1367 (w), 1290 (vw), 1255 (s), 1241 (sh), 1164 (vw), 1109 (w), 1092 (w), 1060 (vw), 1004 (m), 822 (vs), 775 (vs), 738 (m), 713 (m), 675 (s), 650 (s), 619 (m), 599 (s), 564 (s), 530 (m), 501 (s), 468 (m), 407 (w). **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1861 (vs), 1785 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.36$ (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 1.29 (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me_4), 3.59 (s, 6H, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me_4), 5.34 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 6.2$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 51,1\text{ Hz}$, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 7.9 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me_4), 34.8 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me_4), 39.5 (s, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 89.6 (s, 5C, C_5H_5), 125.0 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me_4), 172.9 (s, 1C, Ge-C^2 , Im-Me_4), 243.7 (s, 2C, 2 \times CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K ppm): $\delta = -5.9$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 51,1\text{ Hz}$, 3Si, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 400$ ($7422,5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 520 ($252,8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

4.2.13 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-W-Im**)

Eine Lösung von 41 mg Im-Me₄ (**21**, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) in 5 mL Toluol wurde bei RT langsam zu einer Lösung von 200 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**17-W**, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) in 5 mL Toluol gegeben. Die Lösung verfärbte sich während der Zugabe von rot-orange nach rot-braun-violett und wurde eine halbe Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan (2 × ca. 5 mL) gewaschen und der dunkelrot-violette Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0,26 mmol, 79 %).

Eigenschaften: Rot-violetter, kristalliner Feststoff. Löslich in Toluol und THF, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 140 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C₂₄H₄₄GeN₂O₂Si₃W (733,32 g·mol⁻¹)

ber. (%): C 39,31; H 6,05; N 3,82.

gef. (%): C 40,27; H 6,05; N 3,75.

CAS-Nummer: 1354770-90-3

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 3679 (vw), 3593 (vw), 3528 (vw), 3070 (vw), 2983 (w), 2953 (m), 2902 (w), 1842 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1765 (vs) [$\nu(\text{CO})$], 1652 (m), 1576 (vw), 1467 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1399 (m), 1382 (m), 1367 (w), 1255 (s), 1241 (sh), 1164 (vw), 1108 (w), 1093 (w), 1061 (vw), 1010 (w), 1003 (w), 971 (vw), 824 (vs), 803 (sh), 784 (vs), 738 (m), 713 (w), 676 (s), 651 (s), 603 (s), 562 (s), 500 (m), 487 (m), 466 (w). **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1854 (vs), 1779 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.35 (s, 27H, C(SiMe₃)₃), 1.30 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 3.68 (s, 6H, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 5.31 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 6.0 (s, ¹J(Si,C) = 51,4 Hz, 9C, C(SiMe₃)₃), 7.8 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 33.7 (s, 2C, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 36.8 (s, 1C, C(SiMe₃)₃), 88.1 (s, 5C, C₅H₅), 124.9 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 178.3 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄), 234.1 (s, 2C, 2 × CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -7.0 (s, ¹J(Si,C) = 51,4 Hz, 3Si, C(SiMe₃)₃).

UV-Vis: λ_{max} = 392 (9733,6 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 514 (464,8 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

4.2.14 [NEt₄][(η^5 -C₅H₅)(CO)₂Mo=Ge(N₃)(C₆H₃-2,6-Trip₂)] (7-N₃)

Eine Lösung von 200 mg [Cp(CO)₂Mo≡Ge(Ar^{Trip})] (**7**, 0,26 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL THF wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 45 mg [NEt₄]N₃ (0,26 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL THF gegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der rote, ölige Rückstand wurde in ca. 1 mL Toluol aufgenommen und anschließend tropfenweise mit *n*-Pentan versetzt bis eine leichte Trübung auftrat. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat wurde zwei Wochen bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der rote, kristalline Rückstand wurde zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 153 mg (0,16 mmol, 62 %).

Eigenschaften: Roter, kristalliner, sehr luftempfindlicher Feststoff. Sehr gut löslich in Toluol, Benzol und THF, schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse: C₅₁H₆₄GeMoN₄O₂ (933,59 g·mol⁻¹)
ber. [%]: C 65,91; H 6,91; N 6,00.
gef. [%]: C 65,53, H 6,91; N 4,95.

Spektroskopische Daten:

IR (THF, cm⁻¹): 2070 [ν (N₃)], 1835 (vs), 1769 (vs) [ν (CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.49 (t, ³J(H,H) = 7,2 Hz, 12H, NCH₂CH₃), 1.23 (d, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 12H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 1.38 (d, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 12H, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 1.67 (d, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 12H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 2.32 (q, ³J(H,H) = 7,2 Hz, 8H, NCH₂CH₃), 2.94 (sept, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 2H, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 3.51 (sept, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 4H, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 5.16 (s, 5H, C₅H₅), 7.25–7.32 (m, 3H, C^{3,4,5}-H, C₆H₃), 7.33 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Trip).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 7.1 (s, 4C, NCH₂CH₃), 23.2 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 24.5 (s, 4C, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 26.5 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 31.4 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-CHMe_AMe_B, Trip), 35.1 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe₂, Trip), 52.2 (s, 4C, NCH₂CH₃), 85.2 (s, 5C, C₅H₅), 120.9 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Trip), 126.5 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 129.8 (s, 2C C^{3,5}-H, C₆H₃), 138.6 (s, 2C, 2 × C¹, Trip), 143.8 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 147.6 (s, 4C, 2 × C^{2,6}, Trip), 147.7 (s, 2C, 2 × C⁴, Trip), 163.5 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 241.7 (s, 2C, 2 × CO).

4.2.15 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)] (\text{1-H}_2\text{O})$

Eine Lösung von H_2O in 1,4-Dioxan (0,56 M, 0,59 mL, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) wurde langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 200 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (**1**, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Et_2O gegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt wobei sie sich von rot nach hellbraun verfärbte. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1953 und 1886 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei RT entfernt. Der hellbraune Rückstand wurde mit 2 mL ca. 50°C warmen *n*-Hexan extrahiert und die Extraktionslösung wurde bei -30°C für ca. 16 Stunden zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde abfiltriert und das Produkt wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (0,10 mmol, 61 %).

Eigenschaften: Brauner, kristalliner Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether, sehr gut in Toluol.

Schmelzpunkt: **1-H₂O** beginnt sich bei 150°C zu zersetzen.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{GeMoO}_3$ ($603,11\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 59,95; H 5,19.
gef. (%): C 60,39; H 5,53.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 3591 (m) [$\nu(\text{OH})$], 1948 (vs), 1878 (vs), 1857(sh) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1953 (vs), 1886 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1954 (vs), 1886 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1964 (vs), 1960 (vs) 1921(s), 1893 (s) [$\nu(\text{CO})$].

¹H-NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -7.74$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 19,4\text{ Hz}$, 1H, Mo-*H*), 2.17 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 2.26 (s, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 3.89 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 32,6\text{ Hz}$, 1H, Ge-*OH*), 4.56 (s, 5H, C_5H_5), 6.88 (s, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 6.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,4\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 7.22 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,4\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3).

¹H-NMR (300,1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): $\delta = -7.92$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 19,0\text{ Hz}$, 1H, Mo-*H*), 2.12 (s, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 2.26 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 3.58 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 4,6\text{ Hz}$, 1H, Ge-*OH*), 4.99 (s, 5H, C_5H_5), 6.89 (s, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 7.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,6\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 7.50 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,6\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3).

¹H-NMR (300,1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 203 K, ppm): $\delta = -8.73$ (s, 1H, Mo-*H*), 2.06 (s, 3H, $\text{C}^2\text{-Me}$, Mes)*, 2.11 (s, 3H, $\text{C}^2\text{-Me}$, Mes)*, 2.13 (s, 3H, $\text{C}^4\text{-Me}$, Mes)*, 2.14 (s, 3H, $\text{C}^4\text{-Me}$, Mes)*, 2.26 (s, 6H, $\text{C}^6\text{-Me} + \text{C}^6\text{-Me}$, Mes)*, 3.57 (s, 1H, Ge-*OH*), 5.17 (s, 5H, C_5H_5), 6.92 (s, 1H, $2 \times \text{C}^3\text{-H}$, Mes)**, 6.94 (s, 1H, $2 \times \text{C}^5\text{-H}$, Mes)**, 6.98 (s, 1H, $2 \times \text{C}^3\text{-H}$, Mes)**, 7.10 (d,

$^3J(\text{H,H}) = 7,6 \text{ Hz}$, 1H, C³-H, C₆H₃), 7.14(d, $^3J(\text{H,H}) = 7,6 \text{ Hz}$, 1H, C⁵-H, C₆H₃), 7.50 (s, 1H, 2 × C⁵-H, Mes)**, 7.59 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,6 \text{ Hz}$, 1H, C⁴-H, C₆H₃).⁸⁹

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 21.1$ (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 21.6 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 87.5 (s, 5C, C₅H₅), 128.0 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 128.9 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 130.6 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 137.0 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 137.5 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 138.0 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 144.3 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 154.7 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 234.3 (s, 2C, 2 × CO).⁹⁰

4.2.16 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(D)Mo{Ge(OD)(C₆H₃-2,6-Mes₂)}] (1-D₂O)

Durch die Reaktion von **1** mit D₂O wurde analog zur Synthese von **1-H₂O** die Verbindung [Cp(CO)₂(D)Mo=Ge(OD)(C₆H₃-2,6-Mes₂)] **1-D₂O** in 73 % Ausbeute hergestellt.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2651 (m) [ν(OD)], 1948 (vs), 1878 (vs) 1857(sh) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K ppm): $\delta = 2.17$ (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.26 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 4.56 (s, 5H, C₅H₅), 6.88 (s, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 6.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,5 \text{ Hz}$, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 7.22 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,5 \text{ Hz}$, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

²H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K ppm): $\delta = -7.68$ (s, 1D, Mo-D), 3.90 (s, 1D, Ge-OD).

4.2.17 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(H)Mo=Ge(OH)(C₆H₃-2,6-Trip₂)] (7-H₂O)

Durch die Reaktion von **7** mit H₂O wurde analog zur Synthese von **1-H₂O** die Verbindung [Cp(CO)₂(H)Mo=Ge(OH)(C₆H₃-2,6-Trip₂)] **7-H₂O** in 77 % Ausbeute hergestellt.

Ausbeute: 154 mg (0,20 mmol, 77 %).

Eigenschaften: Brauner Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether, sehr gut in Toluol.

Schmelzpunkt: Die Verbindung beginnt sich bei 125 °C zu zersetzen.

⁸⁹ Die mit einem (*) bzw. zwei (**) Sternchen markierten Signale sind möglicherweise untereinander vertauscht.

⁹⁰ Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **1-H₂O** in THF-*d*₈ bei 203 K zeigt fünf Signale für die sechs Methylgruppen der Mesitylringe ($\delta = 21.4$ (2C), 21.89, 21.93, 22.0, 22.1 ppm), eines für den Cp-Liganden ($\delta = 89.1$ ppm), 18 Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome ($\delta = 128.2, 128.4, 128.6, 128.9, 129.2, 129.4, 135.3, 136.6, 137.0, 137.2, 137.8, 137.9, 138.4, 138.6, 139.9, 144.3, 144.5, 154.9$ ppm) und zwei Signale für die Carbonyl-Liganden ($\delta = 236.3$ und 236.9 ppm).

Elementaranalyse: $C_{17}H_{34}GeMoO_3Si_3$ (539,24 g·mol⁻¹) ber. (%): C 37,86; H 6,36.
gef. (%): C 37,76; H 6,21.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 3610 (m) [ν(OH)], 3109 (vw), 2977 (sh), 2954 (m), 2899 (m), 2174 (m), 2006 (m), 1935 (s) [ν(CO)], 1857 (vs) [ν(CO)], 1639 (m), 1613 (m), 1507 (w), 1443 (w), 1422 (m), 1388 (w), 1372 (w), 1297 (vw), 1251 (s), 1193 (w), 1138 (vw), 1108 (vw), 1058 (w), 1009 (m), 945 (vw), 824 (vs), 789 (vs), 711 (m), 665 (s), 643 (m), 620 (s), 601 (m), 586 (s), 516 (s), 504 (m), 472 (vs), 435 (m), 416 (m). **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1954 (vs), 1883 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Et₂O, cm⁻¹): 1955 (vs), 1886 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -7.79 (br s, Δν_{1/2} = 12,9 Hz, 1H, Mo-H), 0.44 (s, 27H, C(SiMe₃)₃), 3.80 (br s, Δν_{1/2} = 12,2 Hz, 1H, Ge-OH), 4.66 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 5.7 (s, ¹J(Si,C) = 52,3 Hz, 9C, C(SiMe₃)₃), 45.4 (br s, 1C, C(SiMe₃)₃), 89.1 (s, 5C, C₅H₅), 236.9 (s, 2C, 2 × CO).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₇D₈, 198 K; ppm): δ = 5.2 (s, ¹J(Si,C) = 52,3 Hz, 9C, C(SiMe₃)₃), 43.1 (s, 1C, C(SiMe₃)₃), 89.2 (s, 5C, C₅H₅), 237.7 (s, 1C, CO_A), 239.4 (s, 1C, CO_B).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -3.3 (s, ¹J(Si,C) = 52,3 Hz, C(SiMe₃)₃).

4.2.19 [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂(H)W=Ge(OH){C(SiMe₃)₃}] (17-W-H₂O)

Durch die Reaktion von **17-W** mit H₂O wurde analog zur Synthese von **17-Mo-H₂O** die Verbindung [Cp(CO)₂(H)W=Ge(OH){C(SiMe₃)₃}] **17-W-H₂O** in 73 % Ausbeute hergestellt.

Ausbeute: 150 mg (0,24 mmol, 73 %).

Eigenschaften: Brauner Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether, sehr gut in Toluol.

Schmelzpunkt: 96 °C.

Elementaranalyse: $C_{17}H_{34}GeO_3Si_3W$ (627,15 g·mol⁻¹) ber.(%) C 32,56; H 5,46.
gef. (%) C 31,64; H 5,45.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 3614 (m) [ν(OH)], 3564 (w), 3113 (vw), 2954 (m), 2899 (m), 2001 (vw), 1925 (s) [ν(CO)], 1840 (vs) [ν(CO)], 1421 (m), 1388 (w), 1294 (vw), 1251 (s), 1118 (m), 1081 (vw), 1061 (vw), 1007 (m), 825 (vs), 791 (s), 713 (m), 665 (s), 637 (m), 616 (m), 522

(m), 490 (w), 471 (m), 438 (w). **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1946 (vs), 1873 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1949 (vs), 1876 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = -7.58$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 6,3$ Hz, 1H, Mo-H), 0.45 (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 3.93 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 12,2$ Hz, 1H, Ge-OH), 4.64 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 5.8$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 44.4 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 8,3$ Hz, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 87.1 (s, 5C, C_5H_5), 225.2 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = -3.4$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 3 Si, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).

4.2.20 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-MeOH)

Eine Lösung von CH_3OH in 1,4-Dioxan (0,24M, 1,40 mL, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) wurde langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 200 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (**1**, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Diethylether gegeben. Nach der Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung wurde fünf Stunden bei RT gerührt wobei sie sich von rot nach hellbraun verfärbte. Der vollständige Umsatz wurde durch Aufnahme eines IR-Spektrums bestätigt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der hellbraune Rückstand wurde mit 3 mL ca. 50°C warmen *n*-Hexan extrahiert und die Extraktionslösung wurde bei -30°C für ca. 16 Stunden zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde abfiltriert und der braune Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 173 mg (0,27 mmol, 82 %).

Eigenschaften: Brauner Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether, sehr gut in Toluol.

Schmelzpunkt: Verbindung **1-MeOH** beginnt sich bei 148°C zu zersetzen.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{GeMoO}_3$ ($639,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 60,51; H 5,40.
gef. (%): C 61,01; H 5,79.

Spektroskopische Daten:

IR (KBr, cm^{-1}): 1941 (vs), 1856 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Diethylether, cm^{-1}): 1954 (vs) 1896 (sh), 1887 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -7.78$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 14,5$ Hz, 1H, Mo-H), 2.24 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 9,5$ Hz, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 2.16 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 3.51 (s, 3H, Ge-

OMe), 4.70 (s, 5H, C_5H_5), 6.85 (s, 4H, $2 \times C^{3,5}\text{-H}$, Mes), 6.96 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 2H, $C^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 7.22 (t, ${}^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H, $C^4\text{-H}$, C_6H_3).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 21.1$ (s, 2C, $2 \times C^4\text{-Me}$, Mes), 21.4 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 6,6$ Hz, 4C, $2 \times C^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 53.4 (s, 1C, Ge-*OMe*), 87.5 (s, 5C, C_5H_5), 127.9 (s, 2C, $C^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 128.7 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 6,5$ Hz, 4C, $2 \times C^{3,5}\text{-H}$, Mes), 130.3 (s, 1C, $C^4\text{-H}$, C_6H_3), 137.1 (s, 2C, $2 \times C^1$, Mes), 137.5 (br s, 4C, $2 \times C^{2,6}\text{-Me}$, Mes)*, 138.0 (s, 2C, $2 \times C^4\text{-Me}$, Mes), 144.2 (s, 2C, $C^{2,6}$, C_6H_3), 155.4 (s, 1C, Ge- C^1 , C_6H_3), 233.7 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).⁹¹

4.2.21 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-MeOH)

Eine Lösung von CH_3OH in 1,4-Dioxan (0,6 M, 0,7 mL, 0,42 mmol, 1,1 Äq.) wurde langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 200 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo, 0,38 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Diethylether gegeben. Nach der Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung wurde 16 Stunden bei RT gerührt wobei sie sich von rot nach braun verfärbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der braune Rückstand wurde mit ca. 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 3 mL eingeeengt und bei -30°C für ca. 16 Stunden zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde abfiltriert und der braune Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0,26 mmol, 79 %).

Eigenschaften: Brauner, Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether, sehr gut in Toluol.

Schmelzpunkt: 140°C (Zers.).

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{GeMoO}_3\text{Si}_3$ ($553,27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1934 (vs), 1858 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1956 (vs), 1888 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

${}^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = -7.02$ (s, 1H, Mo-*H*), 0.38 (s, 27H, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 3.51 (s, 3H, *OMe*), 4.80 (s, 5H, C_5H_5).

⁹¹ Das mit einem Sternchen gekennzeichnete Signal ist extrem verbreitert, die Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) konnte nicht bestimmt werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 6.0$ (s, 9C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 47.0 (s, 1C, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), 52.9 (s, 1C, OMe), 88.8 (s, 5C, C_5H_5), 235.1 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = -3.3$ (s, $^1J(\text{Si,C}) = 52,5$ Hz, 3Si $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).

4.2.22 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-HCl)

Eine Lösung von HCl in Diethylether (0,12 M, 2,8 mL, 0,34 mmol, 1,0 Äq.) wurde bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 200 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (1, 0,33 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Diethylether getropft. Das Kühlbad wurde nach der Zugabe entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für 15 Minuten bei RT gerührt. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1969 und 1906 cm^{-1} . Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt, der rot-orange Rückstand wurde mit vorgekühltem *n*-Pentan bei -60 °C gewaschen ($2 \times \text{ca. } 2$ mL) und eine Stunde lang unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (0,25 mmol, 76 %).

Eigenschaften: Oranges Pulver, gut löslich in Diethylether und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: Verbindung **1-HCl** beginnt sich bei 154 °C unter Braunfärbung zu zersetzen.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClGeMoO}_2$ ($639,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber.(%): C 58,22; H 4,89.
gef.(%): C 58,32; H 5,08.

Spektroskopische Daten:

IR: (Nujol, NaCl-Platten, cm^{-1}): 1954 (vs), 1888 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR:** (Et_2O , cm^{-1}): 1969 (vs), 1906 (s) [$\nu(\text{CO})$].

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , RT, ppm): $\delta = -6.83$ (s, 1H, Mo-H), 2.14 (s, 6H, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 2.31 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 5,4$ Hz, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 4.58 (s, 5H, C_5H_5), 6.88 (s, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 7.18 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , RT, ppm): $\delta = 21.1$ (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 21.8 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 4,7$ Hz, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 89.4 (s, 5C, C_5H_5), 128.5 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 129.2 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Mes), 131.1 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3), 136.2 (s, 1C, C^1 , Mes), 137.6 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 11,3$ Hz, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-Me}$, Mes), 138.3 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-Me}$, Mes), 143.8 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-Mes}$, C_6H_3), 156.6 (s, 1C, Ge- C^1 , C_6H_3), 232.4 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

4.2.23 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-HCl)

Eine Lösung von HCl in Diethylether (0,12 M, 3,3 mL, 0,40 mmol, 1,0 Äq.) wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Lösung von 300 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Trip}})]$ (**7**, 0,39 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Diethylether getropft. Das Kühlbad wurde nach der Zugabe entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für 15 Minuten bei RT gerührt. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1972 und 1914 cm^{-1} . Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und der orange Rückstand wurde mit 3 mL *n*-Hexan versetzt. Die resultierende Suspension wurde auf ca. $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und abfiltriert. Das Filtrat wurde für 16 Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der orange, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (0,26 mmol, 67 %).

Eigenschaften: Oranger, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in Diethylether, Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: $161\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{55}\text{ClGeMoO}_2$ ($807,85\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 63,93; H 6,86.
gef. (%): C 64,03; H 6,97.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1961 (vs), 1911 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1969 (vs), 1910 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1972 (vs), 1914 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -5.87$ (s, 1H, Mo-H), 1.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,8\text{ Hz}$, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 1.26 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,8\text{ Hz}$, 12H, $2 \times \text{C}^4\text{-CHMe}_2$, Trip), 1.57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,8\text{ Hz}$, 12H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 2.83 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6,8\text{ Hz}$, 2H, $2 \times \text{C}^4\text{-CHMe}_2$, Trip), 3.08–3.28 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 4.56 (s, 5H, C_5H_5), 7.16–7.31 (m, 3H, $\text{C}^4\text{-H} + \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 7.23 (s, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Trip).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 22.5$ (s, 4C, $2 \times \text{C}^4\text{-CHMe}_2$, Trip), 24.1 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 26.8 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 31.5 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 34.9 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 89.2 (s, 5C, C_5H_5), 121.5 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Trip), 128.8 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_3), 130.6 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_3), 134.5 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Trip), 142.3 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-Trip}$, C_6H_3), 148.3 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 150.0 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-CHMe}_A\text{Me}_B$, Trip), 158.7 (s, 1C, Ge- C^1 , C_6H_3), 230.0 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

4.2.24 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\mu\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (24)

Eine Lösung von $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ in Hexan (2,0 M, 0,34 mmol, 2,0 Äq.) wurde langsam zu einer Lösung von 100 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (1, 0,17 mmol, 1 Äq.) in 10 mL *n*-Pentan gegeben. Während der Zugabe wurde die Lösung mit einem Eisbad gekühlt, welches nach der Zugabe entfernt wurde. Die Lösung wurde zwei Stunden bei RT gerührt und der vollständige Umsatz wurde durch Aufnahme eines IR-Spektrums bestätigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rot-orange Rückstand wurde mit ca. 3 mL *n*-Hexan versetzt. Die resultierende Suspension wurde auf ca. 50 °C erwärmt, abfiltriert und das Filtrat wurde ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und das Produkt wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (0,10 mmol, 61 %).

Eigenschaften: Dunkelroter, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol.

Schmelzpunkt: 150 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{GeMoO}_2\text{Si}_2$ (775,50 g·mol⁻¹) ber. (%): C 60,40; H 6,50.
gef. (%): C 60,64; H 6,68.

Spektroskopische Daten:

IR (KBr, cm⁻¹): 1971 (vs), 1872 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (THF, cm⁻¹): 1967 (vs), 1882 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.00 (s, 9H, (CHSiMe₃)_A), 0.11 (s, 9H, (CHSiMe₃)_B), 0.90 (s, 1H, (CHSiMe₃)_A), 1.78 (s, 1H, (CHSiMe₃)_B), 2.26 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.28 (s, 6H, 2 × C²-Me, Mes), 2.29 (s, 6H, 2 × C⁶-Me, Mes), 4.72 (s, 5H, C₅H₅), 6.85 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 6.96 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4,6 Hz, 4H, 2 × C^{3,5}-H, Mes), 7.10 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.0 (s, 3C, (CHSiMe₃)_A), 4.1 (s, 3C, (CHSiMe₃)_B), 21.1 (s, 1C, (CHSiMe₃)_A), 21.2 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 22.3 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes), 23.6 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes), 25.1 (s, 1C, (CHSiMe₃)_B), 91.1 (s, 5C, C₅H₅), 129.6 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Mes), 129.8 (s, 2C, 2 × C³-H, Mes), 130.1 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 130.2 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 135.9 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 136.9 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes), 137.3 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes), 139.0 (s, 2C, C^{2,6}-Mes, C₆H₃), 140.4 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 148.6 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 238.2 (s, 1C, (CO)_A), 241.8 (s, 1C, (CO)_B).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.0 (s, 1Si, (CHSiMe₃)_A), 4.3 (s, 1Si, (CHSiMe₃)_B).

4.2.25 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{NMe}_2)\}]$ (**26**)

Zu einer roten Lösung von 300 mg $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{Ar}^{\text{Mes}})]$ (**10**, 0,45 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL *n*-Hexan wurden 0,1 mL einer Lösung von $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NMe}_2$ (**25**) in *n*-Hexan (5,3 M, 0,53 mmol, 1,2 Äq.) bei 0 °C gegeben. Die Farbe änderte sich sofort nach grün. Nach fünfminütigem Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile bei RT unter Vakuum entfernt und der grüne Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 × ca. 10 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingeeengt und bei –30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration bei –30 °C entfernt und der grüne Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (0,25 mmol, 56 %).

Eigenschaften: Grüner Feststoff. Sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol.

