

# Untersuchungen zur Reaktivität Phosphan-stabilisierter Germaborene

## Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
M. Sc. Christian Reik  
aus Göppingen

Tübingen  
2024

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

29.10.2024

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2021 bis September 2024 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich von ganzem Herzen für die Aufnahme in den Arbeitskreis und das stets entgegengebrachte Vertrauen in meine Arbeit sowie die Möglichkeit, das spannende Forschungsthema auf eine sehr freie Weise bearbeiten zu können. Ich danke für den stets sehr wertschätzenden Umgang, das spürbare Interesse an meiner Arbeit und die damit verbundenen fachlichen Gespräche und hilfreichen Anregungen. Darüber hinaus möchte ich mich für die Unterstützung bei fachlichen und organisatorischen Fragen und die immer sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

## Danksagung

Ich danke meinen ehemaligen und derzeitigen Kollegen Dr. Maximilian Auer, Anja Boborzi, Stefan Clewing, Max Eberhardt, Dr. Klaus Eichele, Sabine Ehrlich, David Gisy, Sebastian Günther, Kristina Heß, Noemi Hiller, Lennart Holzapfel, Lisa Karwei, Ralf Kern, Priska Kolb, Johanna Manegold, Dr. Maximilian Mast, Dr. Tilmann Oberle, Dr. Dominik Raiser, Felix Reuter, Paul Schmiedel, Dr. Hartmut Schubert, Frederic Seeger, Dr. Laura Walter, Dr. Sebastian Weiß, Dr. Max Widemann, Dr. Nicholas Wiedmaier, Christian Wilhelm, Xian Xiao und Dr. Magda Zweigart für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre, den interessanten und hilfreichen fachlichen Austausch und die schöne gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb der Universität. Besonders möchte ich mich bei Dr. Maximilian Auer, Dr. Max Widemann und Dr. Dominik Raiser für die Unterstützung in meiner Anfangszeit im Arbeitskreis und die vielen hilfreichen Ratschläge bedanken. Meinen Kollegen in Box 2, Max Eberhardt, Ralf Kern, Dominik Raiser und Paul Schmiedel, möchte ich besonders für die immer lockere und sehr schöne Stimmung und die immer kooperative Arbeitsweise danken.

Mein großer Dank gilt Prof. Dr. Hermann A. Mayer für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für die zuverlässige und kompetente Instandhaltung der NMR-Geräte danke ich Dominik Brzecki, Dr. Klaus Eichele, Kristina Heß, Lisa Karwei, Thomas Kienzle, Priska Kolb und Dr. Hartmut Schubert. Ein besonderer Dank gilt Priska Kolb und Dominik Brzecki für die Durchführung der Experimente an den Geräten der OC-NMR-Abteilung. Dr. Klaus Eichele möchte ich besonders für die Durchführung spezieller NMR-Experimente danken. Außerdem möchte ich Dr. Klaus Eichele, Kristina Heß und Priska Kolb für das Einlernen in die Bedienung des 500-MHz-NMR-Spektrometers und die fortwährende Unterstützung bei Messungen an diesem Gerät danken.

Dr. Hartmut Schubert danke ich für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Messungen sowie das Einlernen in das selbstständige Durchführen der Messungen und das Lösen von Molekülstrukturen. Darüber hinaus danke ich Dr. Maximilian Auer, Dr. Hartmut Schubert und Dr. Max Widemann für die stets sehr hilfreiche Unterstützung beim Erlernen dieser Analyseverfahren.

Mohammad Ghani möchte ich für die Durchführung der Messungen zur Elementaranalyse danken.

Dr. Wolfgang Leis danke ich für die zuverlässige Wartung des IR-Spektrometers und die Einführung in die selbstständige Durchführung von IR-spektroskopischen Messungen. Für die Unterstützung bei experimentellen Fragen zu IR-spektroskopischen Messungen danke ich Lisa Karwei, Priska Kolb und Dr. Wolfgang Leis.

Mein herzlicher Dank gilt Lisa Karwei und Priska Kolb für die außerordentliche Arbeit beim Management unseres Labors, welches den Laboralltag erheblich erleichterte.

Bei Sabine Ehrlich möchte ich mich von ganzem Herzen für die großartige Hilfe bei der Bewältigung aller bürokratischen Angelegenheiten und die netten persönlichen Gespräche bedanken.

Für die Hilfe bei IT-bezogenen Problemen und der Wartung meines Arbeitsrechners danke ich Nadja Wettering.

Tobias Wolf danke ich für die kompetente und vor allem schnelle Hilfe bei Problemen mit den Gloveboxen.

Für das Aufrechterhalten des reibungslosen Betriebes sowie für besondere Anfertigungen und Bestellungen möchte ich mich herzlich bei den Mitarbeitern der Werkstätten, der Glasbläserei, der Chemikalienausgabe, dem Chemikalienlager und allen weiteren Mitarbeitern des chemischen Zentralinstituts bedanken.

Ich danke Prof. Dr. Lars Wesemann für die Durchführung der DFT-Rechnungen und NBO-Analysen.

Meinem Bachelorand Lukas Jenner und meinen Praktikanten und Praktikantinnen Niklas Thiess, David Gisy, Laura Neumüller, Xian Xiao und Sylvia Zeiner danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und das Engagement bei der Zusammenarbeit.

Dr. Jochen Glaser danke ich für die Unterstützung und die angenehme Zeit bei der Betreuung des anorganisch-chemischen Grundpraktikums.

Ganz herzlich danke ich Dr. Wolfgang Leis für die Unterstützung bei der Betreuung, die netten fachlichen und persönlichen Gespräche und die insgesamt schöne Zeit im AC-Nebenfachpraktikum.

Ich danke Lennart Holzapfel, Maximilian Mast und Frederic Seeger für das gewissenhafte und zügige Korrekturlesen meiner Arbeit und die vielen hilfreichen Anmerkungen.

Für die schöne Zeit bei der GTL-17 in Wellington und dem damit verbundenen Urlaub in Neuseeland danke ich herzlich Lennart Holzapfel und Johanna Manegold.

Magda Zweigart und Max Auer möchte ich für das Ausrichten des jährlichen Sommergrillens danken.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Freunden, die ich während des Studiums und der Promotion kennengelernt habe und die mich sowohl in der Universität als auch in der Freizeit begleitet haben. Ihr habt diese Zeit unvergesslich gemacht und ich werde mich immer sehr gerne an die gemeinsamen Erlebnisse erinnern.

Mein höchster Dank gilt meiner Familie: meinen lieben Eltern Oliver und Simone, meinen Geschwistern Sandra S., Simon, Stefanie, Matthias, Sandra R und ihren Familien sowie Lena, Dominic, Alison und Niklas. Vielen Dank für euer Vertrauen und die uneingeschränkte Unterstützung bei meinem Studium, die Geduld mit mir in stressigen Phasen und die vielen schönen Erlebnisse neben dem Studium.

*Danke!*



**Meiner Familie gewidmet**

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>1 Vorbemerkungen</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Einleitung</b> .....	<b>2</b>
2.1 Niedervalente Organotetrelverbindungen: Tetrylene und Ditetrelene.....	2
2.1.1 Carbene und die schwereren Tetrylene .....	2
2.1.2 Ditetrelene .....	5
2.2 Niedervalente Organoborverbindungen .....	7
2.2.1 Borylene .....	7
2.2.2 Borverbindungen mit homoatomaren Doppelbindungen: Diborene .....	9
2.3 Doppelbindungen zwischen Bor und Elementen der Gruppe 14.....	11
2.3.1 Borverbindungen mit B-C-Doppelbindungen: Boraalkene und Borataalkene.....	11
2.3.2 Borverbindungen mit B-Si-Doppelbindungen: Silaborene .....	14
2.3.3 Borverbindungen mit B-Ge-Doppelbindungen: Germaborene .....	15
2.3.4 Borverbindungen mit B-Sn-Doppelbindungen: Stannaborene.....	18
2.4 Übergangsmetall-Olefin(analogon)-Komplexe.....	20
2.4.1 Übergangsmetall-Olefin-Komplexe und das <i>Dewar-Chatt-Duncanson</i> -Modell.....	20
2.4.2 Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe niedervalenter Bor- und Germaniumverbindungen .....	21
2.5 Vorarbeiten und Motivation .....	25
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>27</b>
3.1 Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen .....	27
3.1.1 Darstellung eines Germaboren-Kupferkomplexes .....	27
3.1.2 Darstellung eines Germaboren-Goldkomplexes.....	30
3.1.3 Darstellung eines Germaboren-Eisencarbonylkomplexes.....	33
3.2 Reaktionen mit Kohlenstoffnucleophilen.....	37
3.2.1 Reaktionen des Bromgermaborens mit <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen .....	37
3.2.1.1 Reaktion mit einem NHC: Germaborenumsalz.....	37
3.2.1.2 Salzmetathese von 5a mit dem Salz eines schwach koordinierenden Anions.....	41
3.2.2 Reaktionen der Germaborene mit Isonitrilen .....	42
3.2.2.1 Reaktion des Germaborens 1b mit Cyclohexylisonitril.....	43
3.2.2.2 Reaktion des Germaborens 1a mit Adamantylisonitril.....	45
3.2.2.3 Kationisierung des Boraketenimins 6b durch Halogenidabstraktion .....	48
3.2.3 Reaktion des Germaborens 1b mit CO: Darstellung eines Boraketens .....	52
3.2.3.1 Kationisierung des Boraketens 8 durch Halogenidabstraktion.....	55

3.2.3.2 Umsatz des Boraketens 8 mit Hydrazin .....	61
3.2.4 Vergleich der Salze 5a, 7 und 9b.....	63
3.2.5 Reaktion des Phenylgermaborens 1c mit <sup>Me</sup> NHC.....	65
3.2.6 Reaktion des Phenylgermaborens mit zwei Äquivalenten <sup>Me</sup> NHC .....	67
3.3 Reaktionen des Germaborens mit Aminen .....	72
3.3.1 Reaktion des Bromgermaborens mit Ammoniak .....	72
3.3.2 Reaktion des Phenylgermaborens mit Ammoniak .....	77
3.3.3 Hydroaminierung des Bromgermaborens 1b mit Cyanamid.....	78
3.4 Cycloadditionen.....	81
3.4.1 Reaktion des Phenylgermaborens mit elementarem Selen.....	81
3.4.2 Reaktion mit CO <sub>2</sub> .....	83
3.4.2.1 Reaktion des Lactons 16 mit Trimethylsilylazid.....	86
3.4.2.2 Reaktion des Germaboralactons 16 mit Trimethylbromsilan.....	89
3.4.3 Cycloaddition des Bromgermaborens mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien .....	91
3.4.4 Cycloaddition des Germaborens 1b mit Dibenzylidenaceton .....	94
3.5 Reduktion der Halogen-substituierten Germaborene .....	97
3.5.1 Zweistufige Reduktion des Germylborans II <sub>a</sub> .....	97
3.5.2 Reaktion des Germaborens 1b mit [AlCp*] <sub>4</sub> .....	99
3.5.3 Untersuchungen zur Reaktivität des Aluminylgermaborens 21 .....	102
3.5.3.1 Reduktion von CO <sub>2</sub> mit dem Aluminylgermaboren 21 .....	102
3.5.3.2 Reaktion des Aluminylgermaborens 21 mit SnBr <sub>2</sub> .....	103
3.5.3.3 Reaktion des Aluminylgermaborens 21 mit <sup>Me</sup> NHC .....	105
3.5.3.4 Versuche zur Halogenidabstraktion von den Aluminylgermaborenen 21 und 23 .....	107
<b>4 Zusammenfassung.....</b>	<b>108</b>
<b>5 Experimenteller Teil.....</b>	<b>112</b>
5.1 Allgemeines .....	112
5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	112
5.1.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) .....	112
5.1.3 Einkristall-Röntgendiffraktometrie .....	114
5.1.4 DFT-Rechnungen .....	114
5.1.5 IR-Spektroskopie.....	115
5.1.6 Elementaranalyse.....	115
5.1.7 Sonstiges.....	115
5.2 Synthese .....	116
5.2.1 Vorgehensweise zur Synthese der Germaborene (1a – 1c) .....	116

5.2.2 Kupferkomplex 2: Reaktion des Germaborens 1b mit $\text{CuBr}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ .....	117
5.2.3 Goldkomplex 3: Reaktion des Germaborens 1a mit $\text{AuCl}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ .....	118
5.2.4 Eisenkomplex 4: Reaktion des Germaborens 1b mit $\text{Fe}_2\text{CO}_9$ .....	119
5.2.5 Germaborenumsalz 5a: Reaktion des Germaborens 1b mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ .....	121
5.2.6 Germaborenumsalz 5b: Reaktion des Germaborenumsalzes 5a mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .....	122
5.2.7 Boraketenimin 6a: Reaktion des Germaborens 1b mit Cyclohexylisonitril .....	123
5.2.8 Boraketenimin 6b: Reaktion des Germaborens 1a mit Adamantylisonitril.....	124
5.2.9 Germaborenumsalz 7: Reaktion des Boraketenimins 6b mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .....	125
5.2.10 Boraketen 8: Reaktion des Germaborens 1b mit $\text{CO}$ .....	127
5.2.11 Kationisches Boraketen 9a: Reaktion des Boraketens 8 mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .....	128
5.2.12 Kationisches Boraketen 9b: Reaktion des Boraketens 8 mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ .....	129
5.2.13 Carbonsäurehydrazid 10: Reaktion des Boraketens 8 mit Hydrazin .....	131
5.2.14 Borylgermylen 11: Reaktion des Germaborens 1c mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ .....	132
5.2.15 {(Borylaryl)phosphanyl}germylen 12: Reaktion des Borylgermylens 11 mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ....	133
5.2.16 (Phosphanylaryl)german 13: Reaktion des Germaborens 1b mit Ammoniak .....	134
5.2.17 Cyanamidogermylborat 14: Reaktion des Germaborens 1b mit Cyanamid .....	135
5.2.18 Germaboraseleniran 15: Reaktion des Germaborens 1c mit Selen .....	136
5.2.19 Germaboralacton 16: Reaktion des Germaborens 1b mit $\text{CO}_2$ .....	138
5.2.20 Azidogermylborasilylester 17a: Reaktion des Germaboralactons 16 mit Trimethylsilylazid .....	139
5.2.21 Bromgermylborasilylester 17b: Reaktion des Germaboralactons 16 mit Trimethylsilylazid .....	140
5.2.22 Germaboracyclohexen 18: Reaktion des Germaborens 1b mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien .....	141
5.2.23 Germaboraenoether 19: Reaktion des Germaborens 1b mit Dibenzylidenaceton.....	142
5.2.24 Aluminylgermaboren 21: Reaktion des Germaborens 1b mit $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ .....	143
5.2.25 NHC-koordiniertes Aluminylgermaboren 23: Reaktion des Aluminylgermaborens 21 mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ .....	144
<b>6. Anhang .....</b>	<b>146</b>
6.1 Verbindungsverzeichnis .....	146
6.2 Kristallstrukturdaten .....	148
6.2 Abkürzungsverzeichnis .....	154
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>156</b>
<b>8 Lebenslauf.....</b>	<b>170</b>



## 1 Vorbemerkungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in einem Artikel der wissenschaftlichen Fachzeitschrift *Chemical Science* der *Royal Society of Chemistry* veröffentlicht. Inhalte und graphische Materialien der vorliegenden Arbeit wurden bereits in ähnlicher Form in der entsprechenden Publikation verwendet.

„Germaborene reactivity study – addition of carbon nucleophiles, cycloaddition reactions, coordination chemistry”

Christian Reik, Lukas W. Jenner, Hartmut Schubert, Klaus Eichele, Lars Wesemann, *Chemical Science* **2024**, *15*, 11358-11366.<sup>[1]</sup>

Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von *Sarah Freitag*<sup>[2]</sup>, der Dissertation von *Julia Schneider*<sup>[3]</sup>, der Dissertation von *Kilian Manuel Krebs*<sup>[4]</sup>, der Dissertation von *Dominik Raiser*<sup>[5]</sup>, der Dissertation von *Magda Zweigart*<sup>[6]</sup> und der Masterarbeit von *Christian Reik*<sup>[7]</sup> aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Lars Wesemann* auf.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Bachelorarbeit von *Lukas Jenner*<sup>[8]</sup> unter Betreuung des Autors angefertigt. In Absprache mit dem Dissertationsbetreuer sind die in der genannten Bachelorarbeit enthaltenen Ergebnisse auch Teil dieser Dissertation.

## 2 Einleitung

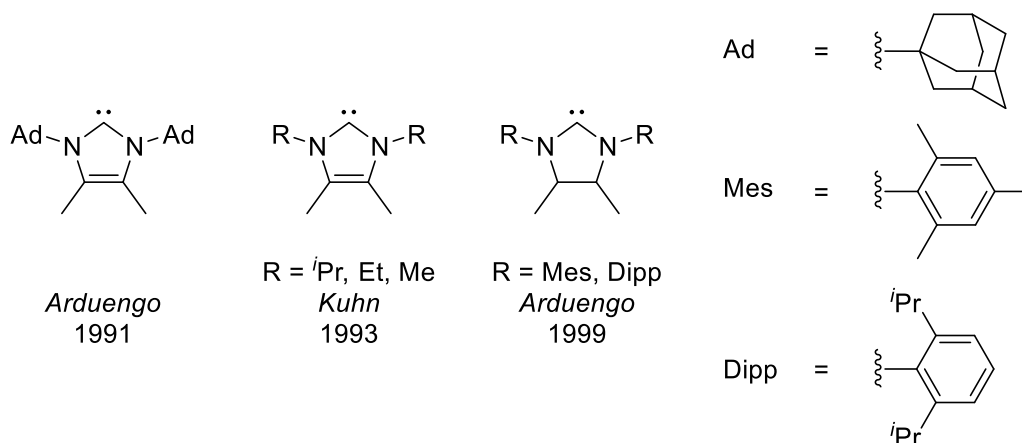
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Reaktivität von Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen den Elementen Germanium und Bor aufweisen, den sogenannten Germaborenen. Insofern können die Germaborene als niedervalente Verbindungen sowohl des Bors als auch des Germaniums betrachtet werden. Im Folgenden folgt eine fachliche Einordnung der vorliegenden Arbeit, welche einen Überblick über die Synthese und Reaktivität niedervalenter Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe des Periodensystems (Tetrel) geben soll. Des Weiteren soll ein Einblick in die Chemie niedervalenter Borverbindungen gewährt werden, wobei der Fokus auf Verbindungen mit heteroatomaren Doppelbindungen zwischen Bor und Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Zinn liegt.

### 2.1 Niedervalente Organotetrelverbindungen: Tetrylene und Ditetrelene

#### 2.1.1 Carbene und die schwereren Tetrylene

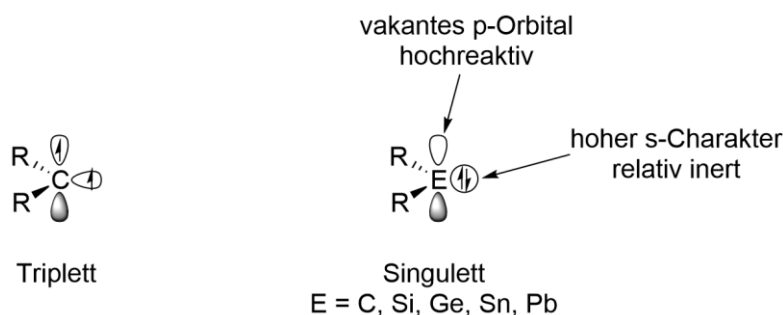
Die zweiwertigen, divalenten Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe des Periodensystems, auch Tetrel genannt, mit der allgemeinen Summenformel  $ER_2$  werden nach Empfehlung der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) als Carbene, Silylene, Germylidene, Stannylidene und Plumbylidene, bzw. allgemein als Tetrylidene bezeichnet.<sup>[9-10]</sup> In der Literatur sind für diese Verbindungen vor allem auch die nicht mit der IUPAC-Empfehlung konformen Bezeichnungen Germylene, Stannylene, Plumbylene, bzw. allgemein Tetrylene verbreitet, welche auch in dieser Arbeit verwendet werden.<sup>[9-10]</sup> Allen Tetrylenen gemein ist das Vorliegen von nur sechs Elektronen in ihrer Valenzschale, wodurch sie als Elektronenmangelverbindungen zu betrachten sind.<sup>[10-11]</sup> Der elektronische Grundzustand der Tetrylene kann prinzipiell über einen Triplett-Grundzustand, in dem die beiden nichtbindenden Elektronen mit parallel ausgerichteten Spins vorliegen, oder einen Singulett-Grundzustand mit entgegengesetzt ausgerichteten Spins beschrieben werden.<sup>[10-12]</sup> Ob der Triplett- oder der Singulett-Grundzustand bevorzugt ist, ist bei den Carbenen in hohem Maße von den am divalenten Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten abhängig. So liegt laut theoretischen Rechnungen das einfachste Carben, Methylen ( $CH_2$ ), bevorzugt in einem Triplett-Grundzustand vor.<sup>[10]</sup> Der Singulett-Grundzustand kann z.B. durch Substituenten stabilisiert werden, die auf das Carben-Zentrum einen elektronenziehenden induktiven Effekt und einen elektronenschiebenden mesomeren Effekt aufweisen, wie es beispielsweise bei Amino-Substituenten der Fall ist.<sup>[11, 13-14]</sup> Durch Ausnutzen der letztgenannten Strategie in Kombination mit einer kinetischen Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Adamantyl-Substituenten und der Einbindung des Carbenzentrums in ein aromatisches System gelang *Arduengo* 1991 die Synthese und Isolation des ersten kristallinen Carbens (s. Schema 1).<sup>[11, 13, 15]</sup> Ausgehend von diesem ersten Beispiel konnte bis heute eine ganze Klasse derartiger isolierbarer Carbene synthetisiert werden, die als *N*-heterozyklische Carbene (NHC) bekannt sind und eine außerordentliche Bedeutung für die metallorganische Chemie erlangt haben. Weitere Forschung auf diesem Gebiet hat gezeigt, dass

auch die Synthese von NHCs ohne ein aromatisches System oder mit sterisch wesentlich weniger anspruchsvollen Substituenten möglich ist (s. Schema 1).<sup>[16-17]</sup>



**Schema 1:** Ausgewählte Beispiele isolierbarer *N*-heterozyklischer Carbene.<sup>[15-17]</sup>

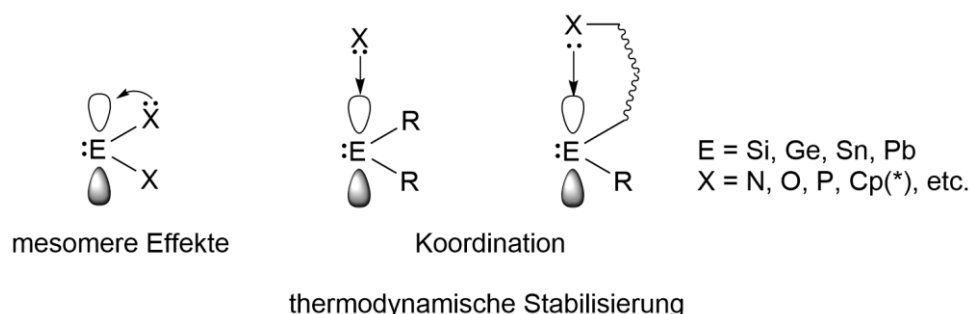
Die divalenten Verbindungen der schwereren Homologen des Kohlenstoffs, die Tetrylene, liegen im Gegensatz zu den Carbenen nahezu ausschließlich in einem Singulett-Grundzustand vor. Dies liegt unter anderem im *Effekt des inerten Elektronenpaares* (engl. *inert pair effect*) begründet, welcher die durch die erhöhte Kernladungszahl und die damit verbundenen relativistischen Effekte verursachte unterschiedlich starke Kontraktion der *s*- und *p*-Orbitale beschreibt. Dies führt dazu, dass der Energieunterschied zwischen den *s*- und *p*-Orbitalen in den Atomen der Elemente innerhalb einer Gruppe des Periodensystems in Korrelation mit ihrer Ordnungszahl steigt und so die Ausbildung von Hybridorbitalen zunehmend ungünstiger wird, wodurch Silicium und seine schwereren Homologen die Elektronenkonfiguration  $(ns)^2(np)^2$  bevorzugen.<sup>[10, 18-23]</sup> Durch die geringere Fähigkeit zur Ausbildung von Hybridorbitalen werden die  $\sigma$ -Bindungen zu den Substituenten aus den beiden *p*-Orbital-lokalisierten Elektronen gebildet, während das dritte *p*-Orbital vakant ist und die zwei nichtbindenden Elektronen in einem energetisch tiefer liegenden Orbital mit hohem *s*-Charakter als freies Elektronenpaar lokalisiert sind. Diese elektronische Situation entspricht dem bereits beschriebenen Singulett-Grundzustand (s. Schema 2).<sup>[10, 18, 23]</sup>



**Schema 2:** Schematische Darstellung der elektronischen Struktur der Tetrylene.<sup>[10]</sup>

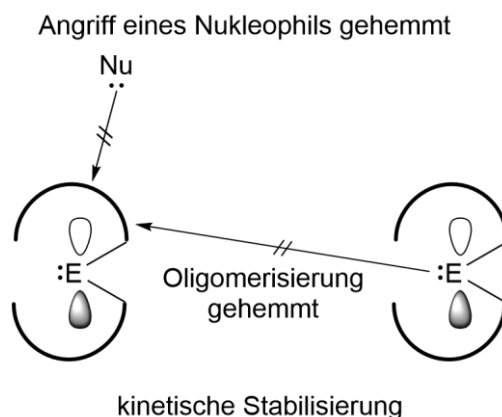
Das freie Elektronenpaar verleiht den Tetrylenen einen *Lewis*-basischen Charakter und wird aufgrund seines hohen *s*-Charakters als relativ inert betrachtet, während das vakante *p*-Orbital als hochreaktiv

angesehen wird, wodurch die Tetrylene *Lewis*-saure Eigenschaften erhalten. Folglich sind die Tetrylene *Lewis*-amphotere Verbindungen, was ihnen eine hohe und interessante Reaktivität verleiht.<sup>[10, 18, 24-25]</sup> Durch die hohe Reaktivität und die Neigung der Tetrylene zur Di- und Oligomerisierung durch Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar und dem vakanten Orbital eines weiteren Tetrylen-Moleküls erfordert die Isolation der monomeren Tetrylene Strategien zu ihrer Stabilisierung. Grundlegend haben sich hierfür zwei Herangehensweisen etabliert, die einzeln oder in Kombination zur Anwendung kommen. Die erste Strategie beinhaltet eine thermodynamische Stabilisierung über elektronische Absättigung des vakanten p-Orbitals durch mesomere Effekte oder durch intra- bzw. intermolekulare Koordination eines Donors an das Tetrylenzentrum, wobei bei letzterem die intramolekulare Variante häufiger Anwendung findet. Hierfür eignen sich besonders Liganden wie Cyclopentadienyllderivate oder Liganden, die über Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor verfügen.<sup>[10, 18, 26-32]</sup> Schema 3 zeigt die thermodynamische Stabilisierung durch mesomere Effekte und die Stabilisation durch Koordination eines Donors an das Tetrylenzentrum. Wie bereits beschrieben, erfolgt die Bindung des Donor meist intramolekular, es sind aber auch Beispiele für intermolekular stabilisierte Tetrylene, z.B. durch NHCs, bekannt (s. Schema 3).<sup>[24, 33]</sup>



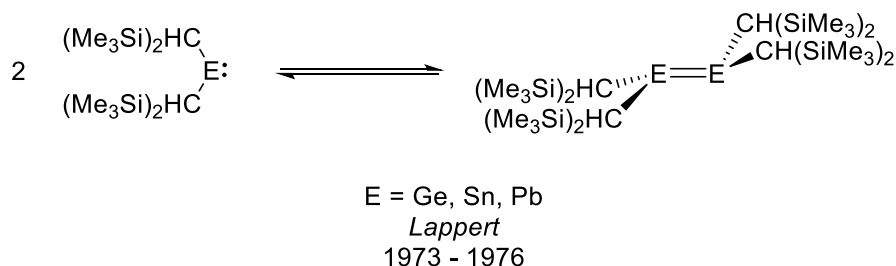
**Schema 3:** Schematische Darstellung der thermodynamischen Stabilisierung monomerer Tetrylene.<sup>[10, 24]</sup>

Die zweite Strategie umfasst eine kinetische Stabilisierung über die Abschirmung des Tetrylenzentrums durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, wodurch die Annäherung eines Nucleophils oder die Oligomerisierung gehemmt wird (s. Schema 4).<sup>[10, 18]</sup>



**Schema 4:** Kinetische Stabilisierung der Tetrylene durch sterische Abschirmung.<sup>[10]</sup>

Die ersten rein kinetisch stabilisierten Tetrylene wurden im Zeitraum von 1973 – 1976 von *Lappert* synthetisiert und stellten zugleich die ersten isolierbaren schwereren Carben-analogen Verbindungen dar (s. Schema 5).<sup>[34-37]</sup>



**Schema 5:** Von *Lappert* dargestellte Tetrylene.<sup>[34-38]</sup>

Die von *Lappert* dargestellten Germylene und Stannylene liegen in verdünnten Lösungen in Cyclohexan oder Benzol und in der Gasphase als Monomer vor, während sie im Festkörper als Dimer vorliegen, welches eine *trans*-abgewinkelte Doppelbindung zwischen den Tetrelatomen aufweist.<sup>[35-39]</sup> Für das Stannylene konnte außerdem in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der dimeren und der monomeren Form nachgewiesen werden.<sup>[40]</sup> Die Eigenschaften und die Natur der Doppelbindung der Dimere werden näher in Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

### 2.1.2 Ditetrelene

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, neigen die Tetrylene bei nicht ausreichender Stabilisierung der monomeren Spezies zur Di- oder Oligomerisierung. Bei der Dimerisierung entstehen häufig Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen den Tetrelatomen ausbilden. Folglich können sie als schwerere Homologe der Alkene betrachtet werden und in Anlehnung an diese Ditetrelene genannt werden.<sup>[23, 25, 41-42]</sup> Anders als die Alkene besitzen die Ditetrelene meist keine planare Molekülgeometrie, sondern eine sogenannte *trans*-abgewinkelte (engl. *trans*-bent) Struktur, bei der eine Pyramidalisierung an den Tetrelatomen vorliegt.<sup>[22]</sup> Diese Struktur wird vereinfacht mit der Bevorzugung des Singulettzustands der Tetrylene erklärt.<sup>[25, 41]</sup> So kann eine „klassische“ Doppelbindung in einem Alken, bestehend aus einer  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung, als Dimer aus zwei Triplett-Carben-Fragmenten beschrieben werden, während die Ditetrelene durch eine doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen zwei Singulett-Tetrylenen beschrieben werden kann (s. Schema 6).<sup>[35, 39, 41, 43-46]</sup>



**Schema 6:** Vergleich zwischen einer klassischen (links) und einer nicht-klassischen Doppelbindung (rechts).<sup>[23, 35, 39, 41, 43-44]</sup>

In einer Publikation von *Power* und *Nagase* konnte durch quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) gezeigt werden, dass auch attraktive Dispersionskräfte zwischen den sterisch anspruchsvollen Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der E-E-gebundenen Dimere nehmen.<sup>[41, 46]</sup>

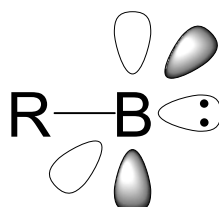
In ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Ditetrelene stark von den Alkenen. Die Wechselwirkung zwischen den schweren Tetrelatomen Ge - Pb ist in diesen Verbindungen im Vergleich zur C-C-Wechselwirkung der Alkene erheblich schwächer, was sich besonders in der in Lösung häufig beobachteten bereitwilligen Dissoziation von Ditetrelenen in zwei Tetrylenfragmente zeigt. Generell kann ein Trend zur mit steigender Ordnungszahl der Tetrele sinkenden Stabilität der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beobachtet werden.<sup>[25, 41-43]</sup>

Aufgrund der im Vergleich zu Alkenen geringeren E-E-Bindungsenergie und dem Vorhandensein zweier freier Elektronenpaare in der Doppelbindung wird von den Ditetrelenen eine hohe Reaktivität erwartet, wodurch die Untersuchung ihrer Chemie in der Forschung von hohem Interesse ist. Bekannte Reaktionen schließen unter anderem Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten organischen Verbindungen, Additionen von kleinen Molekülen wie Alkoholen, Wasser, Halogenalkanen, Halogenen, organischen Peroxiden, Ammoniak und CO<sub>2</sub> oder Oxidationsreaktionen mit Chalkogenen ein.<sup>[41-42, 47-55]</sup>

## 2.2 Niedervalente Organoborverbindungen

### 2.2.1 Borylene

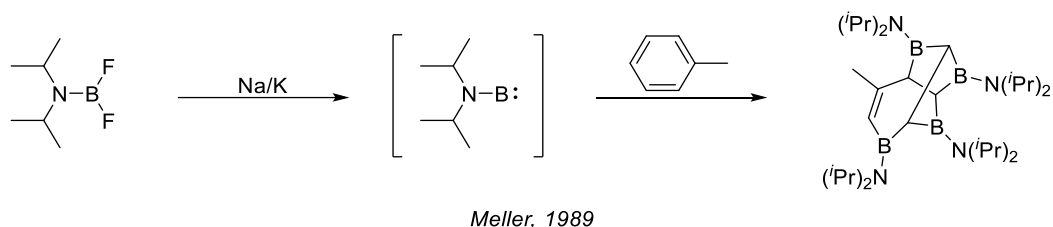
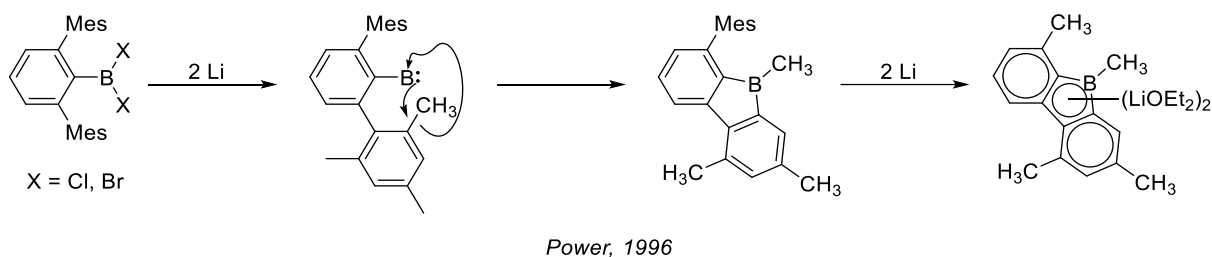
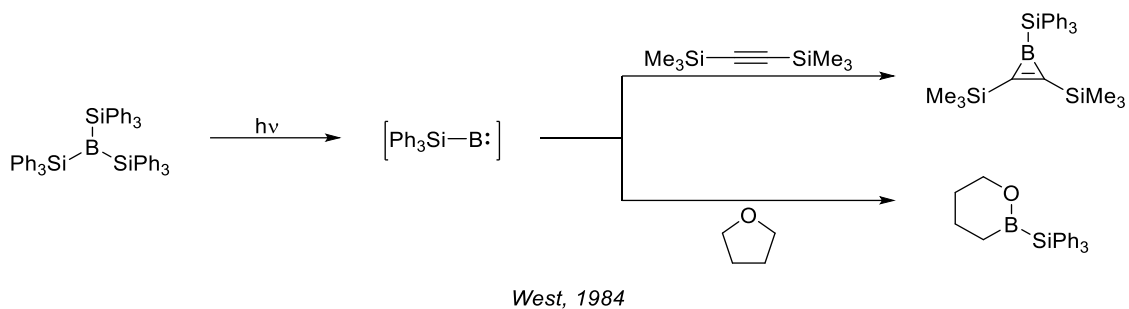
Borylene sind monovalente Verbindungen des Bors in der formalen Oxidationsstufe +1 mit der allgemeinen Zusammensetzung  $BR$ .<sup>[56-59]</sup> Sie sind Analoga der Carbene und wie diese Elektronenmangelverbindungen. Allerdings sind sie aufgrund des Vorhandenseins von nur einem Substituenten elektronenärmer als die Carbene und daher in freier Form schwerer zu isolieren. Borylene konnten bisher in der unstabilisierten Form  $BR$  ( $R = H, Ph, CCH, F, Cl, Br, I$ ) nur spektroskopisch in Inertgasmatrices bei tiefen Temperaturen oder in der Gasphase nachgewiesen werden.<sup>[57, 59-68]</sup> Computergestützte Methoden haben ergeben, dass alle bisher studierten Borylene im Gegensatz zu den Carbenen, die je nach Substituenten im Singulett- oder Triplett-Grundzustand vorliegen können, einen Singulett-Grundzustand aufweisen.<sup>[57, 60, 69-70]</sup>



**Schema 7:** Schematische Darstellung der Grenzorbitale der Borylene.<sup>[57]</sup>

In diesem Zustand verfügen sie über ein freies Elektronenpaar, welches in einem  $sp$ -Orbital lokalisiert ist, und über zwei vakante  $p$ -Orbitale (s. Schema 7).<sup>[57, 59, 71]</sup> Durch die Koexistenz eines freien Elektronenpaares neben zweier vakanter Orbitale weisen die Borylene sowohl *Lewis*-basische als auch *Lewis*-saure Eigenschaften auf, sie können also wie die Tetrylene als *Lewis*-amphotere Spezies beschrieben werden.<sup>[60, 71]</sup>

In der Literatur existieren einige Beispiele für Reaktionen, in denen das Abfangen eines Borylens als reaktives Intermediat postuliert wird. Eine Auswahl derartiger Reaktionen ist in Schema 8 dargestellt und beinhaltet Insertionsreaktionen in aliphatische und aromatische  $C-C$ -Bindungen sowie in die  $C-O$ -Bindung eines THF-Moleküls.<sup>[57, 72-74]</sup>



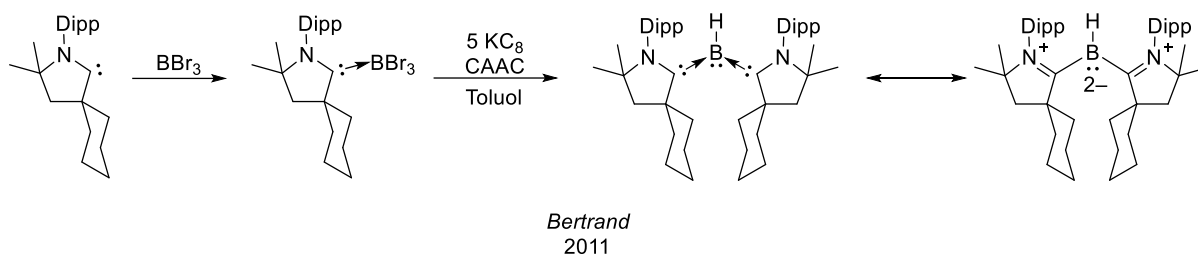
**Schema 8:** Beispiele für Abfangreaktionen intermediär gebildeter Borylene.<sup>[57, 72-74]</sup>

Eine Möglichkeit, Borylene zu stabilisieren, ist die Koordination an ein Übergangsmetall.<sup>[56]</sup> Die Synthese terminaler Übergangsmetallborylenkomplexe gelang 1998 erstmals der Forschungsgruppe um *Braunschweig* durch Reduktion eines Dibromaminoborans mit Pentacarbonylmetallaten des Wolframs und des Chroms (s. Schema 9).<sup>[56, 75]</sup>



**Schema 9:** Darstellung der ersten terminalen Borylenkomplexe von *Braunschweig et al.*<sup>[56, 75]</sup>

Ein anderer Ansatz zur Isolation gebundener Borylene ist die Stabilisierung durch Carbene. Die Gruppe um *Bertrand* wählte hierfür zyklische Alkylaminocarbone (CAAC), da sie zum einen als Donor die vakanten Orbitale des Borylens absättigen und zusätzlich eine deutlich höhere Elektrophilie als z.B. *N*-heterozyklische Carbene aufweisen, wodurch sie die *Lewis*-Basizität des Boratoms durch ihren Akzeptorcharakter verringern können.<sup>[57, 76]</sup>

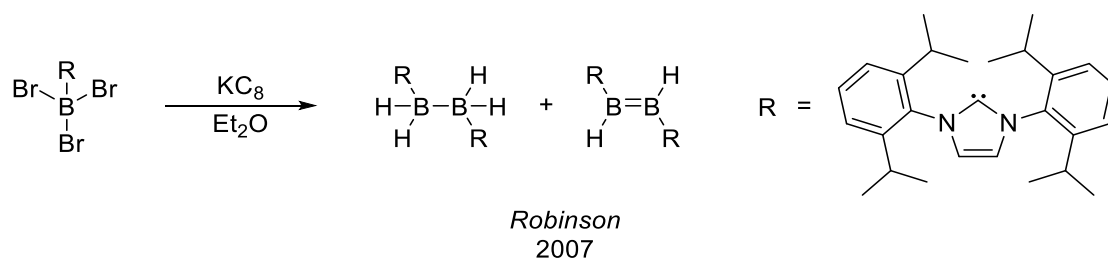


**Schema 10:** Synthese des ersten Bis-Carben-stabilisierten Borylens nach *Bertrand et al.*<sup>[76]</sup>

Durch Reduktion des CAAC-stabilisierten Tribromborans in Gegenwart eines weiteren Äquivalents des Carbens gelang es *Bertrand et al.*, das erste Bis-Lewis-Base-stabilisierte Borylen darzustellen (s. Schema 10).<sup>[57, 76]</sup>

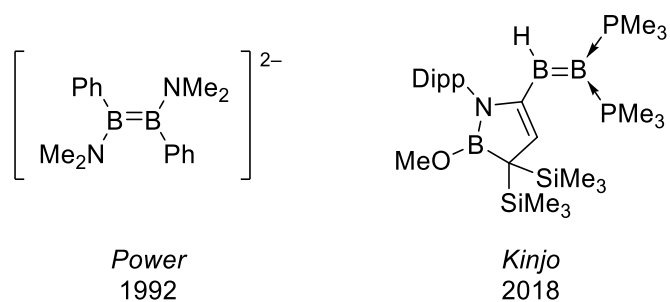
### 2.2.2 Borverbindungen mit homoatomaren Doppelbindungen: Diborene

Während eine Vielzahl an Verbindungen mit einer C-C-Doppelbindung bekannt ist, sind analoge Borverbindungen mit B-B-Doppelbindungen, die Diborene, erheblich seltener in der Literatur beschrieben.<sup>[77-79]</sup> Analog zu den Alkenen, die formal als Dimere der Carbene beschrieben werden können, können Diborene formal als Dimere zweier Borylene betrachtet werden.<sup>[76]</sup> Das erste isolierbare neutrale Diboren konnte von *Robinson et al.* im Jahr 2007 durch Reduktion von Carben-stabilisiertem Tribromboran in Diethylether erhalten werden, wobei durch Wasserstoffabstraktion vom etherischen Lösemittel ein Austausch der Brom-Liganden durch Hydrid-Liganden beobachtet wurde (s. Schema 11).<sup>[78-79]</sup>



**Schema 11:** Synthese des ersten neutralen Diborens nach *Robinson et al.*<sup>[78]</sup>

Das Diboren weist eine trigonal planare Koordinationsgeometrie um die Boratome und einen im Vergleich zur B-B-Einfachbindung des Diborans kurzen interatomaren B-B-Abstand auf und ist somit strukturell analog zu Alkenen. Die Bindungssituation des Diborens weist auch in elektronischer Hinsicht Analogien zu Alkenen auf. So ergeben quantenchemische Rechnungen für die B-B-Doppelbindung die Kombination aus einer B-B- $\sigma$ -Bindung und einer B-B- $\pi$ -Bindung, sowie eine im Vergleich zu B-B-Einfachbindungen erhöhte Bindungsordnung.<sup>[77-78]</sup>



**Schema 12:** Struktur des dianionischen Diborens von *Power* und des terminalen Diborens von *Kinjo*.<sup>[80-81]</sup>

Weitere Beispiele für isolierbare Diborene, wie das von *Power et al.* 2007 durch Reduktion eines Diazadiborabutadien dargestellte zweifach anionische Diboren<sup>[80]</sup> oder das 2018 von *Kinjo et al.* publizierte, Phosphan-stabilisierte terminale Diboren<sup>[81]</sup>, sind in Schema 12 abgebildet.

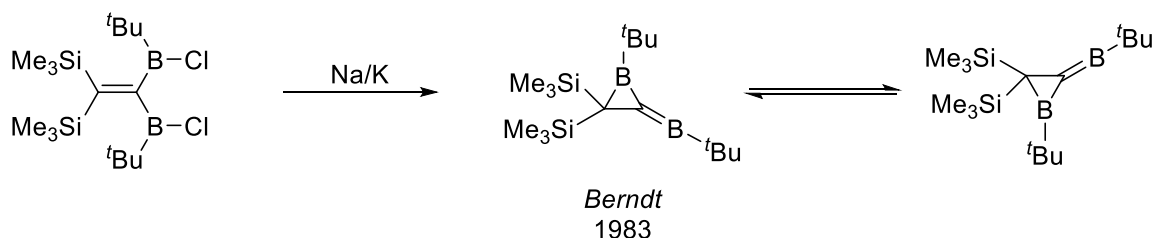
## 2.3 Doppelbindungen zwischen Bor und Elementen der Gruppe 14

Seit der erfolgreichen Einführung von Strategien zur Stabilisierung niedervalenter Verbindungen schwerer Hauptgruppenelemente konnte das Forschungsgebiet der Synthese von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen diesen Elementen beständig erschlossen werden, sodass zur heutigen Zeit von allen Elementen der Gruppen 13 bis 15 in den Perioden 2 bis 6 Verbindungen mit homoatomaren Doppelbindungen bekannt sind. Die Synthese von Verbindungen mit heteroatomaren Doppelbindungen gestaltet sich hingegen herausfordernder und so sind bis heute Doppelbindungen einiger Element-Element-Kombinationen weiterhin unbekannt. Verbindungen mit solchen heteroatomaren Doppelbindungen sind besonders im Hinblick auf die Untersuchung ungewöhnlicher Bindungssituationen und Reaktivitäten interessant.<sup>[1, 82-84]</sup>

Im Folgenden soll ein Überblick über erfolgreiche Synthesen von Verbindungen mit heteroatomaren Doppelbindungen zwischen Bor und Elementen der Gruppe 14 und deren chemische Eigenschaften gegeben werden. Eine vollumfängliche Zusammenfassung über die Gesamtheit der Erfolge auf diesem Gebiet würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen, weshalb sich die folgenden Abschnitte auf Pionierarbeiten auf diesem Gebiet sowie für diese Arbeit relevante Reaktivitäten der isolierten Verbindungen fokussieren.

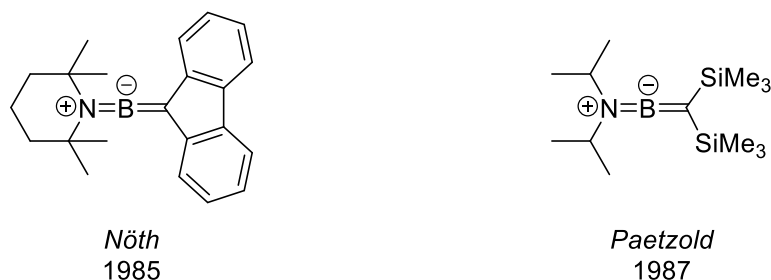
### 2.3.1 Borverbindungen mit B-C-Doppelbindungen: Boraalkene und Borataalkene

Die erste Verbindung, die eine Doppelbindung zwischen den Elementen Bor und Kohlenstoff enthält, wurde 1983 von *Berndt et al.* publiziert. Die Verbindung ist ein Boracyclopropan-Derivat mit einer exocyclischen C-B-Doppelbindung und kann folglich als ein Boraalken bezeichnet werden. Die Synthese gelang durch Reduktion von Bis(*tert*-butylchloroboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen mit einer Na/K-Legierung (s. Schema 13). Die B-C-Doppelbindung wurde mithilfe von NMR- und Raman-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert.<sup>[83, 85-86]</sup>



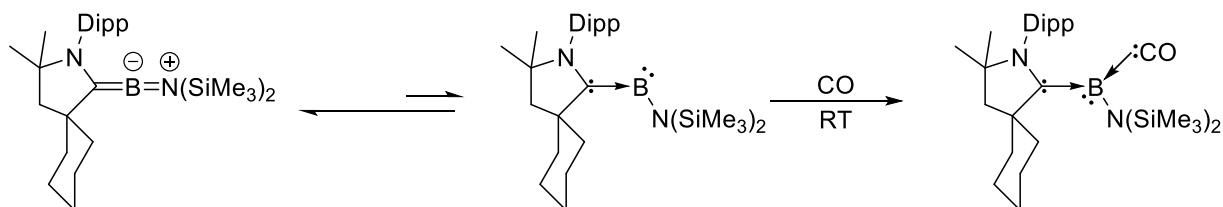
**Schema 13:** Synthese eines Boraalkens nach *Berndt*.<sup>[83, 85]</sup>

Eine weitere Klasse an Boraalkenen umfasst allenartige Verbindungen, in denen eine B-N-Doppelbindung neben einer C-B-Doppelbindung vorliegt. Beispiele solcher Verbindungen wurden von *Nöth et al.*<sup>[87]</sup> und *Paetzold et al.*<sup>[88]</sup> publiziert (s. Schema 14).