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{GeMoN}_2\text{O}_2$ (785,42 g·mol⁻¹)

ber. (%): C 64,23; H 6,67, N 3,57.

gef. (%): C 64,24; H 6,90, N 3,62.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1904 (vs), 1817 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1912 (vs), 1825 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm⁻¹): 1919 (vs), 1837 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.63 (s, 15H, C₅Me₅), 2.15 (s, 3H, C²-Me, Mes), 2.18 (s, 6H, Ge-C-NMe₂), 2.20 (s, 6H, C²-Me + C⁴-Me, Mes), 2.28 (s, C⁴-Me, Mes), 2.46 (s, 3H, C⁶-Me, Mes), 2.54 (s, 3H, C⁶-Me, Mes), 2.69 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5,9 Hz, 6H, Mo-C-NMe₂), 6.76 (s, 1H, C³-H, Mes), 6.85 (s, 1H, C³-H, Mes), 6.87 (s, 1H, C⁵-H, Mes), 6.91 (dd, ³J(H,H) = 7,6 Hz, ⁴J(H,H) = 1,3 Hz, 1H, C³-H, C₆H₃), 6.95 (dd, ³J(H,H) = 7,6 Hz, ⁴J(H,H) = 1,3 Hz, 1H, C⁵-H, C₆H₃), 7.04 (s, 1H, C⁵-H, Mes), 7.19 (t, ³J(H,H) = 7,6 Hz, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 11.0 (s, 5C, C₅Me₅), 21.0 (s, 1C, C⁴-Me, Mes), 21.1 (s, 1C, C²-Me, Mes), 21.3 (s, 1C, C⁴-Me, Mes), 21.4 (s, 1C, C²-Me, Mes), 21.9 (s, 1C, C⁶-Me, Mes), 22.1 (s, 1C, C⁶-Me, Mes), 44.1 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 32,1 Hz, 4C, 2 × NMe₂), 103.5 (s, 5C, C₅Me₅), 128.4 (s, 1C, C³-H, Mes), 128.6 (s, 1C, C³-H, Mes), 128.7 (s, 1C, C³-H, C₆H₃), 128.9 (s, 1C, C⁵-H, C₆H₃), 129.15 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 129.18 (s, 1C, C⁵-H, Mes), 129.7 (s, 1C, C⁵-H, Mes), 135.2 (s, 1C, C²-Me, Mes), 135.8 (s, 1C, C²-Me, Mes), 136.7 (s, 1C, C⁴-Me, Mes), 136.9 (s, 1C, C⁴-Me, Mes), 137.4 (s, 2C, C⁶-Me + C⁶-Me, Mes), 139.4 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3,7 Hz, C¹, Mes), 140.0 (s, 1C, C¹, Mes), 146.9 (s, 1C, C², C₆H₃), 147.0 (s, 1C, C⁶, C₆H₃), 148.5 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 9,7 Hz, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 166.4 (br s,

$\Delta\nu_{1/2}$ = 22,8 Hz, 1C, Mo-C-NMe₂), 184.3 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 19,7 Hz, 1C, Ge-C-NMe₂), 246.9 (s, 2C, 2 × CO).

4.2.26 GeH(C₆H₃-2,6-Mes₂)(Im-Me₄) (31-H)

Eine Lösung von Na(BEt₃H) in Toluol (1M, 0,5 mL, 0,50 mmol, 1,1 Äq.) wurde bei -30 °C zu einer farblosen Lösung von 250 mg GeCl(C₆H₃-2,6-Mes₂)(Im-Me₄) (**31-Cl**, 0,46 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei -30 °C gerührt, das Kühlbad wurde gegen ein Eisbad ausgetauscht und es wurde zwei Stunden bei ca. 0 °C gerührt. Die Lösung trübte während dessen leicht ein und verfärbte sich gelb. Die Suspension wurde bei 0 °C filtriert und auf ca. 3 mL eingeeengt. Anschließend wurden 10 mL *n*-Pentan (0 °C) zugegeben, wodurch ein gelber Feststoff ausgefällt wurde. Die Mutterlauge wurde durch Filtration abgetrennt, der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 × ca. 5 mL) bei RT gewaschen und für eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (0,29 mmol, 64 %).

Eigenschaften: Gelblicher, luftempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Toluol, schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse: C₃₁H₃₈GeN₂ (511,25 g·mol⁻¹) ber. (%): C 72,83; H 7,49; N 5,48.
gef. (%): C 72,25; H 7,61; N 5,21.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1823 (s) [ν (Ge-H)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.16 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 2.14 (s, 6H, 2 × C²-Me, Mes), 2.17 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.57 (s, 6H, 2 × C⁶-Me, Mes), 2.94 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 4.55 (s, 1H, Ge-H), 6.66 (s, 2H, 2 × C³-H, Mes), 6.93 (s, 2H, 2 × C⁵-H, Mes), 7.04 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 7.27 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 8.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 21.0 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes), 21.2 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 21.6 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes), 34.8 (s, 2C, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 123.7 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 125.3 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 127.3 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 127.9 (s, 2C, 2 × C³-H, Mes), 128.6 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Mes), 134.6 (s, 2C, 2 × C⁴, Mes), 135.8 (s, 2C, 2 × C⁶, Mes), 136.0 (s, 2C, 2 × C², Mes), 143.6 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 148.0 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 156.7 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 172.5 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄).

4.2.27 GeH(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (22-H)

Eine Lösung von Na(BEt₃H) in Toluol (1 M, 0,37 mL, 0,37 mmol, 1,06 Äq.) wurde bei -30 °C zu einer Suspension von 250 mg GeCl(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (**22-Cl**, 0,35 mmol, 1,0 Äq.) in 25 mL eines Toluol/*n*-Pentan Gemisches (1:4) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei -30 °C gerührt, dann wurde das Kühlbad gegen ein Eisbad ausgetauscht. Es wurde zwei Stunden bei ca. 0 °C gerührt, wonach eine gelbliche Lösung mit wenig suspendiertem Feststoff vorlag. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei RT entfernt und das Produkt wurde mit *n*-Pentan (1 × 15 mL, 2 × 5 mL) extrahiert. Die Extraktions-Lösung wurde auf ca. 2 mL eingengt und für 16 Stunden bei -60 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -60 °C entfernt und der Rückstand wurde zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 163 mg (0,24 mmol, 68 %).

Eigenschaften: Farbloser, luftempfindlicher Feststoff, gut löslich in Toluol, mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse: C₄₃H₆₂GeN₂ (679,57 g·mol⁻¹) ber. (%): C 76,00; H 9,16; N 4,12.
gef. (%): C 75,86; H 9,76; N 3,61.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1812 (s) [ν(Ge-H)].

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 1.192 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 1.194 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 1.20 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 6H, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 1.28 (d, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 6H, C⁴-CHMe_AMe_B), 1.30 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 1.70 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 2.87 (sept, ³J(H,H) = 6,9 Hz, 2H, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 2.96 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 3.09 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 3.49 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 4.54 (s, 1H, Ge-H), 7.04 (d, ⁴J(H,H) = 1,6 Hz, 2H, 2 × C³-H, Trip), 7.13–7.19 (m, 3H, C^{3,5}-H + C⁴-H, C₆H₃), 7.28 (d, ⁴J(H,H) = 1,6 Hz, 2H, 2 × C⁵-H, Trip).

¹³C{¹H}-NMR (125,7 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 8.2 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 23.3 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 24.1 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 24.5 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 24.7 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 26.4 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 26.9 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 30.8 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 31.2 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 34.6 (s, 2C, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 34.8 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 120.2 (s, 2C, 2 × C³-H, Trip), 121.0 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Trip), 123.6 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 124.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 129.0 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 142.0 (s, 2C,

2 × C¹, Trip), 146.7 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 146.8 (s, 2C, 2 × C⁶, Trip), 146.9 (s, 2C, 2 × C⁴, Trip), 147.3 (s, 2C, 2 × C², Trip), 158.1 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 172.6 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄).

4.2.28 Ge(CH₃)(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (22-Me)

Eine Lösung von Methyllithium in Diethylether (1,6M, 0,26 mL, 0,42 mmol, 1,49 Äq.) wurde bei -78 °C zu einer Lösung von 200 mg GeCl(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (**22-Cl**, 0,80 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 15 Minuten bei -30 °C gerührt, das Kühlbad wurde entfernt und es wurde zwei weitere Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei RT entfernt und das Produkt wurde mit *n*-Hexan (2 × ca. 10 mL) aus dem gelben Rückstand extrahiert. Die Extraktions-Lösung wurde auf ca. 5 mL eingeeengt und für 16 Stunden bei -60 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand wurde zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 134 mg (0,19 mmol, 69 %).

Eigenschaften: Gelber, luftempfindlicher Feststoff, gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 217 °C.

Elementaranalyse: C₄₄H₆₄GeN₂ (693,60 g·mol⁻¹) ber. (%) C 76,19; H 9,30; N 4,04.
gef. (%) C 75,84; H 9,34; N 3,88.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (400,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -0.11 (s, 3H, Ge-Me), 1.17 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 1.20 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 1.23 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 1.302 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 1.306 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, C⁴-CHMe_AMe_B), 1.313 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 1.72 (d, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 6H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 2.89 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2H, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 3.04 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2H, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 3.17 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 3.48 (sept, ³J(H,H) = 6,8 Hz, 2H, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 7.05 (d, ⁴J(H,H) = 1,7 Hz, 2H, 2 × C³-H, Trip), 7.13–7.20 (m, 3H, C^{3,5}-H + C⁴-H, C₆H₃), 7.26 (d, ⁴J(H,H) = 1,7 Hz, 2H, 2 × C⁵-H, Trip).

¹³C{¹H}-NMR (100,6 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.2 (s, 1C, Ge-Me), 8.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 23.0 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 23.7 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 24.5 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 24.8 (s, 2C, 2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 26.7 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 26.9 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 30.8 (s, 2C, 2 × C²-CHMe_AMe_B, Trip), 31.4 (s, 2C, 2 × C⁶-CHMe_AMe_B, Trip), 34.2 (s, 2C, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 34.8 (s, 2C,

2 × C⁴-CHMe_AMe_B, Trip), 119.9 (s, 2C, 2 × C³-H, Trip), 120.9 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Trip), 123.4 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 124.3 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 129.8 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 141.6 (s, 2C, 2 × C¹, Trip), 146.3 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 147.0 (s, 2C, 2 × C⁴, Trip), 147.4 (s, 2C, 2 × C⁶, Trip), 147.5 (s, 2C, 2 × C², Trip), 159.1 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 176.0 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄).

4.2.29 Ge(Ar^{Mes})₂{Ge(CH₃)₂(Ar^{Mes})}(Im-Me₄) (32)

Eine Lösung von Methyllithium in Diethylether (1,6M, 0,34 mL, 0,54 mmol, 1,5 Äq.) wurde bei -50 °C zu einer farblosen Lösung von 200 mg GeCl(C₆H₃-2,6-Mes₂)(Im-Me₄) (**31-Cl**, 0,37 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Diethylether gegeben. Das Kühlbad wurde gegen ein Eisbad ausgetauscht und es wurde eine Stunde bei ca. 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch trübte während dessen leicht ein und verfärbte sich gelb. Anschließend wurde eine halbe Stunde bei RT gerührt, was von einem Farbwechsel nach braun begleitet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der ölige Rückstand wurde durch Gefriertrocknung pulverisiert und bei RT mit *n*-Hexan (2 × ca. 10 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 4 mL eingengt und bei -60 °C für ca. 16 Stunden zur Kristallisation gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde von der Mutterlauge durch Filtration abgetrennt und für zwei Stunden bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 mg (0,1 mmol, 54 %).

Schmelzpunkt: 169 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₅₇H₆₈Ge₂N₂ (926,36 g·mol⁻¹) ber. (%): C 73,91; H 7,40; N 3,02.
gef. (%): C 73,33; H 7,88; N 3,09.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -0.57 (s, 3H, GeMe_AMe_B), -0.32 (s, 3H, GeMe_AMe_B), 1.35 (s, 3H, C⁴-Me oder C⁵-Me, Im-Me₄), 1.37 (s, 3H, C⁴-Me oder C⁵-Me, Im-Me₄), 1.64 (s, 12H, 2 × C²-Me, Mes + 2 × C²-Me, Mes*), 2.23 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes*), 2.29 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.38 (s, 6H, 2 × C⁶-Me, Mes), 2.39 (s, 3H, N¹-Me, Im-Me₄), 2.41 (s, 6H, 2 × C⁶-Me, Mes*), 2.81 (s, 3H, N³-Me, Im-Me₄), 6.63 (s, 2H, 2 × C³-H, Mes*), 6.73 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃*), 6.79 (s, 2H, 2 × C³-H, Mes), 6.81 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 6.89 (s, 2H, 2 × C⁵-H, Mes*), 6.93 (s, 2H, 2 × C⁵-H, Mes), 7.01 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃*), 7.11 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.3 (s, 1C, Ge-Me_AMe_B), 6.7 (s, 1C, Ge-Me_AMe_B), 8.4 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 20.9 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes*), 21.1 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes*), 21.2 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes), 21.3 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 21.9 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes*), 23.1 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes), 34.0 (s, 1C, N¹-Me, Im-Me₄), 36.4 (s, 1C, N³-Me,

Im-Me₄), 124.7 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 124.9 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃^{*}), 126.7 (s, 1C, C⁴-H, C₆H₃), 127.3 (s, 2C, 2 × C³-H, Mes), 128.4 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Mes), 128.5 (s, 2C, 2 × C³-H, Mes^{*}), 128.7 (s, 2C, 2 × C⁵-H, Mes^{*}), 129.0 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃^{*}), 129.2 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₃), 134.9 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes^{*}), 135.5 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 136.1 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes^{*}), 136.5 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes), 136.8 (s, 2C, 2 × C²-Me, Mes^{*}), 137.9 (s, 2C, 2 × C⁶-Me, Mes), 142.6 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 143.3 (s, 2C, 2 × C¹, Mes^{*}), 148.0 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃), 148.1 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃^{*}), 149.1 (s, 2C, C^{2,6}, C₆H₃), 158.1 (s, 1C, Ge-C¹, C₆H₃^{*}), 175.5 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄).

4.2.30 GeCl₂(Im-Mes) (13-Im^{Mes})

Eine Lösung von 1,31 g Im-Mes in ca. 20 mL Toluol (4,33 mmol, 1,0 Äq.) wurde bei RT zu einer Suspension von 1,0 g GeCl₂(1,4-Dioxan) (**13-Diox**, 4,32 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 Stunden bei RT gerührt, dann von einer kleinen Menge eines suspendierten Feststoffs filtriert und das gelbe Filtrat wurde auf ca. 5 mL eingeeengt, wobei ein blassgelber Feststoff ausfiel. Die gelbliche Suspension wurde mit 10 mL *n*-Pentan versetzt, woraufhin weiterer Feststoff aus der Lösung ausfiel. Die Suspension wurde filtriert, der gelbliche Rückstand wurde mit *n*-Pentan bei RT gewaschen (2 × ca. 10 mL) und der farblose Rückstand wurde eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,85 g (4,13 mmol, 96 %).

Eigenschaften: Farbloser, luftempfindlicher Feststoff. Unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Toluol, gut löslich in THF.

Elementaranalyse: C₂₁H₂₄Cl₂GeN₂ (447,93 g·mol⁻¹)
ber. (%) C 56,31; H 5,40; N 6,25; Cl 15,83.
gef. (%) C 56,69; H 5,26; N 6,10; Cl 15,70.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 2.04 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 2.06 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 5.87 (s, 2H, C^{4,5}-H, Im-Mes), 6.68 (s, 4H, C^{3,5}-H, Mes).

¹H-NMR (300,1 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ = 2.16 (s, 12H, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 2.33 (s, 6H, 2 × C⁴-Me, Mes), 7.00 (s, 4H, C^{3,5}-H, Mes), 7.50 (s, 2H, C^{4,5}-H, Im-Mes).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ = 18.2 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 21.2 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 125.3 (s, 2C, 2 × C¹, Mes), 129.9 (s, 4C, C^{3,5}-H, Mes), 134.5 (s, 2C, C¹, Mes), 136.1 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-Me, Mes), 140.6 (s, 2C, 2 × C⁴-Me, Mes), 171.8 (s, 1C, Ge-C², Im-Mes).

4.2.31 SiBr(*p*-Tol)₃ (**35-Br**)

Zu einer Lösung von 3,19 g SiH(*p*-Tol)₃⁹² (**35-H**, 10,55 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL *n*-Pentan wurden bei 0 °C 0,8 mL Br₂ ($\rho = 3,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2,50 g, 15,64 mmol, 1,5 Äq.) getropft. Die Lösung färbte sich schwach orange und es fiel ein farbloser Feststoff aus. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur für ca. 15 Minuten mit Argon gespült und der Spülgasstrom wurde durch zwei Waschflaschen mit wässriger K₂CO₃-Lösung geleitet um das entstehende HBr zu neutralisieren. Alle flüchtigen Anteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde mit ca. 15 mL Aceton versetzt und erwärmt bis eine klare Lösung vorlag. Die Lösung wurde für ca. 2 Stunden auf -60 °C abgekühlt, die Mutterlauge wurde durch Filtration vom farblosen Kristallinat abgetrennt und der Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 3,18 g (8,35 mmol, 78 %).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff, gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in aromatischen Lösungsmitteln und Aceton.

Summenformel: C₂₁H₂₁BrSi (381,39 g·mol⁻¹).

CAS-Nummer: 18752-29-9

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): $\delta = 2.03$ (s, 9H, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 6.98 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 6H, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.71 (d, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 6H, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): $\delta = 21.4$ (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 129.2 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 130.2 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 136.0 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄-Me), 140.9 (s, 3C, 3 × Si-C¹, C₆H₄Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): $\delta = 1.3$ (s, 1Si, Si-Br).

⁹² Die Verbindung **35-H** wurde durch die Reaktion von SiHCl₃ mit drei Äquivalenten Li(*p*-Tol) hergestellt. Spektroskopische Daten: IR (Feststoff, cm⁻¹): 2112 [ν (Si-H)]. ¹H-NMR (300,1 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = 2.35$ (s, 9H, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 5.40 (s, 1H, ¹J(Si,H) = 197.5 Hz, Si-H), 7.17 (d, ³J(H,H) = 7,8 Hz, 6H, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄-Me), 7.45 (d, ³J(H,H) = 7,8 Hz, 6H, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄-Me). ¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = 21.5$ (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 128.8 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄-Me), 130.1 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 135.8 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄-Me), 149.6 (s, 3C, 3 × Si-C¹, C₆H₄-Me). ²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = -19.1$ (s, 1Si, Si-H).

4.2.32 [Li(THF)₃][Si(*p*-Tol)₃] (35-Li)

Ein Gemisch aus 1,15 g SiBr(*p*-Tol)₃ (**35-Br**, 3,26 mmol, 1,0 Äq.) und Lithium-Granalien (150 mg, 21,61 mmol, 6,6 Äq.) wurde bei RT mit 20 mL THF versetzt und bei RT gerührt. Kurz nach der Zugabe trübte das Reaktionsgemisch ein und ein farbloser Feststoff fiel aus. Nach ca. 20 Minuten begann das Reaktionsgemisch sich gelb zu färben. Die Farbe änderte sich im weiteren Verlauf der Reaktion nach rot-braun, gleichzeitig ging der suspendierte Feststoff in Lösung. Nach vierstündigem Rühren lag eine klare, rot-braune Lösung vor, in der nur der Überschuss des Lithium-Metalls suspendiert war. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote, ölige Rückstand wurde mit Toluol (1 × ca. 20 mL) extrahiert. Die gelbe Extraktionslösung wurde zur Trockne eingengt und der gelb-braune Rückstand wurde bei -60 °C mit *n*-Hexan (1 × ca. 10 mL, 2 × ca. 5 mL) gewaschen. Der gelbe, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 893 mg (1,70 mmol, 52 %).

Eigenschaften: Gelber, sehr luftempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in Toluol, THF und Diethylether.

Summenformel: C₃₃H₄₅LiO₃Si (524,72 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 1.18–1.27 (m, 12H, 3 × THF), 2.28 (s, 9H, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 3.43–3.56 (m, 12H, 3 × THF), 7.18 (d, ³J(H,H) = 7,6 Hz, 6H, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.82 (d, ³J(H,H) = 7,6 Hz, 6H, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

⁷Li{¹H}-NMR (116,6 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.80 (br s, Δv_{1/2} = 5,4 Hz, 1Li).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 21.5 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 25.4 (s, 6C, 3 × THF), 68.43 (s, 6C, 3 × THF), 128.0 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 133.5 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 137.1 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 151.8 (s, 3C, 3 × Si-C¹, C₆H₄Me).

²⁹Si-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -10.0 (sept, ³J(Si,H) = 3,3 Hz, Δv_{1/2} = 10,8 Hz, 1Si, Si-Li).

²⁹Si-NMR (59,63 MHz, THF-*d*₈, 193 K; ppm): δ = -10.8 (br s, Δv_{1/2} = 117,2 Hz, 1Si, Si-Li).

4.2.33 Ge{Si(*p*-Tol)}₂(Im-Me₄) (37)⁹³

Eine gelb-orange Lösung von 750 mg [Li(THF)₃][Si(*p*-Tol)₃] (**35-Li**, 1,43 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL THF wurde bei -78 °C zu einer schwach gelben Lösung von 340 mg GeCl₂(Im-Me₄) (**13-Im**, 1,42 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden langsam auf RT erwärmt und verfärbte sich dabei von gelb-orange nach orange. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der orange Rückstand wurde mit Toluol (1 × ca. 30 mL) extrahiert. Die gelbe Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingeeengt und anschließend mit ca. 10 mL *n*-Hexan versetzt, wodurch ein hellgelber Feststoff ausgefällt wurde. Die Suspension wurde für zwei Stunden bei -78 °C gelagert und anschließend filtriert. Der hellgelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2 × ca. 10 mL) gewaschen und für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 286 mg (0,36 mmol, 50 % bez. auf **35-Li**).

Eigenschaften: Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Sehr schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in Toluol und THF.

Elementaranalyse: C₄₉H₅₄GeN₂Si₂ (799,74 g·mol⁻¹)
ber. (%) C 73,59; H 6,81; N 3,50.
gef. (%) C 73,64; H 7,11; N 3,39.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 1.13 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 2.12 (s, 9H, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 3.08 (s, 6H, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 6.99 (d, ³J(H,H) = 7,6 Hz, 6H, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.80 (d, ³J(H,H) = 7,6 Hz, 6H, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 8.4 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 21.4 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 36.3 (s, 6H, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 125.6 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 128.4 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 136.9 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 137.2 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄Me), 139.1 (s, 3C, 3 × Si-C¹, C₆H₄Me), 170.1 (s, 1C, C², Im-Me₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -4.4 (s, 1Si, Si-Li).

⁹³ Obwohl die Synthese im Verhältnis 1:1 durchgeführt wurde, konnte nur das Disubstitutionsprodukt erhalten werden. Durch eine Umsetzung von **13-Im** mit zwei Äquivalenten **35-Li** lässt sich die Ausbeute wahrscheinlich deutlich verbessern.

4.2.34 SiH(CH₃){Si(SiMe₃)₃}₂ (38-H)

Eine farblose Lösung von SiCl₂MeH (3,9 mL, $\rho = 1,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 4,29 g, 37,16 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL *n*-Hexan wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 Minuten zu einer farblosen Lösung von [Li(THF)₃][Si(SiMe₃)₃] (**33**, 35,0 g, 74,32 mmol, 2,0 Äq.) in 300 mL Toluol gegeben. Während der Zugabe trübte die Lösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden in der Kälte gerührt, das Kühlbad wurde entfernt und es wurde zwei Stunden bei RT gerührt. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der farblose Rückstand wurde mit ca. 50 mL Ethylacetat versetzt und so lange erwärmt bis eine klare Lösung vorlag. Die Lösung wurde für ca. 16 Stunden auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und die Mutterlauge wurde durch Filtration vom farblosen Kristallinat abgetrennt. Der Rückstand wurde für vier Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.⁹⁴

Ausbeute: 18,0 g (33,37 mmol, 90 %).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff, sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₁₉H₅₈Si₉ (539,44 g·mol⁻¹).

CAS-Nummer: 187084-83-9

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2115 ν (Si-H).

¹H-NMR (500,1 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = 0.24$ (s, 54H, 2 × Si(SiMe₃)₃), 0.41 (d, ³J(H,H) = 5,2 Hz, 3H, Si-Me), 3.94 (q, ¹J(Si,H) = 167,7 Hz, ³J(H,H) = 5,2 Hz, 1H, Si-H).

¹³C{¹H}-NMR (125,8 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = -0.8$ (s, 1C, Si-Me), 3.32 (s, 18C, 2 × Si(SiMe₃)₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, CDCl₃, 298 K; ppm): $\delta = -124.7$ (s, 2Si, 2 × Si(SiMe₃)₃), -66.1 (s, 1Si, Si-H), -9.5 (s, 6Si, 2 × Si(SiMe₃)₃).

4.2.35 SiBr(CH₃){Si(SiMe₃)₃}₂ (38-Br)

Zu einer Lösung von 18,0 g SiH(CH₃)(Hsi)₂ (**38-H**, 33,37 mmol, 1,00 Äq.) in 100 mL Petrolether wurden bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,8 mL Br₂ ($\rho = 3,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 5,6 g, 35,14 mmol, 1,05 Äq.) getropft. Nach dem letzten Tropfen blieb eine leichte Rotfärbung des Reaktionsgemisches erhalten. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur für ca. 15 Minuten mit Argon

⁹⁴ Die angegebene Synthesevorschrift entspricht im Wesentlichen der von Oehme et al.^[229], allerdings wurde sie in einem größeren Maßstab durchgeführt.

gespült und der Spülgasstrom wurde durch zwei Waschflaschen mit wässriger K_2CO_3 -Lösung geleitet, um das entstehende HBr zu neutralisieren. Alle flüchtigen Anteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde mit ca. 100 mL Aceton versetzt und erwärmt bis eine klare Lösung vorlag (ca. 50 °C). Die Lösung wurde für ca. 2 Stunden auf -60 °C abgekühlt woraufhin eine große Menge eines farblosen Feststoffs auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde durch Filtration abgetrennt und der Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 19,2 g (31,03 mmol, 93 %).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff, sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Summenformel: $C_{19}H_{57}BrSi_9$ (618,36 g·mol⁻¹) ber. (%): C 36,90; H 9,29.
gef. (%): C 34,01; H 9,49.

Massenspektrum: (EI, 70 eV); *m/z* (%): 616,1 [M]⁺ (10); 601,1 [M-Me]⁺ (10); 543,0 [M-SiMe₃]⁺ (5); 464,2 [M-SiBrMe₃]⁺ (15); 369,0 [M-Si(SiMe₃)₃]⁺ (40); 290,1 [M-SiBr(SiMe₃)₃]⁺ (35).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.39 (s, 54H, 2 × Si(SiMe₃)₃), 1.19 (s, 3H, Si-Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 4.0 (s, 18C, 2 × Si(SiMe₃)₃), 11.0 (s, 1C, Si-Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -107.0 (s, 2Si, 2 × Si(SiMe₃)₃), -9.3 (s, 6Si, 2 × Si(SiMe₃)₃), 18.3 (s, 1Si, Si-Br).

4.2.36 [Li(THF)₂][Si(CH₃){Si(SiMe₃)₃]₂ (38-Li)

Ein Gemisch aus 10,0 g SiBr(CH₃)(Hsi)₂ (**38-Br**, 16,7 mmol, 1,0 Äq) und Lithium-Granalien (0,23 g, 32,3 mmol, 1,9 Äq.) wurde bei RT mit 150 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Stunden bei RT gerührt, wobei es sich von farblos über gelb nach tiefrot verfärbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote, ölige Rückstand wurde mit Petrolether (1 × 200 mL, 1 × 100 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde bis auf ca. 50 mL eingeeengt und zur Kristallisation für ca. 16 Stunden bei -30 °C gelagert, wobei ein gelber Feststoff auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -30 °C abgetrennt und der Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

- Ausbeute:** 6,06 g (8,73 mmol, 54 %).
- Eigenschaften:** Gelber, kristalliner, sehr luftempfindlicher Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut löslich in Toluol, THF und Diethylether.
- Elementaranalyse:** $C_{27}H_{73}LiO_2Si_9$ (689,60 g·mol⁻¹) ber. (%): C 47,02; H 10,67.
gef. (%): C 46,09; H 10,44.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.50 (s, 54H, 2 × Si(SiMe₃)₃), 0.88 (s, 3H, Si-Me), 1.31–1.37 (m, 8H, 2 × THF), 3.40–3.48 (m, 8H, 2 × THF).

⁷Li{¹H}-NMR (116,6 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.78 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 16,0 Hz, ¹J(Si,Li) = 64,8 Hz, 1Li).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 1.3 (s, 1C, Si-Me), 4.6 (s, 18C, 2 × Si(SiMe₃)₃), 25.3 (s, 4C, 2 × THF), 68.7 (s, 4C, 2 × THF).

²⁹Si{¹H}-NMR (99,36 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -124.0 (s, 2Si, 2 × Si(SiMe₃)₃), -91.1 (q, ¹J(Si,Li) = 64,8 Hz, Si-Li), -9.8 (s, 6Si, 2 × Si(SiMe₃)₃).

4.2.37 GeCl₂{Si(CH₃)[Si(SiMe₃)₃]₂}(Im-Me₄) (39)

Eine orange Lösung von 1,22 g [Li(THF)₂][SiMe(Hsi)₂] (**38-Li**, 1,77 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Toluol wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 0,47 g GeCl₂(Im-Me₄) (**13-Im**, 1,76 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden langsam auf RT erwärmt und verfärbte sich dabei von orange nach gelb-braun. Die Suspension wurde filtriert und das orange Filtrat wurde auf ca. 5 mL eingeeengt. Es wurden ca. 15 mL *n*-Hexan (0 °C) zugegeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde per Filtration bei 0 °C entfernt und der gelbe Rückstand wurde für eine Stunde bei RT unter Vakuum getrocknet.

- Ausbeute:** 690 mg (0,90 mmol, 51 %).
- Eigenschaften:** Gelber Feststoff, gut löslich in Toluol, schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln.
- Elementaranalyse:** $C_{26}H_{69}ClGeN_2Si_9$ (770,68 g·mol⁻¹)
ber. (%): C 40,52; H 9,02; N 3,64.
gef. (%): C 39,03; H 8,98; N 3,29.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 0.47$ (s, 27H, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_A$), 0.59 (s, 27H, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_B$), 1.07 (s, 3H, Si-Me), 1.19 (s, 6H, $\text{C}^{4,5}$ -Me, Im-Me₄), 3.32 (s, 6H, $\text{N}^{1,3}$ -Me, Im-Me₄).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 5.4$ (s, 9C, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_A$), 5.7 (s, 9C, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_B$), 6.6 (s, 1C, Si-Me), 8.0 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}$ -Me, Im-Me₄), 34.9 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}$ -Me, Im-Me₄), 125.8 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}$, Im-Me₄), 173.1 (s, 2C, C^2 , Im-Me₄).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -115.3$ (s, 1Si, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_A$)*, -114.0 (s, 1Si, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_B$)*, -33.8 (s, 1Si, Ge-Si), -9.3 (s, 3Si, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_A$ **), -8.9 (s, 3Si, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_B$ **).⁹⁵

4.2.38 SiBr(CH₃){CH(SiMe₃)₂}₂ (40-Br)

Zu einer Lösung von 5,90 g $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{Dsi})_2$ ⁹⁶ (**40-H**, 16,26 mmol, 1,00 Äq.) in 100 mL Petrolether wurden bei -10°C 0,85 mL Br_2 ($\rho = 3,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2,65 g, 16,58 mmol, 1,02 Äq.) getropft. Nach dem letzten Tropfen blieb eine leichte Rotfärbung des Reaktionsgemisches erhalten. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur für ca. 15 Minuten mit Argon gespült und der Spülgasstrom wurde durch zwei Waschflaschen mit wässriger K_2CO_3 -Lösung geleitet um das entstehende HBr zu neutralisieren. Alle flüchtigen Anteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde mit ca. 40 mL Aceton versetzt und erwärmt bis eine klare Lösung vorlag. Die Lösung wurde für ca. 2 Stunden auf -60°C abgekühlt woraufhin eine große Menge eines farblosen Feststoffs auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde durch Filtration abgetrennt und der Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 6,90 g (15,59 mmol, 96 %).

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{41}\text{BrSi}_5$ (441,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

⁹⁵ Die Zuordnungen der mit einem, bzw. zwei Sternchen markierten Signale sind möglicherweise untereinander vertauscht.

⁹⁶ Verbindung **40-H** wurde durch die Reaktion von SiHCl_2Me mit zwei Äquivalenten $\text{Li}(\text{Dsi})$ (**41**) in Toluol hergestellt^[230]. Spektroskopische Daten: IR (Feststoff, cm^{-1}): 2097 [$\nu(\text{Si-H})$]. $^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -0.48 - -0.42$ (m, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.18 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.20 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3,7 \text{ Hz}$, 3H, Si-Me), 4.43 (ddq, $^3J(\text{H,H}) = 3,7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 3,7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 3,7 \text{ Hz}$, 1H, Si-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 1.6$ (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.79 (s, 1C, Si-Me), 2.83 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 3.6 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -16.8$ (s, 1Si, Si-H), 0.3 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.0 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$).

Massenspektrum: (EI, 70 eV); m/z (%): 425,1 [M-Me]⁺ (100); 337,1 [M-SiMe₄]⁺ (30); 281,0 [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (5); 273,1 [M-Me-Br-SiMe₃]⁺ (80).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.08 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1,9 Hz, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 0.18 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.32 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.81 (s, 3H, Si-Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 3.7 (s, 6C, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 3.8 (s, 6C, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 9.7 (s, 2C, 2 × CH(SiMe₃)₂), 9.9 (s, 1C, Si-Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -1.5 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.0 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 22.4 (s, 1Si, Si-Br).

4.2.39 Na[Si(CH₃){CH(SiMe₃)₂]₂ (40-Na)

Ein Gemisch aus 2,0 g SiBr(Me)(Dsi)₂ (**40-Br**, 4,53 mmol, 1,0 Äq.) und 0,8 g Natrium-Sand⁹⁷ (34,78 mmol, 7,7 Äq.) wurde bei RT mit 10 mL Petrolether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden bei RT gerührt wobei eine gelb-graue Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt, der gräuliche Rückstand wurde mit Petrolether (2 × ca. 10 mL) gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert (1 × ca. 20 mL, 1 × 10 mL). Die gelbe Extraktionslösung wurde bis zur Trockne eingengt und der gelbe Rückstand wurde für vier Stunden bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,13 g (2,94 mmol, 65 %).

Eigenschaften: Gelber, sehr luftempfindlicher Feststoff. Unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln, gut löslich in Toluol.

Summenformel: C₁₅H₄₁NaSi₅ (384,92 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -0.17 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6,2 Hz, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 0.27 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.39 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.67 (s, 3H, Si-Me).

⁹⁷ Natrium-Sand wurde mit Hilfe eines Ultra-Turrax® Dispergierwerkzeugs (T25 basic, IKA-Werke) aus Natrium-Stücken hergestellt. Die Natrium-Stücke wurden in Toluol suspendiert und die Suspension wurde zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Metall in der Siedehitze zu Natrium-Sand zermahlen (Stufe 4, 17,500 U·min⁻¹, ca. 5 Sekunden). Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt, der Rückstand wurde 5 Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet und in der Glove-Box gelagert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,8 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.2$ (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 5.2 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 7.0 (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 9.8 (s, 1C, Si-Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99,36 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -11.1$ (s, 1Si, Si-Na), -3.7 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), -1.1 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$).

4.2.40 $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{CH}_3)\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**42**)

Eine orange Lösung von 1,08 g $\text{Na}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Dsi})_2]$ (**40-Na**, 2,80 mmol, 1,0 Äq.) in 15 mL Toluol wurde bei -78°C zu einer farblosen Suspension von 0,75 g $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ (**13-Im**, 2,80 mmol, 1,0 Äq.) in 15 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von vier Stunden langsam auf RT erwärmt und verfärbte sich dabei von orange nach gelb-orange. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das orange Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wurde mit Petrolether (1×20 mL, 1×10 mL) gewaschen und für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 750 mg (1,26 mmol, 45 %).

Schmelzpunkt: Verbindung **42** beginnt sich bei 138°C unter Braunfärbung zu zersetzen.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{53}\text{ClGeN}_2\text{Si}_5$ ($594,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ber. (%): C 44,47; H 8,99; N 4,72.
gef. (%): C 44,03; H 8,99; N 4,48.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 0.00$ (s, 1H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_A$), 0.11 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 0.31 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 0.52 (s, 1H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_B$), 0.55 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 0.61 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 0.85 (s, 3H, Si-Me), 1.22 (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 3.40 (s, 6H, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.3$ (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 4.7 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 5.4 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 5.7 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 6.7 (s, 1C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_B$), 7.3 (s, 1C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_A$), 7.7 (s, 1C, Si-Me), 8.1 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 35.5 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 126.0 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 172.1 (s, 1C, Ge-C², Im-Me₄).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -1.6$ (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), -0.9 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), -0.3 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 0.0 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 3.5 (s, 1Si, Ge-Si).

4.2.41 SiH(*p*-Tol){CH(SiMe₃)₂}₂ (43-H)

Eine gelbliche Lösung von 14,40 g Li(CH(SiMe₃)₂)⁹⁸ (**41**, 86,57 mmol, 2.0 Äq.) in 200 mL einer THF/Et₂O-Mischung (1:1) wurde auf -78 °C gekühlt und mit 7,0 mL SiCl₂H(*p*-Tol)⁹⁹ ($\rho = 1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 8,33 g, 43,58 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Während der Zugabe verschwand die gelbliche Färbung der Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden gerührt wobei es sich langsam auf RT erwärmte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand wurde mit Petrolether (1 × ca. 80 mL, 2 × ca. 20 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde bis zur Trockne eingeeengt wonach ein gelbliches Öl im Reaktionsgefäß zurück blieb. Dieses wurde in 30 mL Aceton gelöst und die Lösung wurde für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert, wobei ein farbloser Feststoff auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde durch Filtration abgetrennt und der Rückstand wurde für vier Stunden bei RT unter Vakuum getrocknet, wonach 15,23 g eines farblosen Feststoffs anfielen. Durch Einengen der Mutterlauge auf ca. 15 mL und erneute Lagerung bei -30 °C kristallisierte erneut ein farbloser Feststoff, welcher wie beschrieben isoliert wurde (2,10 g).

Ausbeute: 17,33 g (kombiniert, 39,47 mmol, 91 %).

Eigenschaften: Farbloser, luftunempfindlicher Feststoff, sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 62 °C.

Elementaranalyse: C₂₁H₄₆Si₅ (439,03 g·mol⁻¹) ber. (%): C 57,45; H 10,56.
gef. (%): C 56,93; H 10,47.

Massenspektrum: (EI, 70 eV); *m/z* (%): 423,2 [M-Me]⁺ (40); 346,2 [M-C₇H₈]⁺ (100); 331,1 [M-Me-C₇H₈]⁺ (35); 279,1 [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (80); 273,1 [M-SiMe₃-C₇H₈]⁺ (30).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹) 2101 [ν (Si-H)].

⁹⁸ Verbindung Li(Dsi) **41** wurde durch die Reaktion von CHCl(SiMe₃)₂^[357] mit Lithium in Diethylether hergestellt^[231,232]. Spektroskopische Daten: ¹H-NMR: (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -2.54$ (s, 1H, CH), 0.14 (s, 18H, 2 × SiMe₃). ⁷Li{¹H}-NMR: (116,6 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 2.2$ (s, 1Li). ¹³C{¹H}-NMR: (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 2.3$ (s, 1C, CH), 5.0 (s, 6C, 2 × SiMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR: (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -7.4$ (s, 2 × SiMe₃).

⁹⁹ SiCl₂H(*p*-Tol) wurde durch die Reaktion von (*p*-Tol)MgBr mit SiCl₃H hergestellt^[234]. Spektroskopische Daten: ¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 1.95$ (s, 3H, C⁴-Me, C₄H₆Me), 5.79 (s, ¹J(Si,H) = 288,0 Hz, 1H, Si-H), 6.84 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₄H₆Me), 7.37 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₄H₆Me). ²⁹Si{¹H}-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -2.5$ (s, 1Si, Si-H).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -0.10$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 4,0$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.11 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.23 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 2.06 (s, 3H, C⁴-Me, C₆H₄Me), 4.94 (t, $^1J(\text{Si,H}) = 186,8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4,0$ Hz, 1H, Si-H), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.65 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹H-NMR (300,1 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): $\delta = -0.26$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 4,0$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.05 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.09 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 2.32 (s, 3H, C⁴-Me, C₆H₄Me), 4.66 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4,0$ Hz, $^1J(\text{Si,H}) = 187,1$ Hz, 1H, Si-H), 7.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.49 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 3.0$ (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.2 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 3.7 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 21.4 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 128.6 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 135.2 (s, 1C, C¹, C₆H₄Me), 136.6 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 139.3 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -14.0$ (s, 1Si, Si-H), -0.5 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.2 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$).

4.2.42 SiH(Ph){CH(SiMe₃)₂}₂ (44-H)

Verbindung **44-H** wurde analog zu Verbindung **43-H** durch die Reaktion von SiCl₂H(C₆H₅) und Li(CH(SiMe₃)₂) **41** in THF/Et₂O hergestellt.

Ausbeute: 16,65 g (34,47 mmol, 86 %).

Eigenschaften: Farbloser, luftunempfindlicher Feststoff. Sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₂₀H₄₄Si₅ (425,00 g·mol⁻¹).

Massenspektrum: (EI, 70 eV); *m/z* (%): 409,2 [M-Me]⁺ (90); 346,2 [M-C₆H₆]⁺ (100); 331,1 [M-Me-C₇H₈]⁺ (35); 273,1 [M-SiMe₃-C₆H₆-CH(SiMe₃)₂]⁺ (20); 265,1 [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (80).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2103 (ν(Si-H)).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -0.11$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 3,9$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.08 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.21 (s, 18H, $2 \times$

$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$, 4.93 (t, $^1J(\text{Si},\text{H}) = 187,3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3,9 \text{ Hz}$, 1H, Si-H), 7.12–7.16 (m, 3H, $\text{C}^{3,4,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.69–7.74 (m, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): $\delta = -0.24$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3,9 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.05 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.09 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 4.69 (t, $^1J(\text{Si},\text{H}) = 187,3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3,9 \text{ Hz}$, 1H, Si-H), 7.26–7.31 (m, 3H, $\text{C}^{3,4,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.60–7.63 (m, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 2.9$ (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.2 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 3.7 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 127.7 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 129.6 (s, 1C, C^4 , C_6H_5), 136.5 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 138.9 (s, 1C, C^1 , C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -13.7$ (s, 1Si, Si-H), -0.5 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), -0.1 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$).

4.2.43 $\text{SiBr}(p\text{-Tol})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**43-Br**)

Eine rot-braune Lösung von 1,95 mL Br_2 (6,08 g, $\rho = 3,12 \text{ g/mL}$, 38,05 mmol, 1,1 Äq.) in 30 mL CH_2Cl_2 wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Tropftrichter vorgelegt und innerhalb von fünf Minuten zu einer farblosen Lösung von 15,23 g $\text{SiH}(p\text{-Tol})(\text{Dsi})_2$ (**43-H**, 34,69 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL CH_2Cl_2 gegeben. Während der Zugabe entwickelte sich HBr, welches zur Neutralisation durch einen kontinuierlich durch die Apparatur geleiteten Argon-Strom in zwei mit gesättigter, wässriger K_2CO_3 -Lösung gefüllte Gas-Waschflaschen eingeleitet wurde. Nach der Zugabe des Broms hatte sich die Reaktionslösung durch den Überschuss an Brom rot-braun verfärbt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von einer halben Stunde auf RT erwärmt. Die Gas-Waschflaschen und der Tropftrichter wurden entfernt und alle flüchtigen Bestandteile wurden in eine externe Kühlfalle abkondensiert. Der hellbraune Rückstand wurde mit 30 mL Aceton versetzt und die erhaltene Suspension wurde mit einem Heißluftfön erwärmt, bis eine klare, gelbliche Lösung vorlag. Die Lösung wurde für ca. 16 Stunden bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt und der farblose, kristalline Rückstand wurde für vier Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 17,50 g (33,79 mmol, 97 % bez. auf **43-H**).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff, sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{BrSi}_5$ ($517,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Massenspektrum: (EI, 70 eV); m/z (%): 501,1 [M-Me]⁺ (100); 357,1 [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (35); 249,3 [M-Br-Me-SiMe₃]⁺ (40); 273,1 [M-Br-SiMe₃-C₇H₇]⁺ (35).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.14 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.33 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.52 (s, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 2.02 (s, 3H, C⁴-Me, C₆H₄Me), 6.97 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.85 (d, ³J(H,H) = 8,0 Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.2 (br s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4,4 Hz, 6C, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 4.3 (s, 6C, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 9.7 (s, 2C, 2 × CH(SiMe₃)₂), 21.3 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 128.4 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 134.4 (s, 1C, C¹, C₆H₄Me), 136.0 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 140.1 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -1.5 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.0 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 15.8 (s, 1Si, Si-Br).

4.2.44 SiBr(Ph){CH(SiMe₃)₂}₂ (44-Br)

Verbindung **44-Br** wurde analog zu Verbindung **43-Br** durch die Reaktion von **44-H** mit Br₂ in CH₂Cl₂ hergestellt.

Ausbeute: 15,50 g (30,76 mmol, 89 %).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff, sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₂₀H₄₃BrSi₅ (503,89 g·mol⁻¹).

Massenspektrum: (EI, 70 eV); m/z (%): 502,1 [M]⁺ (2); 487,1 [M-Me]⁺ (100); 343,0 [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (25); 335,0 [M-Me-SiMe₃-Br]⁺ (50); 273,1 [M-SiMe₃-C₆H₅-Br]⁺ (30).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.11 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.31 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.51 (s, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 7.10–7.12 (m, 3H, C^{3,4,5}-H, C₆H₅), 7.90–7.92 (m, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₅).

¹H-NMR (300,1 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ = 0.00 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.19 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.37 (s, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 7.29–7.35 (m, 3H, C^{3,4,5}-H, C₆H₅), 7.75–7.77 (m, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.1$ (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 4.3 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 3,8$ Hz, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 9.6 (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 127.6 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 130.2 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 135.8 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 137.9 (s, 1C, C^1 , C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -1.6$ (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.0 (s, 2Si, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 15.5 (s, 1Si, Si-Br).

4.2.45 $\text{Na}[\text{Si}(\textit{p}\text{-Tol})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**43-Na**)

Ein Gemisch aus 9,50 g $\text{SiBr}(\textit{p}\text{-Tol})(\text{Dsi})_2$ (**43-Br**, 18,34 mmol, 1,0 Äq.) und 2,10 g Natrium-Sand (91,34 mmol, 5,0 Äq.) wurde bei RT mit 20 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden bei RT gerührt wobei eine gelb-graue Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt, der gräuliche Rückstand wurde mit *n*-Pentan ($2 \times \text{ca. } 10$ mL) gewaschen und anschließend mit Diethylether extrahiert ($1 \times \text{ca. } 30$ mL, 1×20 mL). Die gelbe Extraktionslösung wurde auf ca. 20 mL eingengt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde für ca. 16 Stunden zur Kristallisation bei -60 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -60 °C entfernt und der hellgelbe Rückstand wurde für vier Stunden bei RT unter Vakuum getrocknet.¹⁰⁰

Ausbeute: 5,66 g (12,28 mmol, 67 %).

Schmelzpunkt: 151 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NaSi}_5$ ($461,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 54,71; H 9,84.
gef. (%): C 54,25; H 9,66.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.07$ (s, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.15 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.35 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 2.14 (s, 3H, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 4.8$ (s, 6C, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 5.0 (s, 6C, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 5.1 (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 21.2 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 127.6

¹⁰⁰ Ein ^1H -NMR-Spektrum des kristallisierten Rückstands zeigte analog zur bestimmten Molekülstruktur das Vorliegen von zwei Äquivalenten Diethylether. Durch längeres Trocknen unter Vakuum bei RT konnte der Diethylether quantitativ entfernt werden.

(s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 134.6 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 136.9 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 154.0 (s, 1C, C¹, C₆H₄Me).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -11.4$ (s, 1Si, Si-Na), -2.7 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), -1.3 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B).

4.2.46 [Li(THF)₂][Si(Ph){CH(SiMe₃)₂]₂ (44-Li)

In einem Schlenkrohr wurden 4,0 g SiBr(Ph)(Dsi)₂ (**44-Br**, 7,94 mmol, 1,0 Äq.) und Lithium-Granalien (300 mg, 43,2 mmol, 5,4 Äq.) vorgelegt und bei RT mit 150 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Stunden bei RT gerührt, wobei es sich von farblos über gelb nach tiefrot verfärbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote, ölige Rückstand wurde mit Petrolether (1 × 150 mL, 1 × 50 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde bis auf ca. 50 mL eingeeengt und zur Kristallisation für ca. 16 Stunden bei -30 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -30 °C entfernt und der gelbe Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 3,06 g (5,32 mmol, 67 %).

Eigenschaften: Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut löslich in THF.

Summenformel: C₂₈H₅₉LiO₂Si₅ (575,14 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 0.20$ (s, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 0.25 (s, 18H, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.49 (s, 18H, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 1.21–1.26 (m, 8H, 2 × THF), 3.28–3.32 (m, 8H, 2 × THF), 7.12–7.23 (m, 1H, C⁴-H, C₆H₅), 7.26–7.32 (m, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₅), 7.90–7.93 (m, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₅).

⁷Li{¹H}-NMR (116,6 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 0.82$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 15,2$ Hz, 1Li).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 4.5$ (s, 2C, 2 × CH(SiMe₃)₂), 4.6 (s, 6C, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 5.0 (s, 6C, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 25.2 (s, 4C, 2 × THF), 68.5 (s, 4C, 2 × THF), 124.9 (s, 1C, C⁴, C₆H₅), 126.1 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₅), 137.0 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₅), 157.3 (s, 1C, C¹, C₆H₅).

²⁹Si{¹H}-NMR (99,36 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -15.4$ (q, ¹J(Si,Li) = 75,0 Hz, 1Si, Si-Li), -2.4 (s, 2Si, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), -1.3 (s, 2Si, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B).

4.2.47 GeCl₂{Si(*p*-Tol)[CH(SiMe₃)₂]₂}(Im-Me₄) (45)

Eine orange Lösung von 3,79 g Na[Si(*p*-Tol)(Dsi)₂] (**43-Na**, 8,22 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL THF wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 2,20 g GeCl₂(Im-Me₄) (**13-Im**, 8,22 mmol, 1,0 Äq.) in 30 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden langsam auf RT erwärmt und verfärbte sich dabei von orange nach gelb-orange. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der gelbe Rückstand wurde mit 50 mL eines Toluol/*n*-Hexan-Gemisches (2:1) versetzt und durch eine Keramikfritte filtriert. Der auf der Fritte zurück gebliebene Rückstand wurde mit 10 mL des Toluol/*n*-Hexan-Gemisches (2:1) gewaschen und die vereinigten Extraktions- und Waschlösungen wurden bis zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde mit 20 mL *n*-Pentan versetzt wodurch eine tief orange gefärbte Lösung entstand, aus der das Produkt nach ca. zehn Minuten Lagerung bei RT zu kristallisieren begann. Die Suspension wurde für 16 Stunden bei -30 °C gelagert, die Mutterlauge wurde durch Filtration in der Kälte entfernt und der gelbe Rückstand wurde bei RT für zwei Stunden unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,28 g (4,89 mmol, 59 %).

Schmelzpunkt: 137 °C.

Eigenschaften: Gelber Feststoff, mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut löslich in Toluol und THF.

Elementaranalyse: C₂₈H₅₇ClGeN₂Si₅ (670,24 g·mol⁻¹).
ber. (%): C 50,18; H 8,57; N, 4,18;
gef. (%): C 49,76, H 8,60; N; 3,93.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2951 (m), 2896 (w), 1445 (vw), 1402 (w), 1324 (vw), 1255 (sh), 1244 (s), 1142 (m), 825 (vs), 750 (s), 687 (m), 642 (s), 540 (m), 480 (s).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.26 (s, 9H, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_A), 0.27 (s, 9H, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_A), 0.36 (s, 1H, [CH(SiMe₃)₂]_A), 0.46 (s, 9H, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_B), 0.57 (s, 1H, [CH(SiMe₃)₂]_B), 0.72 (s, 9H, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_B), 1.16 (s, 6H, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 2.15 (s, 3H, C⁴-Me, C₆H₄Me), 3.08 (s, 6H, N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 7.00 (d, ³J(H,H) = 7,9 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 7.88 (d, ³J(H,H) = 7,9 Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 5.3 (s, 3C, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_A), 5.5 (s, 3C, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_A), 6.0 (s, 3C, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_B), 6.5 (s, 3C, [CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B]_B), 7.5 (s, 1C, [CH(SiMe₃)₂]_A), 8.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 8.7 (s,

^{13}C , $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_{\text{B}}$, 21.4 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 35.2 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me_4), 125.9 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me_4), 127.4 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 137.0 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 137.3 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 141.0 (s, 1C, C^1 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 171.4 (s, 1C, Ge-C^2 , Im-Me_4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -1.4$ (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), -1.2 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), -0.7 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), -0.6 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 0.5 (s, 1Si, Ge-Si).