**Schema 14:** Allen-homologe Borverbindungen von *Nöth* und *Paetzold*.<sup>[87-88]</sup>

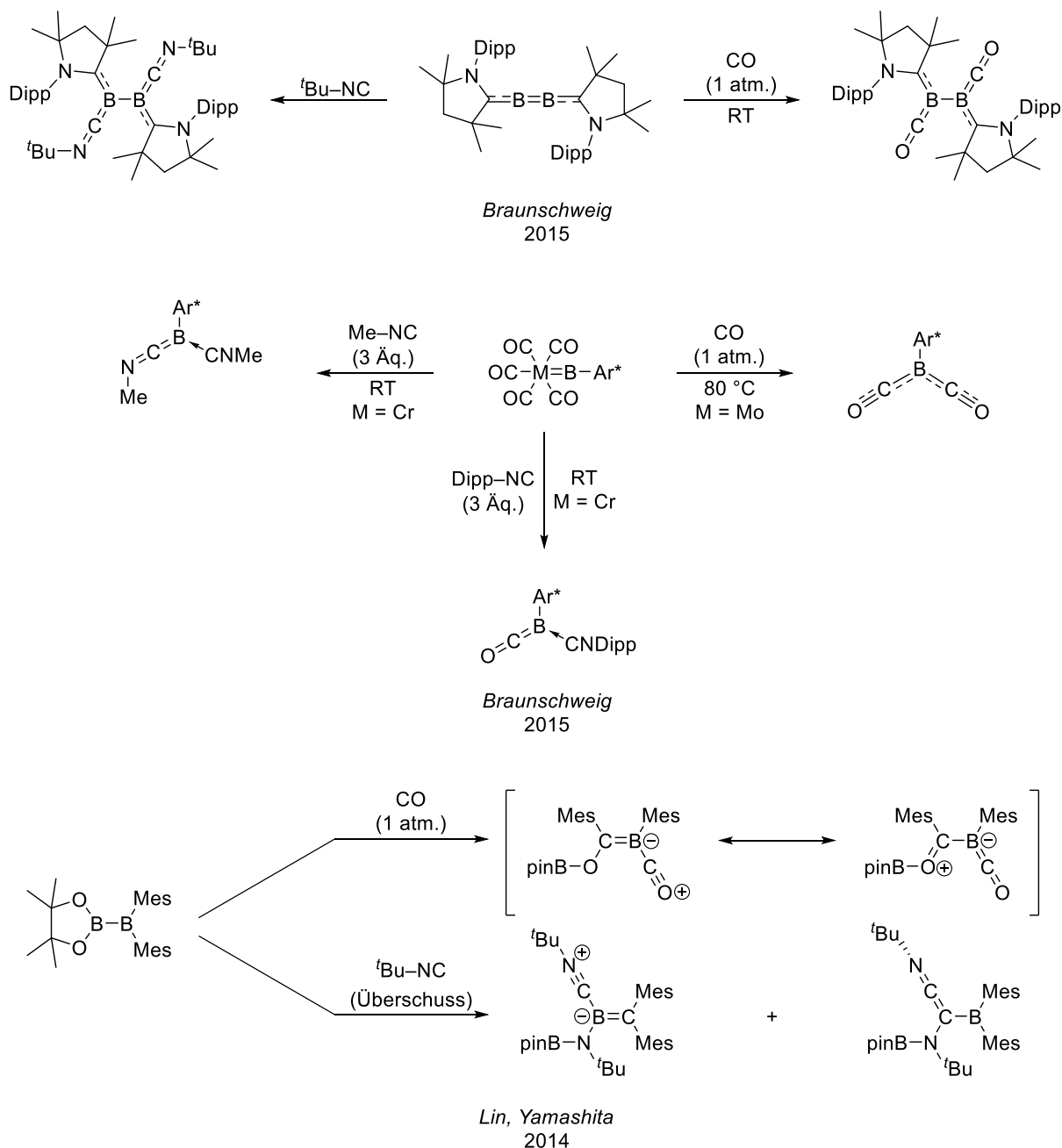
Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind Verbindungen, in denen das Boratom eine Doppelbindung zum Kohlenstoffatom eines Isonitril- oder Kohlenstoffmonoxidmoleküls ausbildet, wodurch Heterokumulene-artige Strukturen erhalten werden. Die erste Verbindung dieser Art wurde 2014 von *Bertrand et al.* publiziert. Dies gelang durch Reaktion eines CAAC-stabilisierten Aminoborylens mit Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur (s. Schema 15).<sup>[89]</sup>



**Schema 15:** Synthese eines CO-koordinierten Borylens nach *Bertrand*.<sup>[89]</sup>

Obwohl das CO-koordinierte Borylen von *Bertrand* nicht als Boraketen, also ein Bor-haltiges Analogon eines Ketens, beschrieben wird, wird über einen  $\pi$ -Bindungscharakter zwischen dem Carben und dem Boratom, sowie dem CO-Liganden diskutiert, wobei die  $\pi$ -Wechselwirkung zum CO-Liganden durch Besetzung des  $\pi^*$ -Orbitals durch das freie Elektronenpaar im p-Orbital des Boratoms zustande kommt.<sup>[89]</sup>

Heute sind einige weitere Beispiele für Verbindungen zwischen Bor und typischen Kohlenstoff-basierten Liganden wie Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen bekannt, die eine  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Boratom aufweisen. Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind Synthesen, die die Umsetzung von niedervalenten Borverbindungen wie Borylen(komplex)en, Diborenen, Diborinen und Diborakumulenen mit Kohlenstoffmonoxid und/oder Isonitrilen zu Boraketenen bzw. Boraketenimininen beinhalten. Einige dieser Verbindungen weisen Mehrfachbindungen zum C-Atom des Liganden auf, die in Konjugation mit weiteren Mehrfachbindungen stehen. In Schema 16 ist eine Auswahl solcher Synthesen dargestellt.<sup>[90-97]</sup>

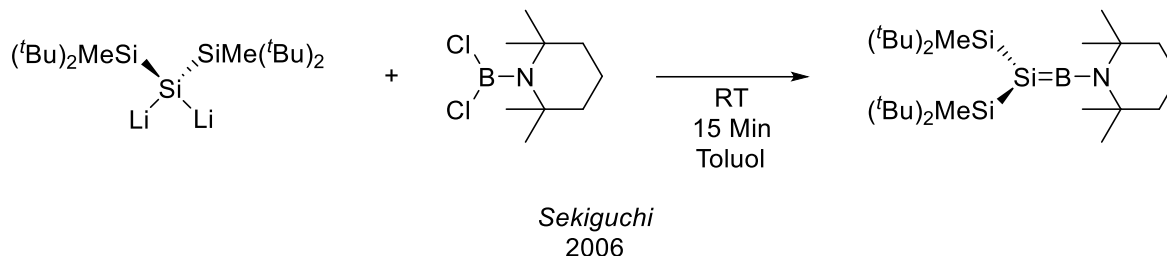


**Schema 16:** Beispiele für Boraketene und Boraketenenimine. [90-91, 94, 97]

Besonders interessant ist hierbei die Verbindung  $\text{Ar}^*\text{B}(\text{CO})(\text{CNDipp})$  von *Braunschweig*, da in dieser das Boratom sowohl von einem CO-Molekül als auch von einem Isonitril-Liganden koordiniert wird. Hierdurch stehen der Isonitril- und der Carbonyl-Ligand in Konkurrenz um das freie Elektronenpaar des Boratoms, wodurch Rückschlüsse auf die Akzeptoreigenschaften der Liganden gezogen werden können. Wie die *Lewis*-Formel bereits verdeutlicht, liegt nur eine minimale Delokalisation des Elektronenpaares zwischen dem CO- und dem Isonitril-Liganden vor. Hierdurch kann das freie Elektronenpaar als zwischen dem Boratom und dem Carbonyl-C-Atom lokalisiert betrachtet werden, wodurch eine B-C-Doppelbindung gebildet wird. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Strukturdaten des Moleküls und lässt auf einen im Vergleich zum Isonitril starken  $\pi$ -Akzeptorcharakter des CO-Liganden schließen.<sup>[91]</sup>

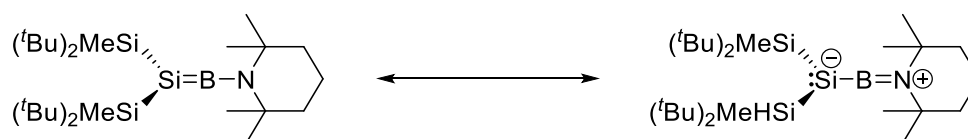
### 2.3.2 Borverbindungen mit B-Si-Doppelbindungen: Silaborene

Die erste isolierbare Verbindung mit einer B-Si-Doppelbindung, ein Silaboren, wurde von der Forschungsgruppe um *Sekiguchi* isoliert und 2006 publiziert. Hierfür wurde ein Dilithiosilan mit Tetramethylpiperidinodichlorboran umgesetzt (s. Schema 17).<sup>[83, 98]</sup>



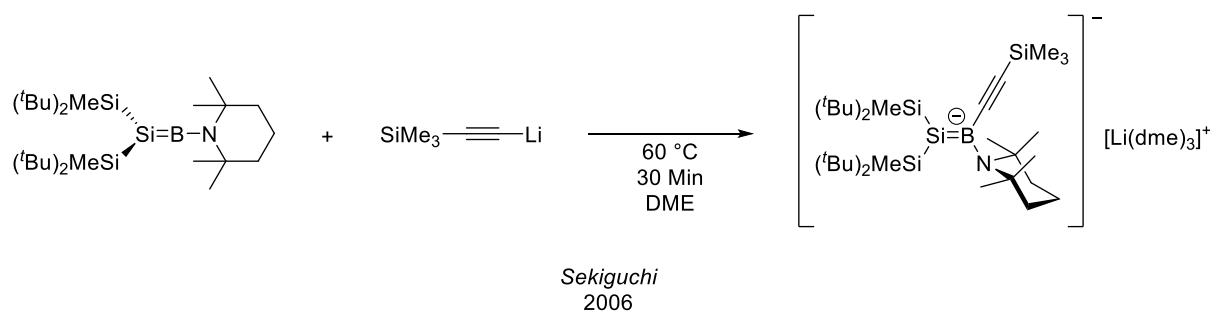
**Schema 17:** Synthese des ersten Silaborens nach *Sekiguchi et al.*<sup>[98]</sup>

Die Molekülstruktur des Silaborens wurde röntgendiffraktometrisch charakterisiert und weist eine nahezu lineare Koordinationsgeometrie um das Boratom (Si-B-N 176.87(13)°) sowie einen kurzen interatomaren Abstand von 1.8379(17) Å zwischen dem Bor- und dem Siliziumatom auf. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen Resonanzen mit ungewöhnlich hohen chemischen Verschiebungen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (87.7 ppm) sowie einer ungewöhnlich tiefen Verschiebung im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum für das Bor-gebundene Siliziumatom (-128.1 ppm). Diese ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen werden mit einer hohen Polarisierung der Bor-Silizium-Doppelbindung erklärt, was durch die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Bor- bzw. Siliziumatom begründet wird. So ist das Siliziumatom mit zwei elektropositiven Silylgruppen substituiert, während das Boratom mit einer elektronegativen Aminogruppe substituiert ist, was insgesamt zu einer negativen Polarisierung des Siliziumatoms und einer positiven Polarisierung des Boratoms führt. Darüber hinaus lassen sich die Resonanzen gut mit einer zwitterionischen Resonanzstruktur in Übereinstimmung bringen (s. Schema 18).<sup>[83, 98]</sup>



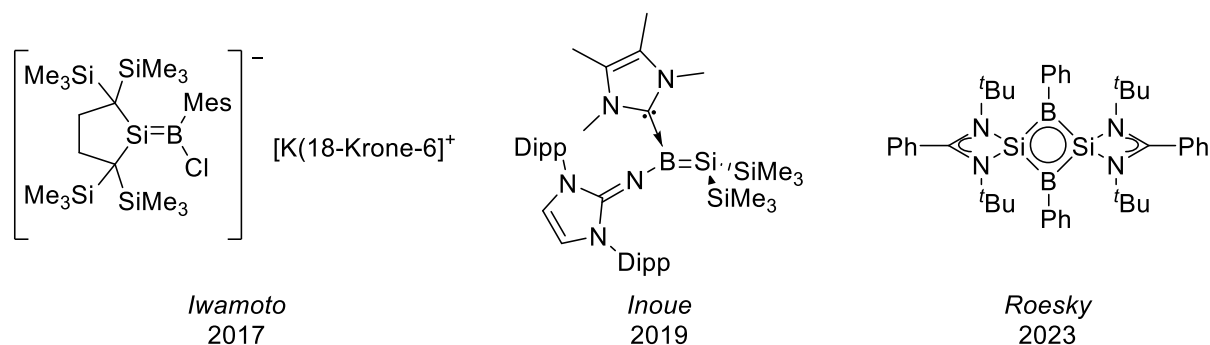
**Schema 18:** Mesomere Grenzstrukturen des Silaborens von *Sekiguchi et al.*<sup>[98]</sup>

Nach quantenchemischen Rechnungen besteht das LUMO des Silaborens aus einem am Boratom lokalisierten p-Orbital, was experimentell von einer Umsetzung des Silaborens mit Trimethylsilylacetylid zu einem Silaborenid gestützt wird (s. Schema 19).<sup>[98]</sup>



**Schema 19:** Reaktion des Silaborens von *Sekiguchi et al.* mit Trimethylsilylacetylid.<sup>[83, 98]</sup>

Das Silaborenid weist eine Si-B-Bindungslänge auf, die länger als die des Silaborens ist, aber dennoch im Vergleich zu anderen literaturbekannten Si-B-Bindungslängen kurz ausfällt.<sup>[83, 98]</sup> Dies und die nahezu planare Koordinationsgeometrie um das Bor- sowie das Siliziumatom stehen in guter Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer Si-B-Doppelbindung, jedoch ist die Bindungsordnung relativ zum Silaboren reduziert.<sup>[83, 98]</sup> Weitere Beispiele für Silaborene sind in Schema 20 abgebildet und beinhalten das anionische Borasilen-Chlorid-Addukt von *Iwamoto*<sup>[99]</sup> und den NHC-Komplex eines Silaborens von *Inoue*<sup>[100]</sup>. Ein Silaboren mit außergewöhnlicher Bindungssituation ist ein 2023 von *Roesky* publizierter, viergliedriger Heterozyklus, welcher alternierend aus Silicium- und Boratomen aufgebaut ist und über eine  $2\pi$ -Aromatizität verfügt (s. Schema 20).<sup>[101]</sup>

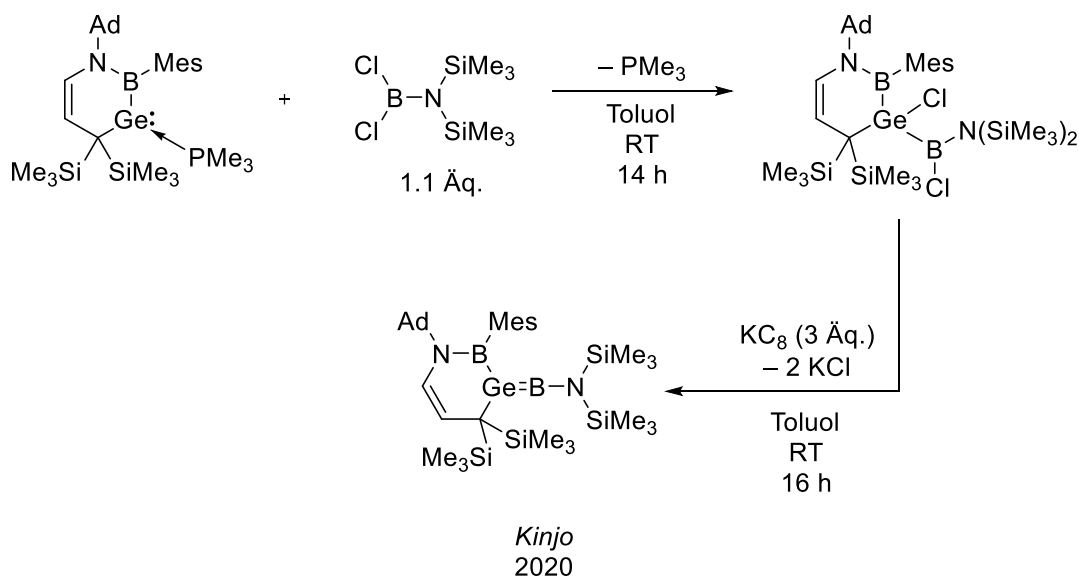


**Schema 20:** Auswahl an Beispielen literaturbekannter Silaborene.<sup>[99-101]</sup>

### 2.3.3 Borverbindungen mit B-Ge-Doppelbindungen: Germaborene

Isolierbare Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen Germanium und Bor wurden erstmals 2020 gleichzeitig und unabhängig voneinander von den Forschungsgruppen um *Kinjo* und *Wesemann* publiziert.

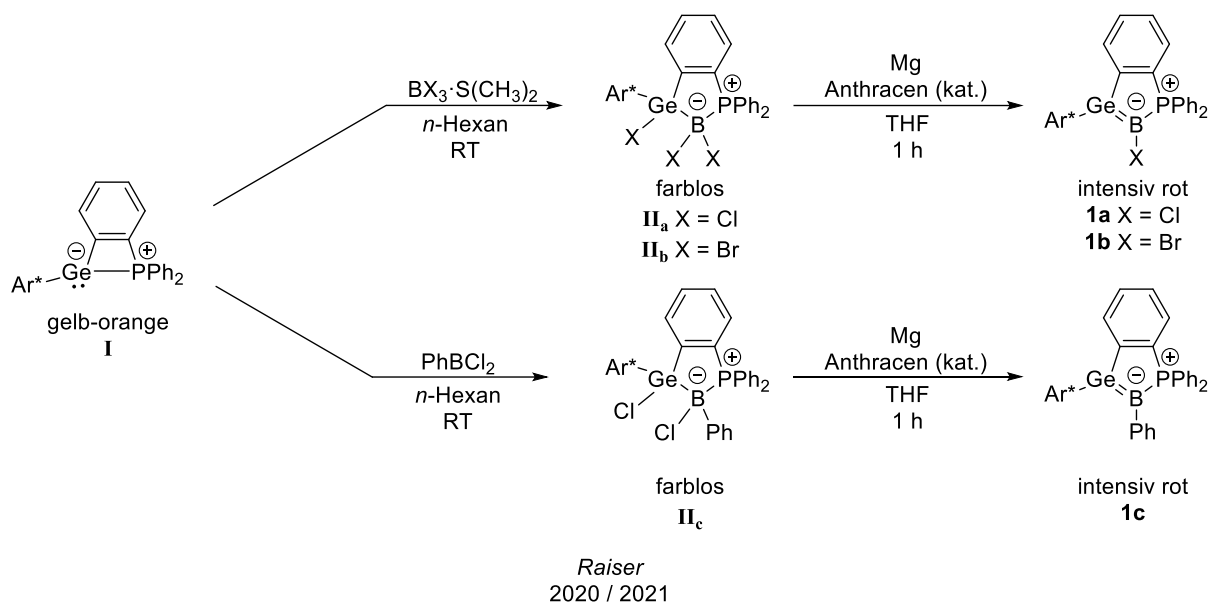
*Kinjo* gelang die Synthese ausgehend von einem Borylgermylen-Phosphan-Addukt durch Addition von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorboran und anschließende Reduktion mit in Graphit interkaliertem Kalium ( $KC_8$ ) (s. Schema 21).<sup>[102]</sup>



**Schema 21:** Synthese eines Boragermens nach *Kinjo et al.*<sup>[102]</sup>

Die reduzierte Verbindung weist einen deutlich kürzeren interatomaren Ge-B-Abstand zum exozyklischen Boratom auf als das Additionsprodukt, was auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hinweist, weshalb die Verbindung als Boragermen bezeichnet wird. DFT-Rechnungen ergeben als HOMO ein  $\pi$ -Orbital, welches zwischen Ge und B lokalisiert ist und bestätigen damit das Vorliegen einer klassischen Doppelbindung. Eine NBO-Analyse ergibt zusätzlich, dass die Bindung zwischen dem divalenten Boratom und der  $N(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit einen partiellen Doppelbindungscharakter besitzt, wodurch das Molekül in seiner Gesamtheit einen partiellen Hetero-Allen-Charakter aufweist.<sup>[102]</sup>

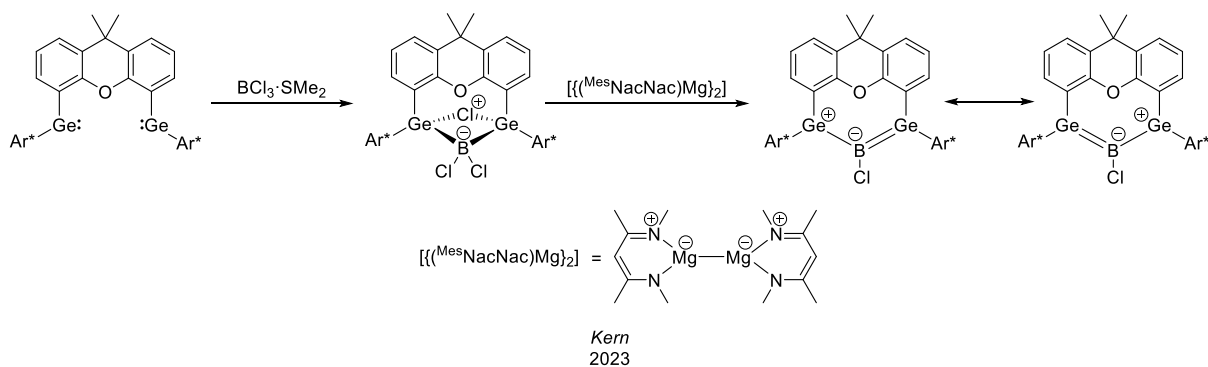
*Raiser* aus der Arbeitsgruppe um *Wesemann* verfolgte einen mit der Synthese von *Kinjo* vergleichbaren Ansatz zur Darstellung einer Germanium-Bor-Doppelbindung. Hier wurde von dem von *Krebs* in derselben Arbeitsgruppe dargestellten intramolekularen Germylen-Phosphan-Lewis-Paar **I** ausgegangen und durch Addition von Bortrichlorid bzw. Bortribromid in Form ihrer Dimethylsulfid-Komplexe oder Phenylbordichlorid die Germylborane **II<sub>a</sub>-II<sub>c</sub>** erhalten.<sup>[4, 32, 103-104]</sup> Diese Germylborane konnten mit Magnesium und katalytischen Mengen Anthracen in THF zu den Halogen-substituierten Germaborenen **1a** und **1b** und dem Phenyl-substituierten Germaborenen **1c** umgesetzt werden (s. Schema 22).<sup>[103-104]</sup> Es konnten im Vergleich zu den Germylboranen **II<sub>a</sub>-II<sub>c</sub>** deutlich kürzere Ge-B-Bindungslängen, sowie eine planare Koordinationsgeometrie um Germanium und Bor festgestellt werden, was eine Beschreibung der Bindung als klassische Ge-B-Doppelbindung ohne *trans*-Abwinkelung zulässt.<sup>[103-104]</sup> Eine Analyse des Moleküls mittels DFT-Rechnungen und NBO-Analyse ergibt für das HOMO ein  $\pi$ -Orbital und unterstützt damit die Beschreibung als klassische  $\pi$ -Bindung.<sup>[103]</sup>



**Schema 22:** Synthese der Germaborene nach *Raiser*.<sup>[103-104]</sup>

Auf eine Beschreibung der Reaktivität der Germaborene von *Raiser* wird an dieser Stelle verzichtet, da auf diese im Detail in Abschnitt 2.5 eingegangen wird.

Eine weitere Verbindung mit einer Ge-B-Doppelbindung ist das von *Kern* synthetisierte Digermaboraallyl, welches ausgehend von einem Bisgermylen durch Addition von Bortrichlorid und anschließende Reduktion mit einem dimeren Magnesium(I)-Diketiminat von *Jones et al.* als Reduktionsmittel synthetisiert wurde (s. Schema 23).<sup>[105-108]</sup>

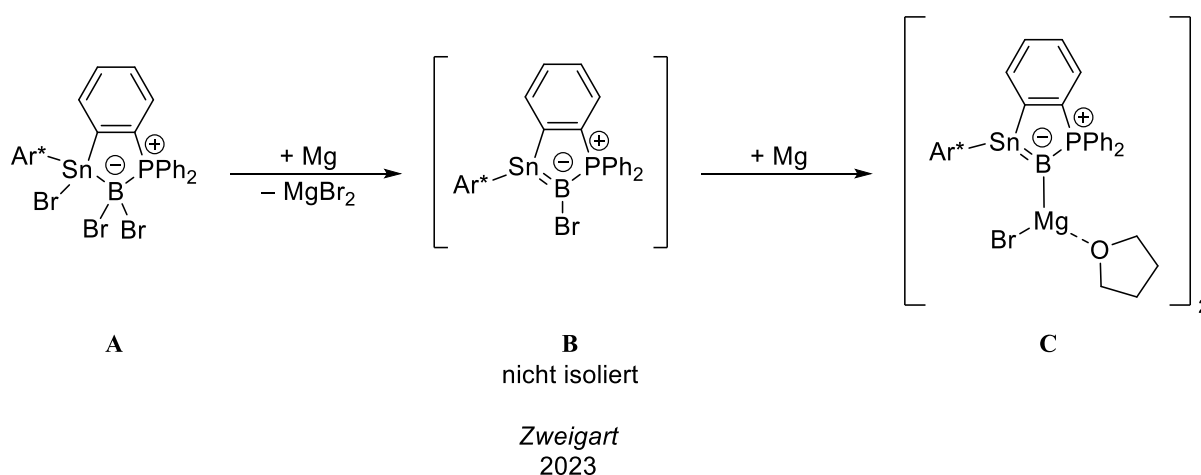


**Schema 23:** Synthese des Digermaboraallyls nach *Kern*.<sup>[105-108]</sup>

Im Gegensatz zu den Germaborenen von *Raiser* besitzt das Digermaboraallyl von *Kern* ein zwischen dem Boratom und zwei Germaniumatomen delokalisiertes  $\pi$ -System und weist damit strukturelle und valenzelektronische Analogie zu einem Allylkation auf.<sup>[108]</sup>

### 2.3.4 Borverbindungen mit B-Sn-Doppelbindungen: Stannaborene

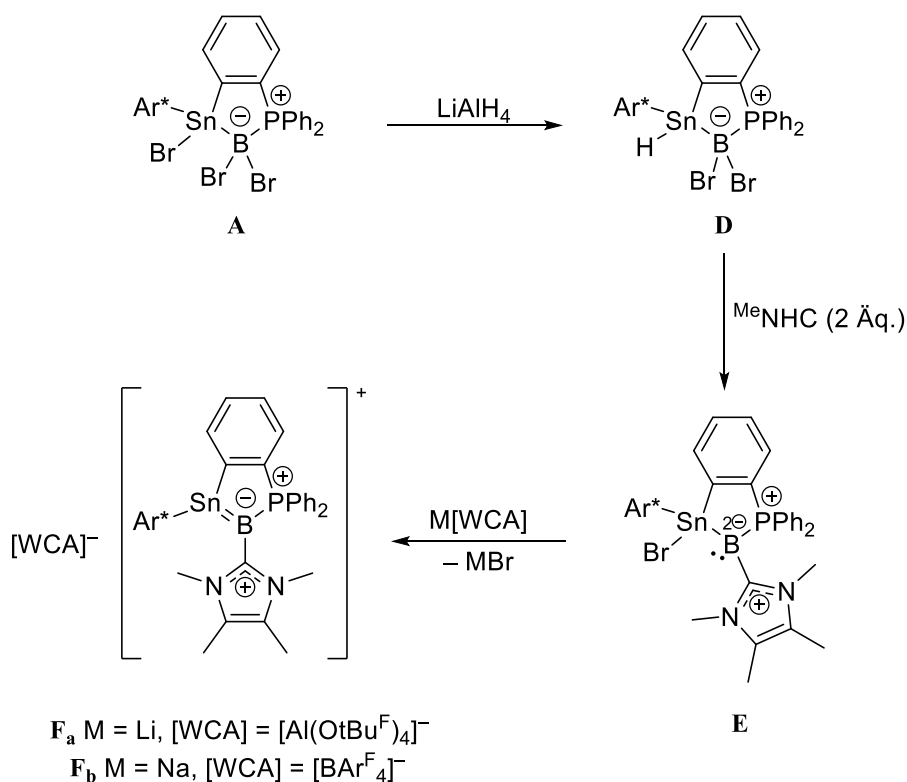
Die ersten bekannten Verbindungen mit einer authentischen B-Sn-Doppelbindung, sogenannte Stannaborene, konnten in der Forschungsgruppe des Autors von *Zweigart* synthetisiert und charakterisiert werden. Hierfür wurde zum einen ein zur Synthese der Germaborene durch *Raiser* analoger Syntheseweg untersucht, wobei zunächst Bortibromid aus einem Dimethylsulfidkomplex an das zum Germylen-Phosphan-Lewis-Paar **1** homologe Stannylene-Phosphan-Lewis-Paar addiert wurde und das daraus entstehende Stannylboran **A** mit Magnesium und katalytischen Mengen Anthracen reduziert wurde (s. Schema 24). Anders als bei der Reduktion der Germylborane **II<sub>a</sub>** – **II<sub>c</sub>** konnte hierbei jedoch nicht das Produkt einer 2-Elektronen-Reduktion, also das neutrale Stannaboren **B** isoliert werden. Stattdessen fand eine 4-Elektronen-Reduktion zur Stannaborenylmagnesium-Verbindung **C** statt, die eine Analogie zu Grignard-Verbindungen aufweist und im Festkörper in Form eines Dimers vorliegt.<sup>[6, 109]</sup>



**Schema 24:** Zweistufige Reduktion des Stannylborans **I** zum anionischen Stannaboren **III** nach *Zweigart*.<sup>[109]</sup>

Das erhaltene Stannaboren **C** kann als Zinn- und Bor-substituiertes Analogon eines Vinylanions betrachtet werden.<sup>[109]</sup>

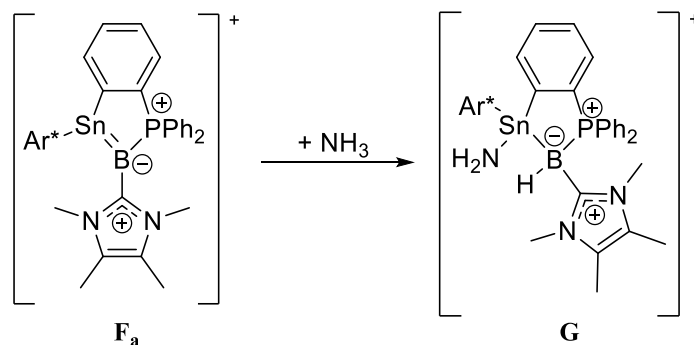
Schema 25 zeigt den zweiten Ansatz zur mehrstufigen Synthese eines Stannaborens nach *Zweigart*. Hierbei wurde zunächst das Bromstannylboran **A** mit  $\text{LiAlH}_4$  in das Hydridostannylboran **D** überführt. Aus diesem konnte durch Umsatz mit zwei Äquivalenten 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( $^{\text{Me}}\text{NHC}$ ) über eine formale HBr-Eliminierung durch das erste Äquivalent und eine Koordination des zweiten Äquivalents das NHC-kordinierte Stannylborylen **E** erhalten werden. In einer letzten Synthesestufe wurden durch Halogenidabstraktion durch Salze schwach koordinierender Anionen die kationischen NHC-stabilisierten Stannaborene bzw. Stannaboreniumsalze **F** erhalten.



Zweigart  
2023

**Schema 25:** Synthese der Stannaboroniumsalze **F** nach Zweigart.<sup>[6, 109]</sup>

Die elektronische Situation des Stannaboronium-Kations wurde mithilfe von DFT-Rechnungen und einer NBO-Analyse untersucht, wobei für die Sn-B-Doppelbindung eine Polarisierung in Richtung des Boratoms festgestellt wurde. Eine Hydroaminierung der Doppelbindung des Stannaborens **F<sub>a</sub>** durch Ammoniak verlief derart, dass formal der Ammoniak mit dem elektrophilen Stickstoffatom an das Zinnatom bindet und ein Proton auf das Boratom übertragen wird (s. Schema 26).<sup>[109]</sup>



**Schema 26:** Hydroaminierung des kationischen Stannaborens mit Ammoniak von Zweigart.<sup>[109]</sup>

Dieser Reaktionsverlauf entspricht der im Zusammenhang mit der aus den DFT-Rechnungen bestimmten Bindungspolarität erwarteten Regioselektivität und stellt damit einen experimentellen Nachweis der elektronischen Eigenschaften der Doppelbindung dar.<sup>[109]</sup>

## 2.4 Übergangsmetall-Olefin(analogon)-Komplexe

### 2.4.1 Übergangsmetall-Olefin-Komplexe und das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell

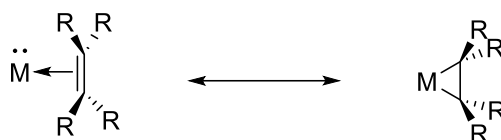
Übergangsmetall-Olefin-Komplexe wie das *Zeise-Salz*  $K[(C_2H_4)PtCl_3]$ , welches als eine der ersten dokumentierten metallorganischen Verbindungen gilt, sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt.<sup>[110-113]</sup> Trotz der langen Kenntnis von der Existenz dieser Verbindungen war die Natur der Bindung zwischen einem Olefin und einem Metall lange Zeit unklar.<sup>[112]</sup> *Michael J. S. Dewar* publizierte 1951 erstmals die Beschreibung der Olefin-Metall-Bindung als eine Kombination aus einer dativen  $\sigma$ -Bindung, die aus dem  $\pi$ -Orbital des Ethylenmoleküls und einem freien Orbital des Metalls gebildet wird, und einer entgegengerichteten Akzeptorwechselwirkung, die aus einem besetzten d-Orbital geeigneter Symmetrie des Metalls und dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital des Ethylenmoleküls gebildet wird.<sup>[112-114]</sup> Weitere Arbeiten von *Dewar*, sowie von *Joseph Chatt* und *L. A. Duncanson* führten zum nach diesen drei Wissenschaftlern benannten und heute immer noch akzeptierten und zur Beschreibung von  $\pi$ -Komplexen angewandten *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD-Modell).<sup>[112-113]</sup> Schema 27 zeigt eine schematische Darstellung der von *Dewar* beschriebenen und von *Chatt* und *Duncanson* bestätigten Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Metalls und denen des Olefin-Liganden.<sup>[23, 112-113, 115-116]</sup>



**Schema 27:** Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen in einem Metall-Olefin-Komplex.<sup>[23, 112-113, 115-116]</sup>

Beide dieser Wechselwirkungen führen zu einer Schwächung der C-C-Doppelbindung im Liganden, was sich unter anderem in einer Verlängerung der C-C-Bindungslänge, einem Verlust der Planarität des Olefins, sowie einer Verringerung der Frequenz der C-C-Valenzbande in Infrarot-spektroskopischen Analysen bemerkbar macht.<sup>[23, 112, 115]</sup>

Ein weiteres Modell beschreibt die Bindung zwischen Metall und Ligand durch zwei Einfachbindungen, wobei die  $\pi$ -Bindung des Olefins vollständig verloren geht und ein dreigliedriger Ring gebildet wird, welcher strukturell analog zu Cyclopropanderivaten wie Epoxiden ist und daher als Metallacyclopropan beschrieben wird.<sup>[23, 113, 117]</sup> Die Metall-Ligand-Bindungen des Metallacyclopropan können als zwei lokalisierte Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen zwischen dem Metall und zwei  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen des Liganden betrachtet werden.<sup>[23, 117-118]</sup> Das DCD- und das Metallacyclopropan-Modell sind gleichberechtigte Beschreibungen und stellen Extremfälle der Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand dar. Die Bindungsverhältnisse in realen Komplexen liegen zwischen einem Metallacyclopropan und einem  $\pi$ -Komplex (s. Schema 28).<sup>[23, 113, 116-117]</sup>

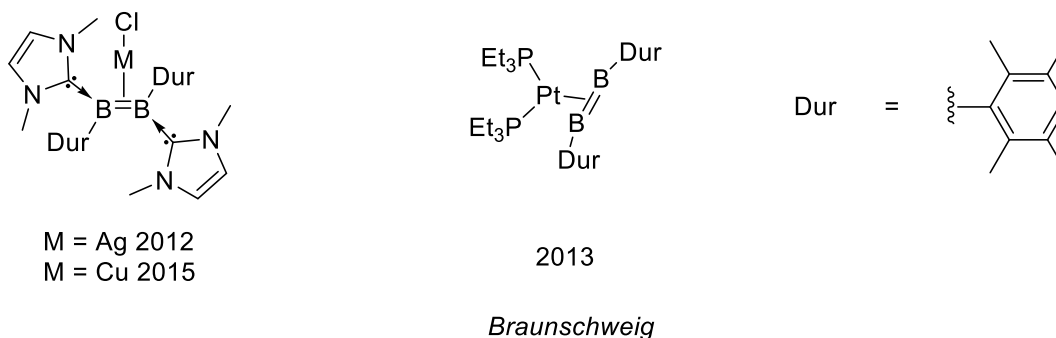


**Schema 28:** Strukturelle Grenzfälle bei der Bindung eines Olefins an ein Übergangsmetall.<sup>[117]</sup>

Welcher der beiden Grenzfälle der realen Bindungssituation näher kommt, hängt unter anderem von den Olefin-gebundenen Liganden, der elektronischen Besetzung des Metalls und den übrigen am Metall koordinierten Liganden ab. Einflüsse, die die  $\pi$ -Basizität des Metallfragments sowie die  $\pi$ -Acidität des Liganden erhöhen, also die  $\pi$ -Rückbindung stärken, erhöhen den Metallacyclopropancharakter des Komplexes. Eine Erhöhung der  $\pi$ -Basizität kann unter anderem durch starke Donoren als Liganden am Metallfragment realisiert werden. Die  $\pi$ -Acidität des Liganden wird beispielsweise durch stark elektronenziehende bzw. elektronegative Substituenten erhöht, da diese einen höheren p-Anteil der Orbitale der Kohlenstoffatome begünstigen und durch eine Verringerung der Elektronendichte ihren Akzeptorcharakter erhöhen. Der Übergang zwischen beiden Modellen ist fließend, da bei Betrachtung nach dem DCD-Modell eine Stärkung der Metall-Ligand-Wechselwirkung zur Schwächung der Doppelbindung des Liganden bis zur Auflösung der  $\pi$ -Bindung führt, womit der Grenzfall des Metallacyclopropan erreicht wird.<sup>[23, 113, 116-117]</sup>

#### 2.4.2 Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe niedervalenter Bor- und Germaniumverbindungen

Da sich Basen-stabilisierte Diborene isolobal und isoelektronisch zu Alkenen verhalten (s. Abschnitt 2.2.2), ist eine Untersuchung ihrer Fähigkeit,  $\pi$ -Komplexe mit Übergangsmetallen zu bilden, reizvoll.<sup>[119]</sup> Der erste Übergangsmetall- $\pi$ -Komplex eines Diborens konnte von der Forschungsgruppe um *Braunschweig* durch Addition von Silberchlorid an ein Basen-stabilisiertes Diboren dargestellt werden (s. Schema 29).<sup>[119-120]</sup> Darüber hinaus konnte ein Komplex eines nicht Basen-stabilisierten Diborens mit einem Platinkomplex-Fragment von derselben Forschungsgruppe synthetisiert werden, welcher jedoch in elektronischer und struktureller Hinsicht stärkere Ähnlichkeit zu einem Alkin- als zu einem Alken-Komplex aufweist (s. Schema 29).<sup>[119, 121]</sup>

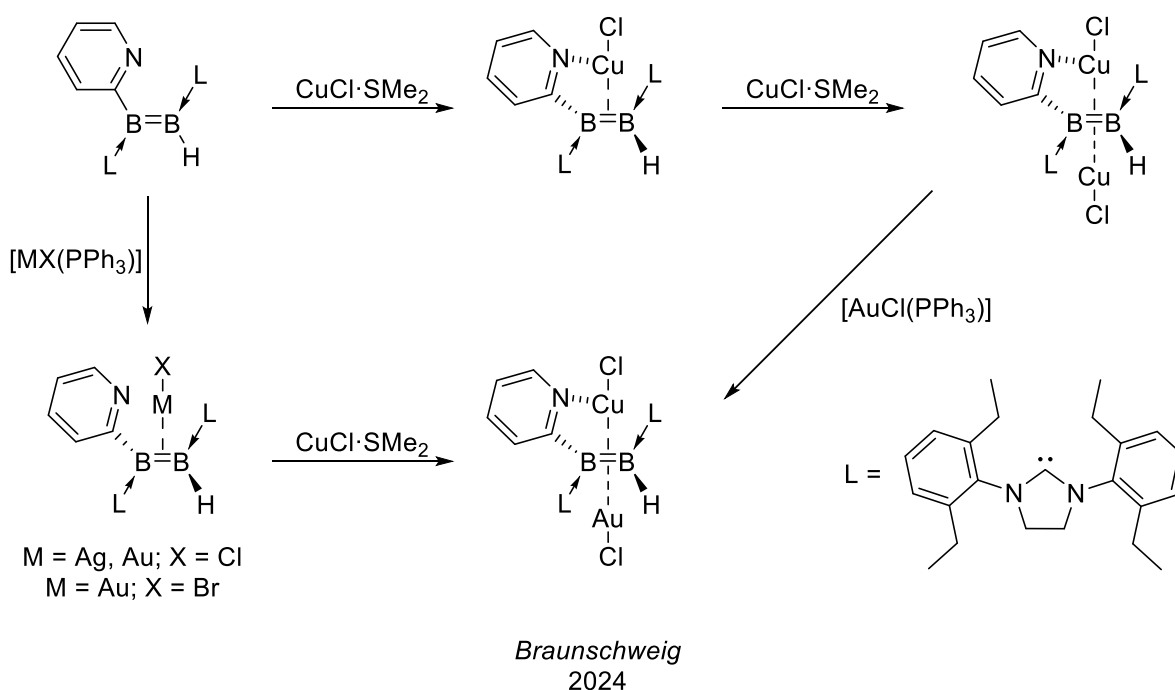


**Schema 29:** Strukturen der ersten Diboren-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe.<sup>[119-121]</sup>

Die Platinverbindung in Schema 29 stellt das erste Beispiel für einen  $\pi$ -Komplex dar, der im Widerspruch zum DCD-Modell steht, da durch die Koordination der Diborene an das Metall, entgegen des typischen Effekts, eine Stärkung der B-B-Bindung durch Sättigung eines leeren Orbitals, welches bindend auf die B-B-Wechselwirkung wirkt, auftritt.<sup>[121]</sup>

Darüber hinaus konnten weitere interessante Eigenschaften einiger Münzmetall-Diborenkomplexe nachgewiesen werden. So konnten für die Diboren-Münzmetallkomplexe (s. Schema 29) ungewöhnliche Lumineszenzeigenschaften wie z.B. Fluoreszenz mit unüblich hohen Quantenausbeuten festgestellt werden.<sup>[119]</sup>

Erst kürzlich konnte die Forschungsgruppe um *Braunschweig* die Klasse der Diboren-Münzmetallkomplexe um homobimetallische und heterobimetallische  $\pi$ -Komplexe erweitern. Hierfür wurde ein Pyridyl-substituiertes Diboren synthetisiert, welches das erste Diboren mit chelatisierenden Eigenschaften darstellt, und mit verschiedenen Münzmetallverbindungen umgesetzt (s. Schema 30).<sup>[122]</sup>



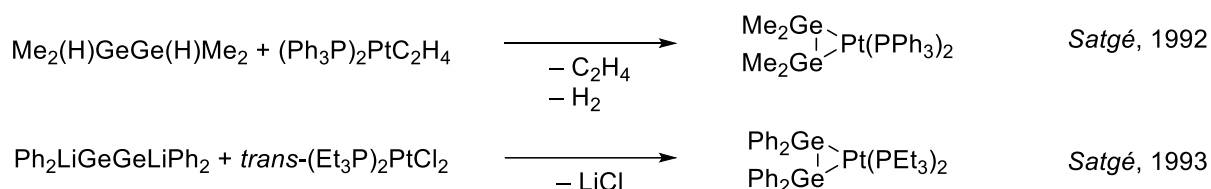
**Schema 30:** Darstellung bimettallischer Münzmetall-Diboren-Komplexe nach *Braunschweig et al.*<sup>[122]</sup>

Der Pyridyl-Substituent in diesen Verbindungen ist von zentraler Bedeutung für die Synthese der bimetallichen Komplexe, was sich besonders in dem Umstand bemerkbar macht, dass in allen bimetallichen Komplexen mindestens ein Kupferatom koordiniert ist, welches als einziges der Münzmetalle eine Bindung mit dem Pyridyl-Substituent eingeht.<sup>[122]</sup>

Es sind auch  $\pi$ -Komplexe heteroatomarer E-B-Doppelbindungen bekannt. Als Beispiele zu nennen sind ein Komplex eines Boraalkens, Amino-9-fluorenylidenboran, mit einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit von *Nöth et al.*, sowie Münzmetallkomplexe eines Borataalkens von *Crimmin et al.*<sup>[123-124]</sup> Erwähnenswert ist bei letzterem die unterschiedliche Haptizität der homologen Metallkomplexe. Während die Cu- und

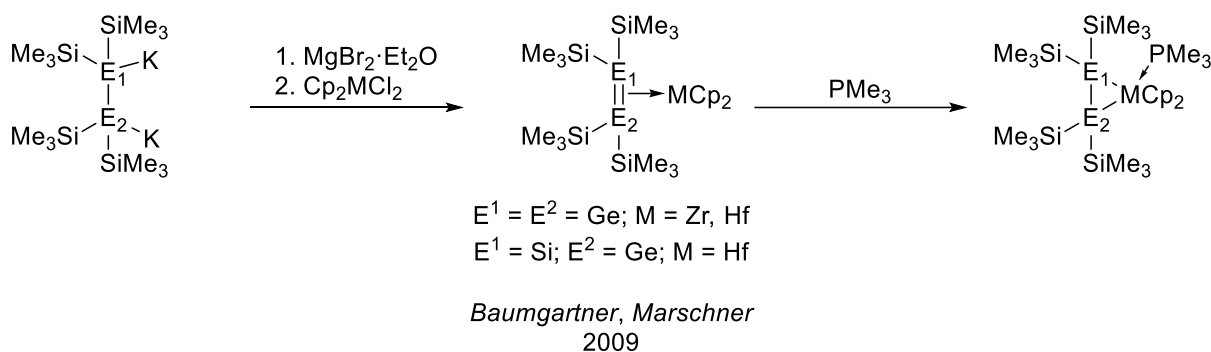
Ag-Komplexe eine  $\eta^2$ -Koordination aufweisen, liegt zwischen dem Goldatom und dem Borataalken eine  $\eta^1$ -Koordination vor.<sup>[123]</sup>

Die ersten Übergangsmetallkomplexe der Digermene wurden 1992 bzw. 1993 von der Forschungsgruppe um *Satgé* veröffentlicht. Zur Synthese dieser Komplexe wurde entweder die Reaktion eines Dihydrodigermans mit einem Ethylen-Platin-Komplex oder die Reaktion eines 1,2-Dilithiodigermans mit einem Platinchlorid-Komplex angewandt (s. Schema 31).<sup>[125-127]</sup>



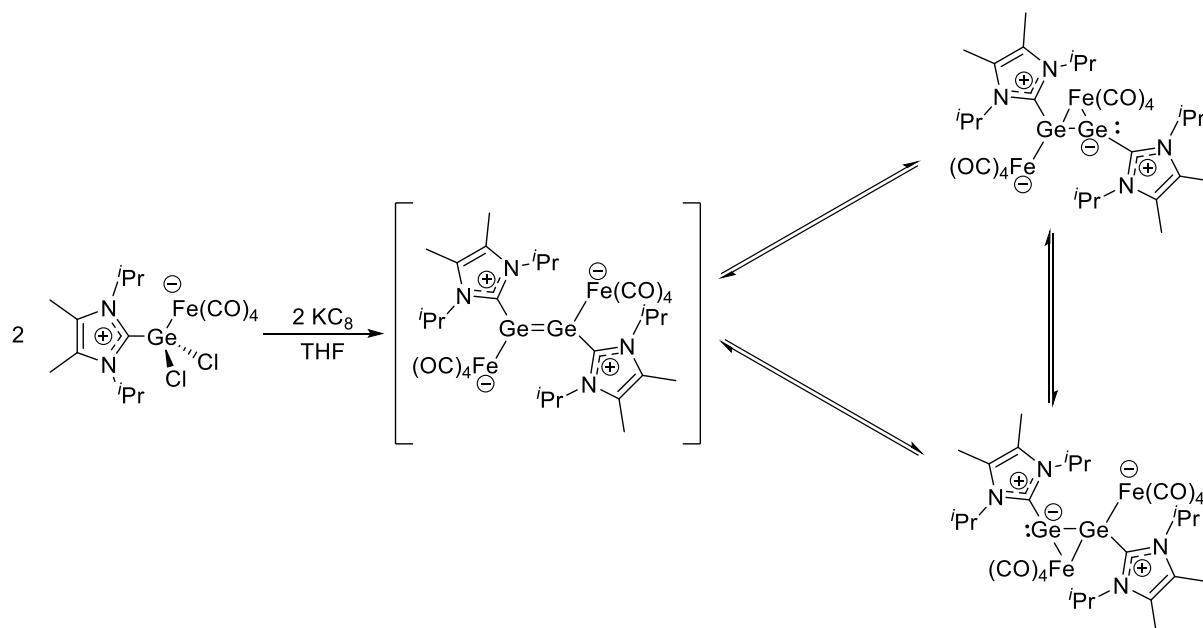
**Schema 31:** Synthese der ersten Digermen-ÜM-Komplexe nach *Satgé*.<sup>[126-127]</sup>

Des Weiteren bekannt sind Metallocen-Komplexe von Digermenen und Silagermenen, welche 2009 von *Baumgartner* und *Marschner* publiziert wurden. Die Synthesestrategie umfasste hierbei die Reduktion von Zirkonocen- bzw. Hafnocendichlorid durch ein Tetrakis(trimethylsilyl)-substituiertes 1,2-Dikaliumdigerman. Die dabei erhaltenen Digermen- bzw. Silagermenkomplexe konnten jeweils in Form eines Trimethylphosphan-Addukts isoliert und charakterisiert werden (s. Schema 32).<sup>[125, 128]</sup>



**Schema 32:** Synthese von Metallocen-Digermen- bzw. -Silagermenkomplexen nach *Baumgartner* und *Marschner*.<sup>[125, 128]</sup>

Ein weiteres Beispiel für einen Übergangsmetall-Digermenkomplex wurde 2014 von der Forschungsgruppe um *Scheschkewitz* publiziert. Hierbei wurde ein NHC-stabilisierter Dichlorogermolen-Eisenkomplex durch Reduktion mit  $\text{KC}_8$  zu einem Dimer umgesetzt, welches in drei tautomeren Formen vorliegt. Dabei liegt in zwei Tautomeren jeweils ein terminal und ein verbrückend koordiniertes  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment vor. Im dritten, energetisch geringfügig höher liegenden, Tautomer sind beide Eisencarbonylkomplex-Fragmente terminal an das Digermen koordiniert (s. Schema 33).<sup>[129]</sup>



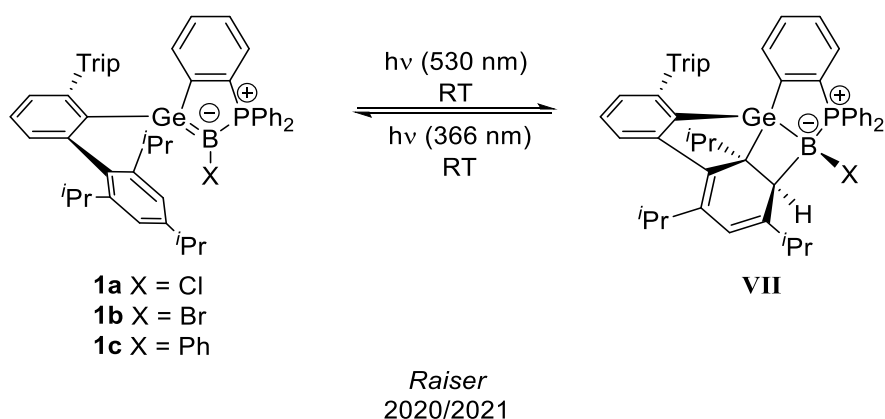
Scheschkewitz  
2015

**Schema 33:** Synthese eines Digermen-Eisencarbonylkomplexes nach *Scheschkewitz*.<sup>[129]</sup>

Für die Bindung zwischen dem Eisenatom und dem Digermen in den Eisen-verbrückten Verbindungen wird ein vorherrschender Metallacyclopropan-Charakter mit einem gewissen Grad an  $\pi$ -Komplexcharakter diskutiert.<sup>[129]</sup>

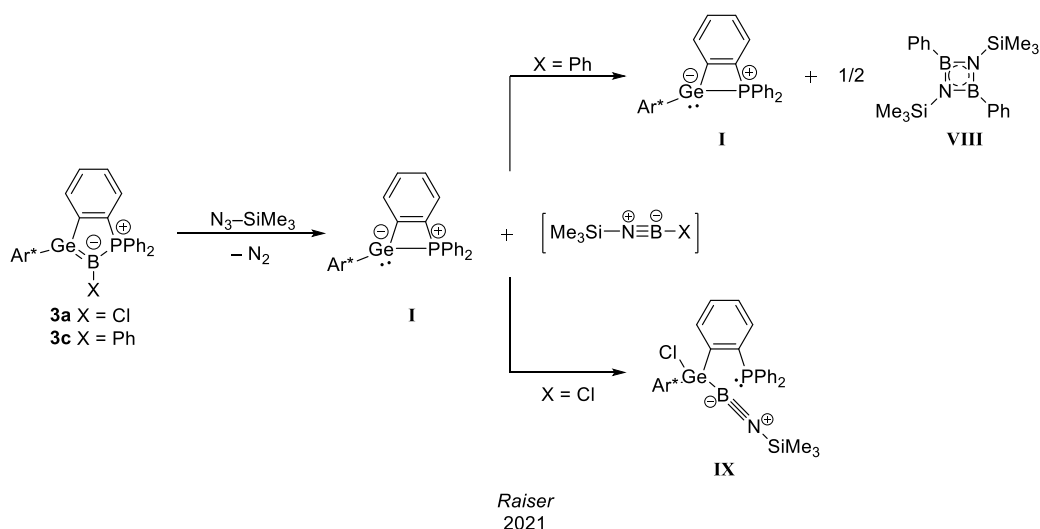
## 2.5 Vorarbeiten und Motivation

Diese Arbeit baut auf den Ergebnissen der Dissertation von *Raiser* aus dem Arbeitskreis des Autors auf. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, gelang *Raiser* mit der Synthese der Germaborene **1a-1c** die Synthese der ersten Verbindungen mit klassischen Ge-B-Doppelbindungen.<sup>[5, 103-104]</sup> Im Rahmen derselben Arbeit wurde die Reaktivität dieser neuartigen Verbindungsklasse untersucht, wobei eine reversible, photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition mit den Tri-*iso*-propylphenylgruppen des Terphenyl-Liganden beobachtet werden konnte. Dabei verläuft die Cycloaddition selektiv unter Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda = 530\text{ nm}$ ), während die Cycloreversion zur Ausgangsverbindung durch Licht im ultravioletten Spektralbereich ( $\lambda = 366\text{ nm}$ ) induziert werden kann (s. Schema 34).<sup>[5, 103-104]</sup>



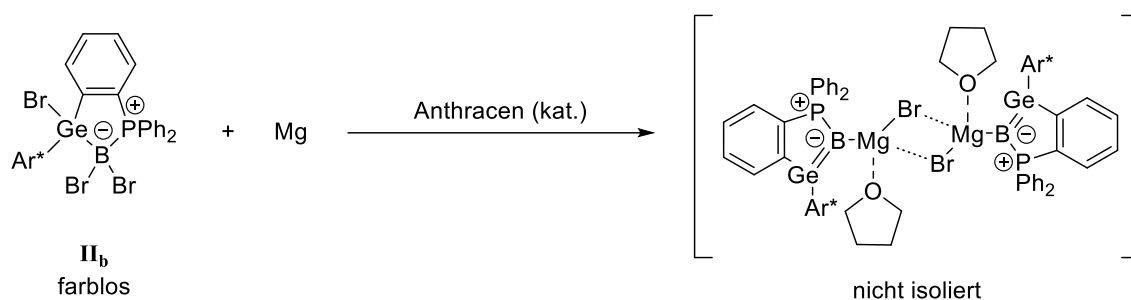
**Schema 34:** Reversible photochemisch induzierte Reaktion der Germaborene.<sup>[103-104]</sup>

Des Weiteren zeigen die Germaborene **1a – 1c** eine interessante Reaktivität gegenüber organischen Aziden. Dabei entstehen unter Stickstoffabspaltung und Eliminierung des intramolekularen *Lewis*-Paares **I** Iminoborane, die, je nach Art des Bor-gebundenen Substituenten, unterschiedliche Folgereaktivitäten aufweisen (s. Schema 35).<sup>[5, 104]</sup>



**Schema 35:** Synthese von Iminoboranen durch Boryltransfer auf organische Azide nach *Raiser*.<sup>[104]</sup>

Das Halogen-substituierte Iminoboran reagiert unter Addition an das freie intramolekulare Lewis-Paar **I** unter Bildung des Germyliminoborans **IX**, während sich das Phenyl-substituierte Iminoboran durch Bildung des Dimers **VIII** stabilisiert.<sup>[5, 104]</sup> Darüber hinaus untersuchte *Raiser*, ob es möglich ist, analog zur Synthese des anionischen Stannaborens **C** von *Zweigart*, eine weitere Reduktion der Germaborene zu erreichen und so das Produkt einer 4-Elektronen-Reduktion, ein anionisches Germaboren, zu synthetisieren.<sup>[5, 109]</sup> Dabei wurde bei einer Verlängerung der Reaktionsdauer bei der Reduktion des Germylborans **II<sub>b</sub>** zum Germaboren **1b**, analog zur Arbeit von *Zweigart*, ein zweiter Farbwechsel und ein vergleichbarer Trend der chemischen Verschiebung der Resonanzen in den <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren beobachtet, was auf eine analoge Reaktion hindeutet (s. Schema 36).<sup>[109]</sup> Die Reaktion stellte sich jedoch als schwer kontrollierbar heraus und das spektroskopisch beobachtete Produkt erwies sich als sehr labil und ging unterschiedliche Folgereaktionen ein, die NMR-spektroskopisch beobachtbar waren. Eine dieser Folgereaktion ist die C-H-Aktivierung einer *iso*-Propylgruppe des Liganden durch Addition an die Ge-B-Doppelbindung, welche röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte. Im Rahmen der Arbeit von *Raiser* gelang keine Isolation und Charakterisierung des als Reduktionsprodukt vermuteten anionischen Germaborens.<sup>[5]</sup>



**Schema 36:** Postulierte Reaktion der Germylborane zu einem anionischen Germaboren.<sup>[5]</sup>

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine umfassende Reaktivitätsstudie der Germaborene **1a-1c**, die unter anderem Versuche zur Vervollständigung der letztgenannten Reduktionsversuche beinhaltet.