4.2.48 $\text{GeCl}\{\text{Si}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**46**)

Eine gelb-orange Lösung von 0,97 g $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Si}(\text{Ph})(\text{Dsi})_2]$ (**44-Li**, 1,68 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Toluol wurde bei -78°C zu einer farblosen Suspension von 0,45 g $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ (**13-Im**, 1,68 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL Toluol gegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das orange Reaktionsgemisch wurde für fünf Stunden bei RT gerührt. Die Farbe änderte sich dabei von orange nach dunkel-orange. Die Suspension wurde filtriert und die Extraktionslösung wurde bei RT bis zur Trockne eingeeengt. Der orange-braune Rückstand wurde zwei Mal gefriergetrocknet, wodurch ein gelb-braunes Pulver erhalten wurde. Der Rückstand wurde zwei Mal mit ca. 10 mL *n*-Hexan versetzt und die resultierende, orangefarbene Suspension wurde erneut zur Trockne eingeeengt. Anschließend wurden ca. 20 mL *n*-Hexan hinzugegeben und die Suspension wurde für 16 Stunden bei -60°C gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der gelbe Rückstand wurde bei RT für eine Stunde unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,45 g (0,69 mmol, 41 %).

Eigenschaften: Gelbes Pulver, mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut löslich in Toluol und THF.

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{ClGeN}_2\text{Si}_5$ (656,23 g·mol $^{-1}$).

ber. (%) C 49,41; H 8,45; N 4,27.

gef. (%) C 48,34; H 8,54; N 3,92.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.25$ (s, 18H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A + [\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 0.36 (s, 1H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_A$), 0.45 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 0.58 (s, 1H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_B$), 0.72 (s, 9H, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 1.13 (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me_4), 3.05 (s, 6H, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me_4), 7.10–7.20 (m, 3H, $\text{C}^{3,4,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.96–7.99 (m, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 5.3$ (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 5.4 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 6.0 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 6.4 (s, 3C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 7.4 (s, 1C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_A$), 8.1 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 8.5 (s, 1C, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_B$), 35.2 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 125.9 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 126.5 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 127.9 (s, $\text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 136.9 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 144.9 (s, 1C, C^1 , C_6H_5), 171.2 (s, 1C, Ge- C^2 , Im-Me₄).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -0.8$ (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), -0.7 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), -0.2 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_A$), 0.0 (s, 1Si, $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B]_B$), 1.2 (s, 1Si, Ge-Si).

4.2.49 $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_3\text{H}]$ (49)

Ein Gemisch aus 3,00 g $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{Ph}})^{101}$ (11,89 mmol, 1,0 Äq.) und 3,14 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (11,89 mmol, 1,0 Äq.) wurde mit 100 mL THF versetzt und für 22 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Ein von der gelben Lösung gemessenes IR-Spektrum zeigte Banden bei 1902 (vs), 1807 (vs), 1783 (m) und 1719 (s) cm^{-1} . Das Reaktionsgemisch wurde auf -30°C gekühlt und anschließend mit 0,8 mL Essigsäure ($\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 821 mg, 13,67 mmol, 1,1 Äq.) versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde für eine weitere Stunde gerührt, wobei das Reaktionsgemisch eintrübte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der beige-gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 × 20 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 15 mL eingengt und zur Kristallisation für drei Stunden auf -78°C gekühlt. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der beige Rückstand (2,69 g) wurde für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet. Die Mutterlauge wurde auf ca. 10 mL eingengt und für ca. 16 Stunden zur Kristallisation bei -30°C gelagert. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung und Trocknen des Rückstandes für zwei Stunden unter Vakuum bei RT konnten weitere 1,31 g des Produkts erhalten werden.

Ausbeute: 4,00 g (kombiniert, 9,38 mmol, 79 %).

¹⁰¹ Verbindung $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{Ph}})$ wurde durch die Reaktion von $\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{H}^{[243]}$ mit $\text{Li}(n\text{Bu})$ in Diethylether hergestellt. Spektroskopische Daten: ^1H -NMR (300,1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): $\delta = 2.11$ (s, 6H, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 5.93 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 6.76–6.83 (m, 2H, 2 × $\text{C}^4\text{-H}$, Ph), 7.02–7.10 (m, 4H, 2 × $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, Ph), 7.25–7.31 (m, 4H, 2 × $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, Ph). $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116,6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): $\delta = -5.54$ (s, 1Li). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): $\delta = 13.3$ (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 101.8 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$), 112.5 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 109.2 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$), 121.8 (s, 2C, 2 × $\text{C}^4\text{-H}$, Ph), 127.3 (s, 4C, 2 × $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 128.1 (s, 4C, 2 × $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 143.2 (s, 2C, 2 × C^1 , C_6H_5).

Eigenschaften: Beiger Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in Toluol und THF.

Summenformel: $C_{22}H_{18}MoO_3$ (426,32 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2009 (s), 1918 (br, vs) **IR** (*n*-Hexan, cm⁻¹): 2022 (vs), 1943 (vs), 1937 (sh) [$\nu(CO)$].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -4.59$ (s, 1H, Mo-H), 1.89 (s, 6H, C^{2,3}-Me), 5.45 (s, 1H, C⁵-H), 7.00–7.15 (m, 6H, 2 × C^{3,4,5}-H, C₆H₅), 7.28–7.35 (m, 4H, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 12.3$ (s, 2C, C^{2,3}-Me), 88.0 (s, 1C, C⁵-H), 107.5 (s, 2C, C^{2,3}-Me), 113.1 (s, 2C, C^{1,4}-Ph), 128.0 (s, 2C, 2 × C⁴-H, C₆H₅), 128.5 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 129.9 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅), 133.9 (s, 2C, 2 × C¹, C₆H₅), 228.7 (s, 3C, 3 × CO).

4.2.50 *cis/trans*-[Mo(η^5 -C₅Me₂Ph₂H)(CO)₂(PMe₃)H] (50)

Zu einer gelb-braunen Lösung von 3,00 g [Cp^{Ph}Mo(CO)₂(PMe₃)H] (**49**, 6,49 mmol, 1,0 Äq.) in 100 mL *n*-Pentan wurden bei 0 °C 1,4 mL PMe₃ ($\rho = 0,74$ g·cm⁻³, 1,04 g, 13,63 mmol, 2,1 Äq.) gegeben. Sofort nach der Zugabe konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das Schlenkrohr wurde mit einem Überdruckventil verschlossen und das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Die Farbe änderte sich dabei über hellorange nach beige und es fiel ein beige-farbener Feststoff aus. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei RT gerührt, woraufhin keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Ein IR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte ausschließlich die $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1930, 1922, 1853 und 1844 cm⁻¹. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum bei RT entfernt und der beige-farbene Rückstand wurde mit 30 mL *n*-Hexan versetzt. Die entstehende Suspension wurde auf ca. 50 °C erwärmt, woraufhin sich ein Großteil des suspendierten Feststoffs löste. Die Suspension wurde warm filtriert und die Extraktionslösung wurde für ca. 16 Stunden bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei RT entfernt und der kristalline, gelb-braune Rückstand wurde für drei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 2,94 g (2,17 mmol, 96 %).

Eigenschaften: Beiger Feststoff. Gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in Toluol und THF.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{27}MoO_2P$ ($474,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%) C 60,77; H 5,74.
gef. (%) C 61,53; H 5,76.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1917 (vs), 1829 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Pentan, cm^{-1}): 1930 (vs), 1922 (sh), 1853 (vs) 1844 (m) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -5.91$ (br d, $\Delta\nu_{1/2} = 341,1 \text{ Hz}$, 1H, Mo-*H*), 0.83 (d, $^2J(\text{P,H}) = 8,8 \text{ Hz}$, 9H, PMe_3), 2.15 (s, 6H, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 5.36 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 42,3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 7.01–7.08 (m, 2H, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 7.12–7.18 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.51–7.56 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121,5 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 15.6$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 92,2 \text{ Hz}$, 1P, PMe_3 , *trans*-Isomer), 20.7 (br s, 1P, $\Delta\nu_{1/2} = 81,2 \text{ Hz}$, PMe_3 , *cis*-Isomer).

Die bei tiefen Temperaturen ($-70 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführten Messungen zeigen das simultane Vorliegen beider Isomere. Das Verhältnis vom *trans*- zum *cis*-Isomer wurde zu 1,6:1 bestimmt.

***trans*-[Mo($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H}$)(CO) $_2$ (PMe_3)H]:**

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_7D_8 , 203 K, ppm): $\delta = -4.62$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 22,8 \text{ Hz}$, 1H, Mo-*H*), 0.73 (d, $^2J(\text{P,H}) = 8,8 \text{ Hz}$, 9H, PMe_3), 2.17 (s, 6H, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 5.05 (d, $^2J(\text{P,H}) = 4,2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 7.03–7.14 (m, 2H, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 7.15–7.38 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.50–7.60 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).¹⁰²

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_7D_8 , 203 K, ppm): $\delta = 13.2$ (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 19.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 27,2 \text{ Hz}$, 3C, PMe_3), 87.5 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$), 104.2 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1,6 \text{ Hz}$, 1C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 108.1 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$), 127.0 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, Ph), 128.3 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, Ph), 129.4 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, Ph), 135.9 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Ph), 235.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 21,7 \text{ Hz}$, 1C, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121,5 MHz, C_7D_8 , 203 K, ppm): $\delta = 16.9$ (s, 1P, PMe_3).

***cis*-[Mo($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H}$)(CO) $_2$ (PMe_3)H]:**

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_7D_8 , 203 K, ppm): $\delta = -5.72$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 69,4 \text{ Hz}$, 1H, Mo-*H*), 0.72 (d, $^2J(\text{P,H}) = 8,8 \text{ Hz}$, 9H, PMe_3), 2.12 (s, 3H, $\text{C}^2\text{-Me}$), 2.15 (s, 3H, $\text{C}^3\text{-Me}$), 5.35 (d, $^2J(\text{P,H}) =$

2,0 Hz, 1H, C⁵-H), 7.03–7.14 (m, 2H, 2 × C⁴-H, C₆H₅), 7.15–7.38 (m, 4H, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 7.50–7.60 (m, 4H, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅).¹⁰²

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₇D₈, 203 K, ppm): δ = 12.7 (s, 1C, C²-Me), 12.8 (s, 1C, C³-Me), 22.5 (d, ¹J(P,C) = 32,1 Hz, 3C, PMe₃), 88.7 (s, 1C, C⁵-H), 104.7 (s, 1C, C²-Me oder C³-Me), 106.4 (s, 1C, C²-Me oder C³-Me), 108.4 (s, 1C, C¹-Ph oder C⁴-Ph), 111.9 (s, 1C, C¹-Ph oder C⁴-Ph), 125.3 (s, 1C, C⁴-H, Ph), 128.13 (s, 2C, C^{3,5}-H, Ph), 128.17 (s, 2C, C^{3,5}-H, Ph), 129.07 (s, 1C, C⁴-H, Ph), 129.13 (s, 2C, C^{2,6}-H, Ph), 130.1 (s, 2C, C^{2,6}-H, Ph), 135.8 (s, 1C, C¹, Ph), 135.9 (s, 1C, C¹, Ph), 238.5 (s, 1C, CO), 246.4 (d, ³J(P,C) = 26,5 Hz, 1C, CO).

³¹P{¹H}-NMR (121,5 MHz, C₇D₈, 203 K, ppm): δ = 22.9 (s, 1P, PMe₃).

4.2.51 Li[Mo(η⁵-C₅Me₂Ph₂H)(CO)₂(PMe₃)] (48)

Eine bräunliche Lösung von 2,5 g [Mo(Cp^{Ph})(CO)₂(PMe₃)H] (**50**, 5,26 mmol, 1,00 Äq.) in 100 mL Petrolether wurde auf -78 °C abgekühlt und mit 2,2 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2,5M, 5,5 mmol, 1,05 Äq.) versetzt. Während der Zugabe fiel ein gelber Feststoff aus der Lösung aus. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde zwei weitere Stunden bei RT gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der gelbe Rückstand wurde mit Petrolether gewaschen (2 × 20 mL) und für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 2,44 g (5,08 mmol, 97 %).

Eigenschaften: Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln, gut löslich in Diethylether und THF.

Summenformel: C₂₄H₂₆LiMoO₂P (480,32 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1742 (vs), 1635 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Et₂O, cm⁻¹): 1738 (vs), 1693 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, THF-*d*₆, 298 K, ppm): δ = 1.13 (d, ²J(P,H) = 6,9 Hz, 9H, PMe₃), 2.26 (s, 6H, C^{2,3}-Me), 5.45 (s, 1H, C⁵-H), 6.90–6.98 (m, 2H, 2 × C⁴-H, C₆H₅), 7.05–7.14 (m, 4H, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 7.48–7.56 (m, 4H, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅).

¹⁰² Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen als ausgedehnte Multipletts. Die Signale des *cis*- und des *trans*-Isomers überlappen daher so, dass eine Unterscheidung zwischen Ihnen nicht möglich ist.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116,6 MHz, THF- d_8 , 298 K, ppm): $\delta = -0.98$ (s, 1Li).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, THF- d_8 , 298 K, ppm): $\delta = 14.0$, (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 22.5 (d, $^1J(\text{P},\text{H}) = 20.9$ Hz, 9H, PMe_3), 88.5 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$), 101.6 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$), 105.6 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$), 124.6 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 127.7 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 130.0 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 141.6 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, Ph), 244.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13,4$ Hz, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,5 MHz, THF- d_8 , 298 K, ppm): $\delta = 24.8$ (s, 1P, PMe_3).

4.2.52 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{Si}(\rho\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**51-Im**)

Eine gelbe Lösung von 550 mg $\text{GeCl}\{\text{Si}(\rho\text{-Tol})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**45**, 0,82 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Et_2O wurde bei RT zu einer Lösung von 394 mg $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^{\text{Ph}})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**48**, 0,82 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Et_2O gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei es sich von gelb über braun-grün nach grün verfärbte.¹⁰³ Die grüne Lösung wurde mit ca. 10 mL *n*-Pentan versetzt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt. Der grüne, ölige Rückstand wurde mit ca. 20 mL *n*-Hexan versetzt, mit einem Heißluftfön auf ca. 40 °C erwärmt und warm filtriert. Während das Filtrat wieder auf RT abkühlte, kristallisierten grüne Kristalle und eine kleine Menge eines gelben Pulvers aus. Nach Lagerung des Filtrats bei -30 °C für ca. 16 Stunden wurde die Mutterlauge entfernt und der Rückstand wurde für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 580 mg (0,56 mmol, 68 %).

Eigenschaften: Grüner, kristalliner Feststoff, durch kleine Menge eines gelben Pulvers¹⁰⁴ verunreinigt. Schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, gut löslich in Toluol.

Summenformel: $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{GeMoN}_2\text{O}_2\text{Si}_5$ (1032,09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1846 (vs), 1775 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1860 (vs), 1785 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1864 (vs), 1791 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

¹⁰³ Ein Aliquot der grünen Reaktionslösung wurde in der Glove-Box auf das ATR-Modul des IR-Spektrometers aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde von dem festen Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte hauptsächlich zwei breite Absorptionsbanden bei 1856 und 1780 cm^{-1} , daneben waren mehrere intensitätsschwache Absorptionsbanden zwischen 1737 und 1598 cm^{-1} zu sehen.

¹⁰⁴ Die grünen Kristalle wurden von dem gelben Pulver abgetrennt, das Pulver wurde in Benzol- d_6 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen ^1H - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten, dass das Pulver hauptsächlich aus Verbindung **51-Im** bestand, allerdings enthielten die Spektren jeweils weitere Signale relativ niedriger Intensität, die nicht zugeordnet werden konnten.

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.29$ (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.34 (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.73 (s, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.35 (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 2.01 (s, 3H, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 2.24 (s, 6H, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 2.61 (s, 6H, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 5.60 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$, Cp^{Ph}), 6.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.95–7.03 (m, 2H, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 7.06–7.13 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.53–7.58 (m, 4H, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 5.5$ (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 5.6 (s, 6C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 6.7 (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 8.1 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 12.6 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 20.9 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 33.4 (s, 2C, $\text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 90.9 (s, 1C, $\text{C}^5\text{-H}$), 104.5 (s, 2C, $\text{C}^{2,3}\text{-Me}$, Cp^{Ph}), 110.8 (s, 2C, $\text{C}^{1,4}\text{-Ph}$, Cp^{Ph}), 124.7 (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 126.0 (s, 2C, $2 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 127.2 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 127.9 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 130.8 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 136.6 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 137.7 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 138.7 (s, 1C, C^1 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 139.0 (s, 2C, $2 \times \text{C}^1$, C_6H_5), 180.0 (s, 1C, C^2 , Im-Me₄), 248.3 (s, 2C, $2 \times \text{CO}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -0.6$ (s, 4Si, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B + \text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 6.8 (s, 1Si, Ge-Si).

4.2.53 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(\rho\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}]$ (**51**)

Eine gelbe Lösung von 1,5 g $\text{GeCl}\{\text{Si}(\rho\text{-Tol})(\text{Dsi})_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**45**, 2,24 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Et_2O wurde bei RT zu einer Lösung von 1,1 g $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^{\text{Ph}})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**48**, 2,29 mmol, 1,0 Äq.) in 30 mL Et_2O gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei es sich von gelb über braun-grün nach grün verfärbte (vgl. Synthese 4.2.52). Anschließend wurden 636 mg $\text{B}(\rho\text{-Tol})_3$ (**23**, 2,24 mmol, 1,0 Äq.) hinzugegeben und es wurde für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das IR-Spektrum der roten Lösung zeigte nach der Zugabe zwei starke Absorptionsbanden bei 1933 und 1872 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der rot-braune Rückstand wurde mit ca. 15 mL *n*-Pentan versetzt und für zwei Stunden auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Suspension wurde filtriert, wonach ein brauner Feststoff¹⁰⁵ im

¹⁰⁵ Im Verlauf der Reaktion bildete sich das Boran-Carben-Addukt $(\rho\text{-Tol})_3\text{B}(\text{Im-Me}_4)$ (**23-Im**). **23-Im** wurde zu Vergleichszwecken durch die Reaktion von $\text{B}(\rho\text{-Tol})_3$ (**23**) und Im-Me₄ synthetisiert (vgl. Literaturstelle [56]). Spektroskopische Daten von **23-Im**: $^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 1.11$ (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 2.30 (s, 9H, $3 \times \text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 2.73 (s, 6H, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 7.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 6H, $3 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 6H, $3 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$). $^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_7D_8 , 298 K, ppm): $\delta = 0.93$ (s, 6H, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 2.37 (s, 9H, $3 \times \text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 2.66 (s, 6H, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-Me}$, Im-Me₄), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 6H, $3 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 6H, $3 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 8.0$ (s, 2C, $\text{C}^{4,5}\text{-Me}$, Im-Me₄), 21.3 (s, 3C, $3 \times \text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 34.4 (s,

Reaktionsgefäß zurückblieb. Das Filtrat wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand wurde in ca. 3 mL Et₂O aufgenommen. Die rote Lösung wurde für eine Woche bei -60 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der rote Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 593 mg (0,65 mmol, 29 %).

Eigenschaften: Roter Feststoff, sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol.

Summenformel: C₄₂H₆₂GeMoO₂Si₅ (907,91 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1923 (vs), 1860 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Et₂O, cm⁻¹): 1933 (vs), 1872 (vs) [ν(CO)]. **IR** (*n*-Hexan, cm⁻¹): 1937 (vs), 1878 (vs) [ν(CO)]. **IR** (Toluol, cm⁻¹): 1929 (vs), 1868 (vs) [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.10 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.20 (s, 2H, 2 × CH(SiMe₃)₂), 0.38 (s, 18H, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 2.00 (s, 3H, C⁴-Me, C₆H₄Me), 2.13 (s, 6H, C^{2,3}-Me), 5.99 (s, 1H, C⁵-H), 7.01–7.08 (m, 4H, C^{3,5}-H, C₆H₄Me + 2 × C⁴-H, C₆H₅), 7.12–7.19 (m, 4H, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 7.56–7.61 (m, 4H, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅), 7.86 (d, ³J(H,H) = 7,8 Hz, 2H, C^{2,6}-H, C₆H₄Me).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.3 (s, 6C, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 4.7 (s, 6C, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 7.5 (s, 2C, 2 × CH(SiMe₃)₂), 12.5 (s, 2C, C^{2,3}-Me, Cp^{Ph}), 21.3 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 88.9 (s, 1C, C⁵-H, Cp^{Ph}), 105.0 (s, 2C, C^{2,3}-Me, Cp^{Ph}), 110.5 (s, 2C, C^{1,4}-Ph, Cp^{Ph}), 127.0 (s, 2C, 2 × C⁴-H, C₆H₅), 128.2 (s, 4C, 2 × C^{3,5}-H, C₆H₅), 129.0 (s, 2C, C^{3,5}-H, C₆H₄Me), 130.3 (s, 4C, 2 × C^{2,6}-H, C₆H₅), 134.7 (s, 1C, C¹, C₆H₄Me), 136.1 (s, 2C, 2 × C¹, C₆H₅), 137.0 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 140.1 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 234.9 (s, 2C, 2 × CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = -0.7 (s, 2Si, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 0.0 (s, 2Si, CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 12.5 (s, 1Si, Ge-Si).

2C, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 124.1 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 128.3 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄-Me), 133.0 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 135.6 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄-Me). * **¹³C{¹H}-NMR** (75,47 MHz, C₇D₈, 213 K, ppm): δ = 7.7 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 21.4 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 34.2 (s, 2C, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 123.8 (s, 2C, C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 128.2 (s, 6C, 3 × C^{3,5}-H, C₆H₄-Me), 132.8 (s, 3C, 3 × C⁴-Me, C₆H₄-Me), 135.5 (s, 6C, 3 × C^{2,6}-H, C₆H₄-Me), 153.0 (br s, Δν_{1/2} = 24,0 Hz, 3C, B-C¹, 3 × C₆H₄-Me), 167.8 (s, 1C, B-C², Im-Me₄). **¹¹B{¹H}-NMR** (96,29 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -10.5 (br s, Δν_{1/2} = 64.2 Hz).

*Die Signale der borgebundenen Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert.

4.2.54 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{Si}(p\text{-Tol})\text{Dsi}_2\}]$ (**52**)

Ein Gemisch aus 2,00 g $\text{GeCl}\{\text{Si}(p\text{-Tol})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}(\text{Im-Me}_4)$ (**45**, 2,98 mmol, 1,0 Äq.) und 1,10 g $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**47**, 2,97 mmol, 1,0 Äq.) wurden bei RT mit 80 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, die Farbe änderte sich dabei von orange über grün nach braun und es fiel ein farbloser Feststoff aus. Anschließend wurden 637 mg $\text{B}(p\text{-Tol})_3$ (**23**, 2,24 mmol, 0,75 Äq.) portionsweise bei RT zum Reaktionsgemisch gegeben, wodurch sich die Farbe nach rot änderte. Das IR-Spektrum der Lösung zeigte nach der Zugabe zwei starke Absorptionsbanden bei 1927 und 1867 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit 30 mL *n*-Pentan versetzt. Die resultierende Suspension wurde für zwei Stunden auf -78°C gekühlt, wobei die Menge des beigeen, suspendierten Feststoffs deutlich zunahm. Die Suspension wurde bei -78°C filtriert und das Filtrat wurde zur Trockne eingeeengt. Der rot-orange Rückstand wurde in ca. 3 mL Diethylether aufgelöst und die dunkelrote Lösung wurde für ca. 16 Stunden bei -60°C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -60°C entfernt und der dunkelrote, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 1,00 g (1,25 mmol, 42 %).

Eigenschaften: Roter Feststoff, sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol.

Schmelzpunkt: 123 $^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{GeMoO}_2\text{Si}_5$ (797,80 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 49,68; H 7,58.
gef. (%): C 49,78; H 7,76.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1911 (vs), 1850 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (THF, cm^{-1}): 1922 (vs), 1861 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1923 (vs), 1861 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et_2O , cm^{-1}): 1927 (vs), 1867 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexan, cm^{-1}): 1931 (vs), 1872 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 0.17 (s, 18H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 0.24 (s, 2H, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.48 (s, 18H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 1.99 (s, 18H, $\text{C}_5\text{Me}_5 + \text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.03 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 2H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 4.4 (s, 6C, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 4.7 (s, 6C, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_A(\text{SiMe}_3)_B$), 7.4 (s, 2C, $2 \times \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 12.0 (s, 5C, C_5Me_5), 21.3 (s, 1C, $\text{C}^4\text{-Me}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 103.0 (s, 5C, C_5Me_5), 128.9 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}\text{-H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.2 (s, 1C, C^1 ,

C₆H₄Me), 137.1 (s, 2C, C^{2,6}-H, C₆H₄Me), 139.9 (s, 1C, C⁴-Me, C₆H₄Me), 236.7 (s, 2C, 2 × CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -0.9 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), -0.3 (s, 2Si, 2 × CH(SiMe₃)_A(SiMe₃)_B), 10.2 (s, 1Si, Ge-Si).

4.2.55 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂MoGe{Si(SiMe₃)₃}]₂ (**54**)

Ein Gemisch aus 200 mg GeCl[Si(SiMe₃)₃](Im-*i*Pr₂Me₂) (**34**, 0,37 mmol, 1,0 Äq.) und 138 mg Li[Mo(Cp*)(CO)₂(PMe₃)] (**47**, 0,37 mmol, 1,0 Äq.) wurden bei RT mit 20 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, die Farbe änderte sich nach braun und ein farbloser Feststoff fiel aus. Anschließend wurden 94 mg B(*p*-Tol)₃ (**23**, 0,33 mmol, 0,9 Äq.) bei RT zugegeben, wodurch sich die Farbe nach rot änderte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit ca. 15 mL *n*-Pentan versetzt. Die resultierende Suspension wurde für zwei Stunden auf -78 °C gekühlt und anschließend in der Kälte filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingengt, mit ca. 10 mL *n*-Pentan versetzt und nach zwei Stunden Lagerung bei -78 °C erneut filtriert. Die erhaltene, braune Lösung wurde auf ca. 5 mL eingengt und für drei Tage zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und der rot-braune, kristalline Rückstand wurde bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 mg (0,03 mmol, 16 %).

Eigenschaften: Roter Feststoff, sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol.

Summenformel: C₄₂H₈₄Ge₂Mo₂O₄Si₈ (1214,87 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 1909 (vs), 1853 (s), 1826 (m), 1769 (s), [ν(CO)].

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.54 (s, 54H, 2 × Si(SiMe₃)₃), 1.98 (s, 30H, 2 × C₅Me₅).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 4.9 (s, 18C, 2 × Si(SiMe₃)₃), 12.4 (s, 10C, 2 × C₅Me₅), 101.2 (s, 10C, 2 × C₅Me₅), 239.2 (s, 4C, 4 × CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -7.2 (s, 6Si, 2 × Si(SiMe₃)₃).¹⁰⁶

¹⁰⁶ Das Signal für das germaniumgebundene Siliciumatom wurde nicht detektiert.

4.2.56 $[N(nBu)_4][\{(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2MoGe\}_2Sn(C_6H_5)_3]$ (**56**)

Ein Gemisch aus 200 mg $[Cp^*(CO)_2Mo\equiv Ge\{Si(p-Tol)Dsi_2\}]$ (**52**, 0,25 mmol, 1,0 Äq.) und 96 mg $SnCl(C_6H_5)_3$ (0,25 mmol, 1,0 Äq.) wurde in 3 mL THF aufgelöst. Zu der roten Lösung wurde bei RT festes $[N(nBu)_4]F^{107}$ (65 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äq.) gegeben, wobei sich die Lösung nach dunkelrot verfärbte. Die Lösung wurde mit 15 mL *n*-Pentan versetzt, woraufhin ein rotes Öl ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Minuten im Ultraschallbad behandelt und die überstehende Lösung wurde abfiltriert.¹⁰⁸ Der rote, ölige Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 × 5 mL) bei RT gewaschen und anschließend mit einem Et_2O/THF Gemisch (20:1) extrahiert. Die rote Extraktionslösung wurde für ca. 16 Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wodurch ein farbloser Feststoff und eine kleine Menge roter Kristalle ausfielen. Die Mutterlauge wurde per Filtration entfernt und zur Trockne eingeeengt. Der rote, ölige Rückstand wurde in 0,5 mL Toluol aufgenommen und die rote Lösung wurde mit 1 mL Diethylether versetzt. Nach zwei Stunden Lagerung bei RT begannen sich in der Lösung rote Kristalle abzuscheiden. Die Suspension wurde für ca. 16 Stunden auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Mutterlauge wurde per Kanüle bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abdekantiert. Der rote, kristalline Rückstand wurde für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 49 mg (0,04 mmol, 32 %).

Schmelzpunkt: 172 °C (Zers.).

Summenformel: $C_{58}H_{81}Ge_2Mo_2NO_4Sn$ (1312,06 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ber. (%): C 53,10; H 6,22; N 1,07.

gef. (%): C 53,22; H 6,38; N 1,08.

¹⁰⁷ Die Verbindung wurde nach der von DiMagno et al. beschriebenen Methode durch die Reaktion von C_6F_6 und $[N(nBu)_4]CN$ hergestellt^[256]. Der isolierte Feststoff wurde in auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltem CD_3CN aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Das $^{19}F\{^1H\}$ -NMR Spektrum der Verbindung zeigte ein Signal bei $\delta = -72.6$ ppm, was dem Literaturwert für das „nackte“ Fluorid-Ion entspricht. Zusätzlich zeigte sich ein Triplett-Signal bei -148.4 ppm ($^1J(F,D) = 18,2$ Hz), welches dem durch die Reaktion mit dem deuterierten Acetonitril gebildeten Anion DF_2^- zugeordnet werden kann.

¹⁰⁸ Die abfiltrierte Lösung wurde bis zur Trockne eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Rückstand enthielt fast ausschließlich das Fluorsilan $SiF(p-Tol)(Dsi)_2$ (**55**). Spektroskopische Daten: 1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.11$ (s, 18H, $CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), 0.15 (d, $^2J(F,H) = 10.3$ Hz, 2H, $2 \times CH(SiMe_3)_2$), 0.27 (d, $^5J(F,H) = 0,8$ Hz, 18H, $CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), 2.04 (s, 3H, C^4-Me , C_6H_4Me), 7.01 (d, $^3J(H,H) = 8,0$ Hz, $C^{3,5}-H$, C_6H_4Me), 7.69 (d, $^3J(H,H) = 8,0$ Hz, $C^{2,6}-H$, C_6H_4Me). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 3.76$ (s, 6C, $2 \times CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), 3.82 (d, $^4J(F,C) = 1,5$ Hz, 6C, $2 \times CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), 8.8 (d, $^2J(F,C) = 15,5$ Hz, 2C, $2 \times CH(SiMe_3)_2$), 21.4 (s, 1C, C^4-Me , C_6H_4Me), 128.5 (s, 2C, $C^{3,5}-H$, C_6H_4Me), 135.1 (d, $^3J(F,C) = 3,6$ Hz, 2C, $C^{2,6}-H$, C_6H_4Me), 135.8 (d, $^2J(F,C) = 16,5$ Hz, 1C, C^1 , C_6H_4Me), 139.9 (s, 1C, C^4-Me , C_6H_4Me). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (282,4 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -145.7$ (s, $^1J(Si,F) = 282,4$ Hz, 1Si, Si-F). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -2.4$ (d, $^3J(Si,F) = 5,0$ Hz, 2Si, $2 \times CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), -0.4 (d, $^3J(Si,F) = 2,8$ Hz, 2Si, $2 \times CH(SiMe_3)_A(SiMe_3)_B$), 15.4 (d, $^1J(Si,F) = 282,4$ Hz, 1Si, Si-F).

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 1879 (m), 1842 (s), 1820 (s), 1784 (vs), 1750 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (THF, cm^{-1}): 1891 (sh), 1883 (s), 1856 (w), 1831 (vs), 1774 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.85$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,8$ Hz, 12H, $\text{C}^4\text{-H}$, NBu_4), 0.99–1.22 (m, 16H, $\text{C}^2\text{-H} + \text{C}^3\text{-H}$, NBu_4), 2.10 (s, 30H, $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$), 2.41–2.52 (m, 8H, $\text{C}^1\text{-H}$, NBu_4), 7.15–7.21 (m, 3H, $3 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 7.24–7.32 (m, 6H, $3 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 8.08–8.26 (m, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,48 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 12.4$ (s, 10C, $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$), 13.9 (s, 4C, $\text{C}^4\text{-H}$, NBu_4), 19.9 (s, 4C, $\text{C}^3\text{-H}$, NBu_4), 23.9 (s, 4C, $\text{C}^2\text{-H}$, NBu_4), 58.3 (s, 4C, $\text{C}^1\text{-H}$, NBu_4), 98.0 (s, 10C, $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$), 126.7 (s, 3C, $3 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 127.5 (s, 6C, $3 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 138.5 (s, 6C, $3 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 152.1 (s, 3C, $3 \times \text{Sn-C}^1$, C_6H_5), 242.1 (s, 4C, $4 \times \text{CO}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111,9 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -67.8$ (s, 1Sn, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

4.2.57 $[\text{N}(\text{nBu})_4][\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (55)

Zu einer Lösung von 500 mg $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (1,30 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL THF wurden bei RT 360 mg $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Cl}$ (1,3 mmol, 1,0 Äq.) gegeben. Das leicht trübe Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt, mit Diethylether ($2 \times \text{ca. } 10$ mL) gewaschen und unter Vakuum bei RT eine Stunde getrocknet.

Ausbeute: 702 mg (1,06 mmol, 82 %).

Eigenschaften: Farbloser Feststoff. Gut löslich in Toluol und THF, schlecht löslich in Diethylether, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{NSn}$ ($663,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): $\delta = 0.75\text{--}0.80$ (m, 12H, $4 \times \text{CH}_3$, NBu_4), 0.89–1.13 (m, 16H, $8 \times \text{CH}_2$, NBu_4), 2.46–2.56 (m, 8H, $4 \times \text{N-CH}_2$, NBu_4), 7.17–7.33 (m, 9H, $3 \times \text{C}^{3,4,5}\text{-H}$, C_6H_5), 8.06–8.11 (m, 6H, $3 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): $\delta = 13.6$ (s, 4C, $4 \times \text{CH}_3$, NBu_4), 19.5 (s, 4C, $4 \times \text{CH}_2$, NBu_4), 23.7 (s, 4C, $4 \times \text{CH}_2$, NBu_4), 58.1 (s, 4C, $4 \times \text{N-CH}_2$, NBu_4), 127.8 (s, 6C, $3 \times \text{C}^{3,5}\text{-H}$, C_6H_5), 128.4 (s, 3C, $3 \times \text{C}^4\text{-H}$, C_6H_5), 136.9 (s, 6C, $3 \times \text{C}^{2,6}\text{-H}$, C_6H_5), 145.2 (s, Sn-C^1 , C_6H_5).

$^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ -NMR (111,9 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): $\delta = -215.5$ (s, 1Sn, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

4.2.58 $[\text{Li}(\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**57-Im^{Pr}**)

Eine Lösung von 387 mg $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$ (2,15 mmol, 2,0 Äq.) in 10 mL Toluol wurde bei RT zu einer Lösung 534 mg $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ ¹⁰⁹ (**57-THF**, 1,07 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für eine halbe Stunde bei RT gerührt, woraufhin das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit 3 mL *n*-Hexan und 1,5 mL Toluol versetzt und zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der braune Rückstand wurde für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (0,35 mmol, 33 %).

Eigenschaften: Brauner, luftempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, sehr gut in Toluol, THF und Diethylether.

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Si}_4$ (715,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 0.62$ (s, 36H, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 1.36 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,9$ Hz, 24H, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-CHMe}_2$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$), 1.67 (s, 12H, $2 \times \text{C}^{4,5}\text{-Me}$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$), 4.97 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,9$ Hz, 4H, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-CHMe}_2$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$).

$^7\text{Li}\{\text{H}\}$ -NMR (116,6 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -4.92$ (s, $2 \times \text{Li}$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 6.1$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 49,0$ Hz, 12C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 10.1 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{4,5}\text{-Me}$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$), 22.8 (s, 8C, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-CHMe}_2$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$), 54.0 (s, 4C, $2 \times \text{N}^{1,3}\text{-CHMe}_2$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$), 104.2 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 12,4$ Hz, 4C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 124.3 (s, 4C, $2 \times \text{C}^{4,5}\text{-Me}$, $\text{Im-}i\text{Pr}_2\text{Me}_2$).¹¹⁰

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -25.2$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 49,0$ Hz, 4Si, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$).

¹⁰⁹ Verbindung **57-THF** wurde durch die Reaktion von $[\text{Co}(\text{Cp})\{\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4\}]$ **59** mit Lithium in THF hergestellt^[289]. Spektroskopische Daten: ^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K; ppm): $\delta = 0.50$ (s, 36H, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 1.11–1.20 (m, 8H, THF), 3.35–3.44 (s, 8H, THF). $^7\text{Li}\{\text{H}\}$ -NMR (116,6 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -5.07$ (s, $2 \times \text{Li}$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 5.4$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 49,3$ Hz, 12C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 25.3 (s, 4C, THF), 69.6 (s, 4C, THF), 104.2 (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 19,0$ Hz, 4C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$). $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -24.6$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 49,0$ Hz, 4Si, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$).

¹¹⁰ Das Signal des C²-Atoms des Imidazol-2-ylidens konnte nicht detektiert werden (vgl. Synthese 4.2.59).

4.2.59 [Li(Im-Me₄)₂][C₄(SiMe₃)₄] (57-Im)

Eine Lösung von 280 mg Im-Me₄ (**21**, 2,25 mmol, 1,9 Äq.) in 10 mL Diethylether wurde bei RT zu einer Lösung 560 mg [Li(THF)]₂[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (**57-THF**, 1,18 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für eine halbe Stunde bei RT gerührt, woraufhin das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit 3 mL *n*-Hexan und 1,5 mL Toluol versetzt und zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der braune Rückstand wurde für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 550 mg (0,91 mmol, 81 % bez. auf **21**).

Eigenschaften: Hellbrauner, luftempfindlicher Feststoff. Schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, gut löslich in Toluol, THF und Diethylether.

Summenformel: C₃₀H₆₀Li₂N₄Si₄ (603,06 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.66 (s, 36H, C₄(SiMe₃)₄), 1.36 (s, 12H, 2 × C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 3.38 (s, 12H, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄).

⁷Li{¹H}-NMR (116,6 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -5.00 (s, 2 × Li).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 6.4 (s, ¹J(Si,C) = 49,0 Hz, 12C, C₄(SiMe₃)₄), 8.4 (s, 4C, 2 × C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 36.1 (s, 4C, 2 × N^{1,3}-Me, Im-Me₄), 103.0 (br s, Δv_{1/2} = 12,6 Hz, 4C, C₄(SiMe₃)₄), 123.8 (s, 4C, 2 × C^{4,5}-Me, Im-Me₄), 194.8 (q, ¹J(C,Li) = 44,2 Hz, 2C, 2 × C², Im-Me₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -25.3 (s, ¹J(Si,C) = 49,0 Hz, 4Si, C₄(SiMe₃)₄).

4.2.60 Ge[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (60-Ge)

In einem Schlenkrohr wurden 2,00 g [Li(THF)]₂[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (**57-THF**, 4,23 mmol, 1,0 Äq.) und 0,98 g GeCl₂(1,4-Dioxan) (**13-Diox**, 4,23 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und bei 0 °C mit 100 mL *n*-Hexan versetzt. Das Kühlbad wurde nach der Zugabe entfernt und die bräunliche Suspension wurde für 16 Stunden gerührt, wobei die Farbe aufhellte. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt. Der braune Rückstand (1,62 g) wurde in 3,5 mL Et₂O aufgelöst und die braune Lösung wurde für 16 Stunden bei -60 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filterkanüle abdekantiert, der

hellbraune, kristalline Rückstand wurde unter Vakuum getrocknet und anschließend sublimiert (60–100 °C, ca. 10^{-2} mbar, 8 Stunden). Durch erneutes Umkristallisieren des schwachbraun gefärbten Sublimats aus Diethylether wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 893 mg (2,16 mmol, 51 %).

Eigenschaften: Farbloser, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 124 °C.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{36}GeSi_4$ (413,40 g·mol⁻¹) ber. (%): C 46,48; H 8,78.
gef. (%): C 45,68; H 8,70.

CAS-Nummer: 1440660-62-7

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2951 (m), 2896 (w), 1445 (vw), 1402 (w), 1324 (vw), 1255 (sh), 1244 (s), 1142 (m), 825 (vs), 750 (s), 687 (m), 642 (s), 540 (m), 480 (s).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.24 (s, 36H, C₄(SiMe₃)₄).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 2.9 (s, ¹J(Si,C) = 53,0 Hz, 12C, C₄(SiMe₃)₄), 102.7 (s, 4C, C₄(SiMe₃)₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -13.4 (s, ¹J(Si,C) = 53,0 Hz, C₄(SiMe₃)₄).

4.2.61 Sn[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (60-Sn)

Ein Gemisch aus 1,00 g [Li(THF)]₂[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (**57-THF**, 2,11 mmol, 1,0 Äq.) und 0,45 g SnCl₂ (2,64 mmol, 1,1 Äq.) wurde bei RT mit 15 mL *n*-Hexan versetzt. Die bräunliche Suspension wurde für 16 Stunden gerührt, wobei die Farbe aufhellte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 × 10 mL) extrahiert. Der Rückstand wurde in 3,0 mL Et₂O aufgelöst, die braune Lösung wurde für 16 Stunden bei -60 °C zur Kristallisation gelagert und die Mutterlauge wurde per Kanüle abdekantiert. Der hellbraune, kristalline Rückstand wurde unter Vakuum getrocknet, pulverisiert und anschließend sublimiert (80–100 °C, ca. 10^{-2} mbar, 8 Stunden). Durch erneutes Umkristallisieren des Sublimats aus Diethylether wurde ein hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 491 mg (1,07 mmol, 51 %).

Eigenschaften: Hellbrauner, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 137 °C.

Elementaranalyse: C₁₆H₃₆Si₄Sn (459,50 g·mol⁻¹) ber. (%) C 41,82; H 7,90.
gef. (%) C 41,63; H 8,03.

CAS-Nummer: 1440660-68-3

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2947 (m), 2898 (w), 1446 (vw), 1403 (w), 1325 (vw), 1253 (sh), 1244 (s), 1121 (m), 824 (vs), 750 (s), 685 (m), 640 (s), 540 (m), 433 (s).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K; ppm): δ = 0.27 (s, 36H, C₄(SiMe₃)₄).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 3.9 (s, ¹J(Si,C) = 52,4 Hz, 12C, C₄(SiMe₃)₄), 106.3 (s, 4C, C₄(SiMe₃)₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -15.1 (s, ¹J(Si,C) = 52,4 Hz, ²J(^{117/119}Sn,Si) = 19,3 Hz, 4Si, C₄(SiMe₃)₄).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111,7 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -2442.2 (s, ²J(^{117/119}Sn,Si) = 19,3 Hz).

4.2.62 Pb[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (60-Pb)

Ein Gemisch aus 500 mg [Li(THF)]₂[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (**57-THF**, 1,06 mmol, 1,0 Äq.) und 400 mg PbBr₂ (1,09 mmol, 1,0 Äq.) wurden zusammen in einem Schlenkrohr vorgelegt und bei RT mit 15 mL Diethylether versetzt. Die Suspension wurde für vier Stunden bei RT gerührt und änderte dabei die Farbe von braun nach orange. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Petrolether (2 × 10 mL) extrahiert. Die gelb-orange Extraktionslösung wurde bis zur Trockne eingeeengt, der orange Rückstand wurde in ca. 1 mL Diethylether aufgenommen und die orange Lösung wurde für 16 Stunden bei -60 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde per Kanüle bei -60 °C abdekantiert, der orange Rückstand wurde erneut in 1 mL Diethylether aufgenommen und zur Kristallisation in der Kälte gelagert. Nach erneutem Dekantieren der Mutterlauge und einstündigem Trocknen unter Vakuum bei RT wurde ein oranger, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 188 mg (0,34 mmol, 32 %).

Eigenschaften: Oranger, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 149 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₁₆H₃₆PbSi₄ (548,00 g·mol⁻¹) ber.(%): C 35,07; H 6,62.
gef.(%): C 35,23; H 7,11.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm⁻¹): 2946 (m), 2898 (w), 1445 (vw), 1402 (w), 1323 (vw), 1253 (sh), 1243 (s), 1118 (m), 822 (vs), 749 (s), 683 (m), 641 (s), 540 (m), 405 (s).

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.30 (s, 36H, C₄(SiMe₃)₄).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 5.0 (s, ¹J(Si,C) = 52,2 Hz, 12C, C₄(SiMe₃)₄), 114.6 (s, 4C, C₄(SiMe₃)₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59,63 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = -18.9 (s, ¹J(Si,C) = 52,2 Hz, 4Si, C₄(SiMe₃)₄).

4.2.63 Ge₂[η²-C₄(SiMe₃)₄] (62)

Eine Lösung von 100 mg Ge[η⁴-C₄(SiMe₃)₄] (**60-Ge**, 0,24 mmol, 1,0 Äq.) in 5 mL *n*-Hexan wurde tropfenweise mit 2 mL einer Iod-Lösung in Toluol (0,25M, 0,25 mmol, 1,0 Äq.) bei -78 °C versetzt. Die violette Farbe der zugegebenen Lösung verschwand sofort nach der Zugabe, das Reaktionsgemisch färbte sich gelb. Das Kühlbad wurde entfernt, die gelbe Lösung wurde für eine Stunde bei RT gerührt und anschließend unter Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wurde mit ca. 1 mL Diethylether versetzt und die resultierende, gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei -60 °C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration bei -60 °C entfernt und der gelbe Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (0,16 mmol, 67 %).

Eigenschaften: Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Sehr gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und Diethylether.

Summenformel: C₁₆H₃₆Ge₂Si₄ (667,20 g·mol⁻¹).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.18 (s, 18H, C^{1,2}-SiMe₃), 0.23 (s, 18H, C^{3,4}-SiMe₃).

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 0.6 (s, 6C, C^{1,2}-SiMe₃), 1.7 (s, 6C, C^{3,4}-SiMe₃), 34.4 (s, 2C, C^{3,4}-SiMe₃), 87.6 (s, 2C, C^{1,2}-SiMe₃).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.6$ (s, 6C, $\text{C}^{1,2}\text{-SiMe}_3$), 1.7 (s, 6C, $\text{C}^{3,4}\text{-SiMe}_3$), 34.4 (s, 2C, $\text{C}^{3,4}\text{-SiMe}_3$), 87.6 (s, 2C, $\text{C}^{1,2}\text{-SiMe}_3$).

Durch die Reduktion von **62** mit zwei Äquivalenten KC_8 in THF entsteht **60-Ge**.

4.2.64 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2(\text{NMe}_2)_2)]$ (**64**)

Zu einer roten Lösung von 200 mg $[\text{Co}(\text{Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ (**59**, 1,11 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL *n*-Hexan wurden 0,6 mL einer Lösung von $\text{Me}_2\text{N-C}\equiv\text{C-NMe}_2$ (**25**) in *n*-Hexan (5,3M, 3,18 mmol, 2,9 Äq.) bei -30°C gegeben. Das Kühlbad wurde durch ein Eisbad ersetzt und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von ca. fünf Stunden auf RT erwärmt, wonach eine dunkel-braune Lösung vorlag. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei RT unter Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3×5 mL) extrahiert. Die Extraktionslösung wurde auf ca. 5 mL eingengt und bei -30°C zur Kristallisation gelagert. Die Mutterlauge wurde per Filtration bei -30°C entfernt und der schwarze, kristalline Rückstand wurde für eine Stunde unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 192 mg (0,81 mmol, 73 %).

Eigenschaften: Schwarzer, kristalliner Feststoff. Sehr gut löslich in Toluol, gut in aliphatischen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkt: 130°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CoN}_2$ ($236,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%): C 55,93; H 7,25; N 11,86.
gef. (%): C 56,03; H 7,02; N 11,94.

Spektroskopische Daten:

IR (Feststoff, cm^{-1}): 2951 (m), 2896 (w), 1445 (vw), 1402 (w), 1324 (vw), 1255 (sh), 1244 (s), 1142 (m), 825 (vs), 750 (s), 687 (m), 642 (s), 540 (m), 480 (s).

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 2.71$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 48,0$ Hz, 12H, NMe_2), 4.95 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 40.0$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 50,0$ Hz, 4C, NMe_2), 75.5 (s, 5C, C_5H_5).¹¹¹

¹¹¹ Das Signal der cobaltgebundenen Kohlenstoffatome des koordinierten Alkins wurde nicht detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, Toluol- d_8 , 193 K, ppm): δ = 1.93 (s, 6H, 2 \times NMe_AMe_B), 3.27 (s, 6H, 2 \times NMe_AMe_B), 5.06 (s, 5H, C₅H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, Toluol- d_8 , 193 K, ppm): δ = 43.0 (s, 2C, 2 \times NMe_AMe_B), 48.6 (s, 2C, 2 \times NMe_AMe_B), 76.5 (s, 5C, C₅H₅), 166.0 (s, 2C, 2 \times C-NMe₂).

4.2.65 Abgewandelte Synthesen von Startmaterialien

4.2.65.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1)

In einem Schlenkrohr wurden 1,76 g GeCl(Ar^{Mes}) (**2**, 4,18 mmol, 1,0 Äq.) und 1,15 g Li[Mo(Cp)(CO)₃] (**4**, 4,56 mmol, 1,2 Äq.) vorgelegt und mit 100 mL vorgekühltem (0 °C) Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort grün und wurde eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde weitere drei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Farbe von grün über braun nach rot änderte. Ein von der Lösung aufgenommenes IR-Spektrum zeigte ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Produkts bei 1935 und 1874 cm^{-1} . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand wurde mit ca. 100 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Extraktionslösung wurde bis zur Trockne eingeeengt, der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2 \times ca. 5 mL) bei -60 °C gewaschen und für zwei Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 2,02 g (3,35 mmol, 80 %).

Eigenschaften: Roter, luftempfindlicher Feststoff; gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: C₃₁H₃₀GeMoO₂ (603,11 g·mol⁻¹).

CAS-Nummer: 184296-30-8

Spektroskopische Daten:

IR (Nujol, cm^{-1}): 1930 (vs), 1870 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (KBr, cm^{-1}): 1930 (vs), 1869 (s) [$\nu(\text{CO})$].

IR (Toluol, cm^{-1}): 1935 (vs), 1874 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Et₂O, cm^{-1}): 1939 (vs), 1879 (s) [$\nu(\text{CO})$].

IR (*n*-Pentan, cm^{-1}): 1945 (vs), 1886 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Hexane, cm^{-1}): 1944 (vs), 1885 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$^1\text{H-NMR}$ (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ = 2.17 (s, 12H, 2 \times C^{2,6}-Me, Mes), 2.22 (s, 6H, 2 \times C⁴-Me, Mes), 4.70 (s, 5H, C₅H₅), 6.86 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7,5 Hz, 2H, C^{3,5}-H, C₆H₃), 6.93 (s, 4H, 2 \times C^{3,5}-H, Mes), 7.13 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7,5 Hz, 1H, C⁴-H, C₆H₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 20.9 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ -Me, Mes), 21.1 (s, 2C, 2 \times C^4 -Me, Mes), 86.3 (s, 5C, C_5H_5), 128.1 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{3,5}$ -H, C_6H_3)*, 129.2 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}$ -H, Mes)*, 131.4 (s, 1C, C^4 -H, C_6H_3), 135.7 (s, 2C, 2 \times C^1 , Mes)*, 137.0 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ -Me, Mes), 138.5 (s, 2C, 2 \times C^4 -Me, Mes)*, 144.4 (s, 2C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$, C_6H_3)*, 165.0 (s, 1C, Ge- C^1 , C_6H_3), 231.0 (s, 2C, 2 \times CO).¹¹²

4.2.65.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7)

Die Verbindung **7** wurde analog zur Synthese von **1** durch die Reaktion von $\text{GeCl}(\text{Ar}^{\text{Trip}})$ **6** mit $\text{Li}[\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ **4** in Toluol hergestellt.

Ausbeute: 0,91 g (1,18 mmol, 70 %).

Eigenschaften: Rot-oranger Feststoff. Gut löslich in Toluol und aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{GeMoO}_2$ (771,43 g·mol⁻¹).

CAS-Nummer: 259272-10-1

Spektroskopische Daten:

IR (Festkörper, cm^{-1}): 1931 (vs), 1872 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (THF, cm^{-1}): 1936 (vs), 1875 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Toluol, cm^{-1}): 1939 (vs), 1876 (s) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (Diethylether, cm^{-1}): 1941 (vs), 1881 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. **IR** (*n*-Pentan, cm^{-1}): 1945 (vs), 1887 (s) [$\nu(\text{CO})$].

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 1.15 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 12H, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip), 1.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 12H, 2 \times C^4 - CHMe_2 , Trip),* 1.53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 12H, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip),* 2.89 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 2H, 2 \times C^4 - CHMe_2 , Trip),* 2.97 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 4H, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip),* 4.66 (s, 5H, C_5H_5), 7.05–7.13 (m, 3H, $\text{C}^{3,5}$ -H, C_6H_3 , C^4 -H, C_6H_3), 7.27 (s, 4H, 2 \times $\text{C}^{3,5}$ -H, Trip).¹¹³

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ = 23.9 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip), 24.2 (s, 4C, 2 \times C^4 - CHMe_2 , Trip),* 25.4 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip),* 31.4 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$ - CHMe_AMe_B , Trip), 35.0 (s, 2C, 2 \times C^4 - CHMe_2 , Trip), 86.1 (s, 5C, C_5H_5), 121.9 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{3,5}$ -H, Trip), 128.9 (s, 2C, $\text{C}^{3,5}$ -H, C_6H_3), 130.1 (s, 1C, C^4 -H, C_6H_3), 133.4 (s, 2C, 2 \times C^1 , Trip), 143.4 (s, 2C, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_3),* 148.2 (s, 4C, 2 \times $\text{C}^{2,6}$, Trip),* 150.1 (s, 2C, 2 \times C^4 , Trip),* 167.2 (s, 1C, Ge- C^1 , C_6H_3), 231.1 (s, 2C, 2 \times CO).¹¹³

¹¹² Die mit einem Sternchen (*) markierten Signale wurden anders zugeordnet als in Literaturstelle [43].