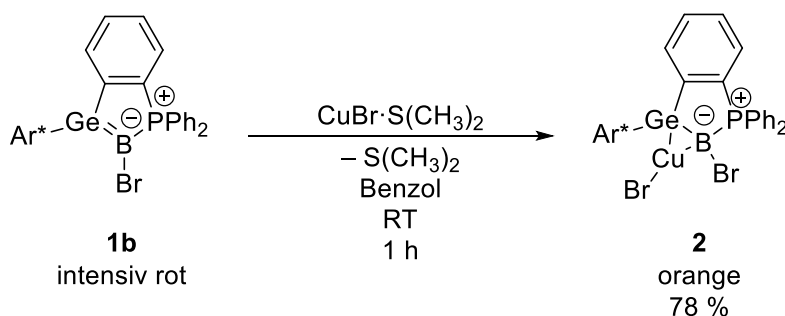
## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ist die Bildung von  $\pi$ -Komplexen mit Übergangsmetallen in der modernen Forschung nicht mehr nur auf Olefine beschränkt, sondern auch in einigen Fällen von Olefin-analogen Hauptgruppenelementverbindungen wie Boraalkenen, Borataalkenen, Diborenen, Digermenen, Disilenen und Silagermenen bekannt.<sup>[119, 121-125, 128, 130]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde die Fähigkeit der Germaborene, als Olefin-analoger Ligand  $\pi$ -Komplexe mit Übergangsmetallen zu bilden, untersucht. In den folgenden Abschnitten sind die erfolgreichen Synthesen derartiger Komplexe beschrieben.

#### 3.1.1 Darstellung eines Germaboren-Kupferkomplexes

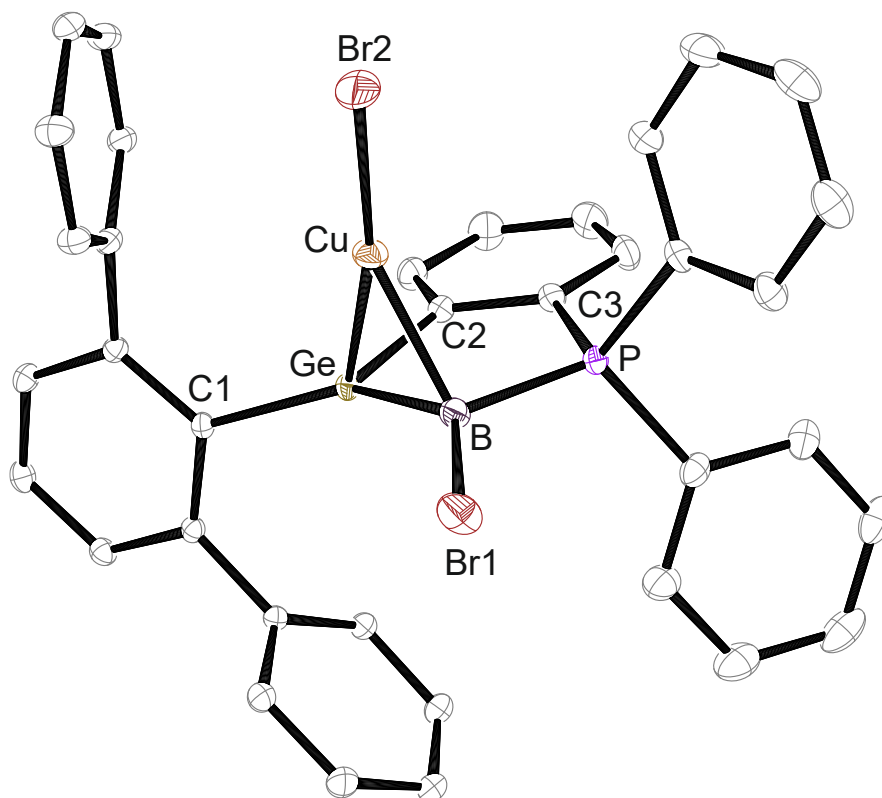
Zunächst wurde die Koordination an Münzmetalle untersucht. Hierfür wurde das Germaboren **1b** mit einer äquimolaren Menge Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfidkomplex vermengt und in Benzol suspendiert. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde bei Raumtemperatur ist bei der Reaktion ein vollständiges Auflösen des Kupfersalzes zu beobachten und das zu Beginn intensiv rote Reaktionsgemisch nimmt eine orange Farbe an. Nach Aufarbeitung und Kristallisation wird der Kupferkomplex **2** in guter Ausbeute in Form eines orangen kristallinen Feststoffs erhalten (s. Schema 37).



**Schema 37:** Reaktion des Germaborens **1b** mit  $\text{CuBr}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$  zum Germaboren-Kupferkomplex **2**.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle sind durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung des Kupferkomplexes **2** in *o*-Difluorbenzol zugänglich. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt und zeigt das Produkt eines Ligandenaustauschs des Dimethylsulfids gegen das Germaboren **1b**. Das Germaboren geht eine  $\eta^2$ -Koordination mit dem Kupferatom ein, welche vergleichbar mit strukturanalogen Kupferkomplexen der Diborene und Borataalkene (s. Abschnitt 2.4.2) ist.<sup>[119, 122-123]</sup> Das Kupferatom nimmt dabei eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsgeometrie (Winkelsumme  $359.9^\circ$ ) ein. Die  $[\text{CuBr}]$ -Einheit koordiniert derart an das Germaboren, dass die Ebene, die von den Atomen Cu, Ge und

B aufgespannt wird, mit der Ebene, die von den Atomen Ge, B und P aufgespannt wird, einen Winkel von  $80.7^\circ$  einschließt und damit nahezu senkrecht zu dieser Ebene orientiert ist.



**Abbildung 1:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kupferkomplexes **2** in monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Zur besseren Übersicht sind alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes *n*-Pentan ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 1.9266(18), Ge-C1 1.9468(14), Ge-C2 1.9620(15), Ge-Cu 2.4627(3), Cu-B 2.1049(18), Cu-Br2 2.2632(3), B-Br1 1.9421(18), B-P 1.9112(17), C1-Ge-C2 114.55(6), C1-Ge-B 144.14(6), C2-Ge-B 100.64(7), B-Ge-Cu 55.71(5), C1-Ge-Cu 121.66(4), C2-Ge-Cu 98.36(4), Ge-B-Br1 135.30(9), Ge-B-P 103.71(8), Br1-B-P 118.65(9), P-B-Cu 102.30(7), Ge-B-Cu 75.16(6), Br1-B-Cu 106.89(8), Ge-Cu-B 49.13(5), Ge-Cu-Br2 164.710(12), Br2-Cu-B 146.05(5).

Der B-Cu-Abstand ist mit  $2.1049(18)$  Å vergleichbar zu denen in Kupferkomplexen der Diborene ( $2.057(8)$  Å –  $2.223(5)$  Å)<sup>[119, 122]</sup> oder Borataalkene ( $2.121(2)$  Å)<sup>[123]</sup>. Der Ge-Cu-Abstand liegt mit  $2.4627(3)$  Å im Bereich literaturbekannter Clusterverbindungen mit Ge-Cu-Bindungen. ( $2.3647(12)$  Å –  $2.733(1)$  Å)<sup>[131-133]</sup> Der Ge-Cu-B-Winkel ist mit  $49.13(5)^\circ$  im Vergleich zum entsprechenden Winkel in den Diboren-Kupferkomplexen ( $44.7(1)^\circ$ )<sup>[119]</sup> oder Borataalken-Komplexen ( $37.13(7)^\circ$ )<sup>[123]</sup> weiter, was aufgrund der steigenden Größe der Atomradii in der Reihe C-B-Ge der Erwartung entspricht. Die Ge-B-Bindungslänge ist mit  $1.9266(18)$  Å im Vergleich zum Germaboren **1b** ( $1.895(3)$  Å)<sup>[103]</sup> nur geringfügig verlängert. Die Winkelsummen um das Germaniumatom ( $359.3^\circ$ ) und das Boratom ( $357.7^\circ$ ) deuten auf eine nur geringfügige Abweichung von der Planarität des Germaborens **1b** hin. Betrachtet man diese beiden strukturellen Eigenschaften im Rahmen des DCD-Modells, weist dies auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Germaboren und dem Metall hin, wodurch die Verbindung strukturell mehr als  $\pi$ -Komplex denn als Metallacyclopropan zu betrachten ist.<sup>[23, 113, 116-117]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Zur Evaluierung der elektronischen Struktur des Kupferkomplexes **2** im Rahmen des DCD-Modells wurden DFT-Rechnungen durchgeführt und auf Basis der geometrieoptimierten

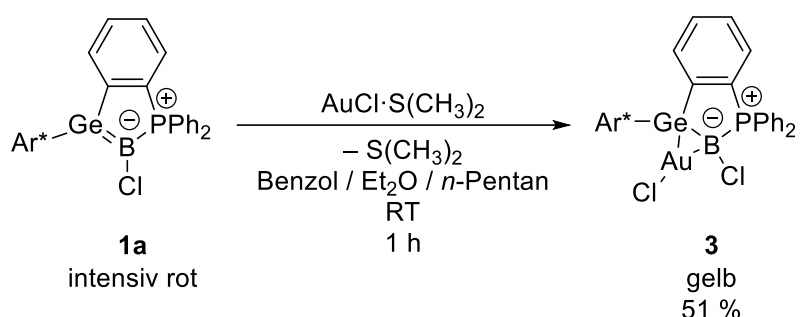
Struktur eine NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) durchgeführt. Die  $\sigma$ -Donor-Interaktion wird dabei durch ein NLMO (Natural Localized Molecular Orbital) beschrieben, welches sich zu 32.0% aus einem Orbital des Germaniums (98.8% p-Charakter), zu 50.8% aus einem Orbital des Bors (89.9% p-Charakter, 9.5% s-Charakter) und zu 9.0% aus einem Orbital des Kupfers (96.1% s-Charakter, 2.9% d-Charakter) zusammensetzt. Die  $\sigma$ -Donor-Interaktion vom Germaboren **1b** zum Kupferatom kann also als Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Orbital des Germaborens **1b** und dem 4s-Orbital des Kupferatoms verstanden werden, was in Analogie zur entsprechenden Bindung in Olefin-Übergangsmetallkomplexen steht. Die  $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung wird durch ein NLMO beschrieben, welches sich zu einem Anteil von 93.3% aus einem Orbital des Kupfers (99.9% d-Charakter), zu einem Anteil von 2.3% aus einem Orbital des Boratoms mit  $sp^3$ -artigem Charakter (28.2% s-Anteil, 71.5% p-Anteil) und zu einem Anteil von 3.4% aus einem Orbital des Germaniumatoms (93.3% p-Charakter, 6.3% s-Charakter) zusammensetzt. Die  $\pi$ -Akzeptor-Interaktion kann folglich als Wechselwirkung zwischen einem gefüllten d-Orbital des Kupfers und dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital der Ge-B-Doppelbindung aufgefasst werden, wie sie auch in Metallkomplexen der Olefine beschrieben wird. Insgesamt lässt sich die elektronische Struktur mit dem DCD-Modell in Einklang bringen und entspricht mehr einem  $\pi$ -Komplex als einem Metallacyclopropan. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der bereits diskutierten, nur geringfügig ausgeprägten Verlängerung der Ge-B-Bindungslänge sowie der geringfügig ausgeprägten Deformation der planaren Geometrie des Germaborens.

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Kupferverbindung **2** zeigen alle erwarteten Resonanzen der Liganden und darüber hinaus keine Auffälligkeiten. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 2.5 ppm, welche durch die Kopplung zum benachbarten Phosphoratom als Dublett aufspaltet, zu beobachten. Die Kopplung ist gut aufgelöst und besitzt eine Kopplungskonstante von 120.3 Hz. Im Vergleich zum Germaboren **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> ist die Resonanz in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Braunschweig* und *Crimmin*, welche eine vergleichbare Veränderung der chemischen Verschiebung durch Koordination von Diborenen und Borataalkenen an Kupfer(I)chlorid beschreiben.<sup>[119, 122-123]</sup> Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 4.2 ppm als breites Quartett erkennbar. Im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (7.3 ppm) liegt eine geringfügige Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen vor.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, zeigen die Diboren-Kupferkomplexe von *Braunschweig* außergewöhnliche Lumineszenzeigenschaften.<sup>[119]</sup> Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wurde untersucht, ob der Kupferkomplex **2** ebenfalls über lumineszente Eigenschaften verfügt. Es konnten jedoch bei Bestrahlung des Komplexes **2** mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 254\text{ nm}/365\text{ nm}$ ) weder in fester noch in gelöster Form derartige Effekte beobachtet werden.

### 3.1.2 Darstellung eines Germaboren-Goldkomplexes

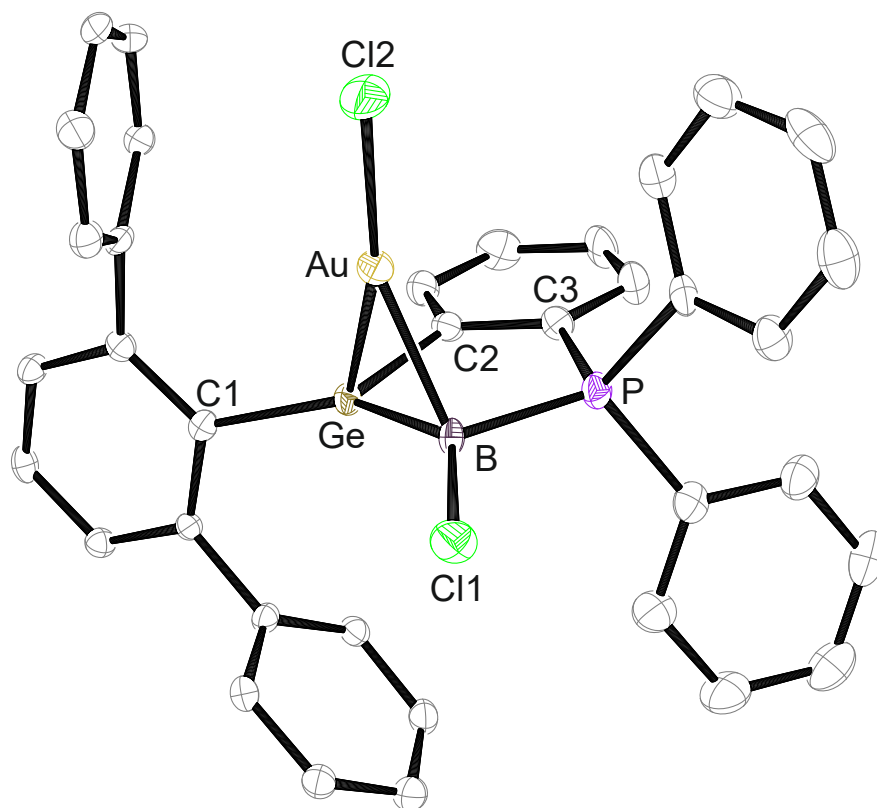
Die Koordinationseigenschaften der Germaborene wurden weiter durch Reaktion mit einer Au(I)-Verbindung untersucht. Hierzu wurde zunächst ähnlich wie bei der Synthese des Kupferkomplexes **2** (s. Abschnitt 3.1.1) vorgegangen, indem eine Lösung des Chlor-substituierten Germaborens **1a** in Benzol zu festem  $\text{AuCl} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  gegeben wurde. Bei dieser Vorgehensweise zeigte sich allerdings eine unselektive Reaktion, die unter anderem die Oxidation des Germaborens **1a** zum Germylboran **II<sub>a</sub>** beinhaltet, was sich optisch durch Niederschlag von elementarem Gold und NMR-spektroskopisch durch das Auftreten der für das Germylboran **II<sub>a</sub>** charakteristischen Signale bemerkbar macht.<sup>[103]</sup> Möglicherweise besitzt das Gold(I)-Salz im Vergleich zum Kupfer(I)-Salz unter diesen Bedingungen ein höheres Redoxpotential, was zur beobachteten Redoxreaktion führen könnte.



**Schema 38:** Reaktion des Germaborens **1a** mit  $\text{AuCl} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  zum Goldkomplex **3**.

*Kilian Krebs* aus der Forschungsgruppe des Autors der vorliegenden Arbeit konnte beim Versuch,  $\text{AuCl} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  an das intramolekulare Germylen-Phosphan-Lewis-Paar **I** zu addieren, bei einer ähnlichen Vorgehensweise eine vergleichbare unerwünschte Redoxreaktion beobachten. *Krebs* konnte eine erfolgreiche selektive Addition durch eine Modifikation der Synthese erreichen, indem eine Suspension der Goldverbindung langsam zu einer Lösung des intramolekularen Lewis-Paars **I** gegeben wurde.<sup>[4, 134]</sup> In Anlehnung an die Arbeit von *Krebs* konnte durch Anwendung derselben Vorgehensweise eine Oxidation des Germaborens **1a** vermieden und so die selektive Synthese des zum Kupferkomplex **2** analogen Goldkomplexes **3** erreicht werden. Im Verlauf der Reaktion färbt sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch gelb und der Komplex **3** wird nach Aufarbeitung und Kristallisation in moderater Ausbeute in Form eines kristallinen gelben Feststoffs erhalten.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung des Goldkomplexes **3** in THF erhalten werden. Die dabei erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt.

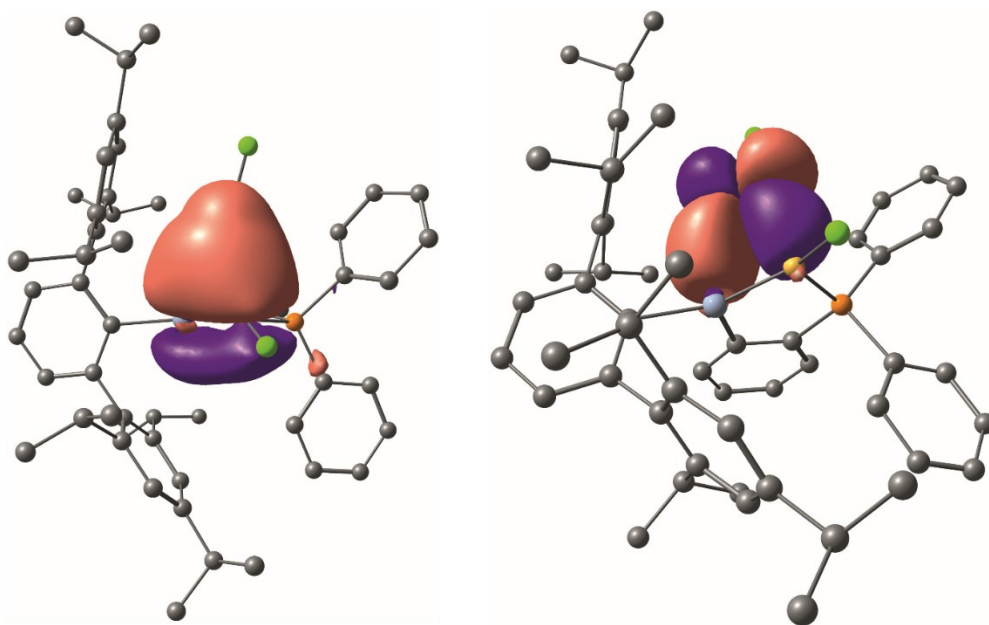


**Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Goldkomplexes **3** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Zur besseren Übersicht sind alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes THF ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-B 2.195(5), Au-Ge 2.5057(4), Au-Cl2 2.3330(11), Ge-C1 1.954(4), Ge-C2 1.964(4), Ge-B 1.958(4), B-P 1.945(5), B-Cl1 1.779(5), B-Au-Cl2 148.68(12), B-Au-Ge 48.69(11), Cl2-Au-Ge 162.54(3), C1-Ge-B 144.19(17), C1-Ge-C2 114.14(16), B-Ge-C2 100.90(18), C1-Ge-Au 57.34(14), B-Ge-Au 57.34(14), C2-Ge-Au 97.89(12), Cl1-B-P 117.5(2), Cl1-B-Ge 135.6(3), P-B-Ge 102.5(2), Cl1-B-Au 113.5(2), P-B-Au 101.2(2), Ge-B-Au 73.97(15).

Der Goldkomplex **3** weist ein zum Kupferkomplex **2** analoges Strukturmotiv auf: Das Goldatom befindet sich in einer verzerrt trigonal-planaren Koordinationsumgebung (Winkelsumme  $359.9^\circ$ ). Die Ebene, die von den Atomen Ge, Au und B aufgespannt wird, schließt mit der Ebene, die von den Atomen Ge, B und P aufgespannt wird, einen Winkel von  $81.8^\circ$  ein. Der interatomare Abstand zwischen Bor und Gold beträgt  $2.195(5)$  Å und ist vergleichbar mit Au-B-Abständen in Komplexen des Golds mit Borataalkenen und Diborenen ( $2.198(3)$  Å –  $2.394(8)$  Å).<sup>[122-123, 130, 135]</sup> Der interatomare Abstand zwischen Ge und Au beträgt  $2.5057(4)$  Å. Vergleichbare Ge-Au-Abstände wurden in einer Koordinationsverbindung des Golds mit  $\text{GeCl}_3$  ( $2.4150(6)$  Å –  $2.5351(7)$  Å)<sup>[136]</sup> und in einem Germylen-verbrückten trinuklearen Goldcluster ( $2.4630(5)$  Å –  $2.4969(6)$  Å)<sup>[137]</sup> beobachtet. Ausgehend vom Germaboren **1a** ist auch im Goldkomplex **3** eine Verlängerung der Germanium-Bor-Bindungslänge von  $1.886(2)$  Å nach  $1.958(4)$  Å festzustellen, welche im Vergleich zum gleichen Effekt bei der Synthese des Kupferkomplexes **2** stärker ausfällt. Gleichmaßen findet auch hier eine im Vergleich zum

Kupferkomplex **2** ausgeprägtere Pyramidalisierung des Germaborens (Winkelsummen: Ge 359.2°, B: 355.6°) statt. Da der Germaboren-Ligand jedoch nur geringfügig von einer planaren Geometrie abweicht, kann die Wechselwirkung im Rahmen des DCD-Modells als eine im Vergleich zum Kupferkomplex **2** stärkere, aber dennoch eher schwache Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Liganden interpretiert werden, wodurch der Goldkomplex strukturell mehr als  $\pi$ -Komplex denn als Metallacyclopropan eingeordnet werden kann.<sup>[23, 113, 116-117]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Analog zum Kupferkomplex **2** wurden für eine Evaluierung der elektronischen Struktur des Goldkomplexes **3** DFT-Rechnungen und auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstruktur eine NBO-Analyse durchgeführt. Eine graphische Darstellung der geometrieoptimierten Molekülstruktur und der berechneten NLMOs, die die bindende Wechselwirkung zwischen dem Germaboren-Liganden und dem Goldatom beschreiben, ist in Abbildung 3 dargestellt.



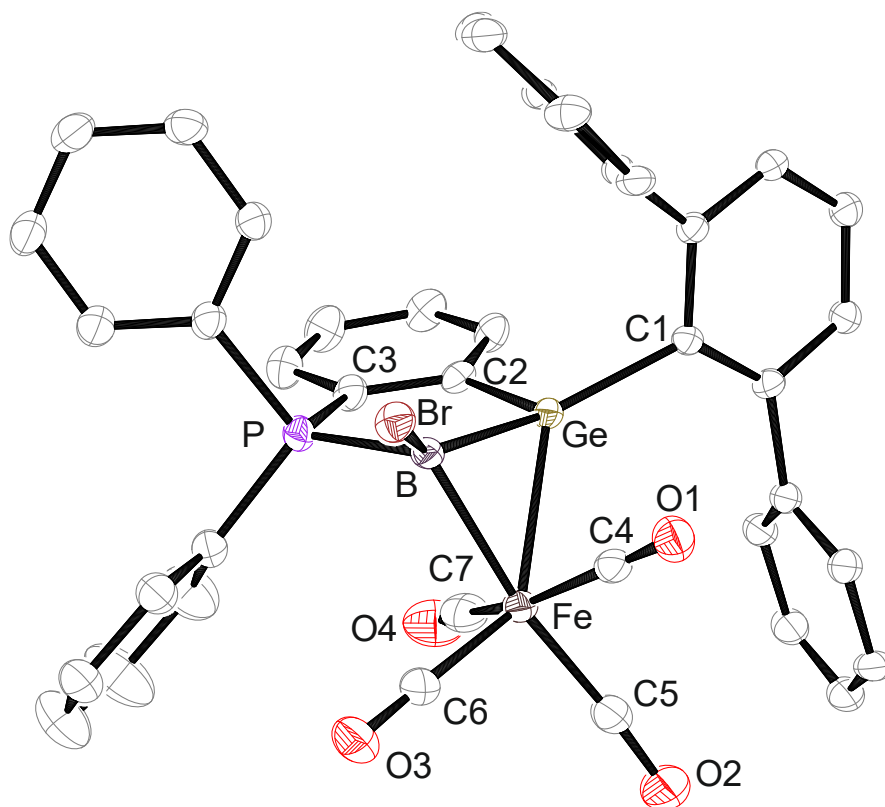
**Abbildung 3:** Graphische Darstellung der geometrieoptimierten Molekülstruktur des Goldkomplexes **3** mit den NLMOs der  $\sigma$ -Hinbindung (links) und der  $\pi$ -Rückbindung (rechts) zwischen dem Germaboren und dem Goldatom (contour value 0.03).<sup>[138]</sup>

Die Rechnung ergibt für die  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung ein NLMO, welches sich zu einem Anteil von 25.0% aus einem Orbital des Goldatoms (91.2% s-Charakter, 8.3% p-Charakter), zu 28.0% aus einem Orbital des Germaniumatoms (96.5% p-Charakter, 3.1% s-Charakter) und zu 41.9% aus einem Orbital des Boratoms (89.4% p-Charakter, 10.5% s-Charakter) zusammensetzt. Diese Wechselwirkung lässt sich als eine  $\sigma$ -Bindung beschreiben, die durch die Überlappung des  $\pi$ -Orbitals des Germaborens mit dem 6s-Orbital des Goldatoms gebildet wird (s. Abbildung 3, links).

Das NLMO, das die  $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung darstellt, setzt sich zu einem Anteil von 91.5% aus einem Orbital des Goldatoms (99.8% d-Charakter), zu 4.4% aus einem Orbital des Germaniumatoms (87.7% p-Charakter, 11.5% s-Charakter) und zu 3.2% aus einem Orbital des Boratoms mit  $sp^3$ -artigem Charakter (70.8% p-Anteil, 28.9% s-Anteil) zusammen. Dies kann als eine  $\pi$ -Bindung aufgefasst werden, welche durch Überlappung eines gefüllten d-Orbitals des Goldatoms mit dem vakanten



Die erhaltenen Kristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet und lieferten die in Abbildung 4 dargestellte Molekülstruktur.

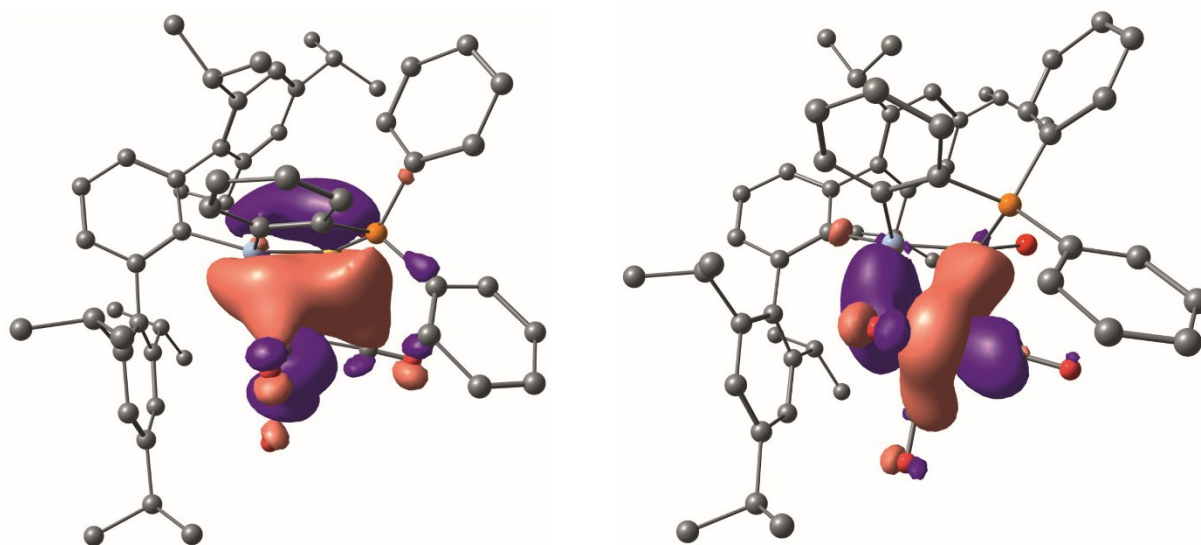


**Abbildung 4:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Eisenkomplexes **4** in trigonaler Raumgruppe  $P3_221$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersicht sind alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen ausgeblendet. Durch starke Fehlordnung nicht modellierbare Moleküle kokristallisierten Toluols wurden mithilfe von PLATON/SQUEEZE<sup>[140-142]</sup> entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C1 1.980(3), Ge-C2 1.978(3), Ge-Fe 2.4718(6), Ge-B 2.017(4), Fe-B 2.257(4), Br-B 1.990(4), P-B 1.930(4), Fe-C4 1.797(4), C4-O1 1.141(4), Fe-C5 1.802(4), C5-O2 1.151(5), Fe-C6 1.800(4), C6-O3 1.145(4), Fe-C7 1.792(4), C7-O4 1.152(5), C2-Ge-C1 107.32(14), C2-Ge-B 98.65(15), C1-Ge-B 145.60(14), C2-Ge-Fe 111.50(10), C1-Ge-Fe 126.52(9), B-Ge-Fe 59.34(10), C7-Fe-C4 159.92(17), C7-Fe-C6 102.11(18), C4-Fe-C6 97.85(16), C7-Fe-C5 87.99(19), C4-Fe-C5 90.84(17), C6-Fe-C5 99.64(16), C7-Fe-B 97.89(15), C4-Fe-B 81.19(14), C6-Fe-B 86.14(14), C5-Fe-B 170.77(16), C7-Fe-Ge 83.69(12), C4-Fe-Ge 80.38(11), C6-Fe-Ge 136.28(11), C5-Fe-Ge 123.99(12), B-Fe-Ge 50.25(9), P-B-Br 111.79(18), P-B-Ge 102.76(17), Br-B-Ge 134.40(19), P-B-Fe 111.22(17), Br-B-Fe 119.67(17), Ge-B-Fe 70.41(11), Fe-C6-O3 178.3(4), Fe-C7-O4 175.4(3), Fe-C5-O2 174.7(4), Fe-C4-O1 178.4(3).

Die Molekülstruktur zeigt, dass formal eine  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit vom Dieisennonacarbonyl auf das Germaboren übertragen wurde. Die Ge-B-P-Ebene schließt mit der B-Fe-Ge-Ebene einen Winkel von  $71.73^\circ$  ein. Die Koordinationssphäre des Eisenatoms nimmt bei Betrachtung des Germaborens als einzähnigen Liganden eine verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrie ein. Dabei sind der Schwerpunkt der Ge-B-Bindung, das Kohlenstoffatom C6 und C5 nahezu trigonal-planar um das Eisenatom angeordnet (Winkelsumme  $359.5^\circ$ ) und besetzen die äquatorialen Positionen der trigonal-bipyramidalen Struktur. Die beiden verbleibenden zueinander *trans*-ständigen CO-Liganden in den apikalen Positionen des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders nehmen eine gewinkelte Anordnung ( $\text{C7-Fe-C4} = 159.92(17)^\circ$ ) an. Der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex des Amino-9-fluorenylidenborans von Nöth weist ein analoges Strukturmotiv auf, in dem ebenfalls eine Verzerrung durch eine Verringerung des Winkels zwischen den apikal positionierten CO-Liganden ( $151.2^\circ$ ) vorliegt.<sup>[124]</sup> Nöth führt diese Verzerrung auf

Wechselwirkung mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden des Komplexes zurück, was auch für den sterisch sehr anspruchsvoll substituierten Germaboren-Liganden in **4** plausibel erscheint.<sup>[124]</sup> Als alternative Ursache für die Verzerrung kommen auch Packungseffekte im Festkörper in Frage. Die Verlängerung der Ge-B-Bindungslänge von 1.895(3) Å<sup>[103]</sup> auf 2.017(4) Å fällt im Vergleich zum gleichen Effekt bei den Münzmetallkomplexen stärker aus. Gleichmaßen ist auch eine stärker ausgeprägte Pyramidalisierung des Germaborens (Winkelsumme Ge: 351.6°; Winkelsumme B: 349.0°) feststellbar. Die Ge-Fe-Bindungslänge beträgt 2.4718(6) Å und fällt in den Bereich entsprechender Bindungslängen in den Digermen-Eisencarbonylkomplexen der Gruppe um *Scheschkewitz* (2.4112(3) Å – 2.5970(3) Å) (s. Abschnitt 2.4.2), die ein analoges Strukturmotiv eines dreigliedrigen Ge-Ge-Fe-Rings besitzen.<sup>[129]</sup> Die B-Fe-Bindungslänge beträgt 2.257(4) Å und ist damit im Vergleich zur entsprechenden Bindung des Boraalken-Eisen-Komplexes (2.125(5) Å) von der Arbeitsgruppe um *Nöth* länger.<sup>[124, 139]</sup> Vergleichbare B-Fe-Atomabstände konnten auch in einer Koordinationsverbindung eines Fe(CO)<sub>4</sub>-Fragments an eine Boran-Clusterverbindung von *Shore et al.* (2.196(8) Å – 2.218(8) Å) oder weiteren Eisencarbonyl-Boranclustern von *Stone et al.* (2.0754(17) Å – 2.3273(18) Å) gefunden werden.<sup>[143-144]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Analog zu den Münzmetallkomplexen **2** und **3** wurden auch für den Eisenkomplex **4** DFT-Rechnungen und auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstruktur eine NBO-Analyse durchgeführt. Abbildung 5 zeigt die graphische Darstellung der NLMOs, die die  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung (links) und die  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkung (rechts) wiedergeben.



**Abbildung 5:** Geometrieoptimierte Struktur des Eisenkomplexes **4** und graphische Darstellung der NLMOs, die die  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung (links) und die  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkung (rechts) des Germaborens im Eisenkomplexes **4** wiedergeben (contour value 0.03).<sup>[138]</sup>

Das HOMO entspricht der  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung und wird vereinfacht durch ein NLMO beschrieben, welches sich zu 18.1% aus einem Orbital des Germaniumatoms (92.2% p-Charakter, 7.4% s-Charakter), zu 16.1% aus einem Orbital des Eisenatoms (96.7% d-Charakter, 2.9% s-Charakter) und zu 32.2% aus einem Orbital des Boratoms (91.8% p-Charakter, 8.1% s-Charakter) zusammensetzt. Die

restliche Elektronendichte verteilt sich durch die Rückbindung zwischen dem Eisen und den Carbonyl-Liganden auf deren Kohlenstoffatome. Diese elektronische Situation kann so interpretiert werden, dass die  $\sigma$ -Bindung durch Kombination des  $\pi$ -Orbitals des Germaborens und einem 3d-Orbital des Eisens gebildet wird.

Das HOMO-1 entspricht der  $\pi$ -Rückbindung und wird vereinfacht durch ein NLMO beschrieben, welches sich zu 75.0% aus einem Orbital des Eisenatoms (100% d-Charakter), zu 4.7% aus einem Orbital des Germaniumatoms mit  $sp^3$ -Charakter (72.9% p-Anteil, 26.2% s-Anteil) und zu 4.0% aus einem Orbital des Boratoms mit  $sp^3$ -artigem Charakter (70.9% p-Anteil, 28.7% s-Anteil) zusammensetzt. Dies kann als  $\pi$ -Bindung, welche durch die Kombination eines d-Orbitals des Eisens mit dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital der Ge-B-Doppelbindung zustande kommt, verstanden werden.

Insgesamt kann die Wechselwirkung zwischen dem Germaboren und der  $Fe(CO)_4$ -Einheit im Rahmen des DCD-Modells als Kombination aus einer  $\sigma$ -Hinbindung und einer  $\pi$ -Rückbindung beschrieben werden, wodurch die elektronische Struktur von Verbindung **4** mehr einem  $\pi$ -Komplex als einem Metallacyclopropan entspricht.<sup>[23, 113, 116-117]</sup>

**Infrarot-Spektroskopie:** Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften des Germaborens als Ligand wurden IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Für die CO-Valenzschwingungen wurden Banden bei Wellenzahlen von  $2051\text{ cm}^{-1}$ ,  $1983\text{ cm}^{-1}$  und  $1960\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Entsprechende Banden für den Amino-9-fluorenylidenboran- $Fe(CO)_4$ -Komplex von *Nöth* ( $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $2011\text{ cm}^{-1}$ ,  $1962\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[124]</sup> und einen Olefin- $Fe(CO)_4$ -Komplex ( $2071\text{ cm}^{-1}$ ,  $2005\text{ cm}^{-1}$ ,  $1975\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[145]</sup> von *Reiß* weisen geringfügig höhere Wellenzahlen auf und weisen somit auf einen im Vergleich zum Amino-9-fluorenylidenboran und dem Olefin leicht erhöhten Donor-Charakter des Germaborens **1b** hin.

**NMR-Spektroskopie:** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält alle Resonanzen der Liganden und weiter keine Auffälligkeiten. Die Resonanzen der Carbonyl-Liganden konnten im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 212.5 ppm (d,  $J = 4.0\text{ Hz}$ ), 210.6 ppm (br q), 209.7 ppm (br s) und 208.6 ppm (br s) gefunden werden und sind vergleichbar mit den Resonanzen der  $Fe(CO)_4$ -Komplexe von *Nöth* (209.4 ppm – 206.6 ppm)<sup>[124]</sup> und *Reiß* (212.1 ppm – 212.0 ppm).<sup>[145]</sup> Die Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte bei einer chemischen Verschiebung von  $-13.5\text{ ppm}$  detektiert werden, spaltet durch die Kopplung zum Phosphoratom als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 86.5 Hz auf und ist im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Die Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spaltet durch die Kopplung zum Boratom als breites Quartett auf, wird bei einer chemischen Verschiebung von 18.6 ppm detektiert und ist damit im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (7.3 ppm) in Richtung höherer Frequenzen verschoben.<sup>[103]</sup>

## 3.2 Reaktionen mit Kohlenstoffnukleophilen

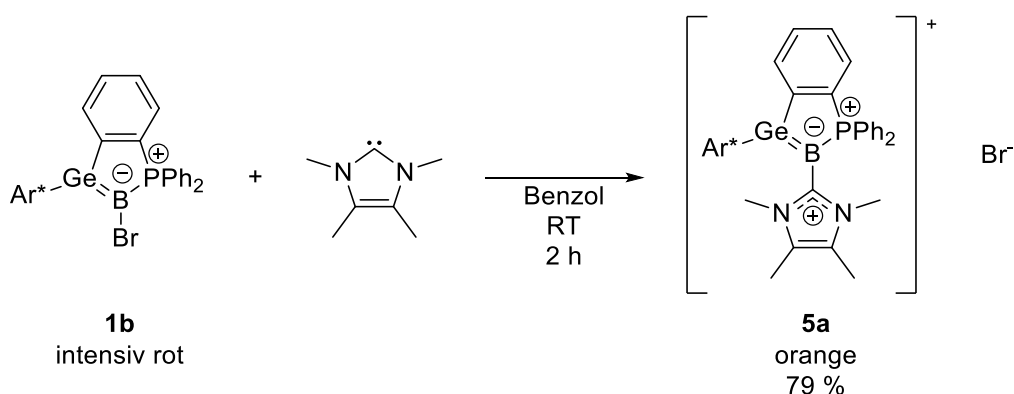
*Raiser* konnte im Rahmen einer Dissertation zeigen, dass die formale Übertragung eines Borylenfragments auf organische Azide unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Iminoboranen bzw. deren Dimere möglich ist (s. Abschn. 2.5).<sup>[5, 104]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie die Germaborene **1a–1c** mit Donoren reagieren, deren nukleophiles Zentrum aus einem Kohlenstoffatom besteht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 3.2.1 Reaktionen des Bromgermaborens mit *N*-heterozyklischen Carbenen

#### 3.2.1.1 Reaktion mit einem NHC: Germaboreniumsalz

Die folgende Synthese wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von *Lukas Jenner* unter Anleitung des Autors der vorliegenden Arbeit untersucht und wurde in ähnlicher Form bereits in der entsprechenden Thesis publiziert.<sup>[8]</sup>

Zur Untersuchung der Reaktivität des Germaborens **1b** mit *N*-heterozyklischen Carbenen wurde eine Lösung des Germaborens **1b** in Benzol mit einer Lösung einer äquimolaren Menge <sup>Me</sup>NHC in Benzol versetzt, wobei sich im Verlauf von zwei Stunden bei Raumtemperatur das zunächst intensiv rot gefärbte Reaktionsgemisch orange färbt. Interessanterweise findet bei dieser Reaktion ein nukleophiler Angriff auf das Boratom und nicht auf das Germaniumatom statt, obwohl im Germaboren **1b** eine Polarisierung der Ge-B- $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen in Richtung des Boratoms vorliegt.<sup>[103]</sup> Dabei substituiert das Carben den Brom-Substituenten am Boratom, wobei als Produkt eine salzartige Verbindung erhalten wird, bestehend aus einem NHC-kordinierten, kationischen Germaboren (Germaboreniumion) und einem Bromidion als Gegenion (s. Schema 40). Das Produkt wird nach Aufreinigung durch Kristallisation in guter Ausbeute in Form oranger Kristalle erhalten.

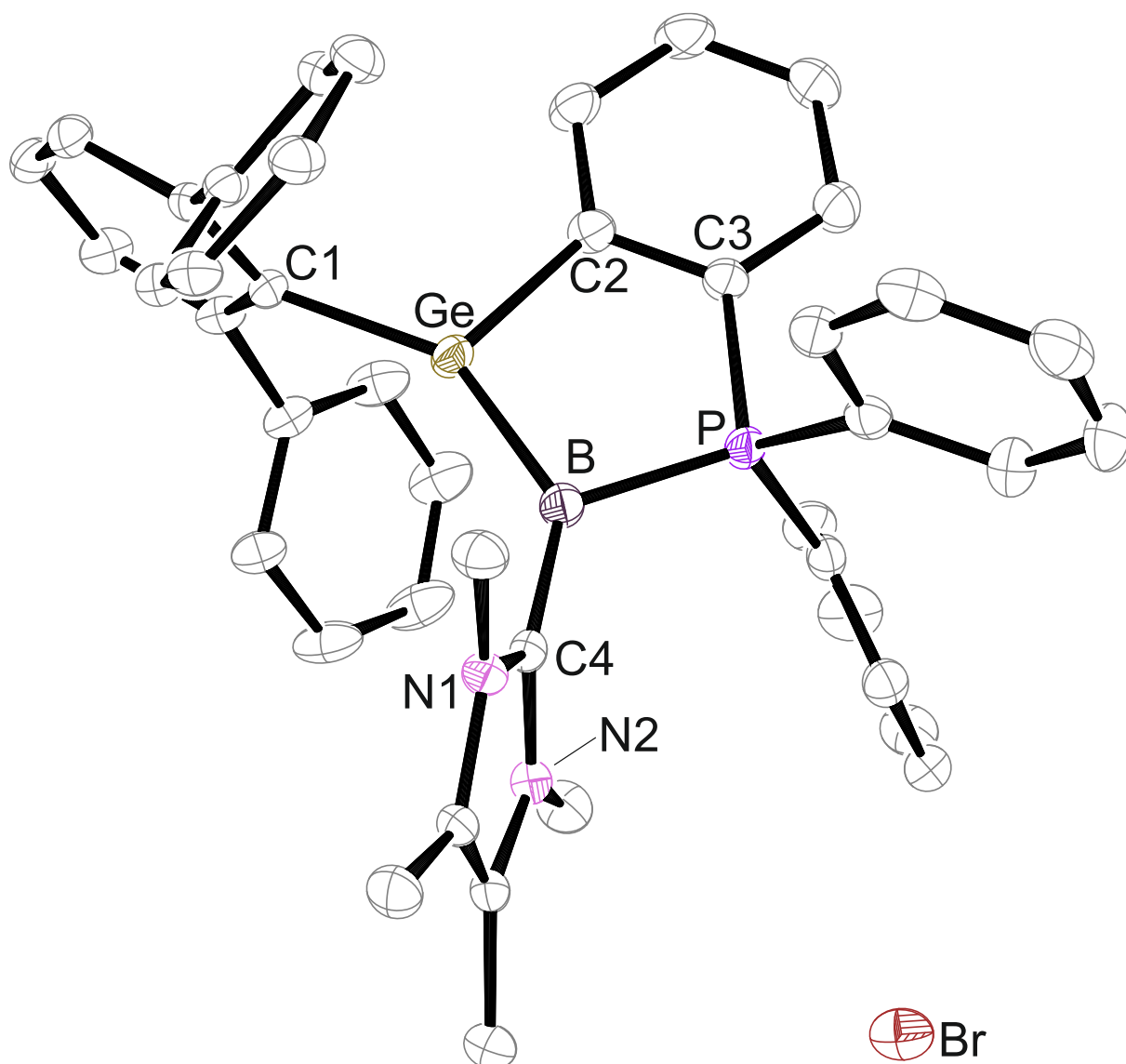


**Schema 40:** Reaktion des Germaborens **1b** mit <sup>Me</sup>NHC zum Germaboreniumsalz **5a**.

Verbindungen und Reaktionen dieser Art sind in der Literatur bereits bekannt. So wurde eine zu dieser Synthese vergleichbare Reaktion bereits 2022 von *Su* und *So* beschrieben. Hierbei wurde ein Brom-substituiertes Diboren durch Zugabe eines Überschusses Pyridin in einer Substitutionsreaktion zu

einem Pyridin-stabilisierten Diboravinylkation mit einem Bromidion als Gegenion umgesetzt.<sup>[146]</sup> Die Synthese der zum Germaborenumsalz **5a** analogen Stannaborenumsalze **F<sub>a</sub>** und **F<sub>b</sub>** konnten auf einem anderen Syntheseweg 2023 von *Magda Zweigart* aus der Forschungsgruppe des Autors der vorliegenden Arbeit erreicht werden.<sup>[6, 109]</sup> Die entsprechende Synthese ist in Abschnitt 2.3.4 genauer beschrieben.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung des Germaborenumsalzes **5a** in Benzol durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt.

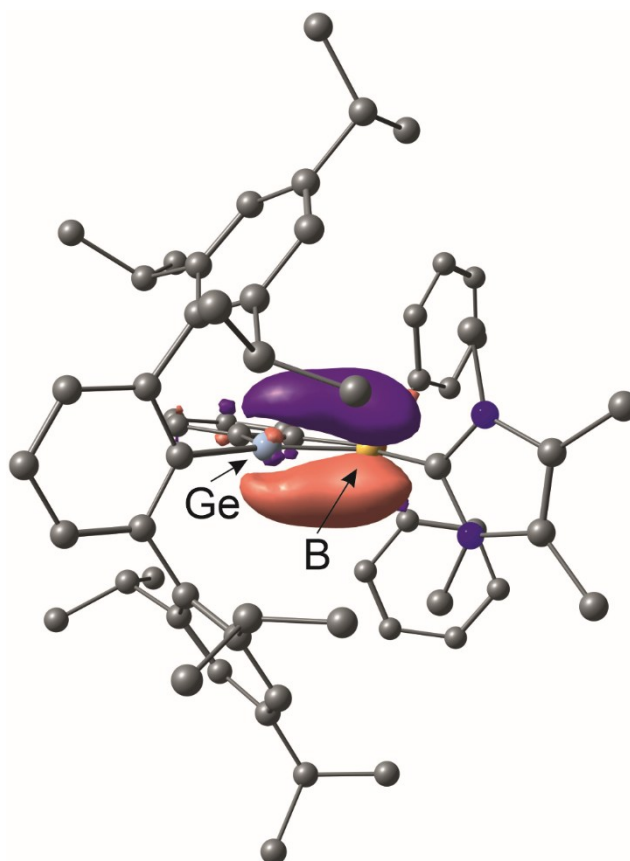


**Abbildung 6:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Germaborenumsalzes **5a** in monoklinischer Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen, sowie kokristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 1.890(2), Ge-C1 1.941(2), Ge-C2 1.958(2), P-B 1.885(3), C4-B 1.5262(3), N2-C7 1.353(3), N1-C7 1.355(3) C1-Ge-B 146.20(10), C2-Ge-B 102.75(10), C1-Ge-C2 110.92(9), C4-B-P 122.80(17), C4-B-Ge 134.59(18), P-B-Ge 102.60(11) N1-C7-N2 105.34(17).

Das Boratom (Winkelsumme 360.0°) und das Germaniumatom (Winkelsumme 359.9°) liegen, analog zum Germaboren **1b**, in einer trigonal planaren Koordinationsumgebung vor. Der interatomare

Ge-B-Abstand ist mit 1.890(2) Å im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Germaboren **1b** (1.895(3) Å)<sup>[103]</sup> geringfügig verringert und lässt sich in den Bereich literaturbekannter Germanium-Bor-Doppelbindungen (Ge-B: 1.886(2) Å – 1.967(4) Å) einordnen.<sup>[102-104, 108]</sup> Der Abstand zwischen dem Boratom und dem Kohlenstoffatom C4 des NHCs beträgt 1.5262(3) Å und liegt damit im unteren Bereich entsprechender Bindungen zwischen Bor und *N*-heterozyklischen Carbenen (1.509(3) Å – 1.591(4) Å)<sup>[147-151]</sup> und ist vergleichbar mit B-C-Einfachbindungen.<sup>[152-153]</sup> Die Ebene, die durch Ge, B und P aufgespannt wird, steht mit einem Winkel von 74.5° nahezu senkrecht auf der Ebene, die durch die Atome N1, C7 und N2 des *N*-heterozyklischen Carbens aufgespannt wird. Diese Anordnung ist ungünstig für eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Carben und der Ge-B-Doppelbindung und wird möglicherweise durch sterische Repulsion und der nur geringfügig ausgeprägten Fähigkeit des <sup>M</sup>cNHCs, als  $\pi$ -Akzeptor zu wirken, herbeigeführt.<sup>[154-155]</sup> Die vergleichsweise geringe Neigung zur Ausbildung einer Rückbindung von einem niedervalenten Boratom zu einem NHC mit ungesättigtem Rückgrat konnte bereits 2015 von *Braunschweig* durch Vergleich der Koordination verschiedener Carbenderivate an eine B<sub>2</sub>-Einheit demonstriert werden. Dabei verhielten sich die untersuchten Verbindungen, je nach  $\pi$ -Azidität des Liganden, entweder wie ein Diborin oder wie ein Diborakumulon, was sich strukturell in Veränderungen der B-B- und B-C-Bindungslängen äußert.<sup>[90]</sup> Die kurze Ge-B-Bindungslänge sowie die lange B-C-Bindung sind konsistent mit einer starken Lokalisation der  $\pi$ -Bindung zwischen Ge und B, da bei einer Delokalisation über die B-C-Bindung eine Verlängerung der Ge-B- und eine Verkürzung der B-C4-Bindung zu erwarten wäre. Bemerkenswert ist außerdem, dass im Festkörper das Bromidion räumlich deutlich vom Germaboreniumion separiert ist, was auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Ionen hinweist.

**DFT-Rechnungen:** Zur Evaluierung der elektronischen Struktur wurden auf Basis der Molekülstruktur im Festkörper DFT-Rechnungen und auf Basis der geometrieoptimierten Struktur eine NBO-Analyse durchgeführt. Die DFT-Rechnung ergibt für das HOMO des Kations in **5a** ein Orbital, welches zwischen Ge und B lokalisiert ist und  $\pi$ -Symmetrie besitzt. Abbildung 7 zeigt die graphische Darstellung dieses Orbitals.



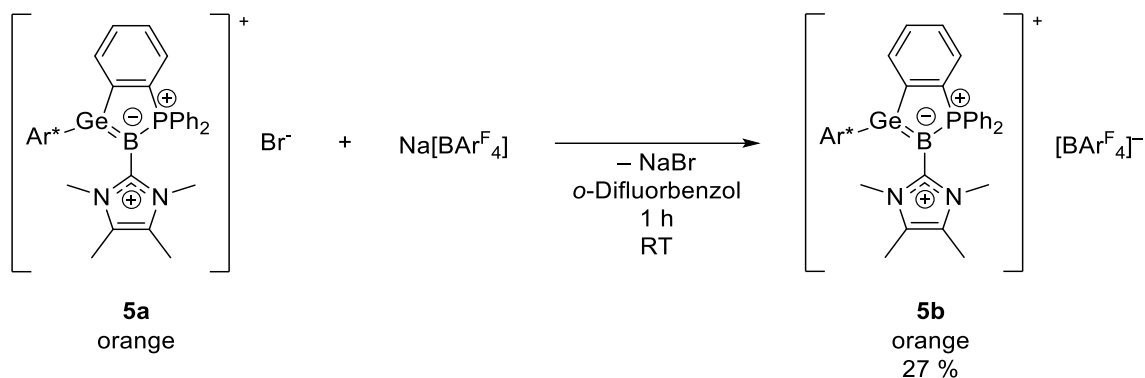
**Abbildung 7:** Über DFT-Rechnungen geometrieoptimierte Molekülstruktur des Germaboreniumions in **5a** mit dem HOMO, welches einer Ge-B- $\pi$ -Bindung entspricht. (contour value 0.062).<sup>[138]</sup>

Dieses Orbital repräsentiert eine  $\pi$ -Bindung zwischen dem Germanium- und dem Boratom und steht in sehr gutem Einklang mit den experimentell bestimmten Strukturdaten wie der kurzen Ge-B-Bindung und der planaren Koordinationsgeometrie der Germanium- und Boratome. Dies stützt die Beschreibung der Ge-B-Bindung als isolierte Doppelbindung, wodurch sich die Bezeichnung des Kations in **5a** als Germaboreniumion rechtfertigen lässt. Weiterhin ergibt die NBO-Analyse für die Ge-B-Doppelbindung eine schwache Polarisierung sowohl der  $\sigma$ -Bindung (43% Ge, 57% B) als auch der  $\pi$ -Bindung (37% Ge, 63% B) in Richtung des Boratoms. Für die Bindung zwischen dem Boratom und dem Carben-Kohlenstoffatom wird in Einklang mit der nicht-koplanaren Ausrichtung der Carben-Ringebene zur Ringebene der Germaboren-Einheit eine Einfachbindung ohne signifikanten  $\pi$ -Bindungscharakter erhalten. Die B-C-Einfachbindung ist in Richtung des Kohlenstoffatoms polarisiert (34% B, 66% C).

**NMR-Spektroskopie:** Die Resonanz des Carben-C-Atoms (C4 in Abbildung 6) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist durch die Kopplung zum Boratom stark verbreitert und liegt im Bereich von 151.0 ppm bis 150.3 ppm. Für das entsprechende Carben-C-Atom der von *Zweigart* publizierten Stannaborenumsalze **F<sub>a</sub>** und **F<sub>b</sub>** wurden analoge Resonanzen mit vergleichbaren chemischen Verschiebungen (**F<sub>a</sub>**: 153.9 ppm–152.7 ppm, **F<sub>b</sub>**: 153.3 ppm–152.7 ppm) gefunden.<sup>[6, 109]</sup> Darüber hinaus zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren alle zu erwartenden Resonanzen der Liganden und beinhalten keine weiteren Auffälligkeiten. Die Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spaltet als Dublett auf und wird bei einer chemischen Verschiebung von 0.1 ppm detektiert. Die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Phosphoratom ist gut aufgelöst und weist eine Kopplungskonstante von 131.4 Hz auf. Die Resonanz ist im Vergleich zu der des Germaborens **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben und liegt nah am Wert der chemischen Verschiebung der Resonanz der Stannaborenumsalze **F** von *Zweigart* (–0.8 ppm).<sup>[6, 109]</sup> Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein durch die  $^1J$ -Kopplung zum Boratom verbreitertes Quartett bei einer chemischen Verschiebung von 17.9 ppm detektiert, was im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1b** (7.3 ppm)<sup>[103]</sup> einer Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen entspricht. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit denen der Stannaborenumsalze **F** von *Zweigart* (22.6 ppm).<sup>[6, 109]</sup> An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Proben des Germaborenumsalzes **5a** für die NMR-spektroskopischen Experimente aufgrund seiner geringen Löslichkeit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im polaren Lösemittel *o*-Dichlorbenzol- $d_4$  gelöst wurden. Unterschiede in den Werten für die chemische Verschiebung im Vergleich zum Germaboren **1b** könnten folglich teilweise auch durch den Wechsel des Lösemittels verursacht sein.

#### 3.2.1.2 Salzmetathese von **5a** mit dem Salz eines schwach koordinierenden Anions

Da erwartet wurde, dass bei zukünftigen Untersuchungen der Reaktivität des Germaborenumsalzes **5a** die koordinierenden Eigenschaften des Bromidions einen störenden Einfluss haben könnten, wurde versucht, dieses durch Salzmetathese durch ein schwach koordinierendes Anion zu substituieren. Hierzu wurde das Germaborenumsalz **5a** bei Raumtemperatur mit einer Lösung eines Äquivalents  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) umgesetzt und das gewünschte Salz des schwach koordinierenden Anions **5b** nach Abfiltrieren des Metathesesalzes (NaBr) und Aufreinigung durch Kristallisation in mäßiger Ausbeute erhalten (s. Schema 41).



**Schema 41:** Substitution des Bromidions im Germaboreniumsalze **5a** durch das schwach koordinierende Anion  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ .

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Salzes **5b** in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Salz kristallisiert mit 4 voneinander unabhängigen Einheiten in einer asymmetrischen Einheit und die erhaltene Molekülstruktur zeigt die erfolgreiche Substitution des Bromidions durch ein  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Ion. Die Bindungslängen im Kation des Salzes **5b** sind erwartungsgemäß nahezu identisch mit denen des Bromidsalzes **5a**, weshalb auf eine Darstellung der Struktur und eine ausführliche Diskussion der Strukturdaten an dieser Stelle verzichtet wird.

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen des Germaboreniumsalzes in **5b** ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ :  $-0.2$  ppm,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $18.4$  ppm) sind nahezu identisch mit den entsprechenden Resonanzen des Germaboreniumsalzes **5a** ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ :  $0.1$  ppm,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $17.9$  ppm). Zusätzlich können alle Resonanzen des  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions gefunden werden.

Da sich die Reaktivität des Salzes des schwach koordinierenden Anions **5b** in ersten Untersuchungen nicht wesentlich von der des Germaboreniumsalzes **5a** unterschied und die Ausbeute bei der Synthese von **5b** erheblich geringer ausfällt, wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

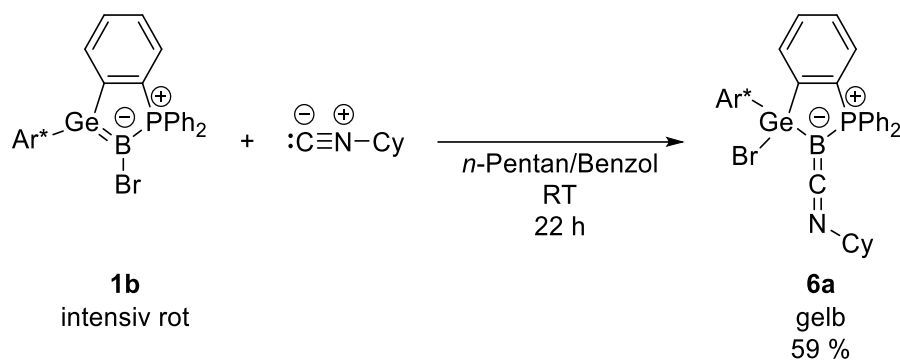
### 3.2.2 Reaktionen der Germaborene mit Isonitrilen

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität der Germaborene gegenüber Kohlenstoffnukleophilen wurden Isonitrile als Reagenzien gewählt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, sind Reaktionen von Isonitrilen mit niedervalenten Borverbindungen bzw. Verbindungen des Bors in niedrigen Oxidationsstufen wie Borylenkomplexen oder Diboranen in der Literatur bereits bekannt. Diese Reaktionen liefern Isonitril-Addukte von Borylenen bzw. Heterokumulene, die als Boraketenimine bezeichnet werden.<sup>[91, 94, 96]</sup> Des Weiteren berichtet *Braunschweig* von der Umsetzung eines Diborakumulens mit einem Isonitril zu einem Bis(boraketenimin) mit delokalisiertem  $\pi$ -System.<sup>[97]</sup>

### 3.2.2.1 Reaktion des Germaborens **1b** mit Cyclohexylisonitril

Die im folgenden Abschnitt behandelten Experimente waren Teil der unter Anleitung des Autors der vorliegenden Arbeit von *Lukas Jenner* 2021 angefertigten Bachelorarbeit. Die Ergebnisse sind in ähnlicher Form bereits in der entsprechenden Thesis beschrieben.<sup>[8]</sup>

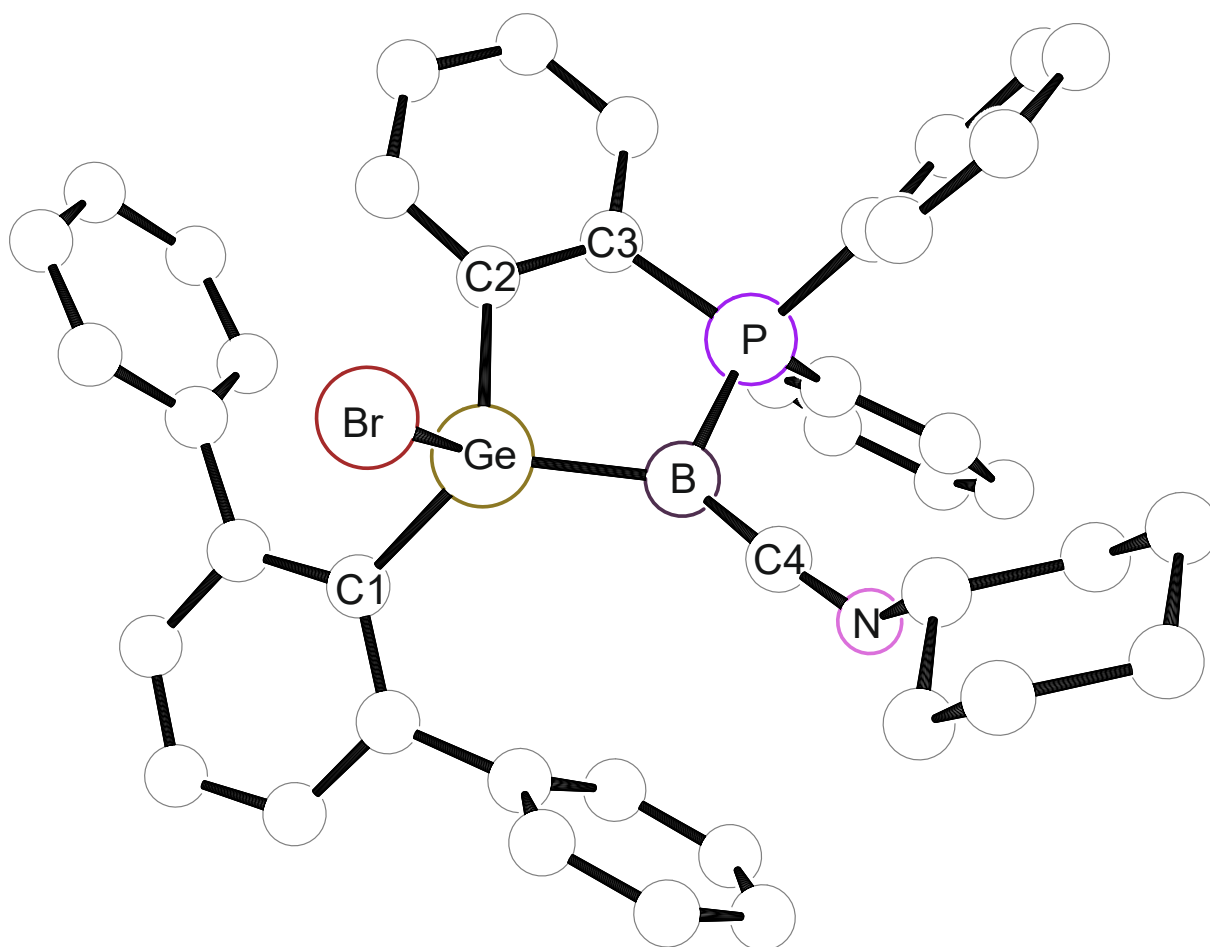
Das Brom-substituierte Germaboren **1b** wurde bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge Cyclohexylisonitril (CN-Cy) in einem Gemisch aus *n*-Pentan und Benzol umgesetzt (s. Schema 42).



**Schema 42:** Reaktion des Germaborens **1b** mit Cyclohexylisonitril zum Boraketenenimin **6a**.<sup>[8]</sup>

Bei der Reaktion färbt sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch gelb. Analog zur Reaktion mit <sup>Me</sup>NHC findet auch hier ein Angriff des Donors am schwach negativ polarisierten Boratom statt, jedoch findet im Gegensatz zur Umsetzung mit <sup>Me</sup>NHC keine Substitution unter Eliminierung eines Halogenid-Ions statt. Stattdessen läuft die Reaktion unter Addition des Isonitrils am Boratom und einer 1,2-Migration des Halogen-Substituenten vom Boratom auf das Germaniumatom ab. Als Produkt wird nach Aufarbeitung und Aufreinigung durch Waschen das Boraketenenimin **6a** in Form eines gelben Feststoffs in moderater Ausbeute erhalten.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Boraketenenimins **6a** in Toluol bei  $-40^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Da der Isonitril-Ligand jedoch über zwei Positionen im Verhältnis 81:19 fehlgeordnet vorliegt, konnte aus der Messung lediglich ein Konnektivitätsbeweis erhalten werden. Das Hauptfragment der fehlgeordneten Molekülstruktur (81%) ist in Abbildung 8 dargestellt und zeigt das Produkt der Addition des Isonitrils unter 1,2-Migration des Bromatoms. Eine vollständige Diskussion aller wichtigen Strukturparameter wie Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der zu geringen Qualität der Strukturdaten nicht angebracht, weshalb auf diese verzichtet wird.



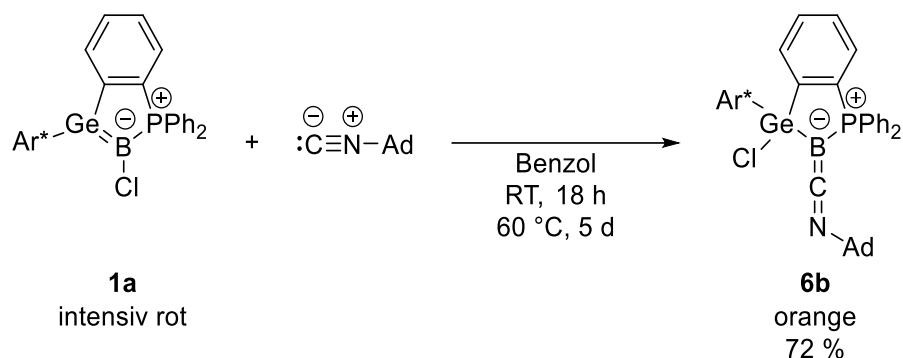
**Abbildung 8:** PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur des Boraketenimins **6a**. Dargestellt ist das Hauptfragment (81%) der fehlgeordneten Struktur. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Toluol wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Auf eine Darstellung der Atome als Ellipsoide wird verzichtet. Die Molekülstruktur wird lediglich als Konnektivitätsbeweis verwendet.

**NMR-Spektroskopie:** Die Resonanz des Boratoms im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine chemische Verschiebung von  $-22.0$  ppm auf und liegt damit im Bereich der Verschiebungen literaturbekannter Boraketenimine bzw. Isonitril-Addukte niedervalenter Borverbindungen ( $-28.4$  ppm bis  $-14.7$  ppm)<sup>[91, 93, 96-97]</sup>, was die Beschreibung des Produkts **6a** als Boraketenimin unterstützt. Im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1b** ( $10.3$  ppm)<sup>[103]</sup> liegt eine starke Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen vor. Die Resonanz spaltet durch die gut aufgelöste  $^1J$ -Kopplung zum Phosphoratom als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $103.6$  Hz auf. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $28.3$  ppm zu beobachten, welche durch die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Boratom als verbreitertes Quartett aufspaltet. Im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Edukts ( $7.3$  ppm)<sup>[103]</sup> liegt eine starke Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen vor.

Auf eine tiefere Diskussion und eine weitere Einordnung in die Literatur wird an dieser Stelle verzichtet, da aufgrund der beschriebenen Probleme bei der Strukturaufklärung keine zuverlässige Aussage über wichtige Strukturdaten getroffen werden kann.

### 3.2.2.2 Reaktion des Germaborens **1a** mit Adamantylisonitril

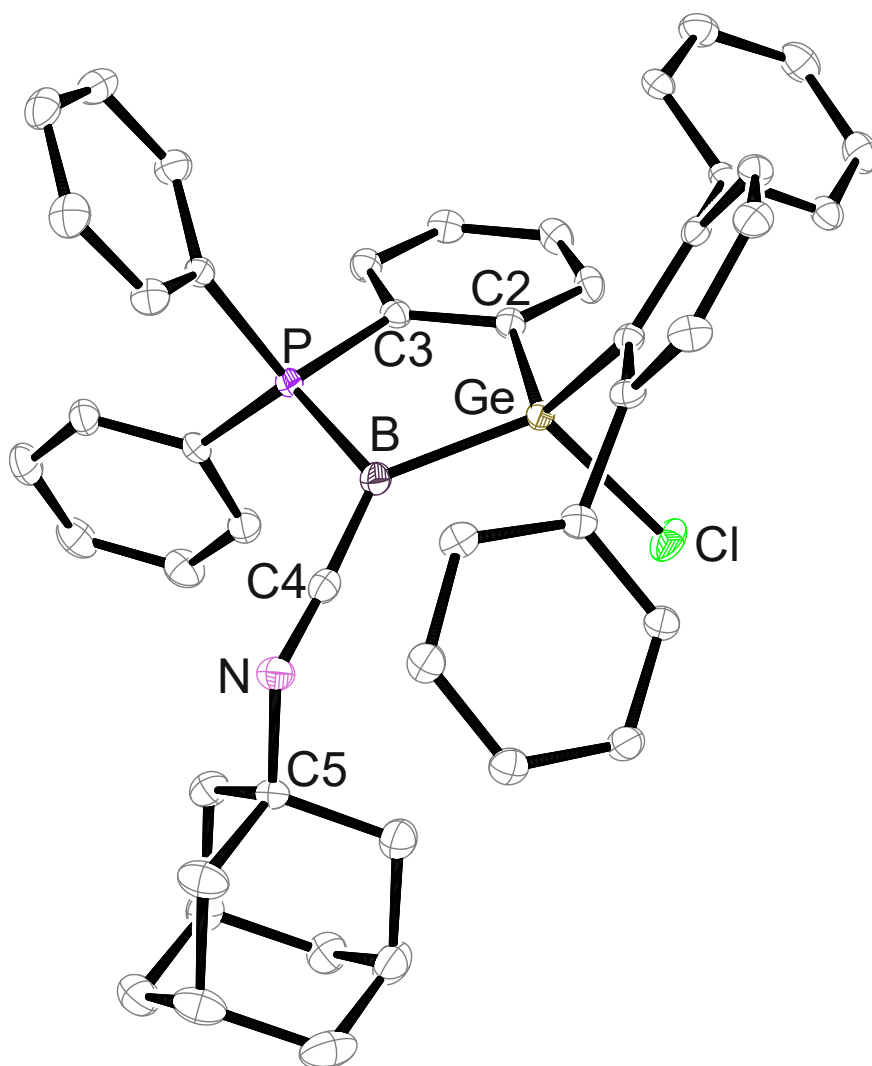
Um den unter 3.2.2.1 beschriebenen Problemen bei der Strukturaufklärung des Boraketenimins **6a** entgegenzuwirken, wurde versucht, eine analoge Verbindung mit einem anderen organischen Substituenten am Isonitril-Substituenten darzustellen. Hierbei wurde die erfolgreiche Synthese eines analogen Boraketenimins mit 1-Adamantylisonitril (CN-Ad) erreicht (s. Schema 43).



**Schema 43:** Synthese des Boraketenimins **6b** durch Addition von 1-Adamantylisonitril an das Germaboren **1a**.

Vermutlich aufgrund des im Vergleich zum Cyclohexylisonitril höheren sterischen Anspruchs des Adamantylisonitrils, verläuft die Reaktion im Vergleich zur unter 3.2.2.1 beschriebenen Synthese des Boraketenimins **6a** erheblich langsamer ab, weshalb eine angepasste Darstellungsmethode gewählt wurde. Das Chlor-substituierte Germaboren **1a** wird als Lösung in Benzol zu einer äquimolaren Menge des Adamantylisonitrils gegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für fünf Tage auf 60 °C erwärmt, wobei das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch eine orange Farbe annimmt. Nach Aufarbeitung und Aufreinigung durch Waschen wird das Adamantyl-substituierte Boraketenimin **6b** in guter Ausbeute in Form eines orangen Pulvers erhalten.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Boraketenimins **6b** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Boraketeneimins **6b** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie fehlgeordnetes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.0157(19), Ge-Cl 2.2155(4), B-P 1.8629(19), C4-B 1.433(3), C4-N 1.212(2), C5-N 1.484(2), C1-Ge-C2 118.30(7), C1-Ge-B 123.11(7), C2-Ge-B 95.83(7), C1-Ge-Cl 102.54(5), C2-Ge-Cl 100.61(5), B-Ge-Cl 114.85(5), C4-B-P 119.86(13), C4-B-Ge 134.06(13), P-B-Ge 105.07(9), B-C4-N 175.35(17), C4-N-C5 127.60(15).

Die Ge-B-Bindungslänge (2.0157(19) Å) ist im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Germaboren **1a** (1.886(2) Å)<sup>[103]</sup> erheblich verlängert und liegt damit im Bereich der Germylborane **II<sub>a</sub>-II<sub>c</sub>**, sowie weiterer Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å)<sup>[102-104, 156-158]</sup>. Die B-C-Bindungslänge liegt mit 1.433(3) Å im Bereich von Molekülen, die eine B-C-Doppelbindung aufweisen (1.39(2) Å – 1.509(8) Å)<sup>[159-163]</sup> und liegt im Bereich kurzer B-C-Atomabstände in Isonitril-Addukten niedervalenter Borverbindungen (1.420(6) Å – 1.569(3) Å)<sup>[93-94, 96, 164-165]</sup>. Der kurze B-C-Atomabstand sowie die annähernd trigonal-planare Koordinationsumgebung des Boratoms (Winkelsumme 359°) stehen in guter Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer B-C-Doppelbindung. Die Länge der Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom C4 (1.212(2) Å) liegt im Bereich von C-N-Doppelbindungen in Isonitril-koordinierten niedervalenten Borverbindungen (1.138(5) – 1.243(3) Å)<sup>[93-94, 96, 164-165]</sup>. Das Kohlenstoffatom C4 ist annähernd linear koordiniert (Winkel B-C4-N = 175.35°), was in guter Übereinstimmung mit einer *sp*-Hybridisierung ist.

Der C4-N-C5-Bindungswinkel von  $127.60(15)^\circ$  deutet auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom hin. Insgesamt ergibt sich aus den Strukturdaten ein mit einem Boraketenimin sehr gut zusammenpassendes Bild zweier kumulierter Doppelbindungen über das C4-Atom und stimmt gut mit vergleichbaren Strukturen in der Literatur überein.<sup>[93, 165]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten alle erwarteten Resonanzen gefunden werden. Die Resonanzen der Protonen des Adamantylrests überlagern teilweise mit denen der Methylgruppen des Terphenyl-Liganden und sind, vermutlich aufgrund von Austauschprozessen innerhalb des Adamantylrests, verbreitert. Darüber hinaus sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Auffälligkeiten erkennbar. Das Bor-gebundene Kohlenstoffatom des Isonitril-Liganden (C4) konnte im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, vermutlich aufgrund von Verbreiterung durch die Kopplung zum Boratom, nicht gefunden werden. Die Resonanz des Boratoms wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $-21.4$  ppm detektiert und ist damit beinahe identisch mit der chemischen Verschiebung der entsprechenden Resonanz des Cyclohexyl-substituierten Derivats **6a** ( $-22.0$  ppm).<sup>[8]</sup> Durch die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Phosphoratom spaltet die Resonanz als Dublett auf. Die Kopplung ist gut aufgelöst und besitzt eine Kopplungskonstante von  $115.7$  Hz. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für das Phosphoratom eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $27.8$  ppm zu finden, welche im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1a** ( $5.2$  ppm)<sup>[103]</sup> deutlich in Richtung höherer Frequenzen verschoben ist und, wie die Verschiebung im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, nahezu identisch mit der Resonanz des Cyclohexan-substituierten Derivats **6a** ( $28.3$  ppm) ist.<sup>[8]</sup> Die Resonanz spaltet durch die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Boratom als ein nicht aufgelöstes, verbreitertes Quartett auf.

Die zum Cyclohexan-substituierten Derivat **6a** nahezu identischen Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren geben einen weiteren Hinweis darauf, dass Verbindung **6a** tatsächlich eine zum Boraketenimin **6b** analoge Struktur aufweist.

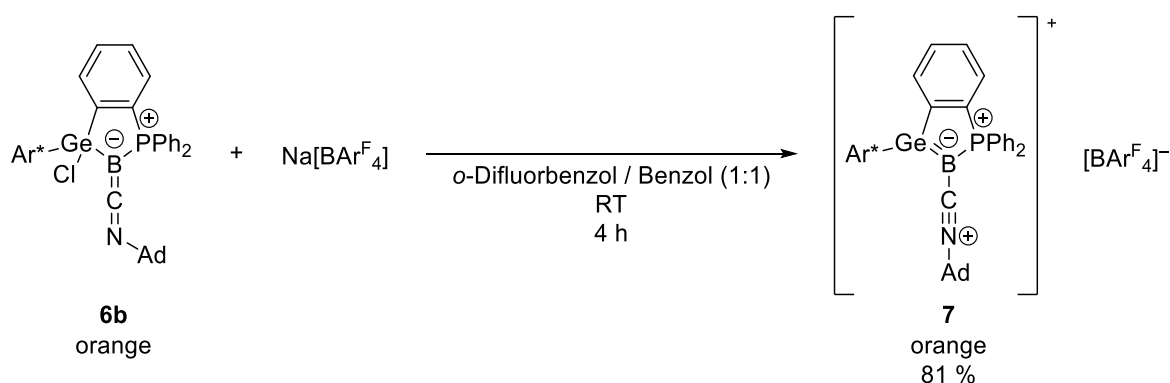
**DFT-Rechnungen:** Zur Evaluierung der elektronischen Struktur wurden für das Boraketenimin **6b** DFT-Rechnungen und auf Grundlage der geometrieoptimierten Molekülstruktur eine NBO-Analyse durchgeführt. Aus der NBO-Analyse ergibt sich für die Ge-B-Bindung in guter Übereinstimmung mit dem langen interatomaren Abstand eine Einfachbindung, welche geringfügig in Richtung des Boratoms polarisiert ist (59% B, 41% Ge). Die bindende Wechselwirkung zwischen B und C4 lässt sich als eine Doppelbindung bestehend aus einer geringfügig in Richtung des Kohlenstoffatoms polarisierten  $\sigma$ -Bindung (38% B, 62% C) und einer geringfügig in Richtung des Boratoms polarisierten  $\pi$ -Bindung (62% B, 38% C) beschreiben. Dies ist konsistent mit der experimentell ermittelten kurzen Bindungslänge zwischen B und C4. Darüber hinaus ergibt die Rechnung in guter Übereinstimmung mit dem in der Molekülstruktur bestimmten C4-N-C5-Bindungswinkel ( $127.60(15)^\circ$ ) das Vorliegen eines freien Elektronenpaares, welches zu 86% auf dem Stickstoffatom lokalisiert ist.

**Infrarot-Spektroskopie:** Für eine weitere Untersuchung der elektronischen Struktur im Isonitril-Liganden wurden IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Hierbei wurde für die CN-Valenzschwingung eine Bande bei einer Wellenzahl von  $1893\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese liegt im unteren Bereich der CN-Valenzschwingungsbanden literaturbekannter niedervalenter Bor-Isonitrilverbindungen ( $1861\text{ cm}^{-1} - 2093\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[93, 96, 164]</sup> Die Forschungsgruppe um *Driess* findet für Boraketiminiumionen, in denen wie im Boraketenimin **6b** eine B-C- und eine C-N-Doppelbindung kumuliert vorliegen, sehr gut übereinstimmende Werte für die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungsbanden ( $1922\text{ cm}^{-1}$ ,  $1865\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[93]</sup> Im Vergleich zur CN-Valenzschwingungsbande freien Adamantylisonitrils ( $2129\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[166]</sup> liegt eine deutliche Verschiebung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen vor, was in guter Übereinstimmung mit einer Schwächung der CN-Bindung durch eine signifikante Rückbindung auf den Isonitril-Liganden steht.

### 3.2.2.3 Kationisierung des Boraketenimins **6b** durch Halogenidabstraktion

Da das Boraketenimin **6b** über einen Halogen-Substituenten am Germaniumatom verfügt, wurde untersucht, ob es möglich ist, durch Abstraktion eines Chloridions eine Ge-B-Doppelbindung zu generieren und so eine zum Germaborenumsalz **5b** analoge kationische Verbindung darzustellen. Als Ansatz wurde hierfür analog zur Synthese von **5b** eine Salzmetathese mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  gewählt, um das Halogenid als in organischen Lösemitteln schwer lösliches Natriumsalz zu fällen und das bei der Abstraktion gebildete Kation als Salz eines schwach koordinierenden Anions zu isolieren.

Hierzu wurde ein Gemenge aus dem Boraketenimin **6b** und  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol gelöst und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung trübt sich durch Fällung des Metathesesalzes  $\text{NaCl}$ . Nach Abfiltrieren des Metathesesalzes und Aufarbeitung wird das Germaborenumsalz **7** in guter Ausbeute in Form eines orangen Feststoffes erhalten (s. Schema 44).



**Schema 44:** Darstellung des Isonitril-substituierten Germaborenumsalzes **7** durch Reaktion des Boraketenimins **6b** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .

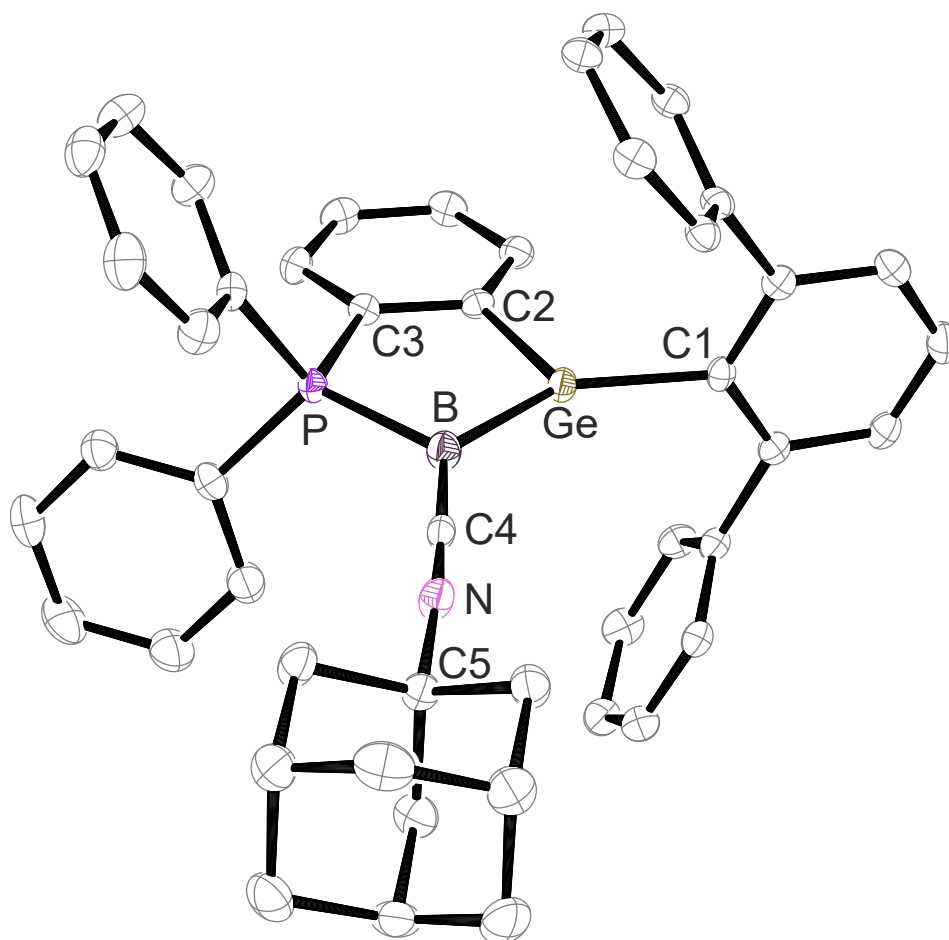
Das erhaltene Germaborenumsalz **7** ist in Lösung bei Raumtemperatur unbeständig. Bereits nach wenigen Stunden ist NMR-spektroskopisch das Einsetzen einer selektiven Zersetzung des Salzes bemerkbar. Durch Erwärmen auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 22 Stunden kann das Salz vollständig

in das Zersetzungsprodukt überführt werden. Alle Versuche, das Zersetzungsprodukt zu kristallisieren, scheiterten und folglich konnte keine strukturelle Aufklärung im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, wodurch zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit keine Aussage zur Beschaffenheit des Produkts der beobachteten Zersetzung getroffen werden kann.

**NMR-Spektroskopie:** Ähnlich wie in den Spektren des als Edukt eingesetzten Boraketenimins **6b** sind die Resonanzen des Adamantyl-Substituenten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verbreitert und überlagern teilweise mit denen der Methylgruppen des Terphenyl-Substituenten. Zusätzlich sind die Resonanzen von vier der Methylgruppen der *ortho*-ständigen *iso*-Propylgruppen ebenfalls verbreitert. Als Ursache für diese Verbreiterung werden Austauschprozesse im Molekül vermutet. Daher wurde versucht, durch Variation der Messfrequenz zwischen 300 – 700 MHz und durch Variation der Messtemperatur zwischen 195 – 299 K ein besser aufgelöstes Spektrum zu erhalten, jedoch führte keiner dieser Ansätze zu einer besseren Separation bzw. Auflösung der Resonanzen. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ -Anion als schmales Singulett bei  $-5.9$  ppm detektierbar, für das Boratom des Kations ist eine Resonanz als Dublett bei  $-13.5$  ppm zu beobachten, welche im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Boraketenimins **6b** ( $-21.4$  ppm) in Richtung höherer Frequenzen verschoben ist und sich mit entsprechenden Verschiebungen anderer Isonitril-Addukte niedervalenter Bor-Verbindungen ( $-21.0$  ppm bis  $-10.4$  ppm)<sup>[93, 96, 165]</sup> vergleichen lässt. Die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Phosphoratom ist gut aufgelöst und weist eine Kopplungskonstante von  $149.0$  Hz auf. Die Resonanz des Phosphoratoms ist im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Quartett bei einer chemischen Verschiebung von  $28.6$  ppm mit einer gut aufgelösten  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Bor-Atom mit einer Kopplungskonstante von  $147.1$  Hz zu beobachten. Die Resonanz ist im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Boraketenimins **6b** ( $27.8$  ppm) geringfügig in Richtung höherer Frequenzen verschoben. Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Resonanz des  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-62.2$  ppm zu erkennen.

Das Produkt der beobachteten thermischen Zersetzung zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $-37.2$  ppm und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $26.9$  ppm.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung des Salzes in einem Gemisch aus *n*-Pentan und *o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur erhalten. Die daraus bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt und zeigt das Produkt einer erfolgreichen Abstraktion des Halogenidions vom Germaniumatom.

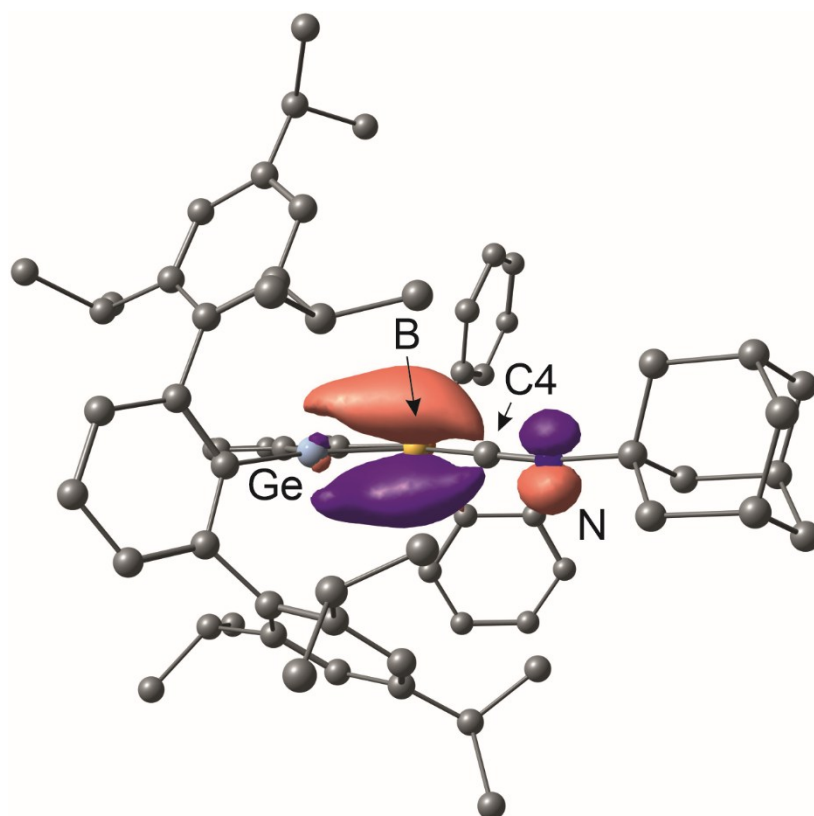


**Abbildung 10:** ORTEP-Darstellung des Germaboreneumsalzes **7** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie das Anion sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-P 1.884(3), Ge-B 1.912(3), B-C4 1.483(4), C4-N 1.155(3), N-C5 1.461(3), B-Ge-C1 145.10(11), B-Ge-C2 101.01(11), C1-Ge-C2 113.89(10), C4-B-P 122.4(2), C4-B-Ge 133.3(2), P-B-Ge 104.17(14), B-C4-N 178.5(3), C4-N-C5 175.0(3).

Sowohl das Germanium- als auch das Boratom sind dreifach koordiniert und weisen eine trigonal planare Koordinationsumgebung auf (Winkelsummen: Bor: 359.9°, Germanium: 360.0°). Die Länge der Ge-B-Bindung ist mit 1.912(3) Å deutlich kürzer als die entsprechende Bindung im Boraketenimin **6b** (2.0157(19) Å) und geringfügig länger als die entsprechende Bindung des Germaborens **1a** (1.886(2) Å) und ist damit in den Bereich der Ge-B-Doppelbindungen einzuordnen (1.886(2) Å – 1.967(4) Å).<sup>[102-104, 108]</sup> Im direkten Vergleich mit der delokalisierten Ge-B-Doppelbindung (1.960(2) Å, 1.962(2) Å) im von *Ralf Kern* aus der Forschungsgruppe um *Wesemann* publizierten, Allyl-Kation-analogen Digermaboraallyl mit einem Ge-B=Ge-Motiv ist die Bindung geringfügig kürzer.<sup>[108]</sup> Die B-C4-Bindung ist mit 1.483(4) Å im Vergleich zum Boraketenimin **6b** (1.433(3) Å) geringfügig verlängert. Im Vergleich mit dem Boraketenimin **6b** ist die C4-N-Bindungslänge (**7**: 1.155(3) Å, **6b**: 1.212(2) Å) verkürzt und der Bindungswinkel um das Stickstoffatom deutlich vergrößert (**7**: 175.0(3)°, **6b**: 127.60(15)°). Folglich weist das Stickstoffatom nun eine nahezu lineare Koordinationsgeometrie auf, was im Zusammenspiel mit der kurzen C4-N-Bindung und der verlängerten B-C4-Bindung konsistent mit einer *sp*-Hybridisierung des Stickstoffatoms, dem Vorliegen einer C-N-Dreifachbindung und einer B-C-Einfachbindung ist. Insgesamt sind die Bindungslängen der B-C-N-Einheit mit denen

anderer Isonitril-Addukte niedervalenter Borverbindungen vergleichbar (B-C: 1.420(6) Å – 1.569(3) Å; C-N: 1.138(5) – 1.243(3) Å).<sup>[93-94, 96, 164-165]</sup> Die Bindungslängen, sowie die Linearisierung der Isonitril-Einheit ergeben das Bild einer Umwandlung von einem Boraketenimin mit einer B-C-Doppel- und einer Ge-B-Einfachbindung zu einem Isonitril-kooordinierten Germaboreniumkation mit einer Ge-B-Doppel- und einer B-C-Einfachbindung.

**DFT-Rechnungen:** Zur Evaluierung der elektronischen Struktur wurden für das Germaboreniumsalz **7** DFT-Rechnungen und auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstruktur eine NBO-Analyse durchgeführt. Die Rechnungen bestätigen das Vorliegen einer Ge-B-Doppelbindung, welche nach der NBO-Analyse in Richtung des Boratoms polarisiert ist. Diese Polarisation ist in der  $\sigma$ -Bindung (40% Ge, 60% B) weniger stark ausgeprägt als in der  $\pi$ -Bindung (27% Ge, 73% B). Das  $\pi$ -Orbital stellt dabei das HOMO des Kations dar und eine graphische Darstellung des entsprechenden MOs ist Abbildung 11 gezeigt.



**Abbildung 11:** Durch DFT-Rechnungen geometrieoptimierte Molekülstruktur von **7** mit dem HOMO des Germaboreniumions in **7**, welches einer Ge-B- $\pi$ -Bindung entspricht (contour value 0.062).<sup>[138]</sup>

Die B-C4-Bindung kann als eine schwach in Richtung des Kohlenstoffatoms polarisierte Einfachbindung (37% B, 63% C) beschrieben werden. Darüber hinaus liegt zwischen C4 und N eine Dreifachbindung aus einer  $\sigma$ - und zweier  $\pi$ -Bindungen vor. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der nahezu linearen Koordination des Stickstoffatoms, welche auf eine schwache Rückbindung zum Isonitril-Liganden schließen lässt. Folglich wird das Kohlenstoffatom hauptsächlich durch das Elektronenpaar des Stickstoffatoms elektronisch abgesättigt. Die elektronische Struktur gibt in

Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrisch bestimmten Strukturdaten das Bild eines Germaborenumions wieder, welches am Boratom von einem Adamantylisonitril-Liganden koordiniert wird.

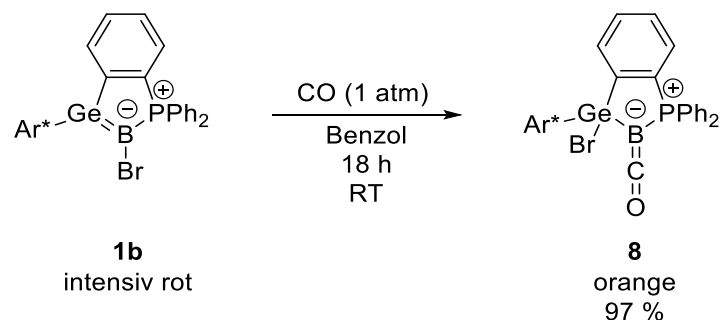
**Infrarot-Spektroskopie:** Um die Akzeptoreigenschaften des Liganden weiter zu untersuchen, wurden IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei wurde für die CN-Valenzschwingung eine Bande mit einer geringen Intensität bei einer Wellenzahl von  $2160\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Aufgrund der geringen Intensität ist die Zuordnung der Schwingungsbande zur CN-Valenzschwingung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, sie lässt sich aber mit den Wellenzahlen der CN-Valenzschwingungsbanden literaturbekannter Isonitril-Addukte niedervalenter Borverbindungen ( $1861\text{ cm}^{-1} - 2093\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[93, 96, 164]</sup> vergleichen. Die Wellenzahl ist geringfügig höher als die der entsprechenden Valenzschwingung in freiem Adamantylisonitril ( $2129\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[166]</sup> und deutlich höher im Vergleich zur entsprechenden Bande des Boraketenimins **6b** ( $1893\text{ cm}^{-1}$ ). Dies weist auf eine Stärkung der CN-Bindung im Vergleich zu freiem Adamantylisonitril und dem Boraketenimin **6b** hin und lässt auf darauf schließen, dass nahezu keine Rückbindung zum Isonitril-Liganden besteht, sodass dieser als reiner  $\sigma$ -Donor agiert. Dies ist konsistent mit den quantenchemischen Rechnungen, aus denen für die B-C-Wechselwirkung eine Einfachbindung und für die C-N-Wechselwirkung eine Dreifachbindung hervorgeht.