¹¹³ Die mit einem Sternchen (*) markierten Signale wurden anders zugeordnet als in Literaturstelle [46].

4.2.65.3 $\text{GeCl}_2(\text{Im-Me}_4)$ (**13-Im**)

Eine Lösung von 2,14 g Im-Me₄ (**21**, 17,27 mmol, 1,0 Äq.) in 30 mL Toluol wurde innerhalb von 30 Minuten zu einer Suspension von 4,00 g $\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ (**13-Diox**, 17,27 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL Toluol gegeben. Während der Zugabe löste sich der Großteil des suspendierten Feststoffs auf, nur eine kleine Menge eines orangen Öls blieb zurück. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend filtriert. Die gelbe Mutterlauge wurde auf ca. 20 mL eingeeengt, wonach ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde mit 40 mL Petrolether versetzt um das restliche Produkt auszufällen. Es wurde erneut filtriert und der farblose Rückstand wurde für ca. zwei Stunden unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 4,30 g (16,06 mmol, 93 %).

Eigenschaften: Farbloser, luftempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Toluol und THF, unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{GeN}_2$ (267,68 g·mol⁻¹).

CAS-Nummer: 1215166-15-6

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (400,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 1.07$ (s, 6H, C^{4,5}-Me), 3.17 (s, 6H, 2 × N^{1,3}-Me).

¹³C{¹H}-NMR (400,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta =$ (s, 2C, C^{4,5}-Me), 33.0 (s, 2C, 2 × N^{1,3}-Me), 125.7 (s, 2C, C^{4,5}-Me), 166.1 (s, Ge-C²).

4.2.65.4 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4\}]$ (**58**)

In einem Schlenk Kolben wurden 5,00 g (26,4 mmol, 1,0 Äq.) $[\text{CoCp}_2]$ ¹¹⁴ und 4,47 g (33,1 mmol, 1,25 Äq.) KC₈ vorgelegt und bei -78 °C mit 120 mL Ethylen-gesättigtem Et₂O versetzt. Abschließend wurde eine Stunde lang Ethylengas per Kanüle durch das Reaktionsgemisch geleitet, wobei dieses sich von rot nach rot-braun verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde für sechs Stunden unter Ethylen-Atmosphäre gerührt und erwärmte sich dabei auf -20 °C. Der vollständige Umsatz zu $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**59**) wurde per ¹H-NMR-Spektroskopie¹¹⁵ bestätigt und das Lösungsmittel wurde bei RT unter

¹¹⁴ Spektroskopische Daten von $[\text{CoCp}_2]$: ¹H-NMR: (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = -50.54$ (s, 10H, C₅H₅).

¹¹⁵ Spektroskopische Daten **59**: ¹H-NMR: (300,1 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 0.58\text{--}0.71$ (m, 4H, C₂H₄), 2.46–2.59 (m, 4H, C₂H₄), 4.29 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C{¹H}-NMR: (75,47 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): $\delta = 37.8$ (s, 4C, C₂H₄), 85.1 (s, 5C, C₅H₅).

Vakuum entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde mit Ethylen-gesättigtem *n*-Heptan extrahiert (3 × 50 mL) und die rote Extraktionslösung wurde mit 19,5 mL ($\rho = 0,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 79,5 mmol, 3,0 Äq.) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Tage unter Rückfluss erhitzt, wonach per $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz zum Produkt nachgewiesen werden konnte¹¹⁶. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der gelb-braune Rückstand wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel¹¹⁷ mit Petrolether als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt verließ dabei als erstes die Säule, die aufgefangene, gelb-braune Lösung wurde auf ca. 20 mL eingengt und zur Kristallisation bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Mutterlauge wurde durch Filtration entfernt und der gelbe Rückstand wurde für vier Stunden unter Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 5,59 g (12,0 mmol, 45 % bez. auf $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$).

Eigenschaften: Gelber, luftunempfindlicher Feststoff. Sehr gut löslich in Toluol und THF, gut in aliphatischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CoSi}_4$ ($464,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. (%) C 54,26; H 8,89.
gef. (%) C 54,23; H 8,57.

CAS-Nummer: 53096-89-2

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (300,1 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 0.23$ (s, 36H, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 4.89 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = 2.0\text{--}3.5$ (m, 12C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 78.9–80.8 (m, 4C, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$), 82.2 (s, 5C, C_5H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): $\delta = -8.6$ (s, 4Si, $\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4$).

¹¹⁶ Zur Reaktionsverfolgung wurde ein Aliquot der Reaktionslösung entnommen und per $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das eingesetzte Acetylen wurde bei $\delta = -19.8$ ppm detektiert, das Produkt bei $\delta = -7.9$ ppm (SR = 0 Hz). Am Anfang der Reaktion wurden einige Intermediate ($\delta = -16.0$, -9.7 , -3.4 and 6.7 ppm): detektiert, welche sich langsam zu dem Produkt umsetzten. Zu Beginn der Aufarbeitung waren noch kleine Mengen der Intermediate bei $\delta = -9.7$ und -3.4 ppm vorhanden.

¹¹⁷ Die Säulenchromatographie wurde an Luft durchgeführt. Es wurde eine 50 cm Chromatographiesäule mit einem Durchmesser von 45 mm verwendet, die mit 600 mL Kieselgel 60 gepackt wurde. Das Produkt **58** ist luftstabil, die vorhandenen Nebenkomponten zersetzten sich offensichtlich bei dem Kontakt mit dem Säulenmaterial.

5 Anhang

5.1 Startmaterialien

5.1.1 Nach etablierten Arbeitsvorschriften hergestellte Ausgangsstoffe

Verbindung	Summenformel	M / g·mol ⁻¹	CAS-Nr.	Exp.	Lit.
B(<i>p</i> -Tol) ₃ (23)	C ₂₁ H ₂₁ B	284,21	7297-94-1	KS	[358]
CHCl(SiMe ₃) ₂	C ₇ H ₁₉ ClSi ₂	194,85	5926-35-2	KUD	[357]
[CoCp ₂]	C ₁₀ H ₁₀ Co	189,12	1277-43-6	KS	[359]
[Co(Cp)(C ₂ H ₄) ₂] (59)	C ₉ H ₁₃ Co	180,13	69393-67-5	KS	[325]
[Co(Cp){η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (58)	C ₂₁ H ₄₁ CoSi ₄	464,83	53096-89-2	KS	[324]
[Cp(CO) ₂ Mo≡Ge(Ar ^{Mes})] (1)	C ₃₁ H ₃₀ GeMoO ₂	603,11	184296-30-8	KS	[43]
Cp*H	C ₁₀ H ₁₆	136,24	4045-44-7	KUD	[239]
[Cp(CO) ₂ Mo≡Ge(Ar ^{Trip})] (7)	C ₄₃ H ₅₄ GeMoO ₂	771,43	259272-10-1	KS	[46]
Cp ^{Ph} H	C ₁₉ H ₁₈	246,35	625812-67-1	KS	[243]
GeCl ₂ (1,4-Dioxan) (13-Diox)	C ₄ H ₈ Cl ₂ GeO ₂	231,60	28595-67-7	KS	[82]
GeCl ₂ (Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂)	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₂ GeN ₂	323,78	1000619-32-8	KS	[141]
GeCl ₄	Cl ₄ Ge	214,40	10038-98-9	KS	[360]
{GeCl(Ar ^{Mes}) ₂ } (2)	C ₄₈ H ₅₀ Ge ₂ Cl ₂	843,01	188685-30-5	KS	[44]
GeCl(Ar ^{Trip}) (6)	C ₃₆ H ₄₉ GeCl	589,82	218900-77-7	KS	[47]
GeCl(Ar ^{Mes})(Im-Me ₄) (31-Cl)	C ₃₁ H ₃₇ ClGeN ₂	545,67	1220891-32-6	KS	[55]
GeCl(Hsi)(Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂) (34)	C ₂₀ H ₄₇ ClGeN ₂ Si ₄	535,99	1311388-89-2	KS	[224]
GeCl(Ar ^{Trip})(Im-Me ₄) (22-Cl)	C ₄₃ H ₆₁ ClGeN ₂	714,01	1220891-33-7	KS	[55]
[H(OEt ₂)]{B(C ₆ H ₃ -3,5-CF ₃) ₄ }	C ₄₀ H ₃₃ BF ₂₄ O ₂	1012,47	–	KS	[333]
Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	180,29	151515-23-0	KS	[99]
Im-Me ₄ (21)	C ₇ H ₁₂ N ₂	124,19	141556-40-3	KS	[99]
Im-Mes	C ₂₁ H ₂₄ N ₂	304,43	141556-42-5	YL	[361]
K[W(Cp)(CO) ₃] (16)	C ₈ H ₅ KO ₃ W	372,07	–	KS	[84]
KC ₈	KC ₈	135,19	–	KS	[362]
Li(CH(SiMe ₃) ₂)	C ₇ H ₁₉ LiSi ₂	166,34	41823-71-6	KS	[232]
Li(THF) ₃ GeCl ₂ {C(SiMe ₃) ₃ } (15)	C ₂₂ H ₅₁ Cl ₂ GeLiO ₃ Si ₃	598,33	178395-21-6	KS	[72]
Li(THF) ₃ Si(SiMe ₃) ₃ (33)	C ₂₁ H ₅₁ LiO ₃ Si ₄	470,91	81859-95-2	KS	[184]
Li(THF) ₄ [Li{C(SiMe ₃) ₃ } ₂] (14)	C ₃₆ H ₈₆ Si ₆ Li ₂ O ₄	765,47	28830-22-0	KS	[363]
Li[Mo(Cp*)(CO) ₂ (PMe ₃)] (47)	C ₁₅ H ₂₄ LiMoO ₂ P	370,19	–	KS	[240]
Li[Mo(Cp*)(CO) ₃] (8)	C ₁₃ H ₁₅ LiMoO ₃	322,14	–	OC	[112]
Li[Mo(Cp)(CO) ₃] (4)	C ₈ H ₅ LiMoO ₃	252,01	–	OC	[112]
Li(DME) ₂ [Mo(Ind)(CO) ₃]	C ₂₀ H ₂₇ O ₇ MoLi	482,30	–	PW	¹¹⁸
[Li(THF)] ₂ [η ⁴ -C ₄ (SiMe ₃) ₄] (57-THF)	C ₂₄ H ₅₂ Li ₂ O ₂ Si ₄	498,89	1440660-56-9	KS	[289]
Me ₂ N-C≡C-NMe ₂ (25)	C ₆ H ₁₂ N ₂	112,17	5907-90-4	SD	[134]
[Mo(Cp*)(CO) ₃ H]	C ₁₃ H ₁₆ MoO ₃	316,21	78003-92-6	KS	[240]

¹¹⁸ P. Wosniok, *Beiträge zur Chemie und Reaktivitätsuntersuchung des ersten Silylidin-Komplexes Cp(CO)₂Mo≡Si(C₆H₃-2,6-Trip₂)*, Diplomarbeit, Universität Bonn **2012**.

Na[Mo(Tp')(CO) ₂ (PMe ₃)]	C ₂₀ H ₃₁ BNaMoN ₆ O ₂ P	548,22	–	PG	119
NaCp	C ₅ H ₅ Na	88,08	4984-82-1	CL/KKL	[364]
[N(<i>n</i> Bu ₄)]F	C ₁₆ H ₃₆ FN	261,47	429-41-4P	SR	[256]
[NEt ₄] ₃ N ₃	C ₈ H ₂₀ N ₄	172,27	993-20-4	PP	[104]
PMe ₃	C ₃ H ₉ P	76,08	594-09-2	CL/PI	[365]
SiCl ₂ H(<i>p</i> -Tol)	C ₇ H ₈ Cl ₂ Si	191,13	13272-80-5	KS	[234]
SiH(CH ₃){CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (40-H)	C ₁₅ H ₄₂ Si ₅	362,93	131544-61-1	KS	[230]
[Zr(Cp) ₂ (η ² -C ₄ Me ₄)]	C ₁₈ H ₂₂ Zr	329,59	84101-39-3	KS	[333]

Für die Angabe der Experimentatoren, die die entsprechenden Verbindungen hergestellt haben, wurden folgende Kürzel verwendet: CL Christoph Lindlahr, KKL Kerstin Kühnel-Lysek, KS Kai Stumpf, KUD Dietmar Kühlmorgen, OC Oleg Chernov, PG Priyabrata, Ghana, PI Ioannis Papazoglou, PP Peter Portius, PW Paul Wosniok, SD Sania Daova, SR Sabrina Reis, YL Yuri Lebedev.

5.1.2 Kommerziell erhältliche Reagenzien

Verbindung	Summenformel	M / g·mol ⁻¹	CAS-Nr.	Bezogen von
Br ₂	Br ₂	159,81	7726-95-6	Merck
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	28,05	74-85-1	AirLiquide
CH ₃ COOH	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	64-19-7	Riedel-de-Haen
D ₂ O	D ₂ O	20,03	7789-20-0	Aldrich
HCl (35 % in H ₂ O)	HCl	36,46	7647-01-0	VWR
H ₃ CCOOH 99–100%	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	64-19-7	Riedel-de-Haen
I ₂	I ₂	253,80	7553-56-2	Grüssing
F ₃ CSO ₃ H	CHF ₃ O ₃ S	150,08	1493-13-6	Aldrich
Li (Granalien)	Li	6,94	7439-93-2	ChemMetall
Li(<i>n</i> Bu) (2,5M in Hexan)	C ₄ H ₉ Li	64,05	109-72-8	ChemMetall
LiMe (1,6M in Et ₂ O)	CH ₃ Li	21,98	917-54-4	ChemMetall
Me ₃ Si–C≡C–SiMe ₃	C ₈ H ₁₈ Si ₂	170,40	14630-40-1	ABCR
Me ₃ SiCHN ₂ (2M, <i>n</i> -Hexan)	C ₄ H ₁₀ N ₂ Si	114,22	18107-18-1	Acros Organics
Mo(CO) ₆	C ₆ MoO ₆	264,00	13939-06-5	Fluka
Na(BEt ₃ H) 1,0 M in Toluol	C ₆ H ₁₆ Na	111,18	17979-81-6	Aldrich
Na	Na	22,99	7440-23-5	Acros Organics
[N(<i>n</i> Bu) ₄] ₃ Cl	C ₁₆ H ₃₆ ClN	277,92	1112-67-0	Acros Organics
PbBr ₂	PbBr ₂	367,00	10031-22-8	Acros Organics
SnCl(Ph) ₃	C ₁₈ H ₁₅ ClSn	385,48	639-58-7	Merck
SiCl ₂ MeH	CH ₄ Cl ₂ Si	115,03	75-54-7	ABCR
SiCl ₂ PhH	C ₆ H ₆ Cl ₂ Si	177,11	1631-84-1	ABCR
SiHCl ₃	HCl ₃ Si	135,45	10025-78-2	ABCR
SnCl ₂	SnCl ₂	189,62	7772-99-8	Merck
W(CO) ₆	C ₆ O ₆ W	351,91	14040-11-0	Aldrich
Zr(Cp) ₂ Cl ₂	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ Zr	292,32	1291-32-3	Lancaster
(<i>p</i> -Tol)Br	C ₇ H ₇ Br	171,04	106-38-7	Acros Organics
CoCl ₂	CoCl ₂	129,84	7646-79-9	Merck
NH ₃	H ₃ N	17,03	7664-41-7	Air Liquide

¹¹⁹ Die Synthese von Na[Mo(Tp')(CO)₂(PMe₃)] erfolgte entsprechend einer arbeitskreisinternen Vorschrift durch Reduktion der Verbindung [Mo(Tp')(CO)₂(PMe₃)Cl] mit Na(C₁₀H₈).

5.2 Abkürzungsverzeichnis

∅	Durchschnitt, Durchmesser
∠	Winkel
δ	chemische Verschiebung, ebene Deformationsschwingung
Δv _{1/2}	Halbwertsbreite
Σ°	Winkelsumme
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene
v	Streckschwingung
2D	zweidimensional
Äq.	Äquivalente
Ar ^{Mes}	2,6-Dimesitylphenyl-Substituent (C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂)
Ar ^{Trip}	2,6-Bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl-Substituent (C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ber.	berechnet
bez.	bezogen
br	breit
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cg	Schwerpunkt Cyclopentadienyl-Ring
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand (C ₅ H ₅)
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (C ₅ Me ₅)
Cp ^{Ph}	2,3-Dimethyl-1,4-diphenylcyclopentadienyl-Ligand (C ₅ Me ₂ Ph ₂ H)
Cp ^R	substituierter Cyclopentadienyl-Ligand
CSD	Cambridge Structural Database
COD	Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Dublett
<i>d</i>	Bindungslänge
DCD-Modell	Dewar-Chat-Duncanson-Modell
Dep	2,6-Diethylphenyl
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
Dipp	Diisopropylphenyl
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
dmpe	Bis(dimethylphosphino)ethan
Dsi	Disyl-Substituent (CH(SiMe ₃) ₂)
E	Element der Gruppe 14
EI	Elektronenstoßionisation
Et ₂ O	Diethylether
et al.	und andere
Exp.	Experimentator
gef.	gefunden
h	Stunde, Plancksches Wirkungsquantum
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

Hsi	Hypersilyl-Substituent (Si(SiMe ₃) ₃)
Im-Dipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
Im- <i>i</i> Pr ₂	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
Im- <i>i</i> Pr ₂ Me ₂	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
Im-Me ₄	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Im-Mes	1,3-Dimesityl-2-yliden
Ind	Indenyl-Substituent (C ₉ H ₇)
<i>in situ</i>	lat. "an Ort und Stelle"
ISDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden
IR	Infrarot
k _B	Boltzmann-Konstante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Li(<i>n</i> Bu)	<i>n</i> -Butyllithium
LiMe	Methylolithium
m	Multipllett / mittel
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
Mes*	2,4,6-Tris(<i>t</i> -butyl)phenyl (Supermesityl)
MO	Molekülorbital
NHC	N-heterocyklisches Carben
NHGe	N-heterocyklisches Germylen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Np	Neopentyl-Substituent (CH ₂ <i>t</i> Bu)
ppm	parts per million
<i>i</i> Pr	Isopropyl-Substituent
q	Quartett
R ²	Bestimmtheitsmaß
R	allgemeine Gaskonstante
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett / stark
sept	Septett
t	Tripllett
Tb	2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tp'	Hyrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
Tsi	Trisyl-Substituent (C(SiMe ₃) ₃)
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett
v	Vorschubrate
vbr	sehr breit
VE	Valenzelektronen
Vers.	Version
VIS	visible
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
vgl.	vergleiche

5.3 Kristallographische Daten

5.3.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-Mo)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{GeMoO}_2$	
Molare Masse	673,21 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 12,3099(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15,0382(4) Å	$\beta = 91,054(1)^\circ$
	c = 17,5019(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3239,38(12) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,380 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,344 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Abmessungen des Kristalls	0,44 × 0,36 × 0,12 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,14–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-16 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 22	
Registrierte / unabhängige Reflexe	30529 / 7690 [R(int) = 0,0483]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	98,3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8554 und 0,5893	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7690 / 2 / 372	
Güte der Anpassung von F ²	1,042	
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0288, wR2 = 0,0730	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0384, wR2 = 0,0767	
Max. und min. Restelektronendichte	0,437 und -0,781 e·Å ⁻³	

5.3.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (9-W)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{GeO}_2\text{W}$	
Molare Masse	761,12 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 12,296(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15,023(4) Å	$\beta = 91,247(7)^\circ$
	c = 17,519(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3235(1) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,563 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	4,511 mm ⁻¹	
F(000)	1512	
Abmessungen des Kristalls	0,56 × 0,38 × 0,30 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,42–26,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 21	
Registrierte / unabhängige Reflexe	22411 / 6332 [R(int) = 0,0474]	
Vollständigkeit bei $\theta = 26,00$	99,6 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,3447 und 0,1867	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6332 / 55 / 372	
Güte der Anpassung von F ²	1,128	
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0388, wR2 = 0,1006	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0563, wR2 = 0,1130	
Max. und min. Restelektronendichte	2,375 und -1,978 e·Å ⁻³	

5.3.3 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (11)

Diffraktometer	STOE IPDS2T	
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{GeMoO}_2$	
Molare Masse	$783,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 12,8842(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,9194(5) \text{ Å}$	$\beta = 124,138(2)^\circ$
	$c = 19,6840(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3761,50(19) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	4; $1,383 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,169 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1608	
Abmessungen des Kristalls	$0,60 \times 0,10 \times 0,02 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	$2,97\text{--}28,00^\circ$	
Bereich der hkl-Indizes	$-16 \leq h \leq 17, -23 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 25$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	47078 / 9059 [R(int) = 0,0700]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Numerical	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9770 und 0,5407	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9059 / 2 / 450	
Güte der Anpassung von F^2	0,936	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0313, wR2 = 0,0592$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,0491, wR2 = 0,0625$	
Max. und min. Restelektronendichte	$0,654$ und $-0,647 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.4 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo)

CSD Ablage-Nr.	855756	
Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{GeMoO}_2\text{Si}_3$	
Molare Masse	$521,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 9,0868(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22,489(1) \text{ Å}$	$\beta = 93,017(1)^\circ$
	$c = 11,4638(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2339,4(2) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	4; $1,480 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,982 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1064	
Abmessungen des Kristalls	$0,60 \times 0,32 \times 0,08 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	$2,88\text{--}28,00^\circ$	
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -29 \leq k \leq 28, -15 \leq l \leq 15$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	54504 / 5627 [R(int) = 0,0305]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8576 und 0,3827	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5627 / 2 / 226	
Güte der Anpassung von F^2	1,053	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0147, wR2 = 0,0384$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,0154, wR2 = 0,0387$	
Max. und min. Restelektronendichte	$0,388$ und $-0,275 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.5 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂W≡Ge{C(SiMe₃)₃}] (17-W)

CSD Ablage-Nr.	855757	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Summenformel	C ₁₇ H ₃₂ GeO ₂ Si ₃ W	
Molare Masse	609,14 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /N	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 9,0559(3) Å	α = 90°
	b = 22,4170(9) Å	β = 92,938(2)°
	c = 11,5366(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2338,9(1) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,730 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	6,360 mm ⁻¹	
F(000)	1192	
Abmessungen des Kristalls	0,30 × 0,10 × 0,05 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,79–26,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -14 ≤ l ≤ 14	
Registrierte / unabhängige Reflexe	14159 / 4571 [R(int) = 0,0582]	
Vollständigkeit bei θ = 26,00	99,4 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8380 und 0,3364	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4571 / 3 / 227	
Güte der Anpassung von F ²	0,939	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0335, wR2 = 0,0736	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0485, wR2 = 0,0776	
Extinktionskoeffizient	0,00155(18)	
Max. und min. Restelektronendichte	1,295 und -2,323 e·Å ⁻³	

5.3.6 [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Mo≡Ge{C(SiMe₃)₃}] (18)

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C ₂₂ H ₄₂ GeMoO ₂ Si ₃	
Molare Masse	591,36 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 9,248(2) Å	α = 68,02(1)°
	b = 12,918(2) Å	β = 89,45(1)°
	c = 13,397(3) Å	γ = 79,45(1)°
Volumen der Elementarzelle	1456,0(5) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 1,349 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,601 mm ⁻¹	
F(000)	612	
Abmessungen des Kristalls	0,16 × 0,11 × 0,08 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,75–27,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 17	
Registrierte / unabhängige Reflexe	15317 / 6300 [R(int) = 0,0451]	
Vollständigkeit bei θ = 27,00	98,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8826 und 0,7838	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6300 / 36 / 378	
Güte der Anpassung von F ²	1,038	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0363, wR2 = 0,0910	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0563, wR2 = 0,1009	
Max. und min. Restelektronendichte	0,899 und -0,439 e·Å ⁻³	

5.3.7 $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Ge}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (19)

Diffraktometer	STOE IPDS2T	
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{GeMoO}_2\text{Si}_3$	
Molare Masse	$571,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8,912(1) \text{ Å}$	$\alpha = 106,84(1)^\circ$
	$b = 12,715(3) \text{ Å}$	$\beta = 92,63(1)^\circ$
	$c = 12,820(2) \text{ Å}$	$\gamma = 105,37(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1328,8(4) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	2; $1,428 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,752 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	584	
Abmessungen des Kristalls	0,15 x 0,10 x 0,05 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,89–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	14214 / 6348 [R(int) = 0,0789]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,1 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9175 und 0,7791	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6348 / 54 / 262	
Güte der Anpassung von F^2	0,945	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0636, wR2 = 0,1332$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,1334, wR2 = 0,1550$	
Max. und min. Restelektronendichte	1,041 und $-0,705 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.8 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$ (1-Im)

CSD Ablage-Nr.	855238	
Diffraktometer	X8-KappaApexII	
Summenformel	$\text{C}_{97}\text{H}_{108}\text{Ge}_2\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4$	
Molare Masse	$1730,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8,0941(3) \text{ Å}$	$\alpha = 97,997(2)^\circ$
	$b = 12,6252(4) \text{ Å}$	$\beta = 90,536(2)^\circ$
	$c = 20,8269(7) \text{ Å}$	$\gamma = 99,042(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2080,34(12) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	1; $1,382 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,065 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	898	
Abmessungen des Kristalls	0,48 x 0,14 x 0,12 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,70–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -27 \leq l \leq 27$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	78870 / 9978 [R(int) = 0,0322]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,2 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8829 und 0,6290	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9978 / 4 / 522	
Güte der Anpassung von F^2	1,043	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0230, wR2 = 0,0525$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,0295, wR2 = 0,0552$	
Max. und min. Restelektronendichte	0,610 und $-0,430 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (7-Im)