### 3.2.3 Reaktion des Germaborens **1b** mit CO: Darstellung eines Boraketens

Seit der Synthese des ersten Übergangsmetallcarbonylkomplexes,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , im Jahre 1890 durch *Ludwig Mond* hat Kohlenstoffmonoxid als Ligand eine zentrale Rolle in der metallorganischen Chemie der Übergangsmetalle eingenommen. Im Vergleich zu den Übergangsmetall-Carbonylverbindungen ist die Darstellung entsprechender Hauptgruppenelementcarbonyle durch direkte Reaktion mit CO wesentlich seltener, was unter anderem im häufigen Fehlen geeigneter Orbitale für eine  $\pi$ -Rückbindung vom Hauptgruppenelement zum Carbonyl-Liganden begründet liegt. In der modernen Forschung sind trotz dieses Umstands einige Reaktionen zwischen Hauptgruppenelementverbindungen und Kohlenstoffmonoxid unter Bildung von Carbonylverbindungen mit einem  $\pi$ -Rückbindungsanteil bekannt.<sup>[167-169]</sup> Unter diesen sind besonders Verbindungen des Kohlenstoffmonoxids mit niedervalenten Borverbindungen für diese Arbeiten interessant. Diese konnten unter anderem durch Reaktion von CO mit Carben-stabilisierten Diborakumulenen, Diborenen, Diboranen oder Übergangsmetallkomplexen von Borylenen dargestellt werden und werden als Komplexe von Borylenen oder als Ketten-Analoga des Bors, Boraketene, bezeichnet.<sup>[89-91, 94-96, 164]</sup>

Diese Arbeiten, sowie die Ergebnisse aus den Reaktionen mit Isonitrilen regten Untersuchungen zur Reaktivität des Germaborens mit CO an. Hierfür wurde mithilfe der „freeze-pump-thaw“-Technik die über einer Lösung des Germaborens **1b** stehende Argon-Atmosphäre entfernt und durch eine

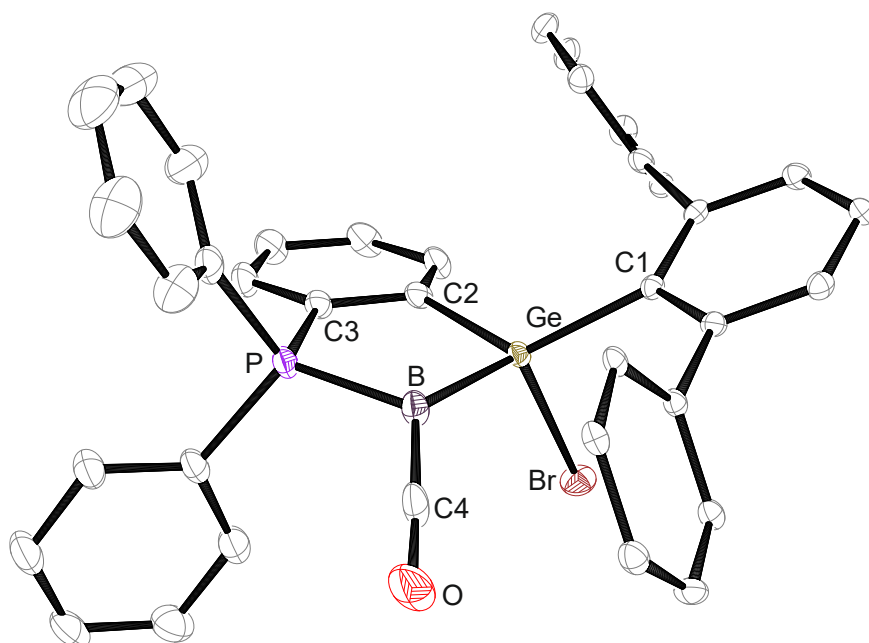
CO-Atmosphäre (1 atm) ersetzt (s. Schema 45). Unter diesen Bedingungen färbt sich die zunächst intensiv rote Reaktionslösung im Verlauf von 18 Stunden orange.



**Schema 45:** Reaktion des Germaborens **1b** mit CO zur Synthese des Boraketens **8**.

Als Produkt wird nach Entfernen des Lösemittels und des überschüssigen Kohlenstoffmonoxids das Phosphan-stabilisierte Germylboraketens **8** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Formal findet bei dieser Reaktion, analog zur Reaktion der Germaborene **1a** und **1b** mit Isonitrilen, eine Addition des CO an das Boratom und eine 1,2-Migration des Bromatoms von Bor auf Germanium statt.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Evaporation des Lösemittels einer konzentrierten Lösung des Boraketens **8** in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt und zeigt das Produkt der CO-Addition unter 1,2-Migration des Bromsubstituenten vom Boratom auf das Germaniumatom.



**Abbildung 12:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Boraketens **8** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C1 1.9777(18), Ge-C2 1.9861(19), Ge-B 1.999(2), Ge-Br 2.3837(3), P-B 1.852(2), B-C4 1.418(3), C4-O 1.158(3), C1-Ge-C2 123.95(8), C1-Ge-B 123.24(9), C2-Ge-B 96.32(9), C1-Ge-Br 99.62(5), C2-Ge-Br 98.73(6), B-Ge-Br 112.92(7), P-B-Ge 106.82(11), C4-B-P 116.21(16), C4-B-Ge 130.70(18), O-C4-B 177.4(2).

Die Länge der Ge-B-Bindung ist mit 1.999(2) Å im Vergleich mit der des Germaborens **1b** (1.895(3) Å) deutlich verlängert und liegt im unteren Bereich bekannter Ge-B-Einfachbindungsängen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å).<sup>[102-104, 156-158]</sup> Die B-C4-Bindung des Boraketens **8** weist eine Länge von 1.418(3) Å auf, was zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit nach bestem Wissen des Autors die kürzeste Bindung zwischen einem Boratom und einem Kohlenstoffatom eines CO-Moleküls darstellt. Der interatomare Abstand liegt damit geringfügig unterhalb des Bereichs von B-C-Bindungen in CO-Komplexen des Bors mit einer  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonyl-Liganden (1.441(5) Å – 1.529(5) Å).<sup>[89, 91-92, 96]</sup> Dies weist auf eine Doppelbindung zwischen dem Boratom und dem Kohlenstoffatom C4 hin. Der interatomare Abstand zwischen O und C4 beträgt 1.158(3) Å und liegt damit im oberen Bereich der Länge entsprechender Bindungen bekannter Verbindungen des Bors mit CO (1.046(6) Å – 1.180(2) Å), wodurch die C4-O-Bindung besser als C-O-Doppelbindung denn als C-O-Dreifachbindung eingeordnet werden kann.<sup>[90-91, 94-96]</sup> Der B-C4-O-Bindungswinkel (177.4°) zeigt eine nahezu lineare Koordinationsgeometrie des Kohlenstoffes an, was im Zusammenspiel mit den kurzen B-C4- bzw. C4-O-Bindungen in guter Übereinstimmung mit einer sp-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C4 und seiner Beteiligung an zwei kumulierten Doppelbindungen steht. Die Koordinationsumgebung des Boratoms weist eine geringfügig trigonal pyramidalisierte Geometrie (Winkelsumme 353.7°) auf, was auf eine partielle Lokalisation eines Elektronenpaares auf dem Boratom hindeutet.

**DFT-Rechnungen:** Zur Untersuchung der elektronischen Struktur des Boraketens **8** wurden DFT-Rechnungen und eine NBO-Analyse basierend auf der geometrieoptimierten Molekülstruktur durchgeführt. Diese quantenchemischen Rechnungen ergeben, dass sich die Verbindung am besten analog zum Boraketenimin **6b** als Boraketen mit zwei kumulierten Doppelbindungen ausgehend von C4 und einer Ge-B-Einfachbindung beschreiben lässt. Dies stimmt sehr gut mit den röntgendiffraktometrisch ermittelten Strukturdaten überein. Die NBO-Analyse ergibt eine schwache Polarisierung der Ge-B-Einfachbindung in Richtung des Boratoms (41% Ge, 59% B). Die B-C4-Doppelbindung setzt sich aus einer schwach in Richtung des Kohlenstoffatom polarisierten (38% B, 62% C)  $\sigma$ -Bindung und einer exakt entgegengesetzt polarisierten (62% B, 38% C)  $\pi$ -Bindung zusammen. Darüber hinaus konnte eine schwach ausgeprägte Hyperkonjugation zwischen der B-C- $\pi$ -Bindung und dem Ge-Br- $\sigma^*$ -Orbital festgestellt werden, was in gutem Einklang mit der im Festkörper beobachteten Pyramidalisierung der Koordinationsosphäre des Boratoms und der relativ kurzen Ge-B-Einfachbindung steht.

**NMR-Spektroskopie:** Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beinhaltet alle dem Liganden zugehörigen Resonanzen und weist keine Auffälligkeiten auf. Wird das Boraketen mit CO, welches das <sup>13</sup>C-Isotop in natürlicher Häufigkeit enthält, synthetisiert, ist die Resonanz des Kohlenstoffatoms C4 aufgrund starker Verbreiterung nicht erkennbar. Bei Verwendung von <sup>13</sup>C-angereichertem CO (> 99% <sup>13</sup>C) ist die Resonanz als durch die <sup>1</sup>J-Kopplung zum Boratom verbreitertes Quartett mit einer chemischen Verschiebung von 220.4 ppm detektierbar. Darüber hinaus sind im Spektrum keine weiteren Auffälligkeiten zu beobachten und es konnten alle Resonanzen den kohlenstoffbasierten Liganden

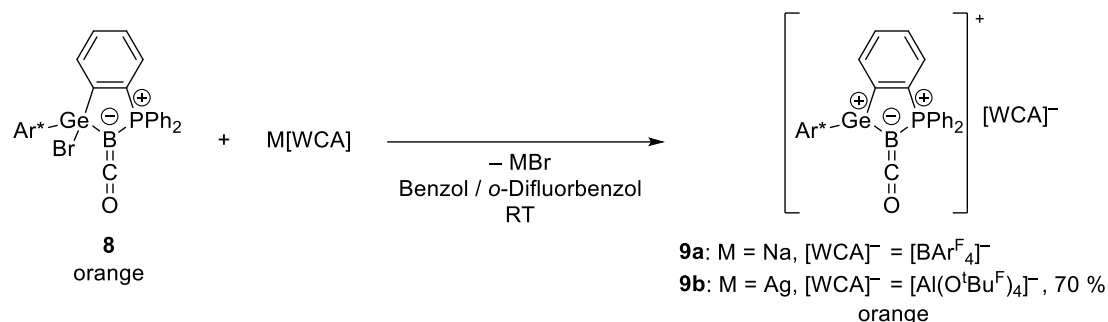
zugeordnet werden. Die Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $-39.7\text{ ppm}$ ) liegt im unteren Bereich der chemischen Verschiebungen bereits beobachteter  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der CO-Addukte niedervalenter Borverbindungen ( $-54.3\text{ ppm}$  bis  $-3.4\text{ ppm}$ )<sup>[89-92, 94-96]</sup> und weist im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1b** ( $10.3\text{ ppm}$ )<sup>[103]</sup> eine ähnlich starke Verschiebung in Richtung niedriger Frequenzen auf, wie sie bereits bei der Synthese der Boraketenimine **6a** und **6b** beobachtet werden konnte. Die Resonanz spaltet durch die gut aufgelöste Kopplung zum Phosphoratom als Dublett auf und besitzt eine Kopplungskonstante von  $121.3\text{ Hz}$ . Die Resonanz des Phosphoratoms spaltet durch die Kopplung zum Boratom als breites Quartett auf und wird bei einer chemischen Verschiebung von  $40.1\text{ ppm}$  detektiert. Dies entspricht im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1b** ( $7.3\text{ ppm}$ ) einer deutlichen Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen und ist analog zur beobachteten Verschiebung der Resonanzen der Boraketenimine **6a** und **6b**, allerdings ist der Effekt beim Boraketen **8** ausgeprägter.

**Infrarot-Spektroskopie:** Im IR-Spektrum des Boraketens **8** tritt eine intensive Bande bei einer Wellenzahl von  $1984\text{ cm}^{-1}$  auf, welche einer C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und im Bereich bekannter C-O-Valenzschwingungsbanden der Boraketene oder vergleichbarer Addukte ( $1925\text{ cm}^{-1} - 2094\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[89-92, 170]</sup> liegt. Die Wellenzahl ist im Vergleich zu der freien Kohlenstoffmonoxids ( $2143\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[117]</sup> deutlich in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Dies gibt in guter Übereinstimmung mit den quantenchemischen Rechnungen und den interatomaren Abständen zwischen B und C4 sowie C4 und O das Bild einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung von Bor zum CO-Liganden wieder.

#### 3.2.3.1 Kationisierung des Boraketens **8** durch Halogenidabstraktion

Analog zur Synthese des Isonitril-koordinierten Germaborenumions **7** sollte untersucht werden, ob die Abstraktion des Germanium-gebundenen Halogen-Substituenten mithilfe eines Salzes eines schwach koordinierenden Anions auch vom Boraketen **8** gelingt. Hierzu wurde das Boraketen **8** analog zum Boraketenimin **6b** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  umgesetzt. Dabei konnte die Fällung des Metathesesalzes  $\text{NaBr}$  beobachtet werden und nach dessen Entfernung durch Filtration das gebildete Salz isoliert und röntgendiffraktometrisch, sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Weil sich die Kristallisation als schwer reproduzierbar herausstellte, da das Salz häufig, statt zu kristallisieren, ein viskoses Öl bildete, wurde versucht, eine Aufreinigung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion der Verunreinigung zu erreichen. Dabei wurde jedoch NMR-spektroskopisch keine signifikante Verbesserung der Reinheit festgestellt. Mit dem Ziel, das Problem der schwer durchzuführenden

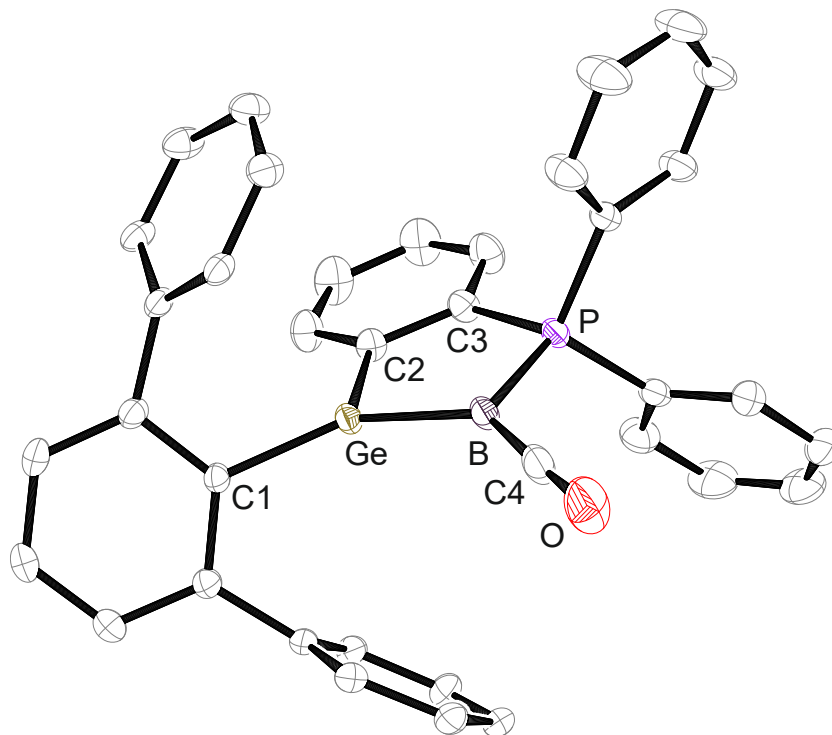
Kristallisation zu beheben, wurde die Reaktion alternativ mit Silbertetrakis(nonafluor-*tert*-butyloxy)aluminat ( $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ) durchgeführt (s. Schema 46).



**Schema 46:** Halogenidabstraktion vom Boraketen **8** zur Synthese der Salze **9a** und **9b**.

Hierbei gelang die Metathese bereits im Verlauf weniger Minuten und es konnte eine reproduzierbare Isolation des Salzes durch Kristallisation erreicht werden. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Kristallisation nicht zur vollständigen Aufreinigung geeignet ist, sodass NMR-spektroskopisch eine geringfügige Menge einer nicht identifizierten Verunreinigung nachweisbar ist. Auch weitere Aufreinigungsmethoden wie Extraktion oder Waschen führten nicht zur vollständigen Entfernung dieser unbekanntenen Verunreinigung. Die Reinheit des kationischen Boraketens **9b** war trotz dieses Umstands für eine vollständige Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie und eine Elementaranalyse hinreichend und das Produkt wurde in moderater Ausbeute in Form eines orangen kristallinen Feststoffs erhalten.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Verwendung von  $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  aus einem Gemisch aus *o*-Difluorbenzol und *n*-Pentan im Verhältnis 10:1 bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden. Bei Verwendung von  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}^{\text{F}}\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  wurden Einkristalle durch Übersichten einer konzentrierten Lösung des Salzes in *o*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten. Exemplarisch wird die erhaltene Molekülstruktur des  $[\text{Al}(\text{O}^{\text{F}}\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ -Salzes **9b** in Abbildung 13 dargestellt.

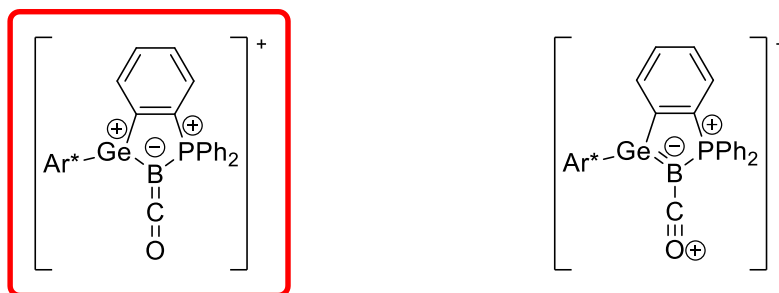


**Abbildung 13:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von **9b** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie das Anion sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C1 1.9274(18), Ge-C2 1.939(2), Ge-B 1.931(2), B-C4 1.437(3), B-P 1.875(2), C4-O 1.143(3), C1-Ge-C2 118.06(8), C1-Ge-B 142.75(9), C2-Ge-B 98.98(9), P-B-Ge 106.21(11), C4-B-P 120.03(16), C4-B-Ge 133.56(16), B-C4-O 177.3(2).

Die Molekülstruktur zeigt das Produkt einer erfolgreichen Halogenidabstraktion vom Germaniumatom des Boraketens **8**. Das Boratom und das Germaniumatom besitzen eine trigonal planare Koordinationsumgebung (Winkelsumme jeweils  $359.8^\circ$ ) und das Kohlenstoffatom C4 ist nahezu linear koordiniert (B-C4-O-Winkel:  $177.3^\circ$ ). Die Ge-B-Bindungslänge ( $1.931(2)\text{Å}$ ) sowie die C-O-Bindungslänge ( $1.143(3)\text{Å}$ ) sind im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im Boraketen **8** (Ge-B:  $1.999(2)\text{Å}$ , C4-O:  $1.158(3)\text{Å}$ ) verkürzt, während die B-C4-Bindungslänge ( $1.437(3)\text{Å}$ ) im Vergleich zur B-C4-Bindung ( $1.418(3)\text{Å}$ ) des Boraketens **8** geringfügig verlängert ist. Die Ge-B-Bindungslänge liegt im unteren Bereich literaturbekannter Ge-B-Einfachbindungen ( $1.988(7)\text{Å} - 2.129(6)\text{Å}$ ).<sup>[102-104, 156-158]</sup> und geringfügig über dem Bereich literaturbekannter Ge-B-Doppelbindungen ( $1.886(2)\text{Å} - 1.967(4)\text{Å}$ ).<sup>[102-104, 108]</sup> Folglich kann der Ge-B-Abstand in den Bereich langer

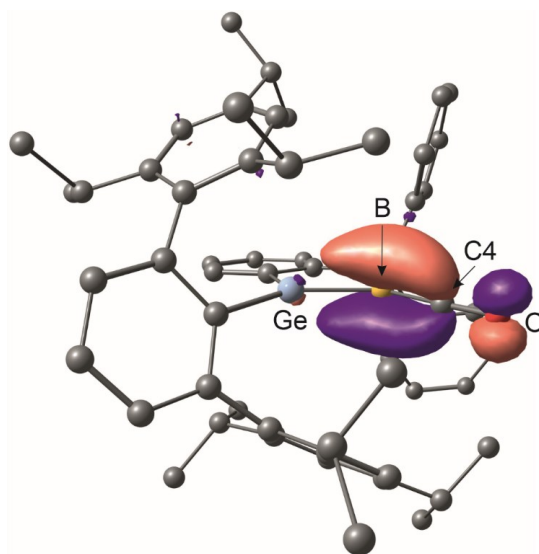
Ge-B-Doppelbindungen oder kurzer Ge-B-Einfachbindungen eingeordnet werden. Auch der interatomare Abstand zwischen B und C4 liegt im Bereich langer B-C-Doppelbindungen.<sup>[159-163]</sup>

**DFT-Rechnungen:** Die Strukturdaten aus der Molekülstruktur im Festkörper lassen sich sowohl mit einem Germylen- und Phosphan-koordinierten kationischen Boraketen (s. Schema 47, links) als auch mit einem Phosphan- und CO-koordinierten Germaboreniumkation (s. Schema 47, rechts) in Übereinstimmung bringen. Zur Evaluierung der elektronischen Struktur im Kation **9** wurden DFT-Rechnungen und eine NBO-Analyse auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstruktur durchgeführt. Aus diesen Rechnungen geht hervor, dass das Kation am besten als kationisches Boraketen (s. Schema 47, links) beschrieben werden kann.



**Schema 47:** Strukturell plausible Grenzstrukturformeln zur Beschreibung der Struktur des Kations **9**: Germylen- und Phosphan-koordiniertes kationisches Boraketene (links) und Phosphan- und CO-koordiniertes Germaboreniumion (rechts). Die im roten Kasten dargestellte Strukturformel eines kationischen Boraketens (links) spiegelt nach DFT-Rechnungen die elektronische Struktur des Kations am besten wider.

Im Gegensatz zum Boraketeneimin **6b** ist folglich beim Boraketene **8** nach Abstraktion des Halogenids keine Bildung einer Ge-B-Doppelbindung zu beobachten, sondern eine Erhaltung der Lokalisation des Elektronenpaares zwischen dem Boratom und dem CO-Liganden. Die B-C- $\pi$ -Bindung entspricht dabei dem HOMO des Moleküls. Die geometrieoptimierte Struktur und eine graphische Darstellung des dem HOMO entsprechenden MO sind in Abbildung 14 zu sehen.



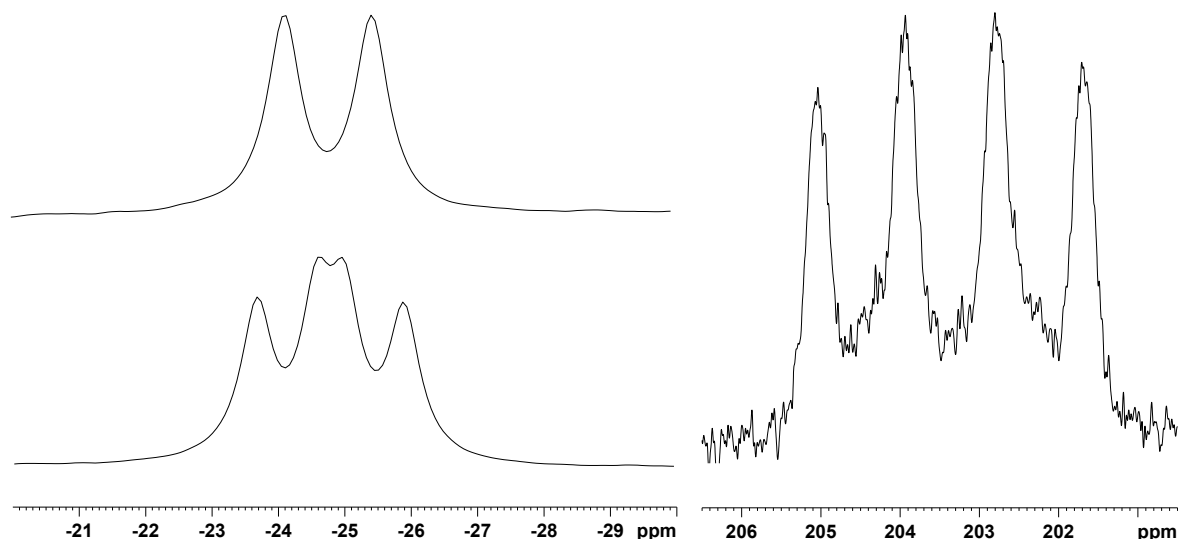
**Abbildung 14:** Graphische Darstellung der geometrieoptimierten Struktur des kationischen Boraketens **9** mit dem HOMO, welches einer B-C- $\pi$ -Bindung entspricht (contour value 0.062).<sup>[138]</sup>

Die Unterschiede zwischen **7** und **9** in der elektronischen Struktur der Kationen lassen sich mit dem stärkeren Akzeptorcharakter des CO-Liganden im Vergleich zum Isonitril und dem Germylen erklären, wodurch dieser die Delokalisierung des Elektronenpaares dominiert. Ähnlich wie beim NHC-koodinierten Germaborenumion **5a** und dem Isonitril-koodinierten Germaborenumion **7** ist anhand der NBO-Analyse in der Ge-B- $\sigma$ -Bindung eine schwache Polarisierung in Richtung des Boratoms (40% Ge, 60% B) und in der B-C- $\sigma$ -Bindung eine schwache Polarisierung in Richtung des Kohlenstoffatoms (39% B, 61% C) festzustellen. Die B-C- $\pi$ -Bindung (60% B, 40% C) ist geringfügig in Richtung des Boratoms polarisiert.

**NMR-Spektroskopie:** Aufgrund der geringen Löslichkeit des kationischen Boraketens **9b** in allen zur Verfügung stehenden deuterierten Lösemitteln wurde der Probenlösung *o*-Difluorbenzol zugesetzt. Dieses wird durch Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Bereich von 6.25 ppm bis 6.84 ppm detektiert und überlagert keine der Resonanzen des kationischen Boraketens **9b**. Darüber hinaus sind im Bereich zwischen 0 und 3 ppm einige Resonanzen geringerer Intensität bemerkbar, die der beschriebenen nicht identifizierten Verunreinigung zuzuordnen sind.

Wird das Kation aus dem Boraketen **8** mit einem CO-Liganden mit  $^{13}\text{C}$  in natürlicher Häufigkeit dargestellt, kann im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Resonanz für das Bor-gebundene Kohlenstoffatom C4 gefunden werden. Wird hingegen das Boraketen **8**, welches mit  $^{13}\text{CO}$  synthetisiert wurde, als Edukt zur Synthese des Kations **9b** eingesetzt, ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 203.4 ppm erkennbar. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Resonanzen anderer Bor-Carbonylverbindungen (202.3 ppm – 236.3 ppm).<sup>[89, 95, 170]</sup> Die Resonanz spaltet durch die gut aufgelöste  $^1J$ -Kopplung zum Boratom als ein nicht-binomiales Quartett mit einer Kopplungskonstante von 116.4 Hz auf (s. Abbildung 15, rechts) auf. Darüber hinaus sind auch in diesem Spektrum Resonanzen mit einer geringen Intensität beobachtbar, die der nicht identifizierten Verunreinigung zugeordnet werden.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für das Kation von **9b** eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -24.8 ppm zu erkennen. Diese liegt im mittleren Bereich der Resonanzen bekannter Bor-Carbonylverbindungen (-54.3 ppm bis -3.4 ppm)<sup>[89-92, 94-96]</sup>, ist im Vergleich zum Boraketen **8** (-39.8 ppm) in Richtung höherer Frequenzen verschoben und spaltet durch die gut aufgelöste  $^1J$ -Kopplung zum Phosphoratom als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 168.2 Hz auf (s. Abbildung 15, links oben). Wird das Salz **9b** aus dem  $^{13}\text{C}$ -markierten Boraketen **8** dargestellt, ist zusätzlich die  $^1J$ -Kopplung (119.4 Hz) zum  $^{13}\text{C}$ -Atomkern erkennbar, wodurch die Resonanz als Dublett vom Dublett aufspaltet (s. Abbildung 15, links unten). Bei Verwendung des  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ -Anions ist eine zusätzliche Resonanz bei -5.9 ppm zu beobachten.



**Abbildung 15:** Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen des Kations des Salzes **9b** ohne  $^{13}\text{C}$ -Markierung (links oben) und des Salzes **9b** mit  $^{13}\text{C}$ -Markierung (links unten) sowie die Resonanz des Bor-gebundenen C-Atoms im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) des  $^{13}\text{C}$ -markierten kationischen Boraketens **9b**.

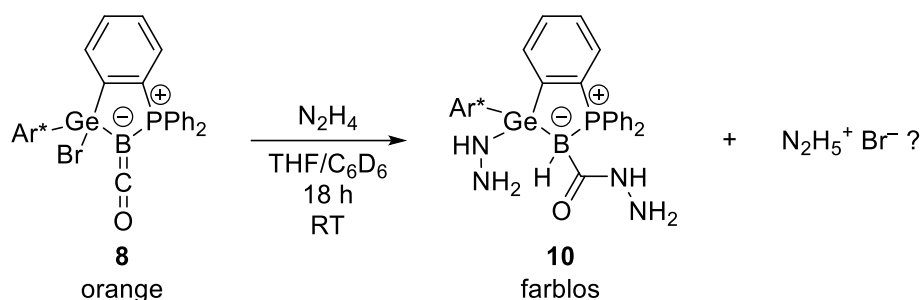
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 32.3 ppm erkennbar. Im Vergleich zur Resonanz des Boraketens (40.1 ppm) ist dieses in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben und spaltet als nicht-binomiales Quartett auf. Die  $^1J$ -Kopplung zum benachbarten Boratom ist gut aufgelöst und die Kopplungskonstante beträgt 166.1 Hz. Bei etwa 25.6 ppm ist eine weitere, breite Resonanz mit geringer Intensität erkennbar, die sich der enthaltenen Verunreinigung zuordnen lässt. Im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment konnten die Resonanzen des *o*-Difluorbenzols (−138.6 ppm), sowie des  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ -Anions (−74.9 ppm) nachgewiesen werden. Das  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ -Anion kann zusätzlich im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Resonanz bei 35.3 ppm detektiert werden.

**Infrarot-Spektroskopie:** Um eine tiefere Einsicht in die elektronische Struktur der Bindung zwischen dem Boratom und Carbonyl-Liganden zu gewinnen, wurde eine IR-spektroskopische Messung durchgeführt. Dabei wurde für die C-O-Valenzschwingung eine Bande mit einer Wellenzahl von  $2024\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dies entspricht im Vergleich zur entsprechenden Bande des Boraketens **8** ( $1984\text{ cm}^{-1}$ ) einer Verschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen. Diese Verschiebung ist konsistent mit einer Stärkung der C-O-Bindung durch Schwächung der  $\pi$ -Akzeptorwechselwirkung vom Boratom zum Carbonyl-Liganden. Dies lässt sich durch den höheren Akzeptorcharakter des Germylen-Liganden in **9b** im Vergleich mit dem Germyl-Liganden in **8** erklären. Die Wellenzahl der Valenzschwingungsbande liegt im mittleren Bereich der Schwingungsbanden literaturbekannter Boraketene ( $1925\text{ cm}^{-1}$ – $2094\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[89-92, 170]</sup> Im Vergleich zur Wellenzahl der CO-Valenzschwingungsbande freien Kohlenstoffmonoxids ( $2143\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[117]</sup> ist die CO-Valenzschwingungsbande von **9b** in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Dies steht in guter Übereinstimmung mit

einer ausgeprägten Rückbindung vom Boratom zum Carbonyl-Liganden und der über DFT-Rechnungen bestimmten elektronischen Struktur.

### 3.2.3.2 Umsatz des Boraketens **8** mit Hydrazin

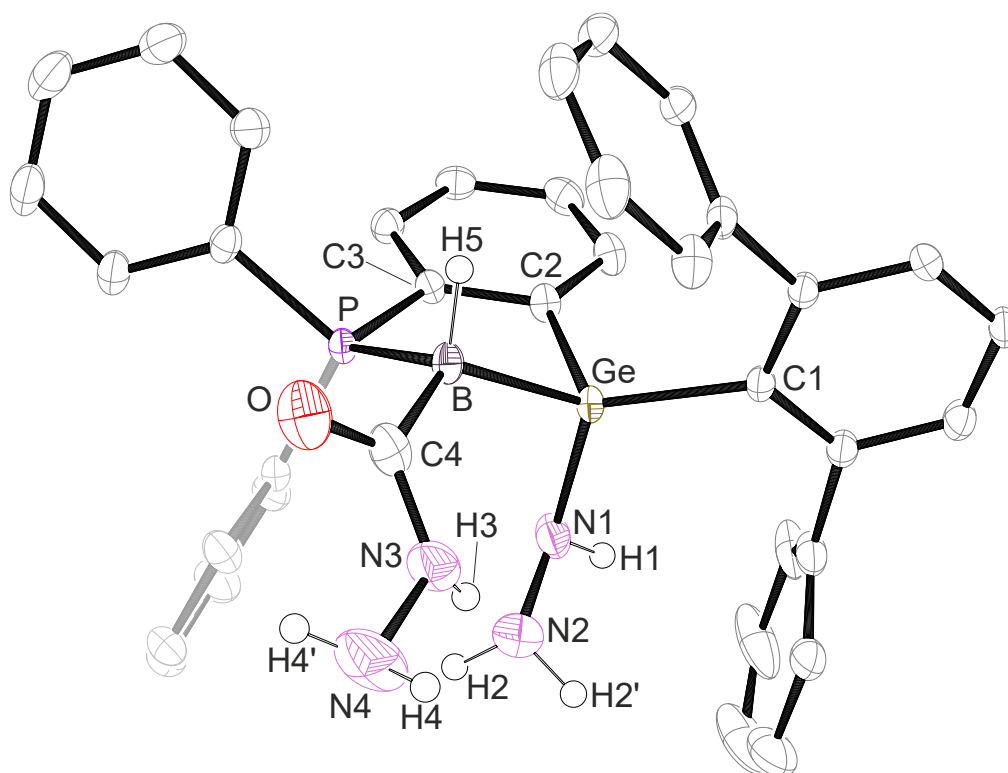
Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität des Boraketens **8** wurde dieses mit zwei Äquivalenten einer Maßlösung von Hydrazin versetzt (s. Schema 48).



**Schema 48:** Reaktion des Boraketens **8** mit Hydrazin zum Hydrazinogermylboracarbonylhydrazid **10**.

Die zunächst orange Reaktionslösung entfärbt sich im Verlauf der Reaktion vollständig, als Produkt wird das Carbonsäurehydrazid **10** erhalten. Auffällig an dieser Reaktion ist, dass bezogen auf eine Reaktion mit zwei Äquivalenten Hydrazin formal ein Äquivalent HBr eliminiert wird. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein drittes Äquivalent Hydrazin an der Reaktion beteiligt ist und als Base unter Bildung von Hydraziniumbromid agiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch kein Hydraziniumbromid isoliert und nachgewiesen, weshalb es sich hierbei lediglich um eine Vermutung auf Basis von Plausibilität handelt. Als Ursache dafür, dass eine selektive Reaktion mit drei Äquivalenten Hydrazin trotz Einsatz von nur zwei Äquivalenten beobachtet wird, wird eine Ungenauigkeit der gewählten Dosierungsmethode vermutet. Dies wird genauer in Abschnitt 5.2.13 im experimentellen Teil erläutert. Nach bestem Wissen des Autors sind Bor-substituierte Carbonsäurehydrazide mit Ausnahme einer Clusterverbindung von *Schaeffgen* aus dem Jahre 1971 in der Literatur nicht bekannt.<sup>[171]</sup> In der kristallographischen Strukturdatenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (Stand: 04.09.2024) konnte keine Molekülstruktur für eine gleichartige Verbindung gefunden werden. Für Germanium-substituierte Hydrazinderivate sind in der Literatur einige Beispiele bekannt.<sup>[172-184]</sup>

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Carbonsäurehydrazids **10** in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die aus dieser Analyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt und zeigt formal das Produkt einer Addition eines Hydrazinmoleküls und einer Substitution des Germanium-gebundenen Halogenidions durch ein Hydrazidion und der Eliminierung von HBr.



**Abbildung 16:** ORTEP-Darstellung des Carbonylhydrazids **10** in orthorhombischer Raumgruppe *Pbca*. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-N1 1.8599(18), Ge-B 2.096(2), B-P 1.939(2), B-C4 1.612(3), C4-O 1.243(3), C4-N3 1.347(3), N3-N4 1.436(3), N1-N2 1.419(3), N1-Ge-C2 95.94(9), N1-Ge-C1 113.96(8), C2-Ge-C1 107.86(7), N1-Ge-B 107.21(8), C2-Ge-B 95.65(8), C1-Ge-B 129.27(8), C4-B-P 111.16(13), C4-B-Ge 125.42(15), P-B-Ge 95.16(9), C4-B-H5 112.7(14), P-B-H5 101.8(14), P-B-H5 101.8(14), Ge-B-H5 106.9(13), N3-N4-H4' 110(2), N3-N4-H4 108(2), H4-N4-H4' 113(3), C4-N3-N4 119.1(2), C4-N3-H3 120.5(18), N4-N3-H3 112.2(18), N2-N1-Ge 118.58(16), N2-N1-H1 108.6(17), Ge-N1-H1 114.6(16), N1-N2-H2' 110.9(19), N1-N2-H4 108.6(18), H4'-N2-H4 102(2), O-C4-N3 120.0(2), O-C4-B 122.9(2), N3-C4-B 117.07(19).

Aus der Molekülstruktur ist eine tetraedrische Koordinationsgeometrie um das Boratom und das Germaniumatom, sowie eine deutliche Verlängerung der Ge-B-Bindung (2.096(2) Å) im Vergleich zur entsprechenden Bindung des Boraketens **8** (1.999(2) Å) ersichtlich. Die Ge-B-Bindungslänge liegt im Bereich derer der Gernylborane **II<sub>a</sub>**-**II<sub>c</sub>** sowie weiterer Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å).<sup>[102-104, 156-158]</sup> Das Carbonyl-C-Atom C4 ist, wie für Carbonylverbindungen zu erwarten, annähernd trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 359.97°). Die Bindungslänge zwischen dem Germaniumatom und dem Stickstoffatom N1 des Hydrazid-Liganden beträgt 1.8599(18) Å und liegt damit im Bereich literaturbekannter Germaniumhydrazide (1.792(4) Å – 2.280(10) Å).<sup>[172-184]</sup> Die interatomaren Abstände zwischen N1 und N2 (1.419(3) Å) bzw. N3 und N4 (1.4363(3) Å) sind vergleichbar mit analogen Bindungslängen in anderen Tetrel-Hydraziden (1.390(5) Å – 1.457(5) Å) und sind damit in den Bereich von N-N-Einfachbindungen einzuordnen.<sup>[153, 172-173, 175-182, 184]</sup> Die

Stickstoffatome N1, N2 und N4 sind trigonal pyramidal koordiniert (Winkelsummen: N1 341.8°, N2 321.5°, N4 331.7°), was in guter Übereinstimmung mit einer  $sp^3$ -Hybridisierung und der Lokalisierung eines freien Elektronenpaars auf den Stickstoffatomen steht. Die größere Summe der Bindungswinkel um das Stickstoffatom N3 (351.9°) und die damit im Vergleich zu den anderen Stickstoffatomen höhere Planarität deutet auf (partielle) Delokalisation des freien Elektronenpaars zwischen N3 und der benachbarten Carbonylgruppe hin. Dies lässt sich gut in Einklang bringen mit der C4-N3-Bindungslänge von 1.347(3) Å und der Länge der C4-O-Doppelbindung (1.243(3) Å), welche vergleichbar mit organischen Carbonsäureamiden sind, in denen eine solche Bindungssituation ebenfalls vorhanden ist.<sup>[185]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung des Carbonsäurehydrazids **10** gelang aufgrund unzureichender Reinheit im Rahmen dieser Arbeit nicht, weshalb im Folgenden nur auf charakteristische Resonanzen eingegangen wird. Eine eindeutige Zuordnung der N-gebundenen Wasserstoffatome zu Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erreicht werden. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $-27.6$  ppm beobachtbar. Die Resonanz ist im Vergleich zu der des Boraketens **8** ( $-39.7$  ppm) in Richtung höherer Frequenzen verschoben. Die Kopplung zum Phosphoratom ist nicht aufgelöst, wodurch die Resonanz als breites Singulett detektiert wird. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $25.1$  ppm, was im Vergleich zur Resonanz des Boraketens **8** ( $40.1$  ppm) einer Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen entspricht.

### 3.2.4 Vergleich der Salze **5a**, **7** und **9b**

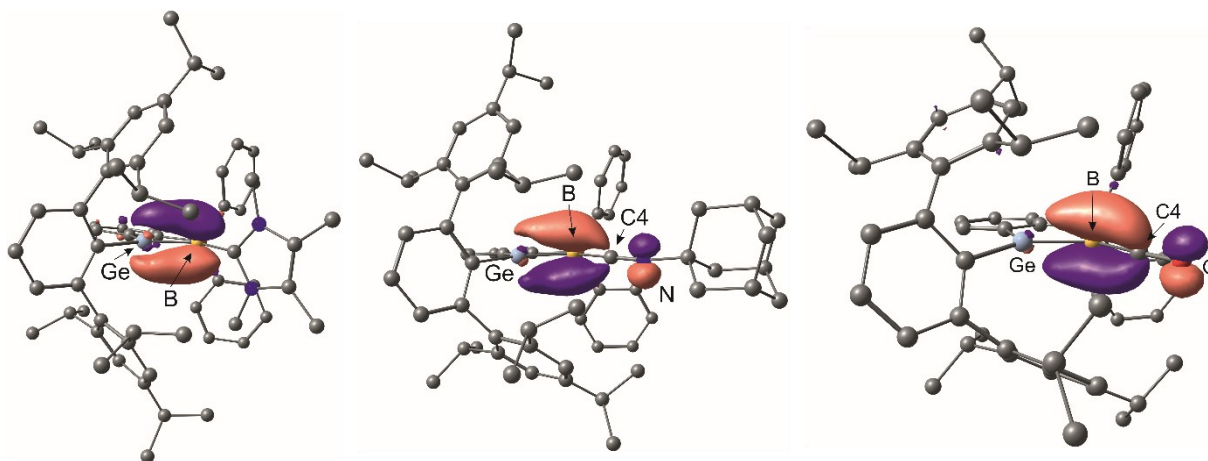
Die bereits in den Abschnitten 3.2.1.1, 3.2.2.3 und 3.2.3.1 beschriebenen Unterschiede zwischen den elektronischen Strukturen der Kationen **5a**, **7** und **9b** bieten die Möglichkeit zur Betrachtung des Einflusses des Liganden auf das  $\pi$ -System und die räumliche Lokalisierung der  $\pi$ -Bindung in den entsprechenden Kationen. Um einen direkten und übersichtlichen Vergleich dieser Eigenschaften zu gewähren, soll im Folgenden eine Zusammenfassung der Eigenschaften der Kationen der Salze **5a**, **7** und **9b** gegeben werden.

Mit zunehmendem  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Bor-gebundenen Liganden kann der Trend einer Zunahme der Ge-B-Bindungslänge und einer Abnahme der B-C-Bindungslänge beobachtet werden.

**Tabelle 1:** Übersicht über Bindungslängen zwischen B und Ge bzw. B und C in den Kationen **5a**, **7** und **9b**.

Ge-B [Å]	Verbindung	B-C [Å]
1.890(2)	$^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Germaboreniumsalz <b>5a</b>	1.5262(3)
1.912(3)	Ad-NC-Germaboreniumsalz <b>7</b>	1.483(4)
1.931(2)	kationisches Boraketen <b>9b</b>	1.437(3)

Dieser Trend kann durch eine mit steigendem Akzeptorcharakter des Liganden zunehmende Lokalisierung der  $\pi$ -Bindung zwischen B und C erklärt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen, welche als Hauptstrukturformel für die Kationen **5a** und **7** Germaboreniumkationen ergeben, während das Kation **9b** besser als ein Gernylen- und Phosphan-koodiniertes kationisches Boraketen beschrieben wird. Die MOs, die jeweils das HOMO und damit die  $\pi$ -Bindung der Kationen darstellen, sind in Abbildung 17 einander gegenübergestellt.



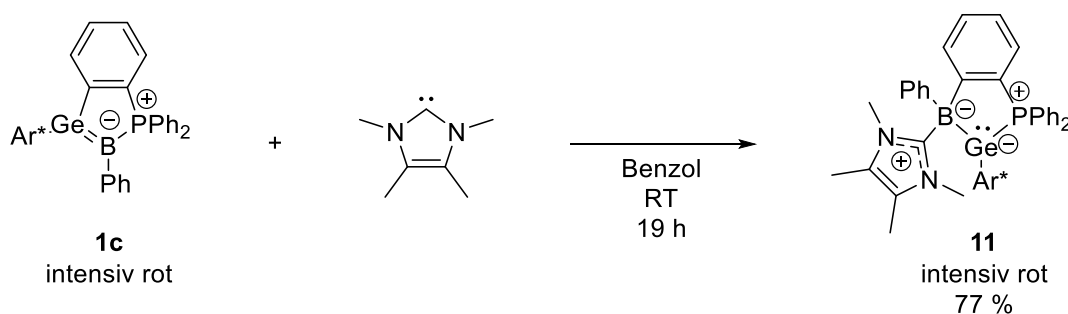
**Abbildung 17:** Vergleich der MOs der Kationen **5a**, **7** und **9b**, welche jeweils das HOMO der Moleküle darstellen und der Ge-B- $\pi$ -Bindung (**5a** und **7**) bzw. der B-C- $\pi$ -Bindung (**9b**) entsprechen (contour value 0.062).<sup>[138]</sup>

Der hohe Akzeptorcharakter des CO-Liganden wird durch die niedrige Wellenzahl der CO-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum ( $2024\text{ cm}^{-1}$ ) verdeutlicht, welche eine Schwächung der CO-Bindung aufgrund der Besetzung antibindender Orbitale wiedergibt. Die geringfügig ausgeprägte Akzeptorfähigkeit des <sup>Me</sup>NHCs und des Adamantyl-Isonitril-Liganden im Vergleich zum CO zeigt sich auch in strukturellen Eigenschaften wie der nicht koplanaren Anordnung der heterozyklischen Einheit des Carbens im Germaboreniumion **5a** oder dem hohen B-C-N-Bindungswinkel im Kation **7**, welche jeweils auf eine nur geringfügig ausgeprägte Rückbindung auf das Kohlenstoffatom C4 hindeuten. Die unterschiedlich starke Akzeptorfähigkeit von CO- und Isonitril-Liganden wurde bereits von *Braunschweig* in einem CO- und Isonitril-koodinierten Arylborylen [ $\text{Ar}^*\text{B}(\text{CO})\text{CNDipp}$ ] demonstriert, in dem beide Liganden direkt miteinander um das freie Elektronenpaar eines Borylens konkurrieren, wobei in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit das freie Elektronenpaar des Borylens hauptsächlich in der B-C- $\pi$ -Bindung zum CO-Liganden lokalisiert ist.<sup>[91]</sup>

### 3.2.5 Reaktion des Phenylgermaborens **1c** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$

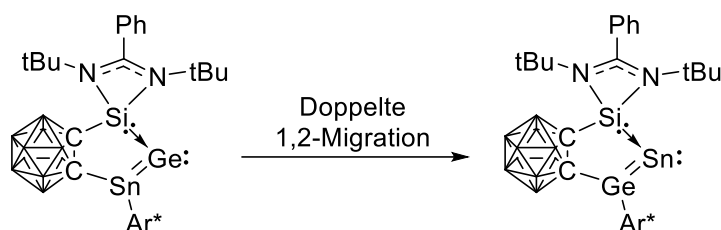
Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden teilweise im Rahmen der Bachelorarbeit von *Lukas Jenner* durchgeführt und sind in der entsprechenden Thesis bereits beschrieben.<sup>[8]</sup>

Die Ergebnisse der Reaktionen aus Abschnitt 3.2.1 warfen die Frage auf, welche Reaktivität *N*-heterozyklische Carbene gegenüber dem Phenyl-substituierten Germaboren **1c** aufweisen, da erwartet wurde, dass der Phenyl-Substituent in **1c** im Gegensatz zum Brom-Substituenten in **1b** nicht als Nukleofug agiert. Zur Untersuchung dieser Reaktivität wurde das Germaboren **1c** mit einem Äquivalent  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  in Benzol umgesetzt. Hierbei konnte analog zur Reaktion mit dem Brom-substituierten Germaboren **1b** ein nukleophiler Angriff des NHCs auf das Boratom beobachtet werden. Gemäß der Erwartung findet jedoch keine Eliminierung des Phenyl-Substituenten statt. Stattdessen tritt formal eine Umlagerung unter Austausch der Positionen der  $[\text{Ar}^*\text{Ge}]$ -Einheit und der durch Koordination des  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ s entstandenen  $[\text{BPh}(\text{Me}^{\text{NHC}})]$ -Einheit auf. Dabei bleibt der fünfgliedrige Ring erhalten und als Produkt der Reaktion bildet sich das Phosphan-stabilisierte Borylgermylen **11** (s. Schema 49).



**Schema 49:** Reaktion des Germaborens **1c** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  zum Borylgermylen **11**.

Eine analoge Reaktion konnte trotz sorgfältiger Recherche in der Literatur nicht gefunden werden. Eine Reaktion, in der ein ähnlicher Austausch zweier Atome im Ring stattfindet, wurde kürzlich von *Mo et al.* beschrieben und ist in Schema 50 dargestellt.<sup>[186]</sup>

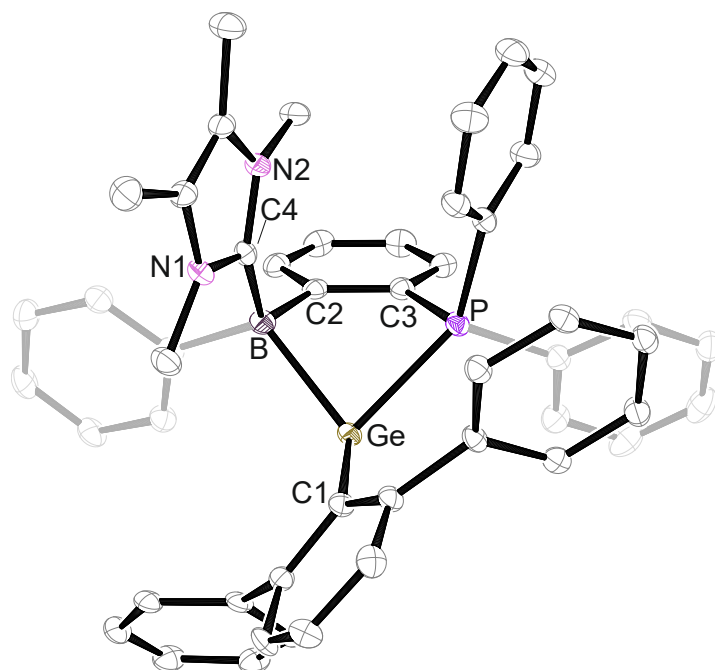


**Schema 50:** Thermisch induzierte Umlagerung eines Stannagermavinylidens zu einem Germastannavinyliden durch doppelte 1,2-Migration nach *Mo et al.*<sup>[186]</sup>

Dabei handelt es sich um eine Umlagerung im Ring durch eine zweifache 1,2 Migration der Kohlenstoff-Substituenten, des Carborans und des Terphenyl-Liganden. Der Unterschied zur Umlagerung des Germaborens **1c** zum Borylgermylen **11** ist hierbei, dass zusätzlich zur Umlagerung im Ring auch eine Migration des Terphenyl-Liganden stattfindet.<sup>[186]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine mechanistischen Studien durchgeführt und es liegen keine experimentellen Hinweise auf die Existenz von Intermediaten vor, so dass zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit keine fundierte Aussage über den Mechanismus der Reaktion von **1c** zu **11** getroffen werden kann.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kühlen einer konzentrierten Lösung des Borylgermylens **11** in Diethylether auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Die hieraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Borylgermylens **11** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C1 2.068(2), Ge-B 2.260(3), Ge-P 2.4248(7), B-C4 1.618(3), C1-Ge-B 119.70(10), C1-Ge-P 118.15(7), B-Ge-P 81.47(7), C3-P-Ge 89.65(8), C4-B-C2 116.9(2), C4-B-Ge 116.38(17), C2-B-Ge 96.00(15).

Bemerkenswert ist in der Molekülstruktur die stark pyramidalisierte Koordinationsumgebung des trivalenten Germaniumatoms (Winkelsumme  $319.3^{\circ}$ ), welche auf die Lokalisierung eines freien Elektronenpaars an diesem Atom hindeutet. Dieses Strukturmotiv ist vergleichbar mit dem 2019 von *Kinjo* publizierten Phosphan-stabilisierten Alkyl(boryl)germylen, in dem das Germaniumatom ebenfalls von den Elementen Bor, Phosphor und Kohlenstoff trivalent koordiniert ist und ebenfalls über eine trigonal-pyramidale Koordinationssphäre verfügt (Winkelsumme  $308.9^{\circ}$ ).<sup>[187]</sup> Darüber hinaus ist der interatomare Ge-P-Abstand des Borylgermylens **11** ( $2.4248(7)\text{ Å}$ ) vergleichbar mit dem in *Kinjos* Borylgermylen ( $2.4108(6)\text{ Å}$ )<sup>[187]</sup> und weiteren Phosphan-stabilisierten Germylenen ( $2.399(2)\text{ Å}$  –  $2.4849(6)\text{ Å}$ )<sup>[188-191]</sup>. Die Ge-B-Bindungslänge ist mit  $2.260(3)\text{ Å}$  im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Germylboran **IIc** ( $2.103(3)\text{ Å}$ ) sowie in *Kinjos* Borylgermylen ( $2.121(2)\text{ Å}$ )<sup>[187]</sup> deutlich verlängert und ist auch im Vergleich zu der Mehrzahl vieler weiterer Ge-B-Einfachbindungen ( $1.988(7)\text{ Å}$  –  $2.129(6)\text{ Å}$ ) lang.<sup>[102-104, 156-158]</sup> Vergleichbare interatomare Abstände zwischen Germanium- und Boratomen kommen in der Literatur beispielsweise in Germacarboran-Clustern

(2.091(6) Å – 2.593(5) Å)<sup>[192-200]</sup>, Germanium-Borolkomplexen (2.272(1) Å – 2.3361(7) Å)<sup>[201-202]</sup> oder Koordinationsverbindungen von Germylenen mit Perfluortriphenylboran (2.223(3) Å – 2.260(13) Å)<sup>[203-204]</sup> vor.

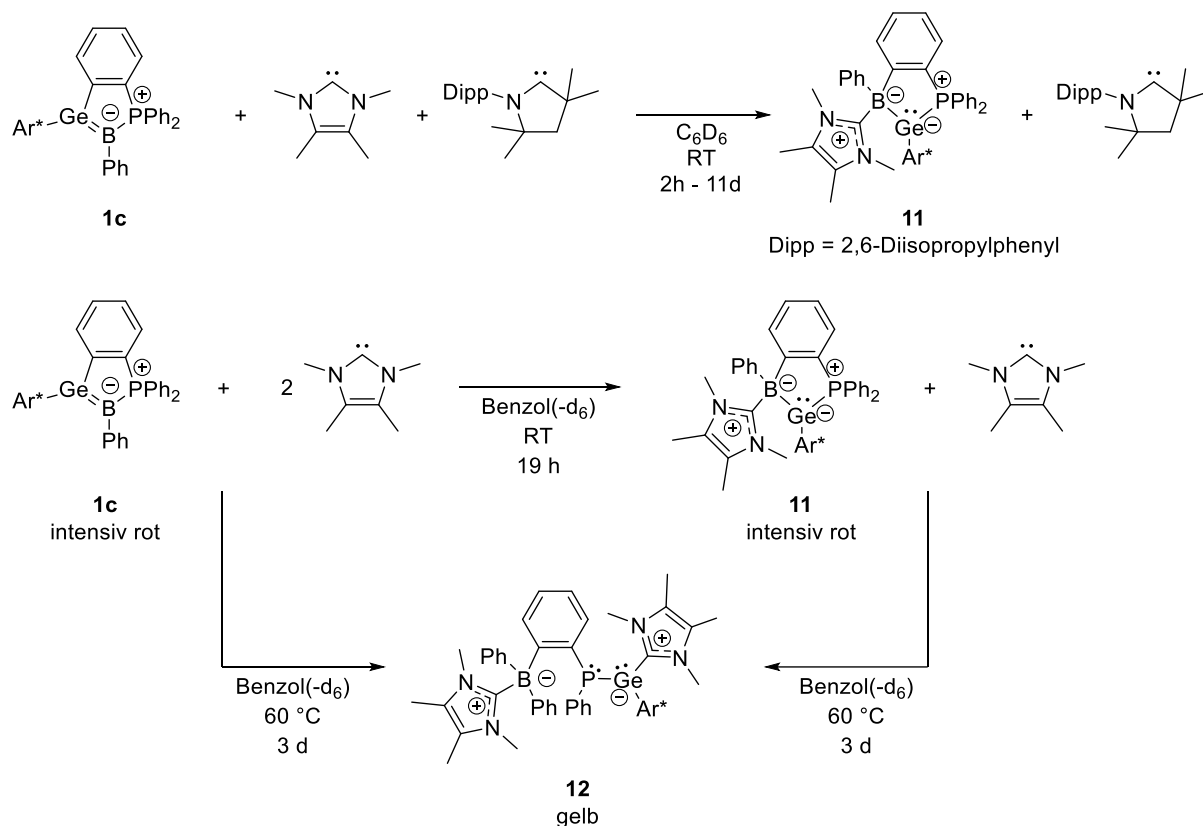
**NMR-Spektroskopie:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnten alle Resonanzen der Ligand-gebundenen Wasserstoffatome gefunden und zugeordnet werden und keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum konnte keine Resonanz des Bor-gebundenen Carben-Kohlenstoffatoms (C4) gefunden werden, was vermutlich auf eine starke Verbreiterung aufgrund der Kopplung zum Boratom zurückzuführen ist. Darüber hinaus beinhaltet das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum keine weiteren Auffälligkeiten. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kann eine Resonanz als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von –9.3 ppm gefunden werden. Die Resonanz ist im Vergleich zu der des Germaborens **1c** (16.2 ppm)<sup>[104]</sup> in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben, was konsistent mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms ist. Die Verschiebung liegt im Bereich der Resonanzen Carben-stabilsierter Borane (–18.4 ppm – 1.98 ppm)<sup>[76, 78, 205-207]</sup> und anderer Ligand-stabilsierter Borane wie den als Edukt für die Synthese der Germaborene **1a** – **1c** eingesetzten Germylboranen **IIa** – **IIc** (–13.1 ppm bis –0.5 ppm).<sup>[103-104]</sup> Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von –7.7 ppm, welches im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1c** (12.6 ppm)<sup>[104]</sup> in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben ist.

#### 3.2.6 Reaktion des Phenylgermaborens mit zwei Äquivalenten <sup>Me</sup>NHC

Wie bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben, sind die Germaborene **1a** – **1c** zum Transfer eines Borylenfragments auf Azide fähig. Es wurde untersucht, ob in der unter Abschnitt 3.2.5 beschriebenen ungewöhnlichen Umlagerungsreaktion ein Borylen bzw. eine borylenoide Spezies als Intermediat auftritt. Hierfür wurde das Phenylgermaboren **1c** mit zwei Äquivalenten <sup>Me</sup>NHC oder einem Gemisch aus einem Äquivalent <sup>Me</sup>NHC und einem Äquivalent eines Di-*iso*-propylphenyl-substituierten zyklischen Alkylaminocarbens (<sup>Dipp</sup>CAAC) versetzt. Ziel dieses Ansatzes war es, ein eventuell intermediär gebildetes Borylen(oid) als zweifach *Lewis*-Base stabilisiertes Borylen abzufangen und zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen. Carben-stabilisierte Borylene konnten zuvor beispielsweise von *Braunschweig* und *Bertrand* in Abfangreaktionen isoliert werden und lieferten experimentelle Hinweise auf das Auftreten von Borylenen als reaktive Intermediate.<sup>[76, 208]</sup> Bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde jedoch spektroskopisch stets direkt die Bildung des Borylgermylens **11** und kein Umsatz des jeweils zusätzlich zugegebenen Carbens nachgewiesen, sodass aus den experimentellen Daten nicht auf das Auftreten eines Borylen(oid)s als Intermediat geschlossen werden kann.

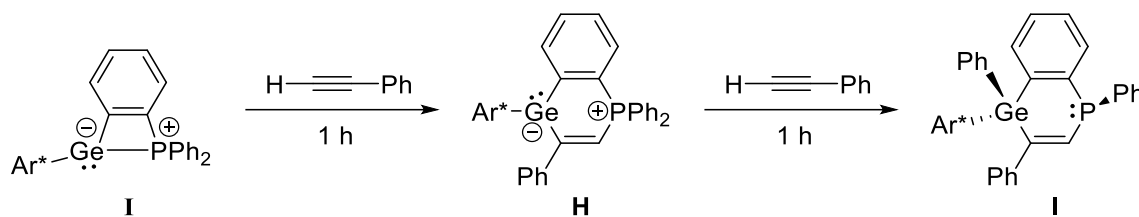
Wird das Gemisch aus dem Borylgermylen **11** und dem nicht umgesetzten zweiten Äquivalent des <sup>Me</sup>NHCs auf 60 °C erwärmt, färbt sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch gelb und es kann NMR-spektroskopisch die selektive Umsetzung des Borylgermylens **11** zu einer neuen Verbindung

nachgewiesen werden. Eine direkte Umsetzung des Phenylgermylborens **1c** mit zwei Äquivalenten <sup>Me</sup>NHC bei 60 °C führt zum gleichen Ergebnis (s. Schema 51).



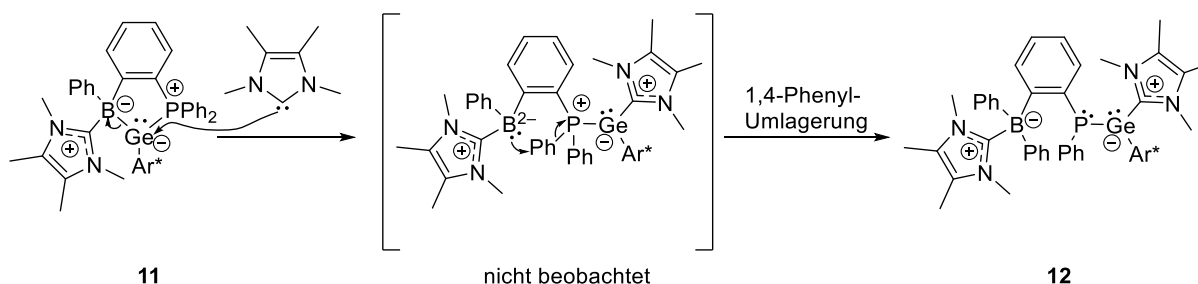
**Schema 51:** Übersicht über die Reaktionen zur Untersuchung des Mechanismus der Umlagerung von **1c** zum Borylgermylen **11** und Isolation des {(Borylaryl)phosphanyl}germylens **12**.

Das Produkt der zweiten Umlagerung ist das Bis-<sup>Me</sup>NHC-Addukt eines {(Borylaryl)-phosphanyl}germylens, dessen Entstehung formal betrachtet durch eine Ringöffnung von **11** durch Bruch der Germanium-Bor-Bindung und Migration einer Phenylgruppe vom Phosphoratom auf das Boratom erklärt werden kann. Vergleichbare Reaktionen sind in der Literatur zum Beispiel für Phenyltransferreaktionen von Phosphanen auf Übergangsmetalle wie Platin, Palladium und Ruthenium beschrieben.<sup>[209-212]</sup> Eine weitere vergleichbare Reaktion konnte in der Arbeitsgruppe des Autors von *Krebs* beim Umsatz des intramolekularen Germylen-Phosphan-*Lewis*-Paares **I** mit Phenylacetylen beobachtet werden. Hierbei findet formal zunächst eine Insertion des Alkins in die Ge-P-Bindung statt, wobei das Germylanion **H** entsteht, welches darauffolgend durch einen Phenyltransfer von Phosphor auf Germanium über eine 1,4-Phenylmigration zum (Phosphanylaryl)german **I** umlagert.<sup>[32]</sup> Die entsprechende Reaktion ist in Schema 52 dargestellt.



**Schema 52:** Insertion von Phenylacetylen in das Germylen-Phosphan-*Lewis*-Paar **I** und darauffolgende 1,4-Migration einer Phenylgruppe von Phosphor auf Germanium nach *Krebs*.<sup>[32]</sup>

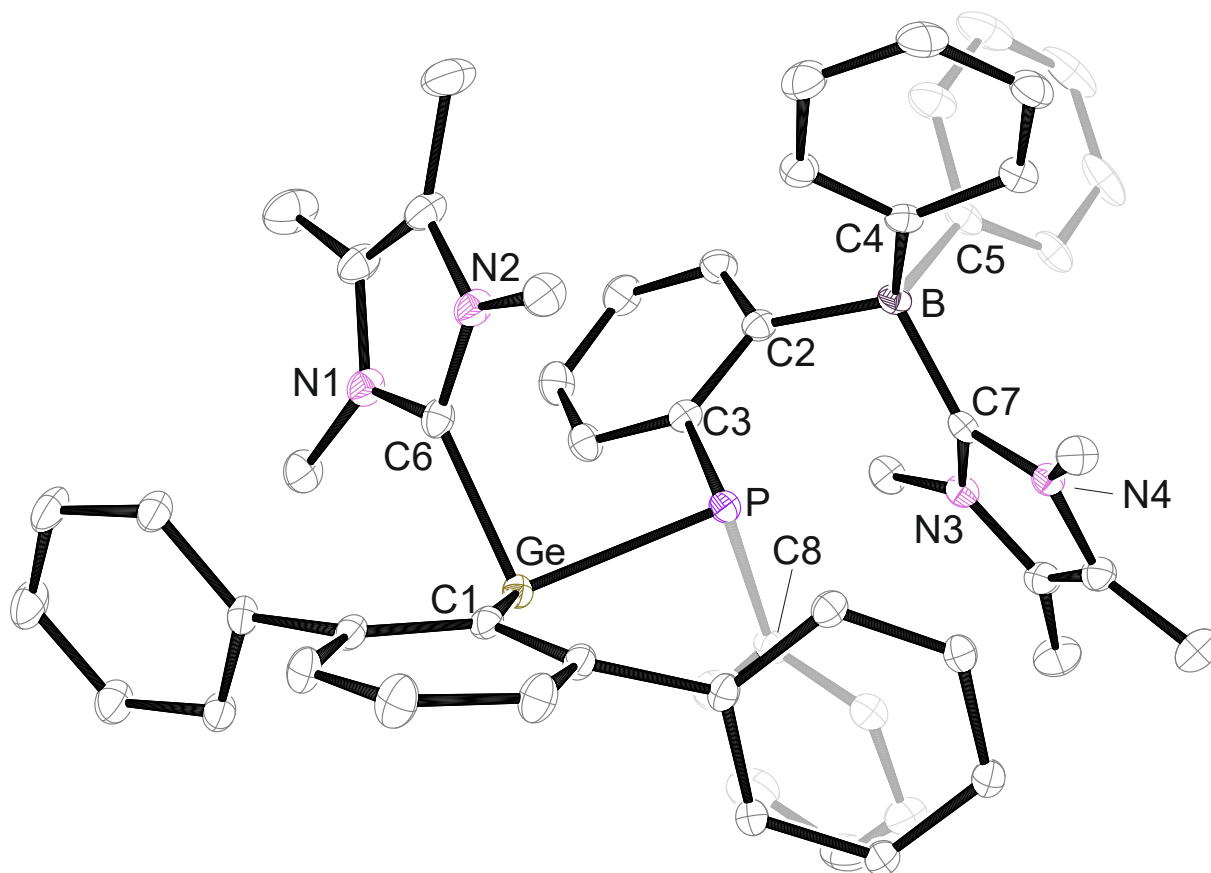
Es existieren einige Beispiele für 1,4-Phenylumlagerungen in Reaktionen organischer Moleküle in der Literatur.<sup>[213-217]</sup> Unter diesen ist eine Publikation von *Bordwell*, in der für die 1,4-Phenylumlagerung ein sechsgliedriger Ring als Übergangszustand postuliert wird, welcher eine Boots-konformation aufweist und damit strukturelle Ähnlichkeit mit dem Intermediat **H** von *Krebs* aufweist.<sup>[32, 213]</sup> Auf Basis der zweistufigen Reaktion des Germylen-Phosphan-*Lewis*-Paares **I** zum (Phosphanylaryl)german **I** kann für den Mechanismus der Umlagerung des Borylgermylens **11** eine vergleichbare Reaktion als Vorschlag formuliert werden. Schema 53 bildet den vorgeschlagenen Mechanismus ab, in dem zunächst durch die Koordination des Carbens an das Germylen eine heterolytische Spaltung der Ge-B-Bindung unter Bildung eines Germylens und eines Boryldianions abläuft. Anders als bei der in Schema 52 dargestellten Reaktion findet hier der Phenyltransfer nun nicht auf das trivalente Germylanion, sondern eine 1,4-Phenylmigration auf das Boryldianion statt.



**Schema 53:** Vorschlag für den Mechanismus der Umlagerung des Borylgermylens **11** über eine 1,4-Phenylumlagerung.

Dieser Mechanismus basiert lediglich auf der Analogie der in Summe ablaufenden Reaktion zur zweistufigen Umlagerung des Germylen-Phosphan-*Lewis*-Paares **I** zum (Phosphanylaryl)german **I**. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weder experimentelle noch theoretische Studien zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt und es existieren bislang keine experimentellen Befunde, die den vorgeschlagenen Mechanismus stützen, sodass der tatsächlich ablaufende Reaktionsmechanismus vorerst ungeklärt bleibt.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung von **12** in Benzol erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des {(Borylaryl)phosphanyl}germylens **12** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersicht sind alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Benzol ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Ge 2.0590(12), C6-Ge 2.0731(13), Ge-P 2.5004(3), B-C7 1.6570(18), C1-Ge-C6 96.47(5), C1-Ge-P 112.29(3), C6-Ge-P 92.11(4), C8-P-C3 99.93(6), C8-P-Ge 93.06(4), C3-P-Ge 100.57(4), C4-B-C7 117.72(10), C4-B-C2 113.03(10), C7-B-C2 106.62(9), C4-B-C5 102.19(9), C7-B-C5 105.01(10), C2-B-C5 112.01(10).

Das Germaniumatom ist weiterhin dreifach koordiniert und ist im Vergleich zum Germaniumatom des Borylgermylens **11** (Winkelsumme  $319.3^\circ$ ) stärker pyramidalisiert (Winkelsumme  $300.9^\circ$ ), was auf das weiterhin bestehende Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Germaniumatom hinweist. Das Phosphoratom besitzt ebenfalls eine trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie (Winkelsumme  $293.6^\circ$ ), was auch hier auf die Lokalisierung eines freien Elektronenpaares hinweist und so das Bild zweier freier Elektronenpaare in zueinander vicinaler Stellung ergibt. Die Ge-P-Bindung ist mit einer Länge von  $2.5004(3)$  Å im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Borylgermylen ( $2.4248(7)$  Å) deutlich verlängert. Moleküle mit dem Strukturmotiv einer direkten Bindung zwischen einem dreifach koordinierten Germaniumatom und einem dreifach koordinierten Phosphoratom mit zwei freien Elektronenpaaren in vicinaler Stellung zueinander sind literaturbekannt und besitzen vergleichbare interatomare Ge-P-Abstände ( $2.333(1)$  Å –  $2.5319(14)$  Å)<sup>[218-223]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die Resonanz der Phosphaneinheit wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-40.2\text{ ppm}$  detektiert und ist damit im Vergleich zu den Resonanzen des Borylgermylens **11** ( $-7.7\text{ ppm}$ ) und des Phenylgermaborens **1c** ( $12.6\text{ ppm}$ ) stark in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben.<sup>[104]</sup> Die Resonanz der Borat-Einheit wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-8.3\text{ ppm}$  detektiert und ist im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Borylgermylens **11** ( $-9.3\text{ ppm}$ ) geringfügig in Richtung höherer Frequenzen verschoben. Die chemische Verschiebung der Resonanz liegt wie die des Borylgermylens **11** im Bereich der Frequenzen anderer Carben-stabilsierter Borane ( $-18.4\text{ ppm} - 1.98\text{ ppm}$ )<sup>[76, 78, 205-207]</sup> und Phosphan-stabilsierter Germylborane **2a – 2c** ( $-13.1\text{ ppm}$  bis  $-0.5\text{ ppm}$ ).<sup>[103-104]</sup>

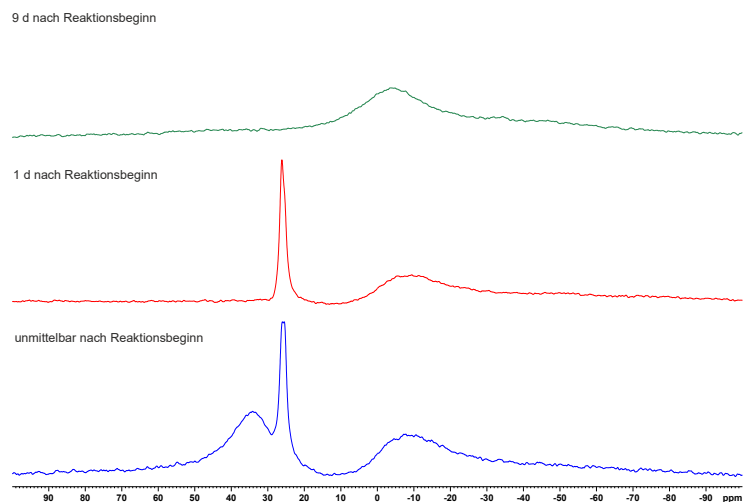
### 3.3 Reaktionen des Germaborens mit Aminen

Eines der fundamentalen Forschungsgebiete metallorganischer Chemie ist die Aktivierung kleiner Moleküle, unter anderem wegen des Potenzials zur Darstellung komplexerer Moleküle für die chemische Synthese aus einfach zugänglichen und relativ kostengünstigen Bausteinen wie  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  oder  $NH_3$ . Reagenzien und Katalysatoren zur Aktivierung kleiner Moleküle sind größtenteils Übergangsmetall-basiert, jedoch konnten in der moderneren Forschung Fortschritte im Bereich der Aktivierung kleiner Moleküle mit Hauptgruppenelementverbindungen erreicht werden. Die Verwendung Hauptgruppenelement-basierter Verbindungen zur Aktivierung kleiner Moleküle ist vor allem hinsichtlich der im Vergleich zu Übergangsmetallen oft geringeren Toxizität, höheren Verfügbarkeit und damit verbundenen geringeren Kosten attraktiv. Die Aktivierung der N-H-Bindung des Ammoniaks und anderer Amine durch Hauptgruppenelementverbindungen wurde bereits häufig untersucht. Eine der größeren Herausforderungen auf dem Gebiet der Aktivierung des Ammoniaks ist die Spaltung der N-H-Bindung, da selbst bei der Verwendung von Übergangsmetallverbindungen häufig die Bildung einfacher *Lewis*-Säure-Base Addukte gegenüber einer N-H-Aktivierung bevorzugt wird, was sich unter anderem auf die Elektrophilie der Metalle zurückführen lässt.<sup>[224-226]</sup> In den folgenden Abschnitten wird über die Reaktionen der Germaborene mit Aminen berichtet.

#### 3.3.1 Reaktion des Bromgermaborens mit Ammoniak

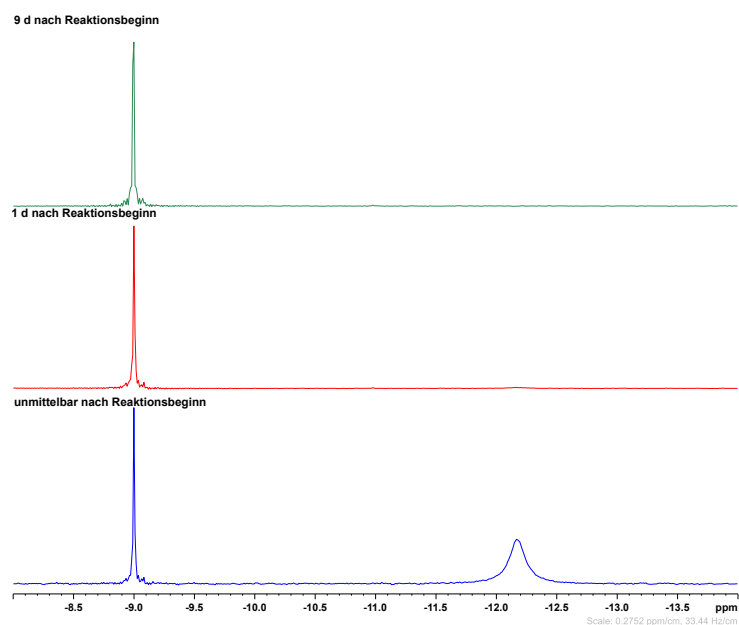
Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, beschäftigte sich *Zweigart* aus der Arbeitsgruppe um *Wesemann* mit der Untersuchung der Reaktivität von Stannaborenen. Unter anderem wurde dabei eine Hydroaminierung des Stannaboreniumsalzes  $F_a$  beobachtet. Diese Hydroaminierung weist eine der berechneten Polarität der Sn-B-Doppelbindung entsprechenden Regioselektivität auf und ist damit ein experimenteller Nachweis für diese Bindungspolarität (s. Abschnitt 2.3.4).<sup>[109]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob das Germaboren **1b** auf analoge Weise mit Ammoniak reagiert. Dafür wurde mithilfe der „freeze-pump-thaw“-Technik die Argonatmosphäre über der Lösung des Germaborens **1b** entfernt und gegen eine Atmosphäre von Ammoniak (1 atm) ersetzt. Unmittelbar nach Reaktionsbeginn ist eine Entfärbung der Reaktionslösung sowie die Fällung eines farblosen Feststoffes zu beobachten. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind zwei neue Resonanzen beobachtbar: Ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 25.8 ppm und eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 34.0 ppm. Innerhalb eines Tages ist die verbreiterte Resonanz nicht mehr erkennbar und nach neun Tagen ist nur noch das Hintergrundsignal, welches durch das Borosilikatglas der verwendeten NMR-Rohre verursacht wird, erkennbar (s. Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches aus dem Germaboren **1b** und Ammoniak unmittelbar nach Beginn der Reaktion (unten), 1 d nach Reaktionsbeginn (Mitte), 9 d nach Reaktionsbeginn (oben).

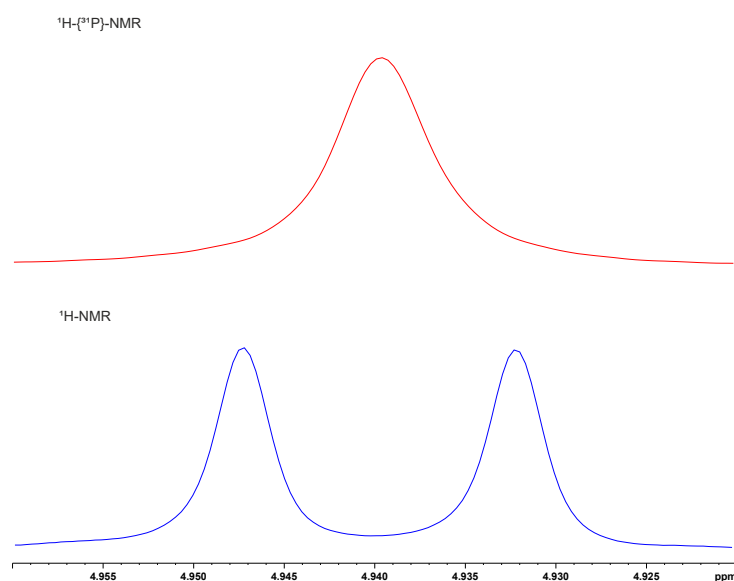
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann eine vergleichbare Entwicklung beobachtet werden. Unmittelbar nach Reaktionsbeginn ist eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $-12.2\text{ ppm}$  und ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-9.0\text{ ppm}$  zu beobachten. Die breite Resonanz ist bereits nach einer Reaktionsdauer von einem Tag nicht mehr erkennbar, das Singulett bleibt im Gegensatz zur Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auch nach einigen Tagen sichtbar (s. Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches aus dem Germaboren **1b** und Ammoniak unmittelbar nach Beginn der Reaktion (unten), 1 d nach Reaktionsbeginn (Mitte), 9 d nach Reaktionsbeginn (oben).

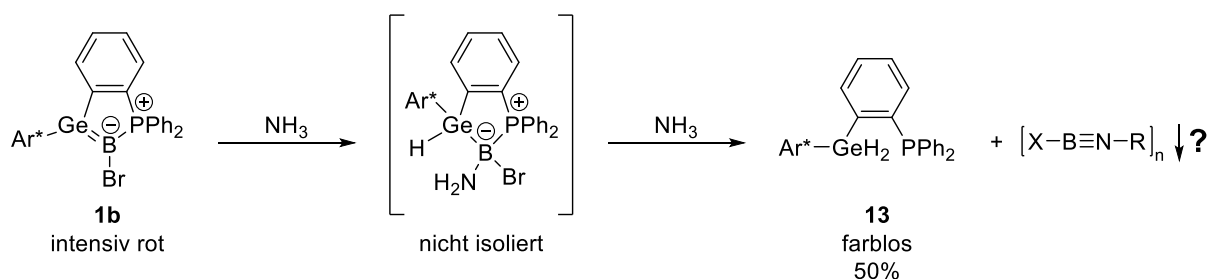
Auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind unmittelbar nach Reaktionsbeginn zwei Sätze an Signalen für den Liganden erkennbar, von denen einer nach einer Reaktionsdauer von einem Tag nicht mehr sichtbar ist.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist eine zweistufige Reaktion mit Ammoniak, wobei ein Intermediat entsteht, welches die verbreiterten Resonanzen in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren erzeugt. Das Intermediat reagiert vermutlich mit einem zweiten Äquivalent des Ammoniaks und bildet die Produkte, welche im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Dublett und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Singulett ergeben. Da die Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach einigen Tagen nicht mehr erkennbar ist, während die Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unverändert bleibt, ist anzunehmen, dass die beiden Resonanzen nicht derselben Verbindung zuzuordnen sind. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der bei der beobachteten Fällung entstandene Feststoff der Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zuzuordnen ist, während das zweite Produkt der Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zuzuordnen ist und in Lösung bleibt. Diese Annahme konnte nach Abtrennen des Feststoffes und Isolation der gelösten Verbindung durch Kristallisation und anschließende röntgendiffraktometrische Strukturanalyse im Einkristall bestätigt werden (s. unten). Die gelöste Verbindung ist das (*o*-Phosphanylaryl)german **13**, welches nach Aufarbeitung und Kristallisation in mäßiger Ausbeute erhalten wird (s. Schema 54). Die chemische Verschiebung der Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $-9.0\text{ ppm}$ ) ist vergleichbar mit den Resonanzen anderer Arylphosphate ( $-29.4\text{ ppm}$  bis  $-3.1\text{ ppm}$ )<sup>[227]</sup> sowie der Germyliminoborane von *Raiser*, in denen das Phosphan nicht koordiniert vorliegt ( $-10.5\text{ ppm}$  bis  $-9.4\text{ ppm}$ ).<sup>[104]</sup> Die Resonanz der Germanium-gebundenen Wasserstoffatome ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $4.94\text{ ppm}$  zu beobachten und ist vergleichbar mit literaturbekannten Germanium(IV)hydriden ( $3.58\text{ ppm}$  –  $6.89\text{ ppm}$ )<sup>[228-230]</sup>. Die Resonanz spaltet durch eine  $^4J$ -Kopplung zum Phosphoratom mit einer Kopplungskonstante von  $6.0\text{ Hz}$  zu einem Dublett auf, was durch die Durchführung eines  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Experiments bestätigt werden konnte. Abbildung 22 zeigt den Ausschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, welche die entsprechenden Resonanzen enthalten.



**Abbildung 22:** Vergleich der Resonanzen der Germanium-gebundenen Wasserstoffatome im (Phosphanylaryl)german **13**:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (unten),  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben).

Eine vergleichbare Resonanz konnte auch im zweiten Signalsatz des zuvor beschriebenen Gemisches aus Produkt und Intermediat beobachtet werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch im gebildeten Intermediat Germanium-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, die mit dem Phosphoratom koppeln. Außerdem deutet die Verbreiterung der Resonanzen des Intermediats in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf einen B-P-Kontakt hin. Insgesamt erscheint hieraus die in Schema 54 dargestellte Reaktionsabfolge plausibel.

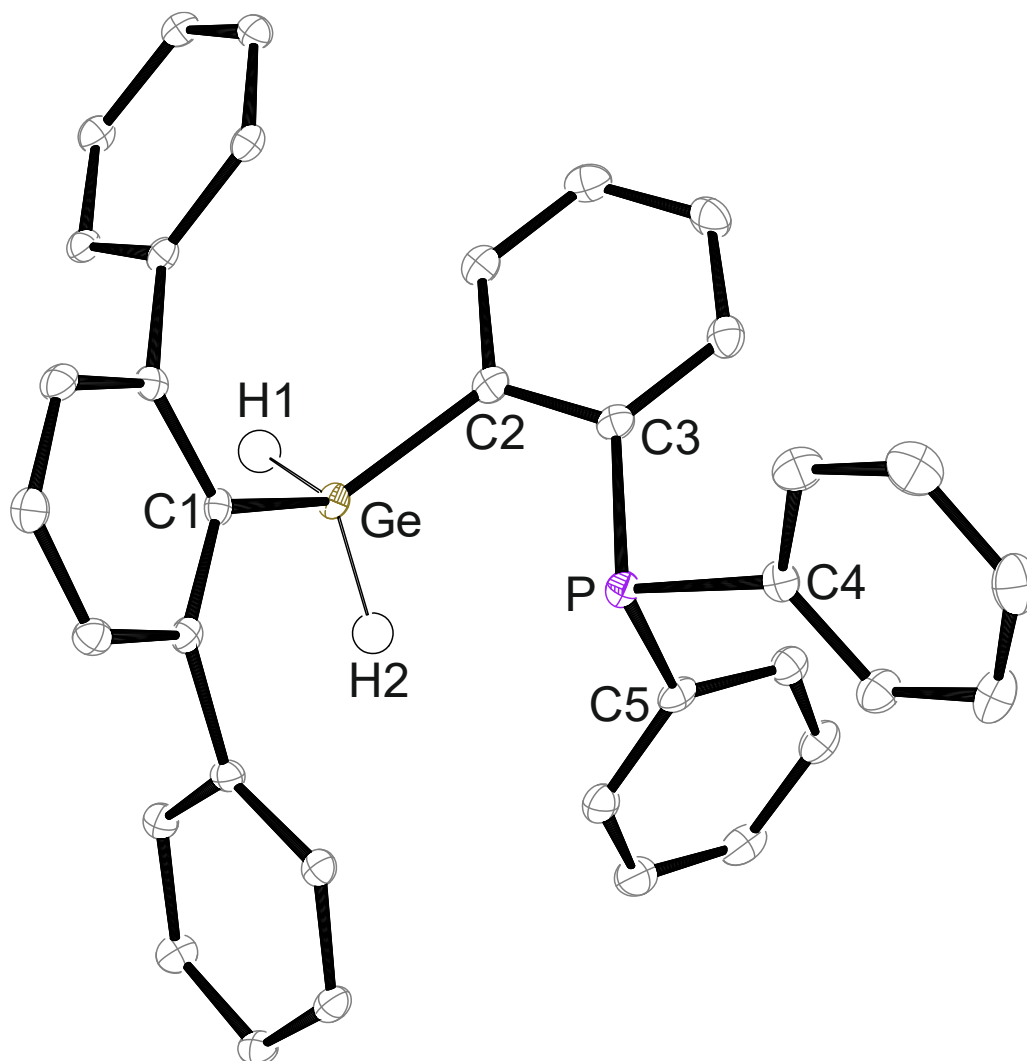


**Schema 54:** Vorschlag für die Reaktionsabfolge der Reaktion des Germaborens **1b** mit Ammoniak zum (Phosphanylaryl)german **13**.

Demnach wäre der erste Schritt eine Hydroaminierung der Ge-B-Doppelbindung gefolgt von der Addition eines zweiten Äquivalents Ammoniak unter Eliminierung einer nicht identifizierten Borverbindung. Da jedoch weder das Intermediat noch die unbekannte Bor-haltige Verbindung isoliert werden konnten und abgesehen von den NMR-spektroskopischen Indizien für die Struktur beider Verbindungen keine weiteren experimentellen Befunde vorliegen, kann keine abschließende Aussage über den tatsächlichen Ablauf der Reaktion getroffen werden. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des gebildeten Bor-haltigen Produkts ist vergleichbar mit Resonanzen literaturbekannter Oligomere von Iminoboranen (27.7 ppm – 39.3 ppm)<sup>[231-235]</sup> und der Di- und Trimere der von *Raiser* isolierten Iminoborane (24.8 ppm – 46.3 ppm).<sup>[104]</sup> Angesichts der von *Raiser* bereits nachgewiesenen Synthese von Iminoboranen durch Boryltransfer von den Germaborenen **1a** – **1c** auf Azide und der guten Übereinstimmung der NMR-spektroskopischen Daten erscheint auch bei dieser Reaktion ein Oligomer eines Iminoborans als Produkt plausibel. Da aufgrund der sehr geringen Löslichkeit keine weiteren Untersuchungen des gebildeten Feststoffs in Lösung gelangen und auch keine erfolgreiche Darstellung von Einkristallen für eine Strukturanalyse erreicht wurde, bleibt die tatsächliche Identität der Bor-haltigen Verbindung jedoch vorerst unaufgeklärt.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Wie bereits beschrieben, konnten Einkristalle des (Phosphanylaryl)germans **13** erhalten werden. Dies gelang durch Einengen einer Lösung des (Phosphanylaryl)germans **13** in Benzol und Lagerung der Lösung bei Raumtemperatur. Die aus der Messung erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt und zeigt in Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten das (Phosphanylaryl)german **13**. Die Germanium-gebundenen Wasserstoffatome konnten dabei in der Restelektronendichte gefunden werden und ihr Vorhandensein wurde zusätzlich durch NMR- (s. oben) und IR-Spektroskopie bestätigt. Im IR-Spektrum werden zwei Banden für die Ge-H-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von  $2111\text{ cm}^{-1}$  und  $2071\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Die Wellenzahlen sind vergleichbar mit Werten für entsprechende Banden literaturbekannter Germaniumhydride ( $1862\text{ cm}^{-1} - 2113\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[228-229, 236-237]</sup>



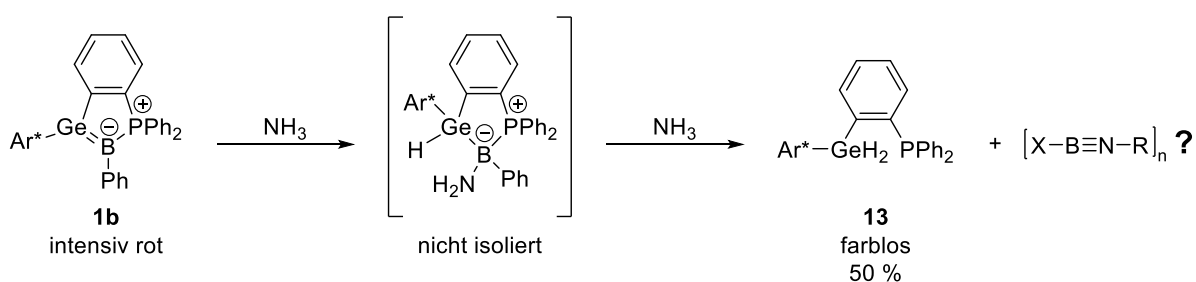
**Abbildung 23:** ORTEP-Darstellung des (Phosphanylaryl)dihydrogermans **13** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge-C1 1.9678(14), Ge-C2 1.9643(15), Ge-H1 1.441(17), Ge-H2 1.448(17), P-C3 1.8401(16), C2-Ge-C1 116.70(6), C2-Ge-H1 103.8(7), C1-Ge-H1 110.0(7), C2-Ge-H2 109.9(7), C1-Ge-H2 109.6(7), H1-Ge-H2 106.2(10), C4-P-C5 102.22(7), C4-P-C3 103.89(7), C5-P-C3 101.71(7).

Das Germaniumatom ist tetraedrisch koordiniert und das Phosphoratom weist eine pyramidale Koordinationsgeometrie (Winkelsumme  $307.8^\circ$ ) auf, was konsistent mit dem Vorliegen eines freien Elektronenpaares ist. Eine Wechselwirkung wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Germanium-gebundenen Wasserstoffatomen und dem Phosphoratom kann anhand der Molekülstruktur im Festkörper nicht beobachtet werden. Die Ge-H-Bindungslängen ( $1.448(17)\text{ \AA}$ ,  $1.441(17)\text{ \AA}$ ) liegen im Bereich der entsprechenden Bindungslängen literaturbekannter Germaniumhydride ( $1.30(4)\text{ \AA} - 1.71(2)\text{ \AA}$ )<sup>[228-230]</sup>

### 3.3.2 Reaktion des Phenylgermaborens mit Ammoniak

Es wurde untersucht, ob das Phenylgermaboren **1c** mit Ammoniak in zum Bromgermaboren **1b** analoger Weise reagiert und ob es möglich ist, bei dieser Umsetzung das borhaltige Nebenprodukt zu isolieren. Es wurde analog zur im Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Synthese vorgegangen und auch hier ist unmittelbar nach Reaktionsbeginn das Einsetzen der Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Im Verlauf einer Stunde entfärbt sich das Reaktionsgemisch vollständig, allerdings wird im Gegensatz zur Reaktion mit dem Bromgermaboren **1b** keine Fällung beobachtet.

Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte das (Phosphanylaryl)german **13** identifiziert werden. Des Weiteren ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 30.4 ppm erkennbar, welche wie die entsprechende Resonanz in Abschnitt 3.3.1 vergleichbar mit Resonanzen von Oligomeren der Iminoborane (27.7 ppm – 39.3 ppm)<sup>[231-235]</sup> ist. Im Gegensatz zur in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Synthese bleibt die Resonanz jedoch auch nach längerer Zeit bestehen, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass es sich bei dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen ausfallenden Feststoff um die Bor-haltige Spezies handelt. Analog zur Reaktion des Bromgermaborens **1b** konnte auch bei dieser Umsetzung NMR-spektroskopisch die Bildung eines Intermediats beobachtet werden, welches im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breite Resonanz bei -11.0 ppm detektierbar ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte für das Intermediat eine Resonanz beobachtet werden, welche durch eine Kopplung zum Phosphoratom als Dublett aufspaltet und im Vergleich zum entsprechenden Dublett des Phosphanylarylgermans **13** verbreitert ist. Dies deutet auf eine Kopplung zum Boratom hin und unterstützt den Vorschlag einer Addition über Hydroaminierung des Germaborens als ersten Reaktionsschritt (s. Schema 54 und 55).



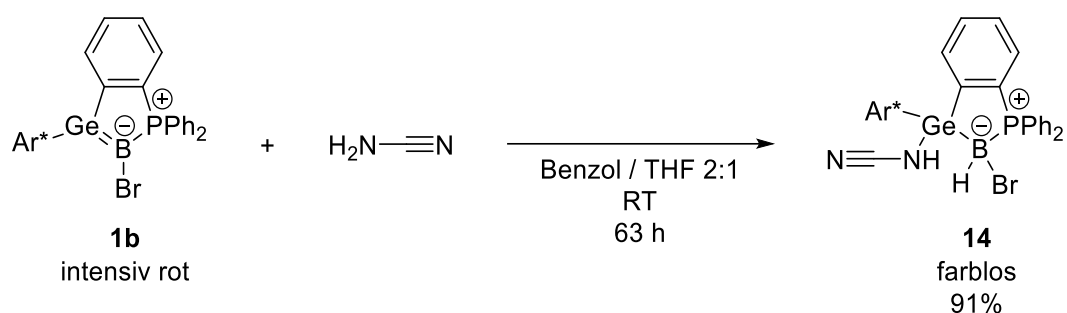
**Schema 55:** Vorschlag für die Reaktionsabfolge für die Reaktion des Germaborens **1c** mit Ammoniak zum (Phosphanylaryl)dihydrogerman **13**.

Bis zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit gelang es nicht, eine Auftrennung beider Produkte zu erreichen, weshalb die Isolation und die Charakterisierung der borhaltigen Spezies auch in dieser Synthese nicht erfolgreich war und folglich keine fundierte Aussage über die Identität der borhaltigen Spezies und die tatsächliche Reaktionsabfolge getroffen werden kann.

### 3.3.3 Hydroaminierung des Bromgermaborens **1b** mit Cyanamid

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität des Germaborens **1b** gegenüber Aminen wurde dieses mit Cyanamid umgesetzt. Besonderes Interesse galt bei diesem Experiment der Frage der Chemoselektivität, da Cyanamid über eine Aminogruppe und eine Nitrilgruppe verfügt, wodurch prinzipiell mehrere unterschiedliche Reaktionen plausibel erscheinen.

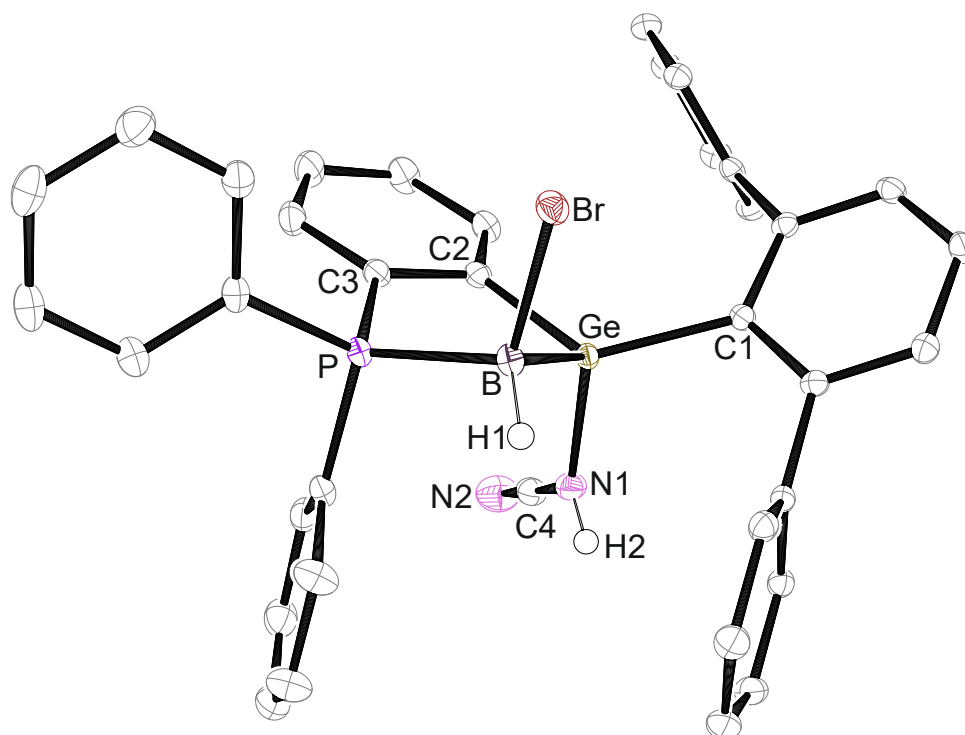
Das Germaboren **1b** wurde mit einer Lösung des Cyanamids in THF versetzt, worauf sich über einen Zeitraum von drei Tagen eine vollständige Entfärbung des zunächst intensiv roten Reaktionsgemisches bemerkbar machte. Nach Entfernen des Lösemittels und Aufarbeitung durch Waschen und Extraktion wurde das Cyanamidogermylborat **14** in guter Ausbeute erhalten, welches formal als Produkt einer Hydroaminierung des Cyanamids an die Ge-B-Doppelbindung betrachtet werden kann (s. Schema 56).



**Schema 56:** Hydroaminierung des Germaborens **1b** durch Cyanamid zum Cyanamidogermylborat **14**.

Das Cyanamid addiert derart, dass formal ein Proton auf das Boratom und ein nukleophiles Cyanamidion auf das Germaniumatom übertragen wird. Diese Regioselektivität entspricht der Erwartung, welche aus der berechneten Polarisierung der Ge-B-Bindung des Germaborens **1b** in Richtung des Boratoms folgt.<sup>[103]</sup>

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung des Cyanamidogermylborats **14** in THF bei  $-40^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 24 dargestellt.



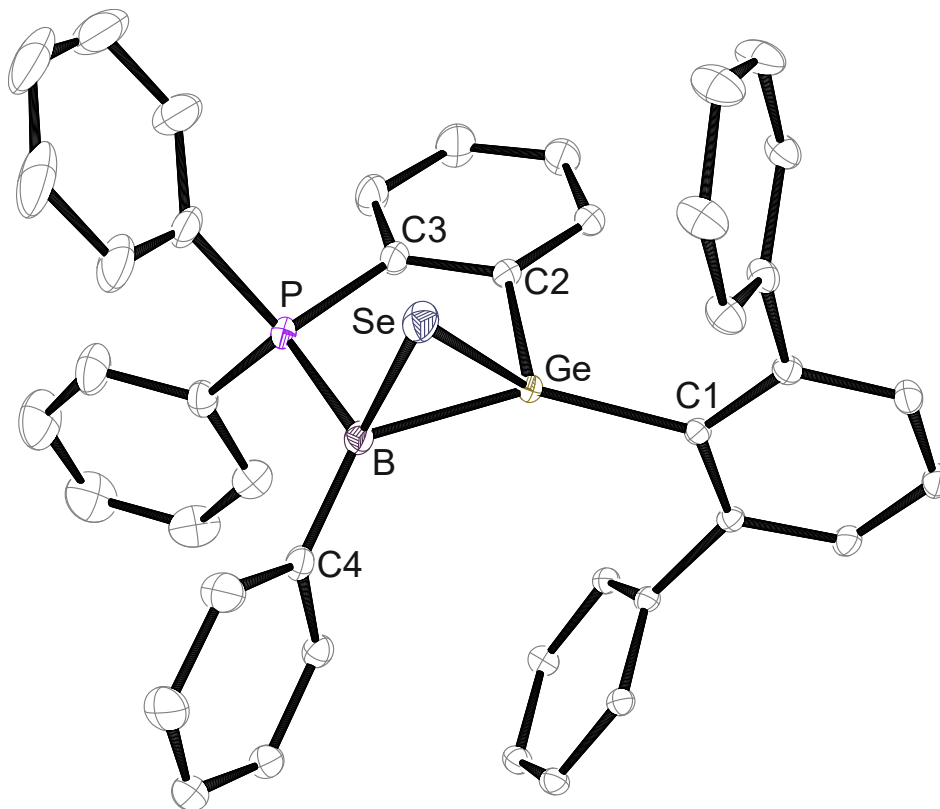
**Abbildung 24:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Cyanamidogermylborats **14**. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen, sowie kokristallisiertes THF sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.083(2), Ge-N1 1.9047(17), B-P 1.930(2), B-H1 1.10(2), N1-C4 1.323(3), N1-H2 0.80(3), C4-N2 1.158(3), N1-Ge-C1 109.38(7), N1-Ge-C2 98.34(7), C1-Ge-C2 124.11(7), N1-Ge-B 111.85(8), C1-Ge-B 113.86(8), C2-Ge-B 98.05(8), P-B-Br 109.63(10), P-B-Ge 96.74(9), Br-B-Ge 106.36(9), P-B-H1 110.5(13), Br-B-H1 112.7(13), Ge-B-H1 119.6(13), C4-N1-Ge 124.59(14), C4-N1-H2 116(2), Ge-N1-H2 119(2), N2-C4-N1 178.5(2).

Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Sowohl das Boratom als auch das Germaniumatom sind tetraedrisch koordiniert. Die Ge-B-Bindungslänge (2.083(2) Å) ist im Vergleich zur entsprechenden Bindungslänge im Germaboren **1b** (1.895(3) Å)<sup>[103]</sup> deutlich verlängert und liegt im Bereich literaturbekannter Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å)<sup>[102-104, 156-158]</sup>. Das Kohlenstoffatom C4 des Hydrogencyanamido-Liganden ist linear koordiniert (N2-C4-N1 178.5(2)°) und die Bindungslänge zwischen C4 und N2 (1.158(3) Å) ist erheblich kürzer als die Bindung zwischen C4 und N1 (1.323(3) Å). Die C4-N2- und die C4-N1-Bindung sind vergleichbar mit C-N-Einfach- (1.274(6) Å – 1.331(5) Å) bzw. -Dreifachbindungen (1.138(5) Å – 1.173(6) Å) literaturbekannter Verbindungen mit einem terminal gebundenen Hydrogencyanamido-Liganden.<sup>[238-241]</sup> Nach bestem Wissen des Autors sind in der Literatur neben einem Tetracyanamidogermanat von Meyer *et al.* keine weiteren röntgendiffraktometrisch charakterisierten Cyanamido-Verbindungen des Germaniums bekannt.<sup>[242]</sup> Die Länge der Ge-N-Bindung des Cyanamidogermylborats **14** (1.9047(17) Å) ist etwas länger als die entsprechenden Bindungen im Tetracyanamidogermanat von Meyer *et al.* (1.8206(12) Å – 1.8235(12) Å) und liegt im Bereich literaturbekannter Ge-N-Einfachbindungen in Germylaminen (1.834(2) Å – 1.936(7) Å).<sup>[243-245]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die Resonanz des Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatoms H2 wurde durch ein  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HSQC-NMR-Experiment identifiziert. Die Resonanz wird als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.49 ppm beobachtet. Eine Resonanz für das Bor-gebundene Wasserstoffatom H1 konnte nicht gefunden bzw. identifiziert werden. Die Ursache hierfür könnte möglicherweise Überlagerung mit anderen Resonanzen oder eine starke Verbreiterung der Resonanz durch die Kopplung zum Boratom sein. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte eine Resonanz als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -23.1 ppm gefunden werden, was im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> einer starken Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen entspricht. Dies steht im guten Einklang mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms. Bei Durchführung eines  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Experiments konnte keine Kopplung zu einem Wasserstoffatom beobachtet werden, sodass ein NMR-spektroskopischer Beleg für die Existenz des Bor-gebundenen Wasserstoffatoms zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit nicht vorliegt. Die Resonanz des Phosphoratoms ist im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 16.8 ppm in Form eines breiten Singuletts zu beobachten und ist damit im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaborens **1b** (7.3 ppm)<sup>[103]</sup> in Richtung höherer Frequenzen verschoben.



**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Aus einer konzentrierten Lösung des Boragermaselenirans **15** in Toluol konnten bei Raumtemperatur für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die aus dieser Messung bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Boragermaselenirans **15** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.0570(17), Ge-Se 2.3576(2), B-Se 2.1012(17), B-P 1.9601(18), C2-Ge-C1 109.56(6), C2-Ge-B 101.13(7), C1-Ge-B 147.00(6), C2-Ge-Se 106.20(4), C1-Ge-Se 122.64(4), B-Ge-Se 56.35(5), B-Se-Ge 54.58(4), C4-B-P 117.58(11), C4-B-Ge 131.85(11), P-B-Ge 99.55(8), C4-B-Se 123.95(11), P-B-Se 103.84(7), Ge-B-Se 69.07(5).

Die Ge-B-Bindungslänge ist im Vergleich zum Germaboren **1c** (1.899(3) Å) deutlich verlängert und liegt im Bereich der Germylborane **IIa-IIIc** von *Raiser* und weiterer Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å).<sup>[102-104, 156-158]</sup> Die Ge-Se-Bindungslänge (2.3576 Å) ist mit der des Digermaselenirans von *Tokitoh* (2.3961 Å)<sup>[54]</sup> vergleichbar und die B-Se-Bindungslänge (2.1012(17) Å) liegt im Bereich der B-Se-Bindungslängen literaturbekannter (Di)Boraselenirane (1.963(3) Å – 2.115(2) Å).<sup>[146, 246-249]</sup> Die Größe des Winkels zwischen den Bindungen des Selens liegt mit 54.58°, wie anhand der unterschiedlichen Atomradii von Germanium und Bor zu erwarten, zwischen der Weite des B-Se-B-Winkels literaturbekannter Diboraselenirane (47.60(8)° – 50.03(9)°)<sup>[146, 246-247]</sup> und des Ge-Se-Ge-Winkels des Digermaselenirans von *Tokitoh* (59.207°).<sup>[54]</sup>

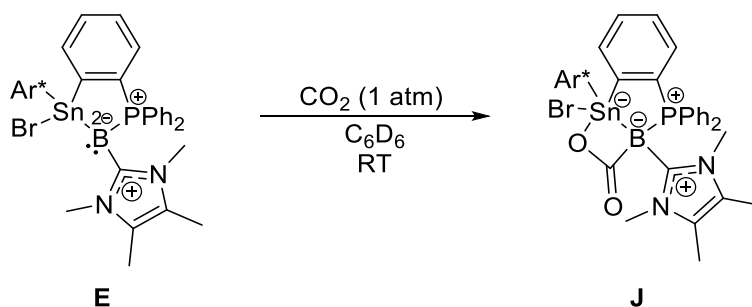
**NMR-Spektroskopie:** In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren konnten alle dem Liganden zugehörigen Signale beobachtet und zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Die Resonanz des Phosphoratoms im <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird als Singulett bei einer



Über den tatsächlich ablaufenden Mechanismus kann jedoch keine Aussage getroffen werden, da im Rahmen dieser Arbeit weder theoretische noch experimentelle Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt wurden.

Durch Lagerung bei Raumtemperatur über eine Dauer von ein bis zwei Tagen kann das farblose Germaboralacton **16** direkt aus der Reaktionslösung in nahezu quantitativer Ausbeute kristallisiert werden. Die Reinheit des Germaboralactons **16** ist nach Entfernen des Lösemittels ausreichend für eine Elementaranalyse.

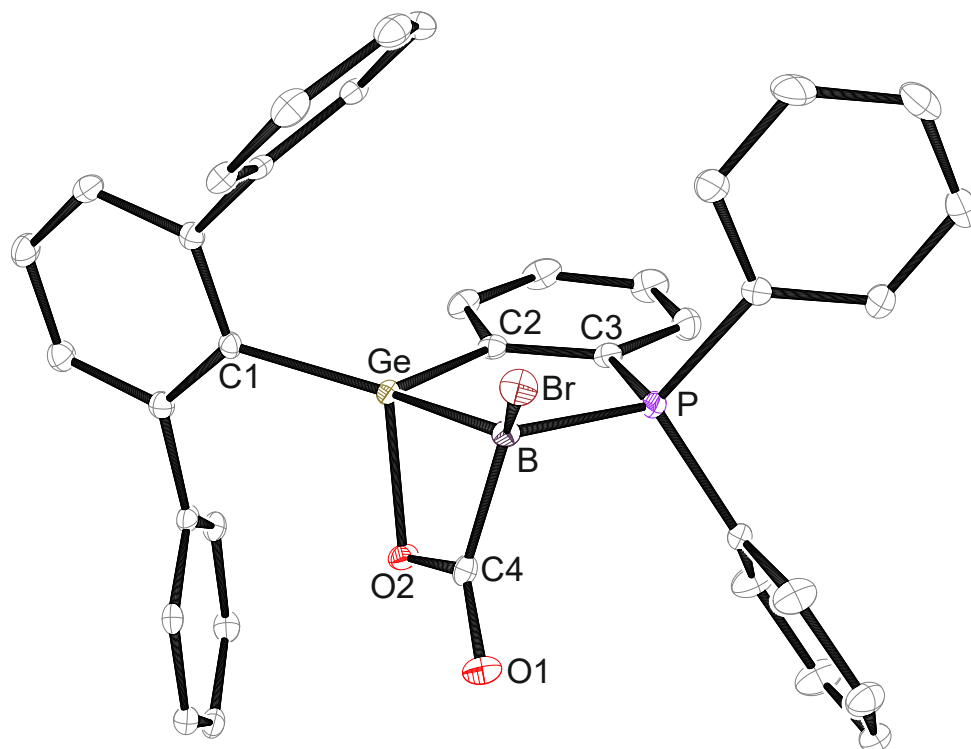
Analoge Reaktionen zwischen  $\text{CO}_2$  und Diborenen konnten bereits von *Su* und *So* sowie der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* beobachtet und die entsprechenden Diboralactone NMR-spektroskopisch und kristallographisch nachgewiesen werden.<sup>[146, 149, 250-251]</sup> Darüber hinaus konnte von *Zweigart* aus der Arbeitsgruppe des Autors ein strukturverwandtes Stannaboralacton im Rahmen einer Dissertation synthetisiert werden. Hierbei wurde jedoch nicht von einem zum Germaboren homologen Stannaboren, sondern vom NHC-stabilisierten Stannylborylen **E** (s. Abschnitt 2.3.4) ausgegangen. Die Reaktion weist dabei eine zur Synthese des Germaboralactons analoge Regioselektivität auf, allerdings unterscheidet sich das entstehende Stannaboralacton **J** durch ein fünffach koordiniertes Tetrelzentrum vom Germaboralacton **16** (s. Schema 59).<sup>[6]</sup>



**Schema 59:** *Zweigarts* Darstellung des Stannaboralactons **J** durch Reaktion des NHC-stabilisierten Stannylborylens **E** mit  $\text{CO}_2$ .<sup>[6]</sup>

Eine weitere vergleichbare Reaktion ist eine analoge [2+2]-Cycloaddition von  $\text{CO}_2$  an die Ge-N-Doppelbindung eines Germylimins unter Bildung eines zyklischen Germacarbamats von der Forschungsgruppe um *Fulton*.<sup>[252]</sup>

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet. Die aus der Messung erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt.



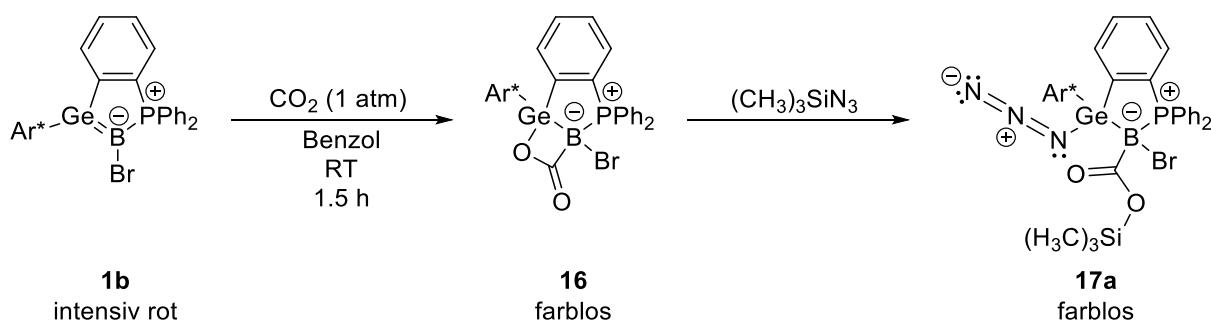
**Abbildung 26:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Germaboralactons **16** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B: 2.085(2), Ge-O2 1.8969(14), B-C4 1.629(3), C4-O2 1.368(2), C4-O1 1.210(3), B-P 1.971(2), B-Br 1.972(2), O2-Ge-C2 102.83(8), O2-Ge-C1 111.41(7), C2-Ge-C1 111.16(9), O2-Ge-B 73.98(8), C2-Ge-B 101.92(9), C1-Ge-B 143.65(9), C4-B-P 105.74, C4-B-Br 118.05(15), P-B-Br 113.44(11), C4-B-Ge 81.91(12), P-B-Ge 98.03(10), Br-B-Ge 133.73(13), O1-C4-O2 121.65(19), O1-C4-B 132.23(19), O2-C4-B 106.12(16).

In Übereinstimmung mit dem Verlust der Ge-B- $\pi$ -Bindung ist eine deutliche Verlängerung der Ge-B-Bindung auf 2.085(2) Å (vgl. Germaboren **1b**: 1.895(3) Å)<sup>[103]</sup> festzustellen. Die Länge der Ge-B-Bindung lässt sich in den Bereich der entsprechenden Bindungen in den Germylboranen **II<sub>a</sub>** – **II<sub>c</sub>** und weiteren Verbindungen mit Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å)<sup>[102-104, 156-158]</sup> einordnen. Das Kohlenstoffatom C4 weist, wie bei einer Carbonylgruppe zu erwarten, eine trigonal planare (Winkelsumme 360°) Koordinationsgeometrie auf. Die interatomaren B-C- (1.629(3) Å), sowie C-O-Abstände (C4-O2: 1.368(2) Å, C4=O1: 1.210(3) Å) und der O-C-O-Bindungswinkel (121.65(19) Å) sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln in literaturbekannten (Di)boralactonen und anderen  $\beta$ -Lacton-analogen Hauptgruppenelementverbindungen (B-C: 1.613(5) Å – 1.69(2) Å, C-O: 1.346(9) Å – 1.366(4) Å, C=O: 1.20(1) Å – 1.218(3), O-C=O: 121.8(2)° – 124.5(7)°).<sup>[146, 149, 250, 252]</sup> Die Ge-O-Bindungslänge liegt mit 1.8969(14) Å im Bereich literaturbekannter Verbindungen mit Ge-O-Einfachbindungen (1.7903(14) Å – 1.942(3) Å)<sup>[252-255]</sup> und ist vergleichbar mit der entsprechenden Ge-O-Bindungslänge im viergliedrigen zyklischen Germacarbat aus der Forschungsgruppe um *Fulton* (1.845(2) Å).<sup>[252]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt alle den Wasserstoffatomen des Liganden zugehörigen Resonanzen und weist keine Auffälligkeiten auf. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe (C4) konnte bei Verwendung von  $\text{CO}_2$  mit dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop in natürlicher Häufigkeit als Reagenz nicht beobachtet werden. Dies liegt vermutlich in einer Verbreiterung der Resonanz durch die Kopplung zum Boratom begründet. Wird  $^{13}\text{C}$ -angereichertes  $\text{CO}_2$  (99%  $^{13}\text{C}$ ) verwendet, ist für das Carbonyl-Kohlenstoffatom eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 184.2 ppm zu beobachten. Diese ist vergleichbar mit den entsprechenden Resonanzen der Diboralactone (185.0 ppm – 186.9 ppm)<sup>[251]</sup> von *Braunschweig* und dem Stannaboralacton **J** von *Zweigart* (186.6 ppm).<sup>[6]</sup> Die breite Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine chemische Verschiebung von –12.9 ppm auf. Die im Vergleich zur Resonanz des Edukts (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> deutliche Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen steht im Einklang mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms. Die chemische Verschiebung lässt sich in den Bereich der von *So*, *Su* und *Braunschweig* publizierten Diboralactone und dem von *Zweigart* publizierten Stannaboralacton **J** (–17.86 ppm – 6.96 ppm) einordnen.<sup>[6, 146, 149, 250-251]</sup> Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 13.3 ppm zu beobachten. Im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Edukts (7.3 ppm) entspricht dies einer Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen.

### 3.4.2.1 Reaktion des Lactons **16** mit Trimethylsilylazid

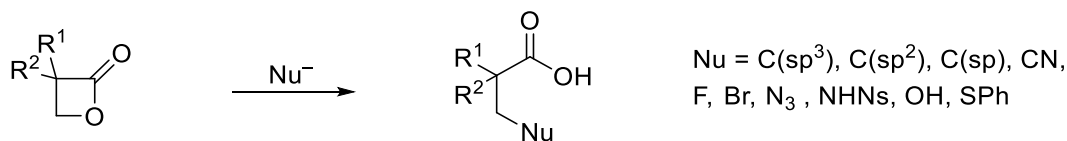
Es wurde untersucht, ob nach der Aktivierung des Kohlenstoffdioxids durch das Germaboren **1b** eine weitere Derivatisierung bzw. Funktionalisierung des  $\text{CO}_2$  möglich ist. Hierfür wurde das Germaboralacton **16** entweder isoliert oder *in situ* generiert und anschließend mit Trimethylsilylazid umgesetzt (s. Schema 60).



**Schema 60:** Reaktion des Germaborens **1b** zum Germaboralacton **16** und anschließende Derivatisierung zum Azidogermylborasilylester **17a** durch Reaktion mit Trimethylsilylazid.

Die dabei ablaufende Reaktion entspricht formal einer Addition des Trimethylsilylazids unter Ringöffnung der Lactoneinheit, wobei ein Azidion ( $\text{N}_3^-$ ) vom Silan auf das Germaniumatom übertragen wird und die verdrängte Carboxylgruppe mit dem Trimethylsilylkation eine Silylesterfunktion bildet. Das Produkt ist analog zu einem  $\beta$ -substituierten Carbonsäureester und kann folglich als Azidogermylborasilylester **17a** bezeichnet werden. Die Reaktion ist vergleichbar mit der 2019 von *Yu* publizierten Arbeit zur Synthese  $\beta$ -funktionalisierter Carbonsäuren über eine Pd-katalysierte

Lactonisierung und anschließende Ringöffnung der gebildeten  $\beta$ -Lactone durch Angriff unterschiedlicher Nucleophile (s. Schema 61).<sup>[256]</sup>

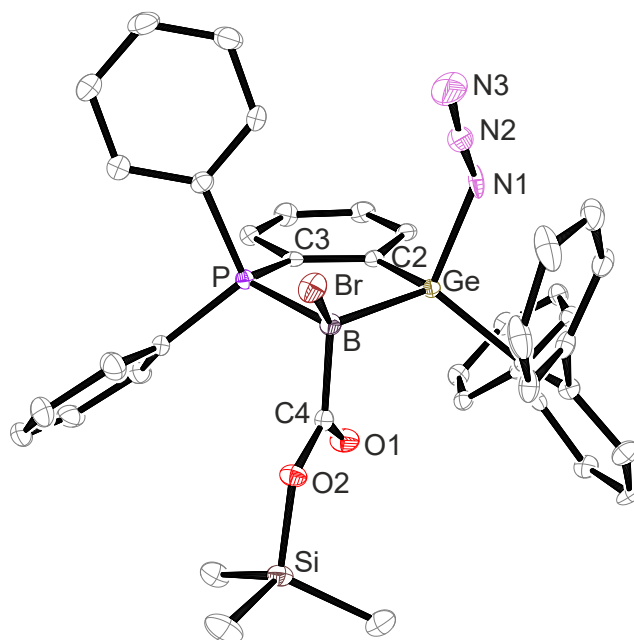


**Schema 61:** Darstellung  $\beta$ -funktionalisierter Carbonsäuren durch Ringöffnung von  $\beta$ -Lactonen nach Yu.<sup>[256]</sup>

Teil der Arbeit von Yu ist unter anderem die zur Synthese des Azidogermylborasilylesters **17a** vergleichbare Darstellung einer  $\beta$ -Azidocarbonsäure durch nukleophilen Angriff eines Azidions auf ein  $\beta$ -Lacton.<sup>[256]</sup>

Trotz umfangreicher Versuche zur Syntheseoptimierung konnte im Rahmen dieser Arbeit kein reproduzierbares Syntheseprotokoll zur Darstellung des Azidogermylborasilylesters **17a** erstellt werden. Der Azidogermylborasilylester **17a** wurde zwar stets als Hauptprodukt erhalten, jedoch gelang keine vollständige Aufreinigung und die Synthese erforderte häufig Anpassungen der Reaktionsbedingungen, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung des Azidogermylborasilylesters **17a** in *o*-Difluorbenzol erhalten. Die daraus ermittelte Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Azidogermylborasilylesters **17a** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.100(4), B-Br 1.999(4), B-C4 1.605(5), C4-O1 1.228(4), C4-O2 1.338(4), O2-Si 1.709(3), Ge-N1 1.968(3), N1-N2 1.166(5), N2-N3 1.157(5), O1-C4-O2 120.7(3), O1-C4-B 118.6(3), O2-C4-B 120.6(3), C4-B-P 101.8(2), C4-B-Br 118.0(3), P-B-Br 109.61(19), C4-B-Ge 102.7(2), P-B-Ge 99.54(18), Br-B-Ge 122.07(19), N1-Ge-C2 97.21(14), N1-Ge-C1 107.17(13), C2-Ge-C1 118.59(14), N1-Ge-B 115.38(14), C2-Ge-B 98.52(15), C1-Ge-B 118.26(15), N3-N2-N1 172.3(5), N2-N1-Ge 124.9(3).

Das Germanium- und das Boratom sind jeweils tetraedrisch koordiniert und der interatomare Abstand zwischen den beiden Elementen beträgt 2.100(4) Å und lässt sich damit in den Bereich literaturbekannter Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å) einordnen.<sup>[102-104, 156-158]</sup> Der Brom-Substituent und der Azid-Substituent sind bezüglich der Ge-B-Bindung in einer *syn*-Konfiguration zueinander angeordnet. Die Bindungslänge zwischen Ge und dem Stickstoffatom N1 des Azid-Liganden beträgt 1.968(3) Å und ist vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen literaturbekannter Germanium(IV)azide (s. Tabelle 2).<sup>[257-261]</sup> Der Azid-Substituent besitzt eine nahezu lineare Struktur (N1-N2-N3: 172.3(5)°) und die beiden N-N-Bindungen weisen nahezu gleich lange Bindungen auf (N1-N2: 1.166(5) Å, N2-N3: 1.157(5) Å). Der Ge-N1-N2-Bindungswinkel von 124.9(3)° weist auf die Lokalisation eines freien Elektronenpaares an N1 hin. Insgesamt ergeben die Strukturdaten das Bild zweier kumulierter Doppelbindungen und einem freien Elektronenpaar am Germanium-gebundenen Stickstoffatom N1 im Azid-Liganden. Diese elektronische Situation wird in der in Schema 60 dargestellten Valenzstrichformel wiedergegeben und ist vergleichbar mit der Struktur literaturbekannter Germanium(IV)azide (s. Tabelle 2).<sup>[257-261]</sup>

**Tabelle 2:** Vergleich der Strukturdaten des Azidogermylborasilylesters **17a** mit literaturbekannten Ge(IV)-Azidverbindungen.<sup>[257-261]</sup>

	Azidogermylborasilylester <b>17a</b>	Literaturbekannte Ge(IV)-Azidverbindungen
Ge-N1 [Å]	1.968(3)	1.869(4) – 1.981(5)
N1-N2 [Å]	1.166(5)	1.160(8) – 1.221(2)
N2-N3 [Å]	1.157(5)	1.121(10) – 1.17(2)
N1-N2-N3 [°]	172.3(5)	174.(1) – 176.9(6)
Ge-N1-N2 [°]	124.9(3)	117.(1) – 125.5(4)

Das Kohlenstoffatom C4 der Esterfunktion ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 359.99°) und die Länge der Bindung zum Sauerstoffatom O1 (1.228(4) Å) ist kurz im Vergleich zur Bindung zum Sauerstoffatom O2 (1.338(4) Å). Die Bindungslänge zwischen C4 und B beträgt 1.605(5) Å. Insgesamt entspricht die Koordinationsgeometrie des Kohlenstoffatoms C4 der für eine Esterfunktion erwarteten Struktur und die Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit literaturbekannten offenkettigen terminal-gebundenen Carboxylverbindungen des Bors (B-C: 1.586(5) Å – 1.647(2) Å, C=O: 1.215(4) Å – 1.251(3) Å, C-O: 1.3074(18) Å – 1.356(3) Å).<sup>[262-265]</sup>

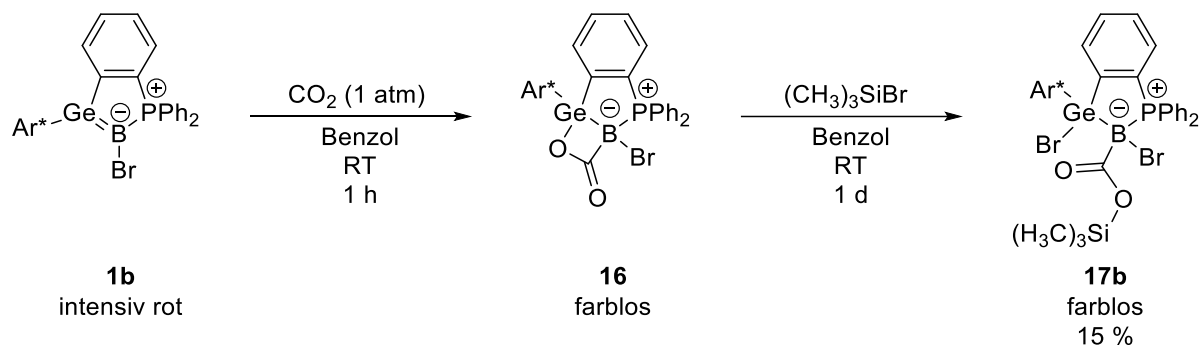
**NMR-Spektroskopie:** Da, wie bereits beschrieben, keine vollständige Aufreinigung des Azidogermylborasilylesters **17a** erreicht wurde, konnte keine vollständige Charakterisierung über NMR-Spektroskopie erzielt werden. Die Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind, vor allem im Verschiebungsbereich aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verbreitert. Dies könnte möglicherweise auf Austauschprozesse im Molekül zurückgeführt werden, allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Experimente durchgeführt, um diese Annahme zu prüfen. Die Resonanz im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von –18.3 ppm

beobachtet und ist damit im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaboralactons **16** (–12.9 ppm) geringfügig in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Eine vergleichbare chemische Verschiebung konnte von *Kinjo et al.* für ein Bor-substituiertes Carboxylborat (–15.1 ppm) beobachtet werden.<sup>[263]</sup> Die Resonanz des Phosphan-Liganden wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 20.7 ppm detektiert und ist damit im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Germaboralactons **16** (14.5 ppm) geringfügig in Richtung höherer Frequenzen verschoben.

### 3.4.2.2 Reaktion des Germaboralactons **16** mit Trimethylbromsilan

Auf Basis der Ergebnisse aus der in Abschnitt 3.4.2.1 beschriebenen Ringöffnung des Germaboralactons **16** durch Trimethylsilylazid unter Bildung des Azidogermylborasilylesters **17a** wurde untersucht, ob eine analoge Reaktion auch mit Trimethylsilylbromid gelingt, wobei die Bildung eines  $\beta$ -Bromsilylestere erwartet wurde. Dieser könnte ein geeignetes Edukt für eine weitere Reduktion darstellen, wodurch eventuell ein Germaboren zugänglich wäre, dessen Ge-B-Doppelbindung in Konjugation mit einer Carbonylgruppe steht, also isovalenzelektronisch zu einem Enon wäre.

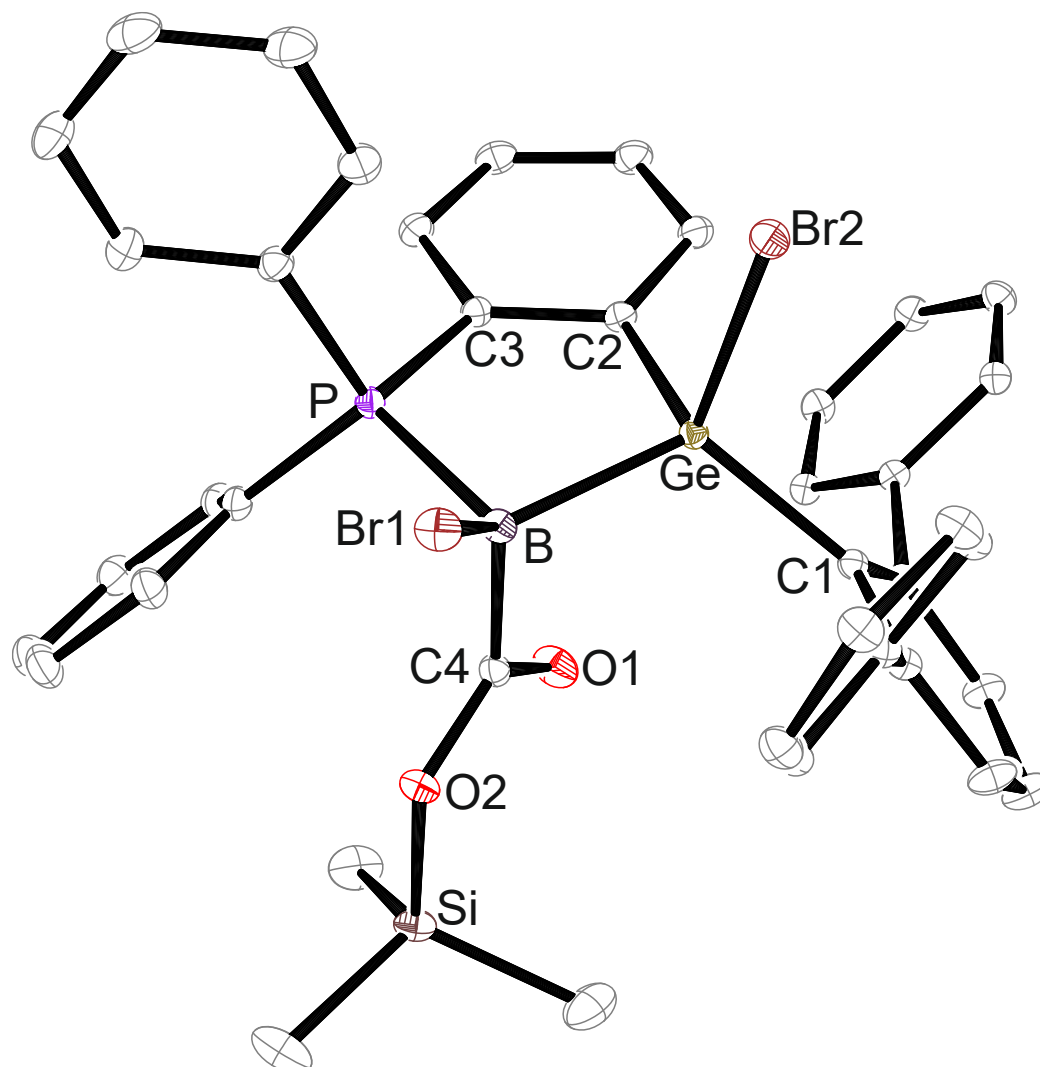
Zur Untersuchung der Reaktivität wurde das Germaboren **1b** unter eine  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (1 atm) gesetzt und nach NMR-spektroskopisch nachgewiesenem, vollständigen Umsatz zum Germaboralacton **16** *in situ* mit 1.1 Äquivalenten Bromtrimethylsilan, bezogen auf das Germaboren **1b**, versetzt (s. Schema 62).



**Schema 62:** Reaktion des Germaborens **1b** mit  $\text{CO}_2$  zum Germaboralacton **16** und anschließende Reaktion mit Trimethylbromsilan zum Bromgermylborasilylester **17b**.

Als Produkt der Reaktion wurde der Bromgermylborasilylester **17b** in hoher Reinheit und einer geringen Ausbeute von 15% erhalten. Die Synthese weist allerdings nur eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit auf. Zwar wird, analog zur Synthese des Azidogermylborasilylesters **17a**, stets der Bromgermylborasilylester **17b** als Hauptprodukt erhalten, jedoch gelang die vollständige Aufreinigung des Produkts im Rahmen der Arbeit nur einmalig, sodass die Synthese zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch optimierungsbedürftig ist.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Aus einer konzentrierten Lösung des Bromgermylborasilylesters **17b** in Toluol konnten für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die aus dieser Messung erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 28:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Bromgermylborasilylesters **17b** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.1021(10), B-P 1.9683(11), B-C4 1.6166(14), C4-O1 1.2261(11), C4-O2 1.3414(11), Si-O2 1.7142(7), C1-Ge-C2 119.84(4), C2-Ge-B 99.09(4), C1-Ge-B 117.17(4), C2-Ge-Br2 97.04(3), C1-Ge-Br2 110.69(3), B-Ge-Br2 110.89(3), C4-B-P 102.17(6), C4-B-Br1 120.18(6), P-B-Br1 109.47(5), C4-B-Ge 102.75(6), P-B-Ge 99.01(4), Br1-B-Ge 119.96(5), C4-O2-Si 119.72(6), O1-C4-O2 120.17(8), O1-C4-B 117.86(8), O2-C4-B 121.86(8).

Die Struktur des Bromgermylborasilylesters **17b** ist analog zu der des Azidogermylborasilylesters **17a** und weist wie letzterer eine *syn*-Konfiguration der beiden Brom-Substituenten bezogen auf den fünfgliedrigen Ring auf. Die Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur sind nahezu identisch mit denen des Azidogermylborasilylesters **17b**. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit wird auf eine ausführliche Strukturdiskussion an dieser Stelle verzichtet und nur eine Gegenüberstellung der Strukturdaten in Tabelle 3 präsentiert. Der Vergleich mit Daten aus der Literatur kann der Diskussion in Abschnitt 3.4.2.1 entnommen werden.

**Tabelle 3:** Vergleich der Strukturdaten des Azidogermylborasilylesters **17a** mit denen des Bromgermaborasilylesters **17b**.

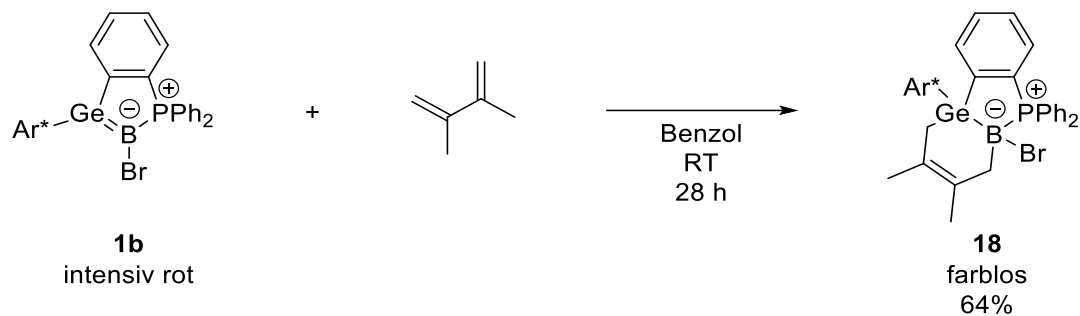
	Azidogermylborasilylester <b>17a</b>	Bromgermylborasilylesters <b>17b</b>
Ge-B [Å]	2.100(4)	2.1021(10)
B-C4 [Å]	1.605(5)	1.6166(14)
C4=O1 [Å]	1.228(4)	1.2261(11)
C4-O2 [°]	1.338(4)	1.3414(11)
Winkelsumme um C4 [°]	359.99	359.91

**NMR-Spektroskopie:** Ähnlich wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Azidogermylborasilylesters **17a** sind die Resonanzen im Bereich chemischer Verschiebungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe nach Durchführung des Experiments bei Raumtemperatur verbreitert. Die Verbreiterung ist vermutlich auf Austauschprozesse durch Konformationsumwandlungen o.Ä. zurückzuführen und kann durch Kühlen der Probe auf  $0^\circ\text{C}$  minimiert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten alle Resonanzen der Liganden und weiter keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten alle Resonanzen der Liganden detektiert werden. Dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C4 wurde eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 189.8 ppm zugeordnet. Die Resonanz lässt sich mit den Resonanzen des Germaboralactons **16** und denen anderer Bor-substituierter Carboxylverbindungen vergleichen (184.2 ppm – 186.9 ppm).<sup>[6, 251, 263]</sup> Die Resonanzen in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (-17.4 ppm, br s) und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (21.5 ppm, br s) sind nahezu identisch mit denen des Azidogermylborasilylesters **17a** ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : -18.3, br;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 20.7, br s) und damit um einen vergleichbaren Betrag zu den Resonanzen des Germaboralactons **16** ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : -12.9 ppm, br;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 14.5 ppm, br) verschoben.

### 3.4.3 Cycloaddition des Bromgermaborens mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Zur weiteren Untersuchung der Fähigkeit der Germaborene zur Cycloaddition wurde untersucht, ob neben der [2+1]- und der [2+2]-Cycloaddition auch eine [4+2]-Cycloaddition, eine *Diels-Alder*-Reaktion, möglich ist. Die nach ihren Entdeckern *Otto Diels* und *Kurt Alder* benannte Reaktion hat seit ihrer Entdeckung einen außerordentlich hohen Stellenwert gewonnen und hat sich als vielseitiges Werkzeug zum Aufbau zyklischer organischer und elementorganischer Moleküle bewährt.<sup>[48, 266-276]</sup> Die Reaktion beschränkt sich dabei nicht nur auf reine Kohlenwasserstoffe als Reaktanden, sodass durch Einsatz Heteroatom-substituierter ungesättigter Moleküle in einer sogenannten *Hetero-Diels-Alder*-Reaktion auch die einfache Synthese von Heterozyklen zugänglich ist.<sup>[267, 276-278]</sup>

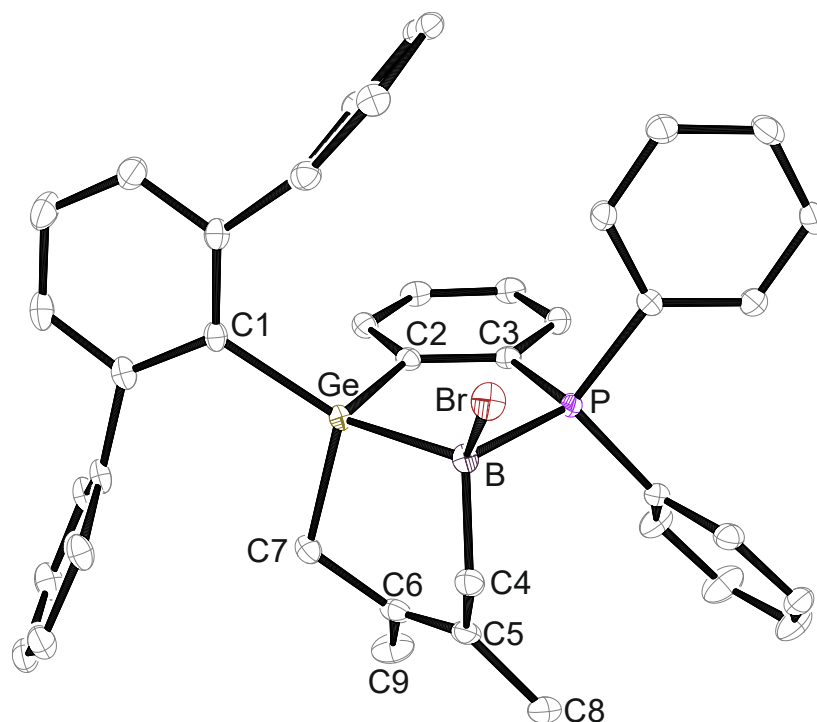
**Synthese:** Das Germaboren **1b** wird in einer Lösung in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien versetzt, worauf sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch im Verlauf von 28 Stunden vollständig entfärbt. Formal reagiert das Germaboren dabei als Dienophil mit dem Butadien-Derivat in einer *Hetero-Diels-Alder*-Reaktion unter Bildung eines Germaboracyclohexenderivats. Nach Aufreinigung durch Fällung aus *n*-Pentan bei  $-40^{\circ}\text{C}$  und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile durch Evaporation unter vermindertem Druck wird das Germaboracyclohexen **18** in moderater Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten (s. Schema 63).



**Schema 63:** Reaktion des Germaborens **1b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zum Germaboracyclohexen **18** durch [4+2]-Cycloaddition.

Die *Hetero-Diels-Alder*-Reaktion Alken-analoger Bor- und Germaniumverbindungen ist bereits in der Literatur beschrieben und es sind bereits einige Beispiele für Synthesen von Bora- und Germacyclohexenderivaten bekannt. In diesen Synthesen wird häufig das auch in dieser Arbeit verwendete 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Dien eingesetzt.<sup>[48, 268-270, 272-275]</sup>

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Evaporation einer konzentrierten Lösung des Germaboracyclohexens **18** aus *n*-Pentan erhalten werden. Die hieraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Germaboracyclohexens **18** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-C7 1.9842(15), Ge-B 2.1089(17), B-P 2.0072(17), B-C4 1.626(2), C7-C6 1.507(2), C6-C9 1.507(2), C6-C5 1.342(2), C5-C8 1.515(2), C5-C4 1.521(2), C1-Ge-C2 106.14(6), C2-Ge-C7 102.81(6), C1-Ge-C7 111.02(6), C2-Ge-B 99.55(6), C7-Ge-B 97.81(6), C1-Ge-B 135.26(6), C4-B-P 111.06(10), C4-B-Br 108.00(10), P-B-Br 109.12(8), C4-B-Ge 108.15(10), P-B-Ge 99.07(7), Br-B-Ge 121.09(8), Ge-C7-C6 114.28(10), C7-C6-C5 122.06(14), C6-C5-C4 120.98(14), 116.34(12).

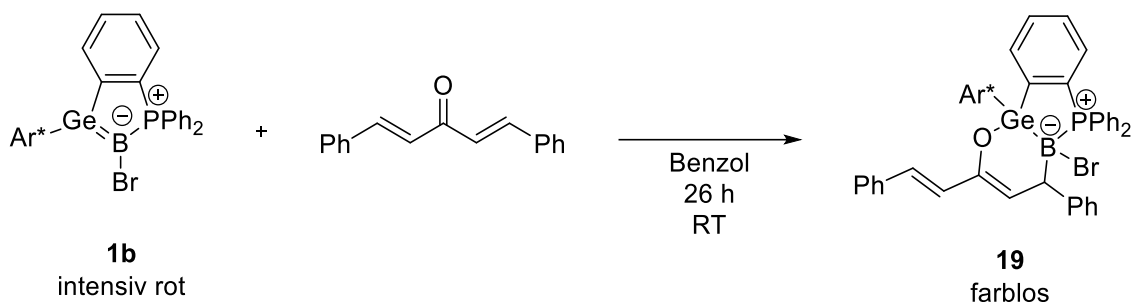
Im Einklang mit einer [4+2]-Cycloaddition unter Verlust der Ge-B- $\pi$ -Bindung ist im Vergleich zum Germaboren **1b** eine Verlängerung der Ge-B-Bindungslänge von 1.895(3) Å auf 2.1089(17) Å festzustellen.<sup>[103]</sup> Die Bindungslänge liegt im Bereich der entsprechenden Bindungen der Produkte der intramolekularen Cycloaddition der Germaborene von Raiser und weiterer Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å).<sup>[102-104, 156-158]</sup> Der neu gebildete sechsgliedrige Ring nimmt eine verzerrte Boots-konformation ein und besitzt eine der Ge-B-Bindung gegenüber liegende, kurze C-C-Bindung (C5-C6: 1.342(2) Å) und zwei lange C-C-Bindungen (C4-C5: 1.521(2) Å, C6-C7: 1.507(2) Å), welche an diese Bindung angrenzen. Dieses Strukturmotiv entspricht dem des erwarteten *Diels-Alder*-Addukts, einem Germaboracyclohexenderivat und ist vergleichbar mit denen analoger *Diels-Alder*-Addukte niedervalenter Bor- und Germaniumverbindungen (C-C-Einfachbindungen: 1.485(7) Å – 1.5512(19) Å, C-C-Doppelbindungen: 1.317(3) Å – 1.353(10) Å)<sup>[268-270, 272-275]</sup> Die Ge-C7- (1.9842(15) Å) und die B-C4-Bindungslängen (1.626(2) Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden B-C- und Ge-C-Einfachbindungen in den literaturbekannten Bora- und Germacyclohexenen (B-C: 1.549(2) Å – 1.623(8) Å; Ge-C: 1.974(2) Å – 2.101(3) Å)<sup>[268-270, 272-273]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren enthalten alle zu erwartenden Resonanzen der Liganden und der Germaboracyclohexen-Einheit und zeigen keine Auffälligkeiten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Resonanz des Phosphoratoms als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 14.6 ppm zu beobachten, was im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Edukts **1b** (7.3 ppm)<sup>[103]</sup> einer Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen entspricht.

Für das Boratom kann im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $-9.7$  ppm als Singulett gefunden werden. Im Einklang mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms ist die Resonanz des Germaboracyclohexens **18** im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> deutlich in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben und stimmt gut mit den chemischen Verschiebungen der Resonanzen strukturverwandter Boracyclohexenderivate ( $-13.6$  ppm bis  $-6.1$  ppm)<sup>[268, 273, 275]</sup> überein.

#### 3.4.4 Cycloaddition des Germaborens **1b** mit Dibenzylidenaceton

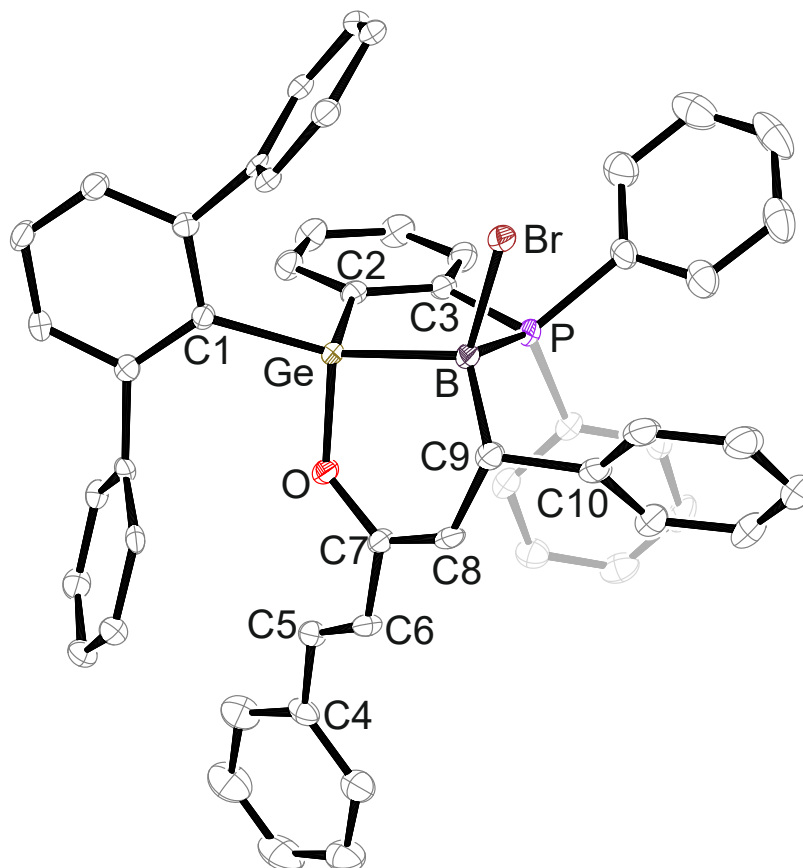
Wie bereits in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, werden neben reinen Kohlenwasserstoffen in *Diels-Alder*-Reaktionen auch Heteroatom-substituierte Verbindungen mit konjugierten  $\pi$ -Systemen wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Oxime, Nitro- oder Carbonylverbindungen, (Di)aza-, (Di)oxa- (Di)thiabutadiene uvm. eingesetzt.<sup>[267, 276-278]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob das Germaboren **1b** neben Dimethylbutadien auch eine [4+2]-Cycloaddition mit einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung eingeht. Hierfür wurde eine Lösung von Dibenzylidenaceton (dba) in Benzol zu einer Lösung des Germaborens **1b** in Benzol gegeben und bei Raumtemperatur gerührt, wobei das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch eine rötlich-orange Farbe annimmt. Durch NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung konnte eine selektive Reaktion beobachtet werden, allerdings wurde nach sämtlichen Versuchen zur vollständigen Aufreinigung durch Waschen und Kristallisieren des Rohprodukts stets ein Produktgemisch variierender Zusammensetzung erhalten. Aus der Waschlösung eines der Ansätze konnten für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle erhalten werden, durch deren Analyse die Struktur des gebildeten Cycloadditionsprodukts bestimmt wurde. In der Reaktion bildet sich ein *Hetero-Diels-Alder*-Addukt, wobei die Reaktion regioselektiv abläuft, sodass das Germaniumatom des Germaborens **1b** eine Bindung mit dem Sauerstoffatom des Dibenzylidenacetons bildet und das Boratom an das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom des dba bindet. Schema 64 zeigt die gewählten Reaktionsbedingungen des Ansatzes, der zur Isolation und Strukturbestimmung des Produktes führte.



**Schema 64:** Reaktion des Germaborens **1b** mit Dibenzylidenacetone zum zyklischen Germaboraenoether **19**.

Als Ursache für die geringe Reinheit des Produkts nach der Aufarbeitung wurde thermische Instabilität des Produkts **19** vermutet. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Reaktionslösung direkt nach vollständigem Umsatz zum Cycloadditionsprodukt **19** auf 60 °C erwärmt, wobei bereits nach einigen Stunden eine nahezu vollständige Zersetzung des Produkts festgestellt wurde.

Abbildung 30 stellt die aus der röntgendiffraktometrischen Messung erhaltene Molekülstruktur dar.



**Abbildung 30:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Germaboraenoethers **19** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge-B 2.082(3), Ge-O 1.8370(16), B-P 2.034(3), O-C7 1.366(3), C4-C5 1.469(3), C5-C6 1.329(4), C6-C7 1.465(3), C7-C8 1.345(4), C8-C9 1.507(4), C9-C10 1.509(4), C8-C7-O 127.8(2), C8-C7-C6 118.9(2), O-C7-C6 113.2(2), C9-B-Br 114.00(19), C9-B-P 117.70(18), Br-B-P 103.62(13), C9-B-Ge 110.65(18), Br-B-Ge 113.04(13), P-B-Ge 96.56(13), O-Ge-C2 99.09(9), O-Ge-C1 106.01(9), C2-Ge-C1 103.95(10), O-Ge-B 99.25(9), C2-Ge-B 100.69(11), C1-Ge-B 141.05(11).