CSD Ablage-Nr.	855239	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{GeMoN}_2\text{O}_2$	
Molare Masse	$895,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 11,5524(4) \text{ Å}$ $b = 14,2861(8) \text{ Å}$ $c = 17,1098(9) \text{ Å}$	$\alpha = 113,163(2)^\circ$ $\beta = 91,205(3)^\circ$ $\gamma = 94,584(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2583,6(2) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	2; $1,151 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,859 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	940	
Abmessungen des Kristalls	$0,60 \times 0,32 \times 0,20 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	$2,43\text{--}27,00^\circ$	
Bereich der hkl-Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 21$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	28846 / 11189 [R(int) = 0,0633]	
Vollständigkeit bei $\theta = 27,00$	99,1 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,75941 und 0,67535	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11189 / 36 / 521	
Güte der Anpassung von F^2	0,923	
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0,0464, wR2 = 0,1097$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,0737, wR2 = 0,1156$	
Max. und min. Restelektronendichte	$1,192$ und $-0,850 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.10 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Im-Me}_4)\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (17-Mo-Im)

CSD Ablage-Nr.	855758	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{GeMoN}_2\text{O}_2\text{Si}_3$	
Molare Masse	$645,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P $2_1/n$	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 9,4339(3) \text{ Å}$ $b = 20,2764(11) \text{ Å}$ $c = 15,1795(6) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,680(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2903,4(2) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	4; $1,477 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,614 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1336	
Abmessungen des Kristalls	$0,13 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	$2,95\text{--}26,00^\circ$	
Bereich der hkl-Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -24 \leq k \leq 23, -14 \leq l \leq 18$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	15079 / 5682 [R(int) = 0,0753]	
Vollständigkeit bei $\theta = 26,00$	99,5 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9263 und 0,7827	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5682 / 6 / 311	
Güte der Anpassung von F^2	0,964	
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0,0442, wR2 = 0,0735$	
R-Indizes (Gesamtdaten)	$R1 = 0,0713, wR2 = 0,0791$	
Max. und min. Restelektronendichte	$0,468$ und $-0,895 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.11 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂W=Ge(Im-Me₄){C(SiMe₃)₃}] (17-W-Im)

CSD Ablage-Nr.	855759	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ GeN ₂ O ₂ Si ₃ W	
Molare Masse	733,32 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 9,4099(2) Å	α = 90°
	b = 20,2971(6) Å	β = 121,426(2)°
	c = 17,7757(5) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2897,04(13) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,681 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	5,153 mm ⁻¹	
F(000)	1464	
Abmessungen des Kristalls	0,30 × 0,19 × 0,11 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,54–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-10 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 19	
Registrierte / unabhängige Reflexe	30166 / 6911 [R(int) = 0,0684]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	98,7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,6061 und 0,3098	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6911 / 0 / 312	
Güte der Anpassung von F ²	0,955	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0295, wR2 = 0,0562	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0451, wR2 = 0,0600	
Extinktionskoeffizient	0,00040(7)	
Max. und min. Restelektronendichte	1,237 und -2,031 e·Å ⁻³	

5.3.12 [NEt₄][(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo=Ge(N₃)(Ar^{TriP})] (7-N₃) · 2 Toluol · 0,5 n-Hexan

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₆₈ H ₉₇ GeMoN ₄ O ₂	
Molare Masse	1171,03 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,8013(3) Å	α = 85,934(1)°
	b = 15,1180(4) Å	β = 86,680(2)°
	c = 19,1624(6) Å	γ = 70,748(2)°
Volumen der Elementarzelle	3217,34(16) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 1,209 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,707 mm ⁻¹	
F(000)	1246	
Abmessungen des Kristalls	0,50 × 0,40 × 0,10 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,66–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25	
Registrierte / unabhängige Reflexe	62886 / 15336 [R(int) = 0,1046]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	98,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,93232 und 0,75413	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	15336 / 71 / 752	
Güte der Anpassung von F ²	1,013	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1299	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0991, wR2 = 0,1463	
Max. und min. Restelektronendichte	2,052 und -0,941 e·Å ⁻³	

5.3.13 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(H)Mo=Ge(OH)(C₆H₃-2,6-Mes₂)] (1-H₂O)

CSD Ablage-Nr.	855236	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₃₁ H ₃₂ GeMoO ₃	
Molare Masse	621,10 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 15,905(1) Å	α = 90°
	b = 10,0668(6) Å	β = 91,428(4)°
	c = 16,935(1) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2710,6(4) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,522 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,602 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Abmessungen des Kristalls	0,06 × 0,03 × 0,03 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,35–25,36°	
Bereich der hkl-Indizes	-18 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 20	
Registrierte / unabhängige Reflexe	15573 / 4865 [R(int) = 0,1022]	
Vollständigkeit bei θ = 25,36	97,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9535 und 0,8438	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4865 / 0 / 336	
Güte der Anpassung von F ²	0,898	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0420, wR2 = 0,0806	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0998, wR2 = 0,0950	
Max. und min. Restelektronendichte	0,760 und -0,851 e·Å ⁻³	

5.3.14 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(H)Mo=Ge(OH){C(SiMe₃)₃}] (17-Mo-H₂O)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₁₇ H ₃₄ GeMoO ₃ Si ₃	
Molare Masse	539,24 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 14,4372(2) Å	α = 90°
	b = 26,2962(5) Å	β = 90,960(1)°
	c = 12,5310(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4756,65(14) Å ³	
Z; berechnete Dichte	8; 1,506 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,955 mm ⁻¹	
F(000)	2208	
Abmessungen des Kristalls	0,48 × 0,20 × 0,14 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,72–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-19 ≤ h ≤ 19, -34 ≤ k ≤ 34, -16 ≤ l ≤ 16	
Registrierte / unabhängige Reflexe	64676 / 11455 [R(int) = 0,0554]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,7714 und 0,4538	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11455 / 9 / 477	
Güte der Anpassung von F ²	1,044	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0236, wR2 = 0,0582	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0330, wR2 = 0,0603	
Max. und min. Restelektronendichte	1,477 und -0,758 e·Å ⁻³	

5.3.15 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)] (1\text{-MeOH})$

CSD Ablage-Nr.	855237	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{GeMoO}_3$	
Molare Masse	$635,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 8,4824(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 20,999(1) Å	$\beta = 104,157(2)^\circ$
	c = 16,2976(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2814,8(2) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4, 1,499 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,544 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Abmessungen des Kristalls	0,23 × 0,21 × 0,13 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,50–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ h ≤ 8, -24 ≤ k ≤ 27, -21 ≤ l ≤ 20	
Registrierte / unabhängige Reflexe	26337 / 6730 [R(int) = 0,1045]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	98,9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8221 und 0,7197	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6730 / 3 / 345	
Güte der Anpassung von F ²	0,888	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0420, wR2 = 0,0767	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0988, wR2 = 0,0886	
Max. und min. Restelektronendichte	1,120 und -1,287 e·Å ⁻³	

5.3.16 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mo}=\text{Ge}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)] (1\text{-HCl})$

CSD Ablage-Nr.	855235	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClGeMoO}_2$	
Molare Masse	$639,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 10,3007(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17,5125(5) Å	$\beta = 95,0492(18)^\circ$
	c = 15,7214(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2825,0(2) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,504 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,628 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Abmessungen des Kristalls	0,60 × 0,24 × 0,08 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,56–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-13 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 20	
Registrierte / unabhängige Reflexe	25727 / 6698 [R(int) = 0,0681]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	98,2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,74319 und 0,63281	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6698 / 0 / 336	
Güte der Anpassung von F ²	0,941	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0432, wR2 = 0,0994	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0878, wR2 = 0,1121	
Max. und min. Restelektronendichte	0,978 und -0,995 e·Å ⁻³	

5.3.17 [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂Mo{ μ -CH(SiMe₃)₂Ge(C₆H₃-2,6-Mes₂)}]₂ (24)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₃₉ H ₅₀ GeMoO ₂ Si ₂	
Molare Masse	775,50 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,0142(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17,7140(3) Å	$\beta = 95,9180(6)^\circ$
	c = 38,8196(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	7533,6(2) Å ³	
Z; berechnete Dichte	8; 1,367 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,226 mm ⁻¹	
F(000)	3216	
Abmessungen des Kristalls	0,60 × 0,40 × 0,40 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,30–27,27°	
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -22 ≤ k ≤ 22, -49 ≤ l ≤ 49	
Registrierte / unabhängige Reflexe	104458 / 8453 [R(int) = 0,0706]	
Vollständigkeit bei $\theta = 27,27$	99,7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,6398 und 0,5266	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8453 / 0 / 417	
Güte der Anpassung von F ²	1,090	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0272, wR2 = 0,0713	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0323, wR2 = 0,0736	
Max. und min. Restelektronendichte	0,625 und -0,472 e·Å ⁻³	

5.3.18 GeCl₂(Im-Mes) (13-Im^{Mes})

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ GeN ₂	
Molare Masse	447,91 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P b c a	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 13,8859(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16,4645(5) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 18,7605(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4289,1(3) Å ³	
Z; berechnete Dichte	8; 1,387 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,685 mm ⁻¹	
F(000)	1840	
Abmessungen des Kristalls	0,28 × 0,17 × 0,06 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,47–27,99°	
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 24	
Registrierte / unabhängige Reflexe	28440 / 5143 [R(int) = 0,0646]	
Vollständigkeit bei $\theta = 27,99$	99,3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9071 und 0,6508	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5143 / 0 / 242	
Güte der Anpassung von F ²	1,048	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0508, wR2 = 0,1518	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0807, wR2 = 0,1620	
Max. und min. Restelektronendichte	2,538 und -0,845 e·Å ⁻³	

5.3.19 GeH(C₆H₃-2,6-Mes₂)(Im-Me₄) (31-H)

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₃₁ H ₃₈ GeN ₂
Molare Masse	511,22 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c
Abmessungen der Elementarzelle	a = 8,4066(5) Å α = 90° b = 13,6647(8) Å β = 96,913(3)° c = 23,209(1) Å γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2646,7(3) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1,283 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,179 mm ⁻¹
F(000)	1080
Abmessungen des Kristalls	0,34 × 0,22 × 0,07 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,31–27,99°
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 30
Registrierte / unabhängige Reflexe	17307 / 6167 [R(int) = 0,1087]
Vollständigkeit bei θ = 27,99	96,6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9178 und 0,6935
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6167 / 0 / 322
Güte der Anpassung von F ²	1,184
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0474, wR2 = 0,0987
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0620, wR2 = 0,1054
Max. und min. Restelektronendichte	0,599 und -0,475 e·Å ⁻³

5.3.20 GeH(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (22-H) · n-Pentan

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₄₈ H ₇₄ GeN ₂
Molare Masse	751,68 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,1290(9) Å α = 106,301(2)° b = 14,225(1) Å β = 103,151(3)° c = 15,467(1) Å γ = 99,282(3)°
Volumen der Elementarzelle	2221,1(3) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1,124 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0,722 mm ⁻¹
F(000)	816
Abmessungen des Kristalls	0,08 × 0,06 × 0,005 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	1,72–28,00°
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Registrierte / unabhängige Reflexe	27936 / 10680 [R(int) = 0,0958]
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9996 und 0,9445
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	10680 / 0 / 483
Güte der Anpassung von F ²	0,984
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0611, wR2 = 0,1056
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1328, wR2 = 0,1256
Extinktionskoeffizient	0,0030(7)
Max. und min. Restelektronendichte	0,546 und -0,442 e·Å ⁻³

5.3.21 Ge(CH₃)(C₆H₃-2,6-Trip₂)(Im-Me₄) (22-Me)

Diffraktometer	X8-KappaApexII	
Summenformel	C ₄₄ H ₆₄ GeN ₂	
Molare Masse	693,56 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 12,605(1) Å	α = 90°
	b = 20,249(3) Å	β = 102,156(4)°
	c = 15,909(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	3969,6(9) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,161 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,803 mm ⁻¹	
F(000)	1496	
Abmessungen des Kristalls	0,24 × 0,24 × 0,06 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	1,65–25,25°	
Bereich der hkl-Indizes	–15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 24, 0 ≤ l ≤ 19	
Registrierte / unabhängige Reflexe	27228 / 12326 [R(int) = 0,0872]	
Vollständigkeit bei θ = 25,25	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,746 und 0,492	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	12326 / 0 / 443	
Güte der Anpassung von F ²	1,034	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0936, wR2 = 0,2217	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1665, wR2 = 0,2618	
Extinktionskoeffizient	0,0051(10)	
Max. und min. Restelektronendichte	1,175 und –0,751 e·Å ⁻³	

5.3.22 Ge(Ar^{Mes}){Ge(CH₃)₂(Ar^{Mes})}(Im-Me₄) (32) · 0,5 n-Hexan

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C ₆₀ H ₇₅ Ge ₂ N ₂	
Molare Masse	969,40 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P –1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,8960(7) Å	α = 91,929(2)°
	b = 12,9704(8) Å	β = 103,099(2)°
	c = 17,799(1) Å	γ = 102,653(2)°
Volumen der Elementarzelle	2599,9(3) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 1,238 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,195 mm ⁻¹	
F(000)	1026	
Abmessungen des Kristalls	0,32 × 0,12 × 0,04 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,28–29,00°	
Bereich der hkl-Indizes	–16 ≤ h ≤ 16, –17 ≤ k ≤ 17, –23 ≤ l ≤ 24	
Registrierte / unabhängige Reflexe	41823 / 13618 [R(int) = 0,0332]	
Vollständigkeit bei θ = 29,00	98,5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,95 und 0,78	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13618 / 0 / 595	
Güte der Anpassung von F ²	1,049	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0289, wR2 = 0,0741	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0364, wR2 = 0,0775	
Max. und min. Restelektronendichte	1,039 und –0,430 e·Å ⁻³	

5.3.23 [Li(THF)₃][Si(*p*-Tol)₃] (35-Li)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₃₃ H ₄₅ LiO ₃ Si	
Molare Masse	524,72 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, P -3 c 1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 14,0413(5) Å	α = 90°
	b = 14,0413(5) Å	β = 90°
	c = 19,9796(8) Å	γ = 120°
Volumen der Elementarzelle	3411,4(2) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,022 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,096 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Abmessungen des Kristalls	0,60 × 0,22 × 0,20 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,64–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-18 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 22	
Registrierte / unabhängige Reflexe	34552 / 2753 [R(int) = 0,0360]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,7 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9811 und 0,9447	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2753 / 56 / 158	
Güte der Anpassung von F ²	1,093	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0549, wR2 = 0,1619	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0670, wR2 = 0,1705	
Max. und min. Restelektronendichte	1,714 und -1,529 e·Å ⁻³	

5.3.24 Ge{Si(*p*-Tol)₃}₂(Im-Me₄) (37)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₄₉ H ₅₄ GeN ₂ Si ₂	
Molare Masse	799,74 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 13,511(1) Å	α = 85,821(4)°
	b = 13,9688(2) Å	β = 89,895(4)°
	c = 26,920(3) Å	γ = 66,037(4)°
Volumen der Elementarzelle	4628,2(9) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,202 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,749 mm ⁻¹	
F(000)	1772	
Abmessungen des Kristalls	0,36 × 0,18 × 0,08 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	0,76–26,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 33	
Registrierte / unabhängige Reflexe	18017 / 18023 [R(int) = 0,0968]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	98,7 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9425 und 0,7742	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	18023 / 172 / 1079	
Güte der Anpassung von F ²	1,033	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0856, wR2 = 0,2121	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1333, wR2 = 0,2525	
Max. und min. Restelektronendichte	2,044 und -1,328 e·Å ⁻³	

5.3.25 SiBr(CH₃){Si(SiMe₃)₃}₂ (38-Br)

Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Summenformel	C ₁₉ H ₅₇ BrSi ₉	
Molare Masse	618,37 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 22,693(3) Å	α = 90°
	b = 9,5761(7) Å	β = 94,774(14)°
	c = 16,891(3) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	3657,9(9) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,123 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,426 mm ⁻¹	
F(000)	1328	
Abmessungen des Kristalls	0,68 × 0,28 × 0,04 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,78–29,24°	
Bereich der hkl-Indizes	-31 ≤ h ≤ 31, -13 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23	
Registrierte / unabhängige Reflexe	56014 / 9871 [R(int) = 0,0662]	
Vollständigkeit bei θ = 29,24	99,1 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9699 und 0,5452	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9871 / 50 / 301	
Güte der Anpassung von F ²	1,056	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0442, wR2 = 0,1013	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0639, wR2 = 0,1075	
Max. und min. Restelektronendichte	1,109 und -1,536 e·Å ⁻³	

5.3.26 [Li(THF)₂][Si(CH₃){Si(SiMe₃)₃}₂] (38-Li)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₂₇ H ₇₃ LiO ₂ Si ₉	
Molare Masse	689,60 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 18,5124(6) Å	α = 90°
	b = 12,7070(5) Å	β = 93,063(2)°
	c = 19,0299(7) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4470,1(3) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,025 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,288 mm ⁻¹	
F(000)	1520	
Abmessungen des Kristalls	0,16 × 0,14 × 0,04 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	1,93–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-24 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 25	
Registrierte / unabhängige Reflexe	33415 / 10555 [R(int) = 0,0741]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	97,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9886 und 0,9554	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	10555 / 20 / 371	
Güte der Anpassung von F ²	1,059	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0736, wR2 = 0,1872	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1230, wR2 = 0,2053	
Max. und min. Restelektronendichte	1,023 und -0,600 e·Å ⁻³	

5.3.27 SiH(CH₃){CH(SiMe₃)₂}₂ (40-H)

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApex II
Summenformel	C ₁₅ H ₄₂ Si ₅
Molare Masse	362,94 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,5201(7) Å α = 90° b = 12,4460(8) Å β = 108,036(2)° c = 17,4252(10) Å γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2375,6(3) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1,015 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0,294 mm ⁻¹
F(000)	808
Abmessungen des Kristalls	0,32 × 0,30 × 0,08 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,58–29,00°
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 23
Registrierte / unabhängige Reflexe	20770 / 6264 [R(int) = 0,0267]
Vollständigkeit bei θ = 29,00	99,3 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9768 und 0,9117
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6264 / 3 / 197
Güte der Anpassung von F ²	1,043
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0297, wR2 = 0,0763
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0389, wR2 = 0,0810
Max. und min. Restelektronendichte	0,399 und -0,279 e·Å ⁻³

5.3.28 SiBr(Ph){CH(SiMe₃)₂}₂ (44-Br)

Diffraktometer	STOE IPDS2T
Summenformel	C ₂₀ H ₄₃ BrSi ₅
Molare Masse	503,90 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1
Abmessungen der Elementarzelle	a = 9,2206(5) Å α = 82,721(4)° b = 12,0791(7) Å β = 77,601(4)° c = 12,6713(7) Å γ = 87,551(4)°
Volumen der Elementarzelle	1367,1(1) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1,224 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,727 mm ⁻¹
F(000)	536
Abmessungen des Kristalls	0,33 × 0,21 × 0,12 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,16–28,00°
Bereich der hkl-Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Registrierte / unabhängige Reflexe	15143 / 6600 [R(int) = 0,1059]
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,8 %
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8195 und 0,5995
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6600 / 0 / 247
Güte der Anpassung von F ²	0,998
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0545, wR2 = 0,1395
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0622, wR2 = 0,1449
Max. und min. Restelektronendichte	1,197 und -1,166 e·Å ⁻³

5.3.29 SiBr(*p*-Tol){CH(SiMe₃)₂}₂ (43-Br)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₂₁ H ₄₅ BrSi ₅	
Molare Masse	517,93 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 14,4674(4) Å	α = 90°
	b = 15,5707(5) Å	β = 107,315(2)°
	c = 13,4354(4) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2889,41(15) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,191 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,636 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Abmessungen des Kristalls	0,27 × 0,16 × 0,10 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,79–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 17	
Registrierte / unabhängige Reflexe	32058 / 6911 [R(int) = 0,0641]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8535 und 0,6664	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6911 / 1 / 257	
Güte der Anpassung von F ²	0,948	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0325, wR2 = 0,0735	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0567, wR2 = 0,0788	
Max. und min. Restelektronendichte	0,766 und -0,381 e·Å ⁻³	

5.3.30 Na[Si(*p*-Tol){CH(SiMe₃)₂}₂]-2Et₂O (43-Na)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₂₉ H ₆₅ NaO ₂ Si ₅	
Molare Masse	609,25 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,4405(2) Å	α = 90°
	b = 16,8231(4) Å	β = 111,3890(10)°
	c = 21,9390(4) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	3931,66(14) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,029 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,214 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Abmessungen des Kristalls	0,28 × 0,10 × 0,09 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,42–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 28	
Registrierte / unabhängige Reflexe	80236 / 9470 [R(int) = 0,0852]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9810 und 0,9425	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9470 / 100 / 351	
Güte der Anpassung von F ²	1,056	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0602, wR2 = 0,1706	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0968, wR2 = 0,1912	
Max. und min. Restelektronendichte	1,209 und -1,641 e·Å ⁻³	

5.3.31 GeCl{Si(*p*-Tol)[CH(SiMe₃)₂]₂}(Im-Me₄) (45)

Diffraktometer	STOE IPDS2T	
Summenformel	C ₂₈ H ₅₇ ClGeN ₂ Si ₅	
Molare Masse	670,25 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,1283(2) Å	α = 109,211(2)°
	b = 18,9152(4) Å	β = 104,623(2)°
	c = 21,3139(4) Å	γ = 106,7500(10)°
Volumen der Elementarzelle	3745,73(16) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,189 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,068 mm ⁻¹	
F(000)	1432	
Abmessungen des Kristalls	0,60 × 0,60 × 0,50 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,96–27,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27	
Registrierte / unabhängige Reflexe	187836 / 16338 [R(int) = 0,1226]	
Vollständigkeit bei θ = 27,00	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,6172 und 0,5665	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	16338 / 9 / 739	
Güte der Anpassung von F ²	1,070	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0467, wR2 = 0,1064	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0598, wR2 = 0,1116	
Max. und min. Restelektronendichte	1,285 und -0,633 e·Å ⁻³	

5.3.32 [(Cp^{Ph})Mo=Ge(Im-Me₄){Si(*p*-Tol)Dsi₂}] (51-Im)

Diffraktometer	STOE IPDS2T	
Summenformel	C ₅₅ H ₈₈ GeMoN ₂ O ₂ Si ₅	
Molare Masse	1118,25 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 12,212(1) Å	α = 90°
	b = 17,253(1) Å	β = 91,997(7)°
	c = 14,158(2) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2981,4(4) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 1,246 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,853 mm ⁻¹	
F(000)	1184	
Abmessungen des Kristalls	0,15 × 0,12 × 0,09 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,89–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 18	
Registrierte / unabhängige Reflexe	19212 / 19219 [R(int) = 0,1292]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	90,8 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9271 und 0,8827	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	19219 / 73 / 617	
Güte der Anpassung von F ²	0,903	
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0607, wR2 = 0,1287	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1030, wR2 = 0,1448	
Max. und min. Restelektronendichte	0,776 und -0,792 e·Å ⁻³	

5.3.33 [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Mo \equiv Ge{Si(*p*-Tol)Dsi₂}] (52)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₃₃ H ₆₀ GeMoO ₂ Si ₅	
Molare Masse	797,79 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 12,5764(4) Å	α = 90°
	b = 24,384(1) Å	β = 94,587(2)°
	c = 13,4068(5) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4098,3(3) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,293 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,211 mm ⁻¹	
F(000)	1672	
Abmessungen des Kristalls	0,48 × 0,26 × 0,06 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,31–27,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-16 ≤ h ≤ 15, -29 ≤ k ≤ 31, -17 ≤ l ≤ 15	
Registrierte / unabhängige Reflexe	27002 / 8870 [R(int) = 0,0853]	
Vollständigkeit bei θ = 27,00	99,2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9309 und 0,5940	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8870 / 7 / 397	
Güte der Anpassung von F ²	0,811	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0392, wR2 = 0,0625	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0936, wR2 = 0,0734	
Max. und min. Restelektronendichte	0,524 und -0,770 e·Å ⁻³	

5.3.34 [(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂MoGe₂SnPh₃] (56)

Diffraktometer	STOE IPDS2T	
Summenformel	C ₅₈ H ₈₁ Ge ₂ Mo ₂ NO ₄ Sn	
Molare Masse	1311,99 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 16,703(4) Å	α = 96,37(1)°
	b = 16,905(2) Å	β = 90,45(2)°
	c = 20,698(3) Å	γ = 98,42(2)°
Volumen der Elementarzelle	5743,9(18) Å ³	
Z; berechnete Dichte	4; 1,517 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,932 mm ⁻¹	
F(000)	2664	
Abmessungen des Kristalls	0,21 × 0,12 × 0,04 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,90–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -27 ≤ l ≤ 27	
Registrierte / unabhängige Reflexe	78913 / 27684 [R(int) = 0,0809]	
Vollständigkeit bei θ = 28,00	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9267 und 0,6872	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	27684 / 13 / 1254	
Güte der Anpassung von F ²	0,944	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0377, wR2 = 0,0826	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0570, wR2 = 0,0877	
Max. und min. Restelektronendichte	1,696 und -1,107 e·Å ⁻³	

5.3.35 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MoGe}\{\text{Si}(p\text{-Tol})\text{Dsi}_2\}]_2$ (54)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{Ge}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Si}_8$	
Molare Masse	$1214,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 17,89991(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15,3547(2) \text{ Å}$	$\beta = 94,480(1)^\circ$
	$c = 21,0333(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$5763,03(15) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	4; $1,400 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1,659 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2512	
Abmessungen des Kristalls	$0,26 \times 0,24 \times 0,10 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,55–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	$-23 \leq h \leq 23, -20 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 27$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	96922 / 13884 [R(int) = 0,0776]	
Vollständigkeit bei $\theta = 27,00$	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,8516 und 0,6722	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13884 / 8 / 551	
Güte der Anpassung von F^2	0,919	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0325, wR2 = 0,0578	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0678, wR2 = 0,0645	
Max. und min. Restelektronendichte	1,376 und $-0,928 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.36 $[\text{Li}(\text{Im}-i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]_2[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (57-Im^{Pr})

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Si}_4$	
Molare Masse	$715,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C m	
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 14,124(1) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,180(1) \text{ Å}$	$\beta = 120,314(7)^\circ$
	$c = 13,204(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2284,4(5) \text{ Å}^3$	
Z; berechnete Dichte	2; $1,040 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,158 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	788	
Abmessungen des Kristalls	$0,30 \times 0,14 \times 0,05 \text{ mm}$	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,87–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	$-15 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 14$	
Registrierte / unabhängige Reflexe	10451 / 4576 [R(int) = 0,1116]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	97,5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9921 und 0,9541	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4576 / 26 / 258	
Güte der Anpassung von F^2	1,050	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0967, wR2 = 0,2429	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1118, wR2 = 0,2534	
Max. und min. Restelektronendichte	1,022 und $-0,523 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

5.3.37 Ge[η^4 -C₄(SiMe₃)₄] (60-Ge)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ GeSi ₄
Molare Masse	413,40 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P n m a
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,6177(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17,5685(7) Å $\beta = 90^\circ$ c = 11,4660(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2340,27(14) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1,173 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,509 mm ⁻¹
F(000)	880
Abmessungen des Kristalls	0,33 × 0,16 × 0,06 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,41–28,00°
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 23, -15 ≤ l ≤ 10
Registrierte / unabhängige Reflexe	18125 / 2908 [R(int) = 0,0771]
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9149 und 0,6359
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	2908 / 21 / 113
Güte der Anpassung von F ²	0,958
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0338, wR2 = 0,0772
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0545, wR2 = 0,0831
Max. und min. Restelektronendichte	0,706 und -0,618 e·Å ⁻³

5.3.38 [Sn(η^4 -C₄(SiMe₃)₄)] (60-Sn)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ Si ₄ Sn
Molare Masse	459,50 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C m
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,749(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17,078(5) Å $\beta = 112,488(18)^\circ$ c = 6,333(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1174,1(6) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1,300 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,287 mm ⁻¹
F(000)	476
Abmessungen des Kristalls	0,20 × 0,08 × 0,04 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,47–27,98°
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 21, -8 ≤ l ≤ 8
Registrierte / unabhängige Reflexe	6985 / 2744 [R(int) = 0,0374]
Vollständigkeit bei $\theta = 27,98$	99,5 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9503 und 0,7828
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	2744 / 2 / 113
Güte der Anpassung von F ²	1,034
Endgültige R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0284, wR2 = 0,0491
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0342, wR2 = 0,0523
Max. und min. Restelektronendichte	0,580 und -0,590 e·Å ⁻³

5.3.39 Pb[η^4 -C(SiMe₃)₄] (60-Pb)

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ PbSi ₄
Molare Masse	548,00 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C m
Abmessungen der Elementarzelle	a = 11,7124(7) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17,044(1) Å $\beta = 112,429(2)^\circ$ c = 6,2746(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1157,84(13) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1,572 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	7,487 mm ⁻¹
F(000)	540
Abmessungen des Kristalls	0,6 × 0,1 × 0,1 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,50–28,00°
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -8 ≤ l ≤ 8
Registrierte / unabhängige Reflexe	2856 / 2856 [R(int) = 0,0000]
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,1 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Durchlässigkeit	0,746 und 0,494
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	2856 / 2 / 116
Güte der Anpassung von F ²	1,041
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0181, wR2 = 0,0557
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0181, wR2 = 0,0557
Max. und min. Restelektronendichte	0,651 und -0,619 e·Å ⁻³

5.3.40 Ge(OTf)₂·4THF (61)

Diffraktometer	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₁₈ H ₃₂ F ₆ GeO ₁₀ S ₂
Molare Masse	659,15 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Abmessungen der Elementarzelle	a = 8,5926(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16,108(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 18,870(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2611,8(5) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1,676 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,425 mm ⁻¹
F(000)	1352
Abmessungen des Kristalls	0,60 × 0,22 × 0,18 mm
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,90–28,00°
Bereich der hkl-Indizes	-8 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 19
Registrierte / unabhängige Reflexe	14865 / 6296 [R(int) = 0,0326]
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	99,7 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Durchlässigkeit	0,7835 und 0,4818
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6296 / 103 / 335
Güte der Anpassung von F ²	1,044
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0509, wR2 = 0,1379
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0624, wR2 = 0,1461
Max. und min. Restelektronendichte	1,078 und -1,320 e·Å ⁻³

5.3.41 [Sn(η^2 -C₄Me₄)₂] (63)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ Sn	
Molare Masse	335,04 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 26,751(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8,4325(9) Å	$\beta = 122,181(5)^\circ$
	c = 16,413(1) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3133,6(5) Å ³	
Z; berechnete Dichte	8; 1,420 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,611 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Abmessungen des Kristalls	0,24 × 0,10 × 0,02 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	2,93–27,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-25 ≤ h ≤ 34, -10 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	
Registrierte / unabhängige Reflexe	9832 / 3394 [R(int) = 0,0752]	
Vollständigkeit bei $\theta = 27,00$	99,2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Symmetrieäquivalenten	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9685 und 0,6985	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3394 / 24 / 162	
Güte der Anpassung von F ²	0,852	
Endgültige R Indizes [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0383, wR2 = 0,0618	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0858, wR2 = 0,0716	
Max. und min. Restelektronendichte	1,141 und -0,886 e·Å ⁻³	

5.3.42 [(η^5 -C₅H₅)Co{ η^2 -C₂(NMe₂)₂}] (64)

Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₇ CoN ₂	
Molare Masse	236,20 g·mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Abmessungen der Elementarzelle	a = 6,7747(5) Å	$\alpha = 85,855(3)^\circ$
	b = 8,9683(7) Å	$\beta = 89,352(3)^\circ$
	c = 9,3295(7) Å	$\gamma = 84,854(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	563,07(7) Å ³	
Z; berechnete Dichte	2; 1,393 Mg·m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,487 mm ⁻¹	
F(000)	248	
Abmessungen des Kristalls	0,13 × 0,08 × 0,02 mm	
Bereich der Datenakkumulation (θ)	3,02–28,00°	
Bereich der hkl-Indizes	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 12	
Registrierte / unabhängige Reflexe	4438 / 4442 [R(int) = 0,0357]	
Vollständigkeit bei $\theta = 28,00$	97,9 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Durchlässigkeit	0,9709 und 0,8302	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4442 / 1 / 132	
Güte der Anpassung von F ²	1,062	
Endgültige R Indizes [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0431, wR2 = 0,0814	
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0620, wR2 = 0,0895	
Max. und min. Restelektronendichte	0,507 und -0,609 e·Å ⁻³	

5.4 Erklärung über die Einhaltung der Grundsätze der wissenschaftlichen Redlichkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und unter vollständiger Angabe der Hilfsmittel und Quellen am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, unter Betreuung durch Herrn Prof. Dr. A. C. Filippou angefertigt habe.



Kai Stumpf

5.5 Lebenslauf



Kai Walter Stumpf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version der Dissertation nicht enthalten

5.6 Wissenschaftliche Publikationen

5.6.1 Publikationen in Fachzeitschriften

- 2010 ***Stable N-Heterocyclic Carbene Adducts of Arylchlorosilylenes and Their Germanium Homologues***; A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2866.
- 2010 ***Metall-Silicium-Dreifachbindungen: Synthese und Charakterisierung des Silylidin-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}-\text{R}]$*** ; A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3368.
- 2012 ***Metal Activation of a Germylenoid, a New Approach to Metal-Germanium Triple Bonds: Synthesis and Reactions of the Germylidyne Complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)***; A. C. Filippou, K. W. Stumpf, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, 31, 748.

5.6.2 Konferenzteilnahmen mit eigenen Beiträgen

- 2010 ***Stable, monomeric N-Heterocyclic Carbene Adducts of Arylgermanium(II) Compounds with Terminal Hydrides and Methyl groups***; A. C. Filippou, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Wöhlertagung 2010*, Freiburg.
- 2011 ***Metal-Germanium Triple Bonds: Chemistry of the Germylidyne Complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)***; A. C. Filippou, K. W. Stumpf, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Agichem 2011*, Heidelberg.

5.7 Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317a–317a.
- [2] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [4] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6136–6137.
- [5] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114–116.
- [6] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145–147.
- [7] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191–192.
- [8] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672.
- [9] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790–791.
- [10] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559–560.
- [11] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524–3525.
- [12] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930–5931.
- [13] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863–1865.
- [14] N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1066–1070.
- [15] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757.
- [16] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13328–13329.
- [17] T. Sasamori, J. S. Han, K. Hironaka, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 603–612.
- [18] S. Ishida, R. Sugawara, Y. Misawa, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13107–13111.
- [19] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6*, 2317–2325.
- [20] D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4849–4865.
- [21] J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, B. Rušćić, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1235–1248.
- [22] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667–3679.
- [23] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, *3*, 793–800.
- [24] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372.
- [25] W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696–2697.
- [26] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6735–6738.
- [27] J. Berthe, J. M. Garcia, E. Ocando, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15930–15933.
- [28] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645–645.
- [29] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [30] M. J. S. Dewar, *Bull. Société Chim. Fr.* **1951**, C71–79.
- [31] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1953**, 2939–2947.
- [32] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4*, 1428–1438.

- [33] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Mülle, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618–620.
- [34] S. J. McLain, C. D. Wood, L. W. Messerle, R. R. Schrock, F. J. Hollander, W. J. Youngs, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5962–5964.
- [35] E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 59–81.
- [36] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–180.
- [37] J. Ushio, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5892–5901.
- [38] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4*, 1439–1448.
- [39] J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 893–895.
- [40] P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 720–721.
- [41] M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 458–459.
- [42] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884–7885.
- [43] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11966–11967.
- [44] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925.
- [45] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1660–1668.
- [46] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 650–656.
- [47] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602–5606.
- [48] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7346–7352.
- [49] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, *21*, 5622–5627.
- [50] L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352–356.
- [51] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 31–34.
- [52] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2881–2884.
- [53] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 461–464.
- [54] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6674–6678.
- [55] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872.
- [56] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368–3372.
- [57] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339–3341.
- [58] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2293–2297.
- [59] A. C. Filippou, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 5676–5686.
- [60] A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11525–11528.
- [61] B. Blom, Reactivity of Ylenes at Late Transition Metal Centers, Cuvillier, **2011**.
- [62] P. G. Hayes, Z. Xu, C. Beddie, J. M. Keith, M. B. Hall, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11780–11783.
- [63] J. G. Winter, P. Portius, G. Kociok-Köhn, R. Steck, A. C. Filippou, *Organometallics* **1998**, *17*, 4176–4182.
- [64] Y. Lebedev, *Multiple Bonding of Low-Valent Si and Ge to Group 6 and 9 Metals*, **2014**.
- [65] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10448–10456.

- [66] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121.
- [67] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 323–329.
- [68] A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2029–2036.
- [69] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, R. Piki, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5622–5627.
- [70] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [71] K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157–200.
- [72] T. Ohtaki, W. Ando, *Organometallics* **1996**, *15*, 3103–3105.
- [73] A. Sekiguchi, V. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1429–1448.
- [74] T. Tajima, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, K. Yoshida, M. Nakahara, *Organometallics* **2006**, *25*, 230–235.
- [75] T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2006**, *25*, 3522–3532.
- [76] W.-Z. Li, J.-B. Cheng, B.-A. Gong, C.-P. Xiao, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5984–5987.
- [77] W.-Z. Li, B.-F. Yan, Q.-Z. Li, J.-B. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *724*, 163–166.
- [78] G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697–756.
- [79] V. Capriati, S. Florio, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 4152–4162.
- [80] M. Flock, C. Marschner, *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 4635–4642.
- [81] G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2784–2785.
- [82] J. Kouvetakakis, A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, G. V. Girichev, V. I. Sokolov, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6738–6744.
- [83] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827–828.
- [84] A. C. Filippou, K. W. Stumpf, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 748–755.
- [85] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653–661.
- [86] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4503–4512.
- [87] A. G. Avent, S. G. Bott, J. A. Ladd, P. D. Lickiss, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 9–21.
- [88] S. J. Dossett, A. F. Hill, J. C. Jeffery, F. Marken, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2453–2465.
- [89] A. C. Filippou, A. Barandov, G. Schnakenburg, B. Lewall, M. van Gastel, A. Marchanka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 813–817.
- [90] A. J. Hart-Davis, C. White, R. J. Mawby, *Inorganica Chim. Acta* **1970**, *4*, 441–446.
- [91] L. F. Veiros, *Organometallics* **2000**, *19*, 3127–3136.
- [92] M. J. Calhorda, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8*, 868–875.
- [93] H. Hashimoto, T. Tsubota, T. Fukuda, H. Tobita, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1196–1197.
- [94] H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita, M. Ray, S. Sakaki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2984–2987.
- [95] H. P. Kim, R. J. Angelici, in *Adv. Organomet. Chem.* (Ed.: Bert W. O'Malley), Academic Press, **1987**, pp. 51–111.
- [96] H., Fischer, Ernst Otto Fischer, *Carbyne complexes dedicated to Professor Dr. E. O. Fischer on the occasion of his 70th birthday*, VCH, Weinheim; New York, **1988**.
- [97] A. Mayr, H. Hoffmeister, in *Adv. Organomet. Chem.* (Ed.: F.G.A. Stone and Robert West), Academic Press, **1991**, pp. 227–324.
- [98] R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55–77.
- [99] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [100] A. C. Filippou, D. Wössner, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 333–343.

- [101] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [102] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlouf Brahmī, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500.
- [103] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [104] R. E. Palermo, R. Singh, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2600–2612.
- [105] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1154–1158.
- [106] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2009**, *39*, 132–138.
- [107] L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1443–1445.
- [108] B. Pampuch, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3540–3544.
- [109] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820–1824.
- [110] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194.
- [111] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4232–4234.
- [112] O. Chernov, *Novel Molecular Si(II) Precursors for Synthesis of the First Compounds with Metal-Silicon Triple Bonds*, **2012**.
- [113] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley, **2006**.
- [114] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [115] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173–9177.
- [116] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [117] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [118] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [119] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [120] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [121] M. Falk, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *34*, 1554–1568.
- [122] N. V. Belkova, E. I. Gutsul, O. A. Filippov, V. A. Levina, D. A. Valyaev, L. M. Epstein, A. Lledos, E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3486–3487.
- [123] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley, **2003**.
- [124] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932–3934.
- [125] R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5529–5531.
- [126] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75–79.
- [127] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645–1651.
- [128] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563–1573.
- [129] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74–83.
- [130] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592–1594.
- [131] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808–6809.
- [132] M. R. Churchill, J. W. Ziller, L. McCullough, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Organometallics* **1983**, *2*, 1046–1048.
- [133] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 1554–1562.
- [134] T. Rosenauer, *C-C-Kupplungsreaktionen elektronenreicher Alkine - Synthese neuer Ferra- und Carbocyclen*, Mensch & Buch-Verlag, **2004**.
- [135] P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4778–4784.
- [136] Y. Yang, N. Zhao, Y. Wu, H. Zhu, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2425–2431.
- [137] A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1000–1005.

- [138] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
- [139] P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043–5051.
- [140] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362–1367.
- [141] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139.
- [142] J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 1–39.
- [143] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806–4811.
- [144] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664–2667.
- [145] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1288–1293.
- [146] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 298–307.
- [147] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204–3205.
- [148] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [149] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10389–10393.
- [150] Q.-S. Li, R.-H. Lü, Y. Xie, H. F. Schaefer, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1642–1655.
- [151] Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Usón, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2002**, *21*, 5216–5220.
- [152] M. L. Cole, P. C. Junk, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 173–176.
- [153] E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 416–417.
- [154] E. O. Fischer, H. Hollfelder, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2177–2189.
- [155] F. H. Köler, H. Hollfelder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 53–60.
- [156] R. A. Andersen, M. H. Chisholm, J. F. Gibson, W. W. Reichert, I. P. Rothwell, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3934–3936.
- [157] E. O. Fischer, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 265–277.
- [158] A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, *Organometallics* **1985**, *4*, 608–610.
- [159] K. J. Ahmed, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 1168–1174.
- [160] P. D. Savage, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1599–1601.
- [161] G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, *6*, 925–931.
- [162] G. M. Jamison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5057–5059.
- [163] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, W. E. Streib, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6082–6090.
- [164] S. W. Seidel, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 1058–1068.
- [165] L. Giannini, E. Solari, S. Dovesi, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2784–2796.
- [166] H. Wadepohl, U. Arnold, H. Pritzkow, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 233–243.
- [167] A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4992–5002.
- [168] G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4999–5003.
- [169] A. S. Hock, R. R. Schrock, *Chem. – Asian J.* **2007**, *2*, 867–874.
- [170] R. L. Cordiner, A. F. Hill, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2011**, *30*, 139–144.
- [171] L. A. Morton, M. Miao, T. M. Callaway, T. Chen, S.-J. Chen, A. A. Tuinman, X. Yu, Z. Lu, Z.-L. Xue, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9555–9557.
- [172] J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995–1996.

- [173] R. G. Carlson, M. A. Gile, J. A. Heppert, M. H. Mason, D. R. Powell, D. V. Velde, J. M. Vilain, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1580–1581.
- [174] M. H. Stewart, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Organometallics* **2007**, *26*, 5102–5110.
- [175] D. Lei, M. E. Lee, P. P. Gaspar, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10179–10196.
- [176] P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75–124.
- [177] K. Tamao, A. Kawachi, in *Adv. Organomet. Chem.* (Ed.: F.G.A. Stone and Robert West), Academic Press, **1995**, pp. 1–58.
- [178] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217–252.
- [179] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798.
- [180] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4031–4033.
- [181] H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608–611.
- [182] J. H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883–5884.
- [183] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101.
- [184] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [185] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265–1269.
- [186] E. Buncel, T. K. Venkatachalam U. Edlund, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 85–89.
- [187] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221–226.
- [188] C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1031–1034.
- [189] R. Fischer, J. Baumgartner, G. Kickelbick, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3414–3415.
- [190] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1–18.
- [191] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638–1642.
- [192] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 46–56.
- [193] H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 158–163.
- [194] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443–451.
- [195] E. Amberger, R. Römer, A. Layer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 417–423.
- [196] E. Weiss, G. Hencken, H. Kühr, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2868–2872.
- [197] F. Fehér, G. Betzen, M. Krancher, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 81–86.
- [198] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *509*, 95–100.
- [199] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 168–169.
- [200] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 353–357.
- [201] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777–1789.
- [202] K. W. Klinkhammer, *Chem. – Eur. J.* **1997**, *3*, 1418–1431.
- [203] D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4600–4606.
- [204] J. D. Farwell, M. F. Lappert, C. Marschner, C. Strissel, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185–188.
- [205] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, N. Wiberg, H. Nöth, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 666–670.
- [206] W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3789–3792.
- [207] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2004**, *23*, 2694–2700.
- [208] W. Gaderbauer, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- [209] L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 485–487.
- [210] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481–484.
- [211] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784.

- [212] G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4478–4479.
- [213] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1496–1500.
- [214] E. A. Brinkman, S. Berger, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8304–8310.
- [215] D. M. Wetzel, K. E. Salomon, S. Berger, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3835–3841.
- [216] G. B. Ellison, P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2556–2558.
- [217] G. Korogodsky, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 3157–3161.
- [218] K. Aarset, A. G. Császár, E. L. S. Iii, W. D. Allen, H. F. S. Iii, W. Klopper, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4053–4063.
- [219] V. Špirko, W. P. Kraemer, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *133*, 331–344.
- [220] H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1–6.
- [221] N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823–1828.
- [222] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 825–832.
- [223] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121–123.
- [224] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5464–5467.
- [225] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698.
- [226] B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 260–269.
- [227] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 303–306.
- [228] U. Edlund, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6408–6409.
- [229] T. Gross, H. Reinke, H. Oehme, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1399–1404.
- [230] D. Seyferth, H. Lang, *Organometallics* **1991**, *10*, 551–558.
- [231] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [232] C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10358–10370.
- [233] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Springer DE, **2008**.
- [234] R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 717–717.
- [235] G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **1979**, *29*, 571–576.
- [236] M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 741–747.
- [237] H.-W. Lerner, I. Sängler, F. Schödel, K. Polborn, M. Bolte, M. Wagner, *Z Naturforsch* **2007**, *62b*, 1285–1290.
- [238] D. Matioszek, N. Katir, S. Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2011**, *30*, 2230–2235.
- [239] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119–121.
- [240] G. J. Kubas, G. Kiss, C. D. Hoff, *Organometallics* **1991**, *10*, 2870–2876.
- [241] G. M. Reischer, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, B. Siebrecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 691–692.
- [242] M. J. Tudoret, M. L. Robo, C. Lapinte, *Organometallics* **1992**, *11*, 1419–1422.
- [243] J. Pinkas, M. Horáček, J. Kubišta, R. Gyepes, I. Čiřářová, N. Pirio, P. Meunier, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1623–1630.
- [244] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, W. Kläui, A. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 317–327.
- [245] A. D. Bain, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2003**, *43*, 63–103.
- [246] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **2004**, *3*, 107–115.
- [247] P. Kalck, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 115–121.

- [248] T. Straub, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 106–116.
- [249] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 13574–13583.
- [250] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [251] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [252] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, **2005**.
- [253] E. Riedel, H.-J. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, **2002**, p. 120.
- [254] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**, internet version 9-65–9-70.
- [255] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2112–2114.
- [256] H. Sun, S. G. DiMugno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2050–2051.
- [257] R. Pietschnig, K. Merz, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 206–207.
- [258] R. Pietschnig, S. Spirk, F. Belaj, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2151–2155.
- [259] A. C. Sau, L. A. Carpino, R. R. Holmes, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 181–197.
- [260] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 4009–4011.
- [261] D. Nied, W. Klopper, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1439–1444.
- [262] D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Klopper, F. Breher, *Organometallics* **2011**, *30*, 1419–1428.
- [263] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792–793.
- [264] K. Wade, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (Ed.: H.J. Emeléus and A.G. Sharpe), Academic Press, **1976**, pp. 1–66.
- [265] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [266] P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 606–614.
- [267] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Ahbala, J. Jaud, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 205–218.
- [268] A. Shinohara, J. McBee, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8081–8083.
- [269] O. Kühn, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2836–2838.
- [270] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331–348.
- [271] P. Jutzi, B. Hampel, K. Stoppel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2789–2797.
- [272] P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 19–27.
- [273] W. W. Du Mont, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, *Organometallics* **1990**, *9*, 1395–1399.
- [274] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167–171.
- [275] K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 4468–4470.
- [276] A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6133–6137.
- [277] H. Sakaba, Y. Arai, K. Suganuma, E. Kwon, *Organometallics* **2013**, *32*, 5038–5046.
- [278] W. T, T. H, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 43–44.
- [279] A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6133–6139.
- [280] R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 70–71.
- [281] W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *10*, 250–268.
- [282] P. M. Maitlis, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1969**, *159*, 110–119.
- [283] G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, *8*, 26–30.
- [284] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691–744.
- [285] A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1515–1521.
- [286] U. Bunz, *Synlett* **1997**, *1997*, 1117–1127.

- [287] A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571–585.
- [288] R. Gleiter, D. B. Werz, *Organometallics* **2005**, *24*, 4316–4329.
- [289] A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652–5653.
- [290] T. Matsuo, T. Mizue, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 896–897.
- [291] A. Sekiguchi, T. Matsuo, M. Tanaka, *Organometallics* **2002**, *21*, 1072–1076.
- [292] T. Matsuo, A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 211–226.
- [293] A. Sekiguchi, T. Matsuo, *Synlett* **2006**, *2006*, 2683–2698.
- [294] K. Takanashi, A. Inatomi, V. Y. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1752–1755.
- [295] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, Eds., in *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **n.d.**
- [296] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471–1473.
- [297] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 10979–10984.
- [298] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [299] H. Schumann, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 813–820.
- [300] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [301] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244.
- [302] P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 483–494.
- [303] P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576.
- [304] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237–242.
- [305] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141–152.
- [306] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757–769.
- [307] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163–164.
- [308] P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *Organometallics* **1986**, *5*, 1944–1948.
- [309] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629–1639.
- [310] P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, H.-G. Stammer, *Chem. Commun.* **2006**, 3519–3521.
- [311] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, C52–C54.
- [312] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 71–77.
- [313] A. K. Holliday, P. H. Makin, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 435–438.
- [314] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, I. Marziano, *Organometallics* **1997**, *16*, 793–795.
- [315] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [316] F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 488–494.
- [317] R. Hani, R. A. Geanangel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 197–205.
- [318] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865–870.
- [319] M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2002**, 86–87.
- [320] G. Anderson, J. C. Green, M. D. Francis, *Organometallics* **2003**, *22*, 2897–2901.
- [321] M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2003**, *22*, 2891–2896.
- [322] D. A. Wann, S. L. Hinchley, K. B. Borisenko, H. E. Robertson, M. D. Francis, J. F. Nixon, D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.* **2005**, 1972–1978.
- [323] T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761–762.
- [324] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2768–2770.

- [325] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729–729.
- [326] G. Van Zandwijk, R. A. J. Janssen, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4155–4164.
- [327] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [328] V. Y. Lee, Y. Ito, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, R. M. Minyaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8794–8797.
- [329] P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2577–2578.
- [330] B. Wrackmeyer, Ě. Kupče, G. Kehr, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 964–968.
- [331] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Inorganica Chim. Acta* **1996**, *241*, 9–10.
- [332] M. K. Denk, M. Khan, A. J. Lough, K. Shuchi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1830–1832.
- [333] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [334] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829–2832.
- [335] D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, *10*, 825–826.
- [336] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [337] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163–3164.
- [338] R. Gelius, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1759–1768.
- [339] D. B. Chambers, F. Glocking, M. Weston, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1967**, 1759–1769.
- [340] J. G. Zavistoski, J. J. Zuckerman, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 4197–4199.
- [341] W. A. Gustavson, L. M. Principe, W. Z. M. Rhee, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4126–4131.
- [342] L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**.
- [343] M. F. Lappert, W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 775–785.
- [344] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 643–650.
- [345] B. Wrackmeyer, U. Klaus, W. Milius, E. Klaus, T. Schaller, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 235–242.
- [346] A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3251–3259.
- [347] K. K. Baldrige, K. D. Bunker, C. L. Vélez, R. L. Holland, A. L. Rheingold, C. E. Moore, J. M. O'Connor, *Organometallics* **2013**, *32*, 5473–5480.
- [348] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730–1742.
- [349] L. Vasquez, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 705–706.
- [350] P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 405–407.
- [351] M. E. Lee, H. M. Cho, Y. M. Lim, J. K. Choi, C. H. Park, S. E. Jeong, U. Lee, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 377–381.
- [352] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796.
- [353] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800.
- [354] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7112–7116.
- [355] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [356] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [357] R. A. Kemp, A. H. Cowley, H. Schulz, M. H. Chisholm, in *Inorg. Synth.* (Ed.: A.H. Cowley), John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 128–130.

- [358] R. Köster, P. Binger, W. Fenzl, E. R. Wonchoba, G. W. Parshall, in *Inorg. Synth.* (Ed.: G.W. Parshall), John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 134–136.
- [359] J. F. Cordes, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3084–3085.
- [360] L. M. Dennis, F. E. Hance, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 299–307.
- [361] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [362] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *158*, 249–263.
- [363] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 529–535.
- [364] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, **1981**.
- [365] M. L. Luetkens, A. P. Sattelberger, H. H. Murray, J. D. Basil, J. P. Fackler, R. A. Jones, D. E. Heaton, in *Inorg. Synth.* (Ed.: H.D. Kaesz), John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 7–12.