Die Molekülstruktur zeigt das [4+2]-Cycloadditionsprodukt **19** des Germaborens **1b** mit Dibenzylidenacetone. Die Ge-B-Bindungslänge beträgt 2.082(3) Å und ist im Vergleich zur

entsprechenden Bindung des Germaborens **1b** (1.895(3) Å)<sup>[103]</sup> deutlich verlängert. Die Bindungslänge ist vergleichbar mit der des Cycloadditionsprodukts **18** (2.1089(17) Å) und liegt im Bereich von Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å).<sup>[102-104, 156-158]</sup> Die Längen der gegenüberliegenden Bindung zwischen C7 und C8 (1.345(4) Å) sowie die Bindung zwischen C5 und C6 (1.329(4) Å) liegen im Bereich von C-C-Doppelbindungen, die Längen der Bindungen C8-C9 (1.507(4) Å) sowie C9-C10 (1.509(4) Å) liegen im Bereich von C-C-Einfachbindungen und die Bindungen C4-C5 (1.469(3) Å) und C6-C7 (1.465(3) Å) liegen zwischen der Länge von C-C-Einfach- und Doppelbindungen.<sup>[153]</sup> Die C-O-Bindungslänge (1.366(3) Å) ist nahezu identisch mit der entsprechenden C-O-Einfachbindung im Germaboralacton **16** (1.368(2) Å). Auch die Ge-O-Bindungslänge von 1.8370(16) Å ist vergleichbar mit der des Germaboralactons **16** (1.8969(14) Å) und liegt im Bereich von literaturbekannten Ge-O-Einfachbindungen (1.7903(14) Å – 1.942(3) Å).<sup>[252-255]</sup> Insgesamt stimmen die Strukturdaten gut mit der in Schema 64 angegebenen Valenzstrichformel des erwarteten *Hetero-Diels-Alder*-Addukts überein. Diese Struktur kann als ein zyklischer Germylenolether, bzw. Germaboraenoether interpretiert werden, dessen Doppelbindung über die Kohlenstoffatome C4 bis C8 und den C4-gebundenen Phenyling ein konjugiertes  $\pi$ -System ausbildet. Quantenchemische Rechnungen, die das tatsächliche Vorliegen eines delokalisierten  $\pi$ -Systems unterstützen, wurden jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt, sodass diese Interpretation lediglich auf den vorliegenden Strukturdaten basiert.

**NMR-Spektroskopie:** Aufgrund der bereits beschriebenen Zersetzung des Produkts **19** konnte bisher keine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung erreicht werden, weshalb im Folgenden nur auf charakteristische Signale eingegangen wird. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei –7.1 ppm als breites Singulett zu beobachten. Diese ist im Vergleich zur Resonanz des Germaborens **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben und ist mit den entsprechenden Resonanzen der Cycloadditionsprodukte **16** (–12.9 ppm) und **18** (–9.7 ppm) vergleichbar. Die Verschiebung ist konsistent mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms. Die Resonanz im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 17.3 ppm detektiert und ist ebenfalls mit denen der Cycloadditionsprodukte **16** (14.5 ppm) und **18** (14.6 ppm) vergleichbar.

Da als Ursache für die Zersetzung des Germaboraenoethers **19** thermische Instabilität angenommen wird, sollten für zukünftige Versuche zur Optimierung des Syntheseprotokolls eine Reaktion und Aufarbeitung bei tieferen Temperaturen untersucht werden. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit wurden entsprechende Versuche nicht unternommen.

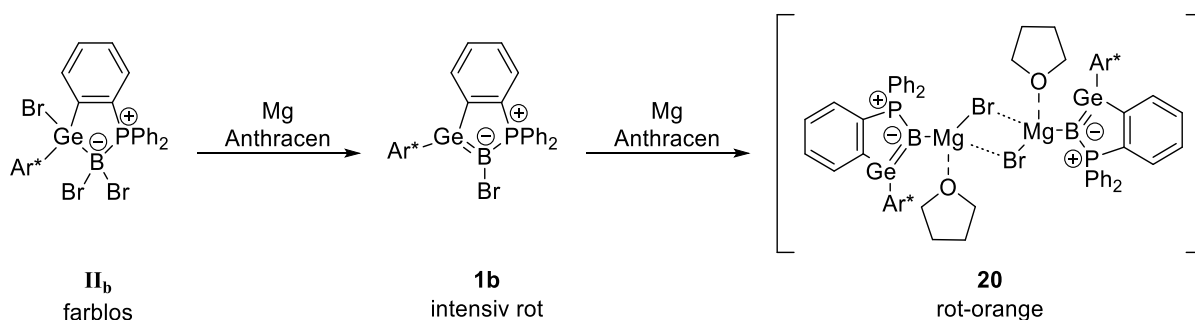
### 3.5 Reduktion der Halogen-substituierten Germaborene

Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, gelang *Zweigart* im Rahmen einer Dissertation beim Versuch, zu den Germaborenen **1a** und **1b** analoge Stannaborene zu synthetisieren, die Synthese des Produkts einer 4-Elektronen-Reduktion, das dimere Magnesium-substituierte Stannaborene **C**.<sup>[109]</sup> Aufbauend auf dieser Beobachtung wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob eine analoge weitere Reduktion der Halogen-substituierten Germaborene **1a** und **1b** möglich ist.

#### 3.5.1 Zweistufige Reduktion des Germylborans **II<sub>a</sub>**

Wie unter Abschnitt 2.5 beschrieben, sollte untersucht werden, ob das von *Raiser* postulierte Produkt einer 4-Elektronen-Reduktion der Germylborane **II<sub>a</sub>** oder **II<sub>b</sub>**, isoliert und charakterisiert werden kann.<sup>[5]</sup>

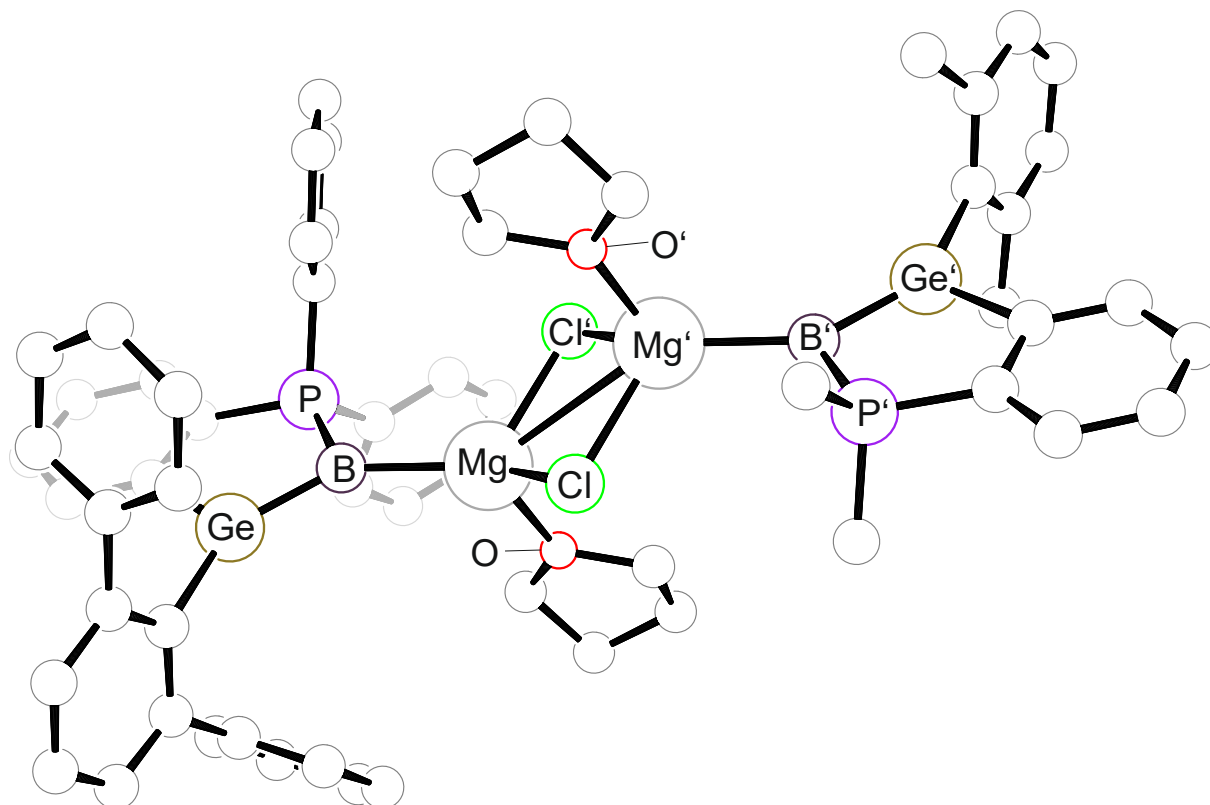
In der vorliegenden Arbeit konnte bei der Reduktion des Germylborans **II<sub>a</sub>**, wie in der Arbeit von *Raiser*, bei Verlängerung der Reaktionsdauer eine zweistufige Farbänderung des Reaktionsgemisches von Farblos zu einem intensiven Rot zu Rotorange beobachtet werden (s. Schema 65).



**Schema 65:** 4-Elektronen-Reduktion des Germylborans **II<sub>b</sub>** zum Magnesium-substituierten Germaborenen **20**.

Bei Reaktionskontrolle via NMR-Spektroskopie konnten Resonanzen eines neuen Produkts im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (5.4 ppm) und im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (40.0 ppm) beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen stimmen gut mit denen des anionischen Stannaborens **C** von *Zweigart* (<sup>11</sup>B: 7.4 ppm, <sup>31</sup>P: 46.8 ppm) überein.<sup>[109]</sup>

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung in Toluol erhalten werden. Die Qualität dieser Kristalle reichte jedoch nicht für eine vollständige Strukturanalyse aus, weshalb lediglich ein Konnektivitätsbeweis für das Molekül erbracht werden kann. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** PLUTO-Darstellung der dimeren Germaborenyl-Magnesiumverbindung **20**. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. In der rechten Hälfte des Dimers wurden zur weiteren Verbesserung der Übersicht alle terminal gebundenen Phenylreste durch einzelne Kohlenstoffatome ersetzt. Die Molekülstruktur wird lediglich als Konnektivitätsbeweis verwendet.

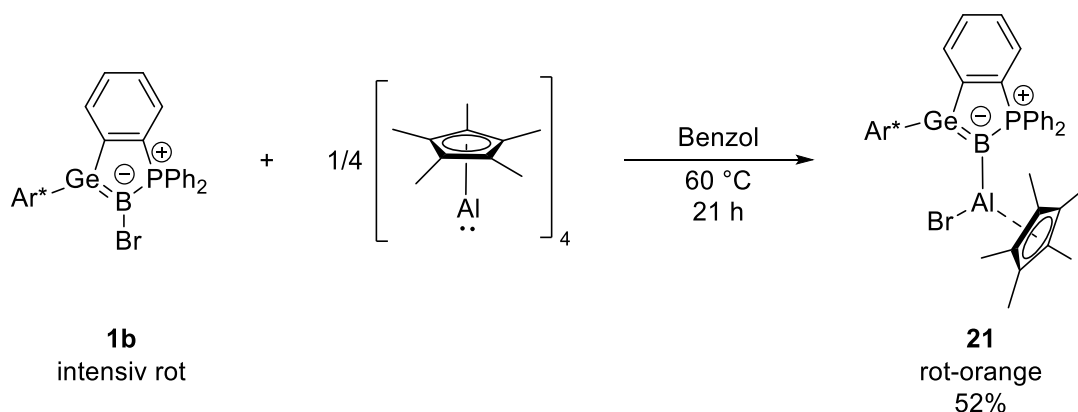
Analog zu dem von *Zweigart* publizierten anionischen Stannaboren **C** liegt eine über die Halogen-Substituenten und die Magnesiumatome verbrückte, dimere Struktur vor, wobei die Magnesiumatome zusätzlich von je einem Molekül THF koordiniert werden.<sup>[109]</sup>

Eine vollständige Charakterisierung über Röntgendiffraktometrie, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse gelang in dieser Arbeit nicht, da keine Einkristalle mit entsprechender Qualität erhalten werden konnten und keine Isolation des Produkts in hinreichender Reinheit gelang. Grund hierfür ist die nur schlechte Reproduzierbarkeit der Synthese, da der Reaktion einerseits genug Zeit gewährt werden muss, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten, aber andererseits nach einer zu langen Reaktionsdauer bereits eine Zersetzung des Produkts in unbestimmte Folgeprodukte auftritt. Eines der Produkte dieser Folgereaktion konnte bereits von *Raiser* als das Produkt einer C-H-Aktivierung durch Addition einer *iso*-Propylgruppe an die Doppelbindung des anionischen Germaborens **20** identifiziert werden.<sup>[5]</sup> Eine Lösung für dieses Problem durch Anpassung der Reaktionsbedingungen wie Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur, Konzentration oder Katalysatorbeladung, sowie eine Identifikation der weiteren Zerfallsprodukte konnte bisher nicht erreicht werden.

### 3.5.2 Reaktion des Germaborens **1b** mit $[\text{AlCp}^*]_4$

Ein alternativer Ansatz zur weiteren Reduktion der Germaborene bestand in der Umsetzung mit Hauptgruppenelementverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die 1991 von *Schnöckel et al.* publizierte tetramere Aluminium(I)-Verbindung  $[\text{AlCp}^*]_4$ <sup>[279]</sup> als Reduktionsmittel mit dem Germaboren **1b** umzusetzen. Die grundlegende Idee hierfür war ursprünglich, die Chemoselektivität dieser Reaktion zu untersuchen, da unter anderem Insertions- oder Additionsreaktionen des monomeren  $\text{AlCp}^*$  an mehreren Stellen des Moleküls denkbar erscheinen. Beispiele vorstellbarer Reaktionen wären die Insertion von  $\text{AlCp}^*$  in die B-Br-Bindung oder eine zu den Reaktionen aus Abschnitt 3.1 analoge Addition einer  $\text{AlCp}^*$ -Einheit an die Ge-B-Doppelbindung.

Zur Untersuchung der Reaktivität wurde ein viertel Äquivalent  $[\text{AlCp}^*]_4$  in einer Lösung des Germaborens **1b** in Benzol suspendiert und für 21 Stunden auf 60 °C erhitzt (s. Schema 66), wobei sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch rotorange färbt und der suspendierte Feststoff in Lösung geht.

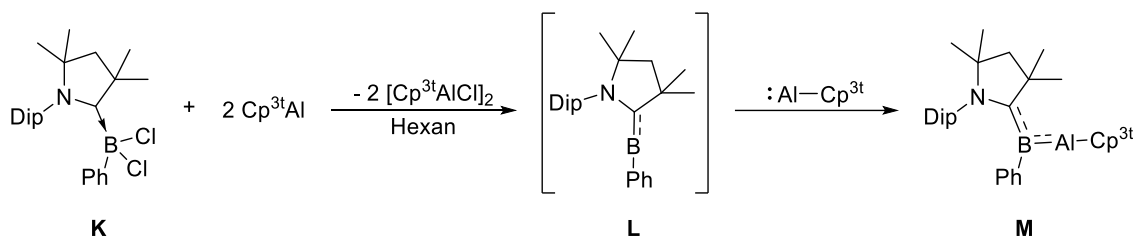


**Schema 66:** Reaktion des Germaborens **1b** mit  $[\text{AlCp}^*]_4$  zum Aluminylgermaboren **21**.

Das Produkt der Reaktion ist das Aluminylgermaboren **21** (s. Schema 66), welches formal als Produkt der Insertion eines  $\text{AlCp}^*$ -Monomers in die B-Br-Bindung des Germaborens **1b** betrachtet werden kann. Nach Filtration des auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsgemischs, Entfernen des Lösemittels und Kristallisation durch langsame Evaporation einer Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan wird das Aluminylgermaboren **21** in moderater Ausbeute als rot-oranger Feststoff erhalten. Die Reaktion kann auch als oxidative Addition des Germaborens **1b** an  $\text{AlCp}^*$  und damit als Reduktion des Germaborens **1b** betrachtet werden.

Eine vergleichbare Synthese wurde 2019 von *Braunschweig* beschrieben. Hierbei wurde das Carben-stabilisierte Dichlorphenylboran **K** mit drei Äquivalenten 1,3,4-Tri-*tert*-Butylcyclopentadienylaluminium, kurz  $[\text{Cp}^{\text{t}}\text{Al}]$ , umgesetzt.  $[\text{Cp}^{\text{t}}\text{Al}]$  ist ein monomeres, in gängigen organischen Lösemitteln lösliches Derivat von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  und wurde von derselben Arbeitsgruppe entwickelt. Zwei Äquivalente agieren dabei als Reduktionsmittel und das dritte Äquivalent bildet in

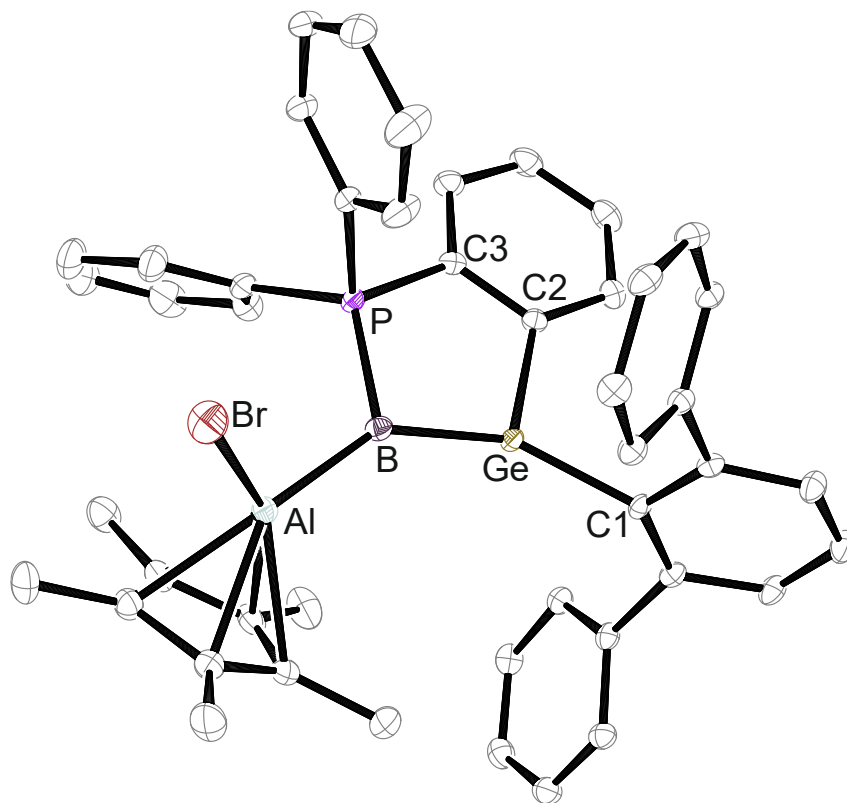
einer Additionsreaktion mit dem intermediär gebildeten Borylen **L** den niedervalenten Bor-Aluminium-Komplex **M**. Die entsprechende Reaktion ist in Schema 67 abgebildet.<sup>[280-281]</sup>



**Schema 67:** Synthese des niedervalenten Bor-Aluminium-Komplexes **M** nach *Braunschweig*.<sup>[280-281]</sup>

Der Bor-Aluminium-Komplex **M** von *Braunschweig* weist einen sehr kurzen interatomaren Abstand zwischen Bor und Aluminium auf und quantenchemische Rechnungen ergeben einen partiellen B-Al-Doppelbindungscharakter.<sup>[280]</sup>

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Aluminylgermaborens **21** in Toluol erhalten werden. Die aus der Messung erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 32 dargestellt.



**Abbildung 32:** ORTEP-Darstellung des Aluminylgermaborens **21** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Das Molekül kristallisiert mit zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wovon aus Gründen der Übersicht nur eines dargestellt ist. Die entsprechenden Strukturdaten des zweiten Moleküls werden mit einem Apostroph (Beispiel: Ge'-B') gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht sind alle Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al-B 2.052(2), Ge-B 1.901(2), B-P 1.8764(19), Al-Br 2.3547(6), C1-Ge-C2 106.34(7), B-Ge-C1 148.03(8), B-Ge-C2 104.63(8), P-B-Ge 99.42(9), P-B-Al 119.22(10), Ge-B-Al 141.33(10), B-Al-Br 107.57(6). Al'-B' 2.071(2), Ge'-B' 1.906(2), B'-P' 1.8816(19), Al'-Br' 2.3790(6), C1'-Ge'-C2' 103.58(7), B'-Ge'-C1' 151.80(8), B'-Ge'-C2' 104.34(8), P'-B'-Ge' 99.78(10), P'-B'-Al' 125.96(10), Ge'-B'-Al' 134.22(10), B'-Al'-Br' 110.69(6).

Die Länge der Ge-B-Bindung (1.901(2) Å, 1.906(2) Å) ist im Vergleich zur entsprechenden Bindung im Germaboren **1b** (1.895(3) Å) nur geringfügig verlängert und ist vergleichbar mit literaturbekannten Ge-B-Doppelbindungen (1.886(2) Å – 1.967(4) Å)<sup>[102-104, 108]</sup> Sowohl das Boratom als auch das Germaniumatom sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen: B 360.0°, B' 360.0°, Ge 359.0°, Ge' 359.7°), was zusammen mit den kurzen Bindungslängen in guter Übereinstimmung mit einer Ge-B-Doppelbindung steht. Der Cp\*-Ligand bindet über eine  $\eta^5$ -Koordination an das Aluminiumatom. Letzteres weist eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie auf (Winkelsummen: Al 359.8°, Al' 359.9°, zur Berechnung wurde der Schwerpunkt des Rings der Cp\*-Einheit verwendet) und die Länge der B-Al-Bindung (2.052(2) Å, 2.071(2) Å) ist vergleichbar mit der B-Al-Bindungslänge in *Braunschweigs* Bor-Aluminium-Komplex **M** (2.069(2) Å). Der kurze interatomare B-Al-Abstand und die trigonal-planare Koordinationsgeometrie beider Atome deuten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der B-Al-Bindung hin. Dementgegen steht jedoch, dass die Ebenen, die von den Liganden beider Atome aufgespannt werden, nicht koplanar zueinander ausgerichtet sind. Der Winkel zwischen beiden Ebenen, sowie der Ge-B-Al-Br-Torsionswinkel ist in den beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit unterschiedlich groß (Molekül 1: 60.9°, Ge-B-Al-Br 120.66°; Molekül 2: 90.4°, Ge'-B'-Al'-Br' 87.9°). Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit deuten auf eine hohe Mobilität innerhalb der [Cp\*AlBr]-Einheit hin, allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Experimente zur Untersuchung dieses Effekts durchgeführt. Die nicht-koplanare, bzw. im Falle eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit nahezu senkrechte, Ausrichtung der Ebenen ist strukturell ungünstig für die Ausbildung eines  $\pi$ -Systems zwischen B und Al.

**DFT-Rechnungen:** Zur Evaluation der elektronischen Struktur des Aluminylgermaborens **21** wurden DFT-Rechnungen und eine NBO-Analyse auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstruktur durchgeführt. Aus diesen geht hervor, dass zwischen Bor und Aluminium keine  $\pi$ -Wechselwirkung vorhanden ist und die Bindung damit keinen Doppelbindungscharakter besitzt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der im Festkörper bestimmten Struktur, die, wie bereits beschrieben, eine für eine  $\pi$ -Bindung ungünstige Ausrichtung der [Cp\*AlBr]-Einheit zur Germaboren-Einheit aufweist. Die Rechnung ergibt eine isolierte Doppelbindung zwischen Germanium und Bor und eine reine  $\sigma$ -Bindung zwischen Bor und Aluminium. Die NBO-Analyse ergibt für die B-Al- $\sigma$ -Bindung eine Polarisierung in Richtung des Boratoms (74.4% B, 25.6% Al), was im Vergleich zur B-Br-Bindung des Germaborens **1b** (33.3% B, 66.7% Br) einer Umpolung des Boratoms entspricht.<sup>[1]</sup> Dies verleiht der Germaboren-Einheit einen negativ geladenen Charakter, womit die Verbindung vergleichbar mit dem Magnesium-substituierten Stannaboren **C** von *Zweigart* und dem entsprechenden Germaboren **20** ist, was die Beschreibung der Reaktion als Umpolung oder Reduktion des Germaborens **1b** rechtfertigt.<sup>[1, 109]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren beinhalten alle zu erwartenden Resonanzen der organischen Liganden und zeigen keine Auffälligkeiten. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 0.1 ppm als breites Singulett detektiert. Im

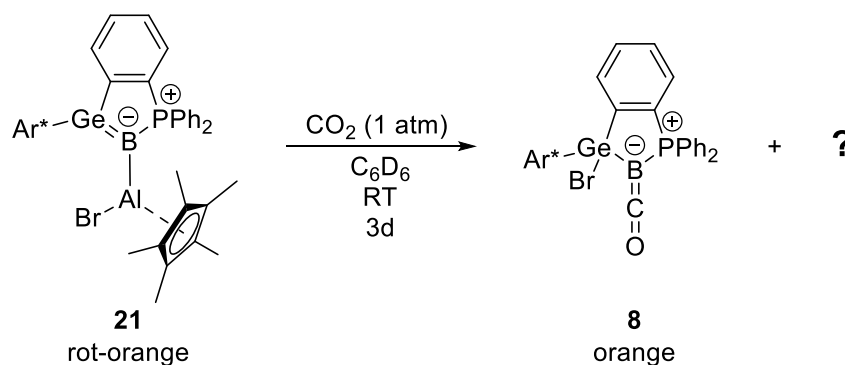
Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Boratoms im Germaboren **1b** (10.3 ppm)<sup>[103]</sup> ist das Signal in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Auch im Vergleich zum Magnesium-substituierten Stannaboren von *Zweigart* (7.4 ppm)<sup>[109]</sup> und dem im letzten Abschnitt beschriebenen Magnesium-substituierten Germaboren **20** (5.4 ppm) liegt eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen vor. Die chemische Verschiebung ist auch mit der Resonanz des Bor-Aluminium-Komplexes **M** (-3.2 ppm)<sup>[280]</sup> vergleichbar und ist relativ zu diesem geringfügig in Richtung höherer Frequenzen verschoben. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird eine Resonanz als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 36.6 ppm detektiert, was im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Edukts (7.3 ppm<sup>[103]</sup>) einer starken Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen entspricht. Vergleichbar hohe Frequenzen wurden für das Stannaboren **C** von *Zweigart* (46.8 ppm)<sup>[109]</sup> und das Magnesium-substituierte Germaboren **20** (40.0 ppm) beobachtet. Im <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum konnte keine Resonanz beobachtet werden. Dies liegt vermutlich in der in <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren häufig beobachteten hohen Breite der Resonanzen begründet.<sup>[282]</sup>

### 3.5.3 Untersuchungen zur Reaktivität des Aluminylgermaborens **21**

Wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben, kann das Aluminylgermaboren **21** als das Produkt einer Reduktion des Germaborens **1b** betrachtet werden, was sich unter anderem in dem, durch DFT-Rechnungen bestätigten, negativ geladenen Charakter des Boratoms zeigt. Demnach kann die Verbindung als Derivat eines bisher unbekanntes Germaboravinylidens beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das chemische Verhalten dieser neuartigen Verbindung untersucht. Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

#### 3.5.3.1 Reduktion von CO<sub>2</sub> mit dem Aluminylgermaborens **21**

Das Aluminylgermaboren **21** wurde auf seine Reaktivität mit CO<sub>2</sub> untersucht. Hierfür wurde die Inertgasatmosphäre über einer Lösung des Aluminylgermaborens **21** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mithilfe der „freeze-pump-thaw“-Technik entfernt und anschließend durch CO<sub>2</sub> (1 atm) ersetzt und der Reaktionsfortschritt anschließend NMR-spektroskopisch überwacht. Dabei konnte die Bildung des Boraketens **8** nachgewiesen werden (s. Schema 68).



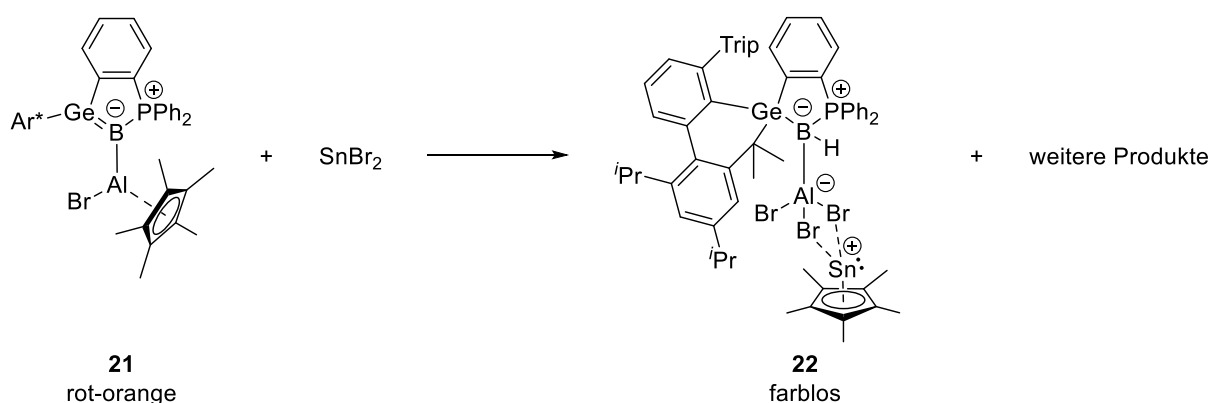
**Schema 68:** Reduktion von CO<sub>2</sub> durch das Aluminylgermaborens **21** unter Bildung des Boraketens **8**.

Zusätzlich treten in den  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Resonanzen auf, welche die Entstehung mindestens eines weiteren Bor- und/oder Phosphor-haltigen Nebenprodukts annehmen lassen. Dieses konnte jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden.

Die Forschungsgruppe um *Braunschweig* konnte bei der Untersuchung der Reaktivität des Bor-Aluminiumkomplexes **M** eine vergleichbare Reaktivität mit  $\text{CO}_2$  beobachten. Hierbei wurde ein CO-Komplex des Borylens **L** erhalten, wobei als Nebenprodukt das Trimer des Oxids von  $[\text{AlCp}^{3t}]$ ,  $[\text{AlCp}^{3t}\text{O}]_3$ , identifiziert wurde.<sup>[280-281]</sup> Das analoge Oxid von  $[\text{AlCp}^*]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{AlO}]_4$ , ist literaturbekannt und seine Entstehung erscheint hinsichtlich der Ergebnisse der Arbeit von *Braunschweig* naheliegend, allerdings wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit in den  $^1\text{H}$ - und  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kein Hinweis auf die Entstehung dieser Verbindung gefunden.<sup>[280, 283]</sup> Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte keine Charakterisierung der bisher unidentifizierten Produkte erreicht werden.

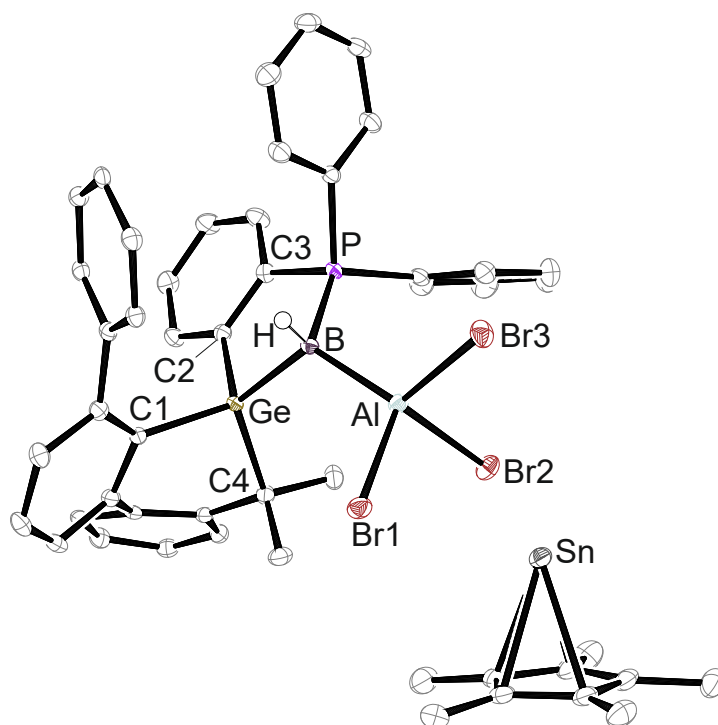
### 3.5.3.2 Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit $\text{SnBr}_2$

Zur weiteren Untersuchung der Chemie des Aluminylgermaborens **21** wurde die Reaktivität gegenüber niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen untersucht. Hierfür wurde eine Lösung des Aluminylgermaborens **21** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur zu festem  $\text{SnBr}_2$  gegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch überwacht. Während der Reaktion verdunkelt sich das Reaktionsgemisch merklich und nach einem Tag ist die Bildung eines Metallspiegels sowie eines grauen Niederschlags bemerkbar. Die NMR-Spektren zeigen eine unselektive Reaktion, wobei mindestens vier Phosphor-haltige Produkte gebildet werden (s. Schema 69).



**Schema 69:** Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit Zinn(II)bromid zum Borylaluminat **22**.

Es wurde versucht, eine Erhöhung der Selektivität durch Vorkühlen der Reaktanden auf  $-40^\circ\text{C}$  zu erreichen, jedoch konnte dabei kein signifikanter Unterschied zur Reaktion bei Raumtemperatur festgestellt werden. Nach Aufarbeitung durch Entfernen des Lösemittels und Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan wurde das Rohprodukt in Toluol gelöst. Nach Kühlen dieser Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  kristallisiert eines der entstandenen Produkte in Form farbloser Kristalle aus und konnte röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Die daraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 33 dargestellt.



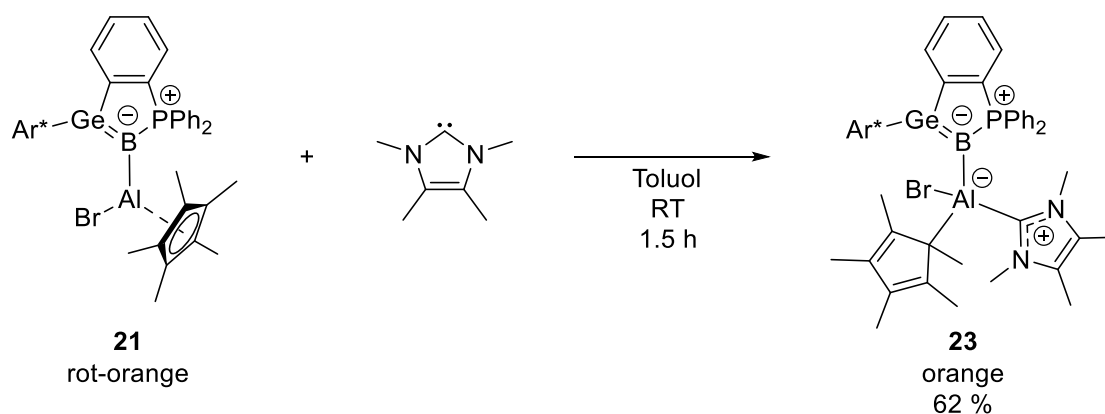
**Abbildung 33:** ORTEP-Darstellung des Borylaluminats **22** in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, terminalen *iso*-Propylgruppen sowie kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Das Bor-gebundene Wasserstoffatom wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen bzw. interatomare Abstände [Å] sowie Bindungswinkel [°]: Ge-B 2.085(2), Ge-C4 2.000(2), B-H 1.01(2), B-Al 2.098(2), B-P 1.920(2), Al-Br1 2.098(2), Al-Br2 2.3860(6), Al-Br3 2.3751(7), Sn-Br1 3.206, Sn-Br2 3.240, Sn-Br3 3.961, C1-Ge-C2 110.67(8), C1-Ge-C4 99.01(8), C2-Ge-C4 106.12(8), C1-Ge-B 120.41(8), C2-Ge-B 100.05(8), C4-Ge-B 120.05(8), P-B-Ge 98.66(10), P-B-Al 118.50(11), Ge-B-Al 119.95(10), P-B-H 106.5(13), Ge-B-H 110.3(13), Al-B-H 102.5(14), B-Al-Br3 118.16(7), B-Al-Br2 120.68(7), Br3-Al-Br2 100.72(2), B-Al-Br1 114.67(7), Br3-Al-Br1 99.55(2), Br2-Al-Br1 99.41(2). Die Sn-Br-Abstände wurden mit Hilfe von ORTEP-3<sup>[284]</sup> berechnet.

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt ein Ionenpaar bestehend aus einem  $[\text{SnCp}^*]^+$ -Kation und einem Borylaluminat als Anion. Formal hat ein Ligandenaustausch zwischen dem Aluminiumatom des Aluminylergeborens und dem Zinn(II)ion des Zinn(II)bromids stattgefunden. Der  $\text{Cp}^*$ -Ligand ist über eine  $\eta^4$ -Koordination an das Zinnatom gebunden. Darüber hinaus ist der interatomare Abstand zwischen dem Zinnatom und den Bromatomen Br1 und Br2 mit 3.206 Å bzw. 3.240 Å deutlich geringer als die kombinierten *van-der-Waals*-Radii dieser Elemente (Sn: 2.16 Å, Br: 1.87 Å, Summe: 4.03 Å)<sup>[285]</sup>, was auf eine Interaktion zwischen den Ionen hindeutet. Eine vergleichbare Wechselwirkung des  $[\text{Cp}^*\text{Sn}]^+$ -Ions mit Fluor-Substituenten eines schwach koordinierenden Anions im Festkörper konnte bereits 2005 von Cowley *et al.* beobachtet werden.<sup>[286]</sup> Die Winkelsumme zwischen den Verbindungsachsen des Zinnatoms zu den Bromatomen und dem Mittelpunkt des  $\text{Cp}^*$ -Liganden beträgt 293.72°, was einer trigonal pyramidalen Koordinationsgeometrie des Zinnatoms entspricht und sich gut in Einklang mit dem Vorliegen eines freien Elektronenpaares bringen lässt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Betrachtung der Oxidationszahl des Zinnatoms als +II. Die B-Al-Bindung ist mit 2.098(2) Å im Vergleich zu der des Aluminylergeborens (2.052(2) Å) geringfügig verlängert. Zusätzlich zeigt die Struktur, dass formal eine C-H-Aktivierung durch Addition einer *iso*-Propylgruppe des Terphenyl-Liganden an die Ge-B-Doppelbindung stattgefunden hat. Dies zeigt sich auch in einer deutlichen Verlängerung der Ge-B-Bindungslänge (2.085(2) Å) im Vergleich zur entsprechenden

Bindung im Aluminylgermaboren **21** (1.901(2) Å), womit diese sich in den Bereich der Ge-B-Einfachbindungen (1.988(7) Å – 2.129(6) Å) einordnen lässt.<sup>[102-104, 156-158]</sup> Das Bor-gebundene Wasserstoffatom wurde in der Restelektronendichte gefunden, konnte aber nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von  $-47.3$  ppm beobachtet, was im Vergleich zur entsprechenden Resonanz des Aluminylgermaborens **21** (0.1 ppm) einer erheblichen Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen entspricht. Dies ist konsistent mit einer Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms und weist auf das tatsächliche Vorliegen eines Wasserstoff-Liganden am Boratom hin. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von 44.0 ppm eine Resonanz als breites Singulett detektiert, welche im Vergleich zur Resonanz des Aluminylgermaborens **21** (36.6 ppm) in Richtung höherer Frequenzen verschoben ist. Bis zum Zeitpunkt der Abgabe der vorliegenden Arbeit konnten keine Resonanzen im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

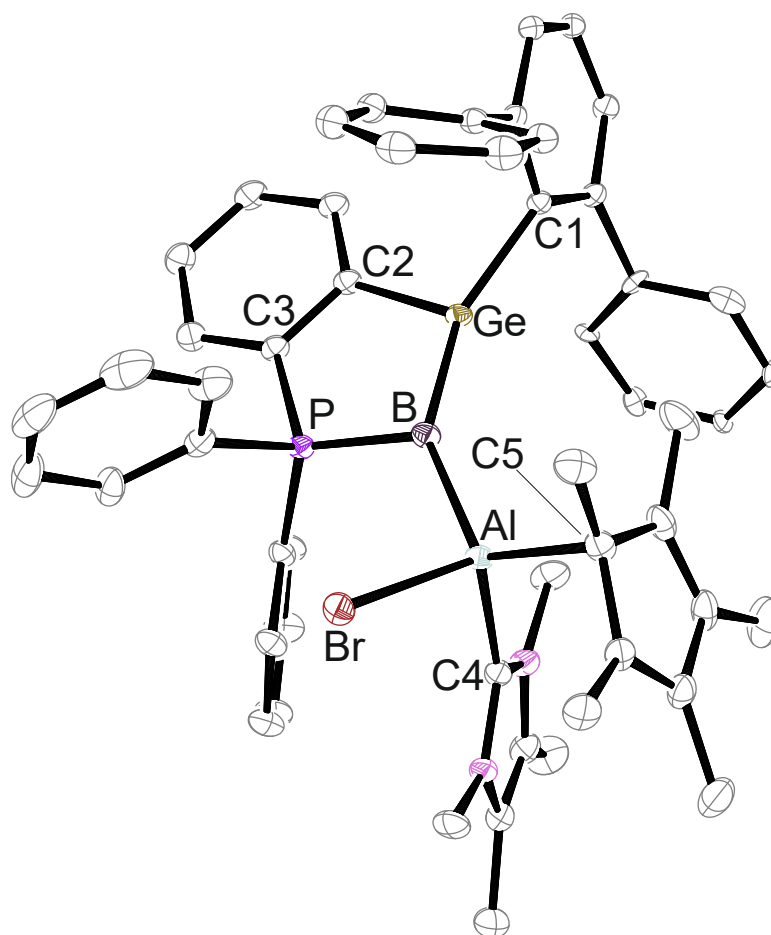
### 3.5.3.3 Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$

Wie bereits beschrieben, ergeben DFT-Rechnungen eine positive Polarisation des Aluminiumatoms. Um dies experimentell zu überprüfen, wurde das Aluminylgermaboren **21** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  als Donor umgesetzt. Hierfür wird eine Lösung von  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  in Toluol zu einer Lösung des Aluminylgermaborens **21** in Toluol bei Raumtemperatur gegeben. Nach Aufreinigung durch Kristallisation aus Toluol wird das  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -koordinierte Aluminylgermaboren **23** in moderater Ausbeute in Form eines orangen kristallinen Feststoffs erhalten (s. Schema 70).



**Schema 70:** Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  zum NHC-koordinierten Aluminylgermaboren **23**.

**Einkristall-Röntgendiffraktometrie:** Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle des Aluminylgermaborens **23** konnten aus einer konzentrierten Lösung in Toluol erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34:** ORTEP-Darstellung des NHC-kordinierten Aluminylgermaborens **23** in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Alle Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen, kokristallisiertes Toluol sowie die Fehlordnung einer 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl-Einheit sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-B 1.8889(12), B-Al 2.1099(11), Ge-B 1.9163(11), Al-Br 2.4328(3), Al-C4 2.0611(11), Al-C5 2.0856(11), B-Ge-C1 153.16(4), B-Ge-C2 105.45(4), C1-Ge-C2 100.98(4), P-B-Ge 97.96(5), P-B-Al 116.23(5), Ge-B-Al 145.35(6), C5-Al-C4 111.18(4), C4-Al-B 110.72(4), C5-Al-B 121.53(4), C4-Al-Br 104.65(3), C5-Al-Br 102.36(3), B-Al-Br 104.41(3).

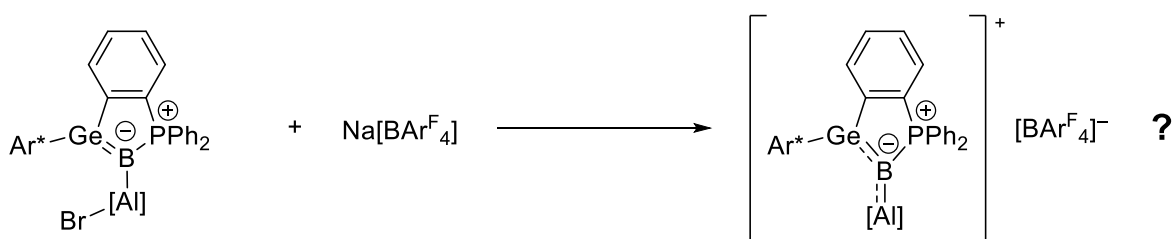
Auffällig in der Molekülstruktur (s. Abbildung 34) ist der Wechsel der Haptizität des Al-gebundenen Cp\*-Liganden von  $\eta^5$  (s. Abschnitt 3.5.2) auf  $\eta^1$ . Wie im Edukt **21** sind das Boratom und das Germaniumatom annähernd trigonal planar koordiniert (Winkelsumme jeweils  $359.6^\circ$ ) und die Ge-B-Bindungslänge (1.9163(11) Å) ist im Vergleich zur entsprechenden Bindungslänge im Edukt (1.901(2) Å) geringfügig verlängert, aber liegt weiterhin im Bereich literaturbekannter Ge-B-Doppelbindungen (1.886(2) Å – 1.967(4) Å).<sup>[102-104, 108]</sup> Diese beiden Eigenschaften stehen in Einklang mit dem Erhalt der Ge-B-Doppelbindung. Die Länge der B-Al-Bindung (2.1099(11) Å) ist im Vergleich zur Bindung im Edukt **21** (2.052(2) Å) ebenfalls geringfügig verlängert, aber liegt weiterhin im Bereich kurzer B-Al-Abstände (2.069(2) Å – 2.55(3) Å).<sup>[280, 287-290]</sup>

**NMR-Spektroskopie:** In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten alle Resonanzen der organischen Liganden gefunden und keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Die Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.6 ppm detektiert und die Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 35.2 ppm detektiert. Im Vergleich zu den Resonanzen des Aluminylgermaborens **21**

( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : s, 0.1 ppm;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : br, 36.6 ppm) liegt nur eine geringfügige Veränderung der chemischen Verschiebungen vor. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass das NHC-stabilisierte Aluminylgermaboren **23** zur Messung in deuteriertem THF gelöst wurde, da es in Benzol schwer löslich ist. Es ist möglich, dass die chemischen Verschiebungen auch durch den Wechsel des Lösemittels signifikant beeinflusst werden, was die Vergleichbarkeit der Resonanz eventuell einschränkt. Analog zum Aluminylgermaboren **21** konnte keine Resonanz im  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden werden.

### 3.5.3.4 Versuche zur Halogenidabstraktion von den Aluminylgermaborenen **21** und **23**

Es wurde untersucht, ob durch Abstraktion der Aluminium-gebundenen Halogenide in den Aluminylgermaborenen **21** und **23**, der Aufbau einer B-Al-Doppelbindung erzielt werden kann. Hierzu wurden die Aluminylgermaborene **21** und **23** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ , umgesetzt (s. Schema 71).



**21** [Al] =  $\text{AlCp}^*$

**23** [Al] =  $\text{AlCp}^*(^{\text{Me}}\text{NHC})$

**Schema 71:** Versuche zur Halogenidabstraktion von den Aluminylgermaborenen **21** und **23** durch Reaktion mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .

Im Fall des Aluminylgermaborens **21** bildete sich bei dieser Reaktion ein viskoses purpurfarbenes Öl, während aus der Umsetzung mit dem  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -koordinierten Aluminylgermaborens **23** ein gelboranges Öl erhalten wurde. Das Ausölen der Reaktionsprodukte deutet auf die Bildung von Salzen schwach koordinierender Anionen hin und kann als Indiz für die erfolgreiche Synthese eines Salzes durch Halogenidabstraktion gedeutet werden. In beiden Fällen konnten jedoch nahezu keine Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkannt werden, was durch eine sehr geringe Löslichkeit oder Paramagnetismus z.B. durch Bildung einer radikalischen Spezies erklärt werden könnte, allerdings ist es auch möglich, dass eine unselektive Zersetzung stattgefunden hat und so eine Vielzahl an Spezies in geringer Konzentration gebildet wurde. Bis zum Zeitpunkt der Abgabe gelang keine Isolation eines Produkts durch Kristallisation und folglich keine Charakterisierung der gebildeten Produkte, weshalb keine Aussage über das tatsächliche Ergebnis der Reaktion getroffen werden kann. Möglicherweise könnte in zukünftigen Untersuchungen eine Kristallisation der gebildeten Produkte durch Einsatz eines anderen schwach koordinierenden Anions erreicht werden. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels ESR-Spektroskopie könnte Aufschlüsse über das Vorliegen von Paramagnetismus liefern.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurden Untersuchungen zur Reaktivität der von *Dominik Raiser* dargestellten Germaborene **1a** – **1c** durchgeführt. Zuvor waren von den Germaborenen intramolekulare Cycloadditionen der Ge-B-Doppelbindung an eine der Tri-*iso*-propylphenylgruppen des 2,6-Bis(2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl)phenyl-Liganden und Boryltransferreaktionen auf Azide unter Stickstoffabspaltung und Synthese von Iminoboranen bekannt.<sup>[103-104]</sup> Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Fortführung der Untersuchungen von *Raiser* durch eine umfassende Studie der Reaktivität der Germaborene **1a** – **1c**.

Die Reaktivitätsuntersuchungen konzentrierten sich vor allem auf Reaktionen mit Übergangsmetallen, Kohlenstoffnucleophilen, Aminen und Hauptgruppenelementverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen. Darüber hinaus wurde die Fähigkeit der Germaborene **1a** – **1c** zur Cycloaddition untersucht.

Dabei konnte aus den Germaborenen **1a** und **1b** der Kupferkomplex **2**, der Goldkomplex **3** und der Eisenkomplex **4** synthetisiert werden. Durch Röntgendiffraktometrie, quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und im Falle des Eisencarbonylkomplexes **4** durch IR-Spektroskopie konnten Erkenntnisse über die Eigenschaften der Germaborene als Ligand in  $\pi$ -Komplexen gewonnen und eine Einordnung der Metall-Ligand-Wechselwirkung im Rahmen des DCD-Modells erreicht werden. In allen drei Komplexen ergeben die Strukturdaten eine geringe Deformation der Geometrie der Germaborene durch die Koordination an das Metall, wodurch die Germaborene im Rahmen des DCD-Modells als eher schwache  $\pi$ -Akzeptoren und die Komplexe mehr als  $\pi$ -Komplexe denn als Metallacyclopropane betrachtet werden können. Diese Betrachtung konnte durch DFT-Rechnungen gestützt werden.

In Untersuchungen der Reaktivität mit Kohlenstoffnucleophilen konnte beobachtet werden, dass das Germaboren **1b** mit <sup>Me</sup>NHC unter Substitution des Brom-Liganden reagiert, wobei das Germaborenumsalz **5a** erhalten wird, dessen Bromidion über eine Salzmetathese mit Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] gegen das schwach koordinierende [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]-Anion substituiert werden kann. In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffnucleophile wie Isonitrile und Kohlenstoffmonoxid eine von der Reaktion mit <sup>Me</sup>NHC verschiedene Reaktivität aufweisen. Dabei findet statt einer Substitution des Halogen-Substituenten eine Addition des Nucleophils an das jeweilige Germaboren unter 1,2-Migration des Halogenids auf das Germaniumatom statt, wodurch die Boraketenimine **6a** und **6b** sowie das Boraketen **8** erhalten werden. Das Boraketenimin **6b** und das Boraketen **8** konnten durch Halogenidabstraktion mit den Salzen schwach koordinierender Anionen Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] und Ag[Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] in die kationischen Verbindungen **7**, **9a** und **9b** überführt werden. Die Kationen **5a**, **7** und **9** zeigen in ihrer elektronischen Struktur den Trend einer Abnahme des Ge-B-Doppelbindungscharakters und einer Zunahme des B-C-Doppelbindungscharakters mit steigendem Akzeptorcharakter des Kohlenstoffnucleophils. Dies führt dazu, dass das <sup>Me</sup>NHC-substituierte Kation in **5a** und das Isonitril-

substituierte Kation in **7** als Germaboreniumionen mit Ge-B-Doppelbindungen und B-C-Einfachbindungen zu betrachten sind, während die CO-substituierten Kationen in **9a** und **9b** mehr kationischen Boraketenen mit Ge-B-Einfach- und B-C-Doppelbindungen entsprechen. Eine gänzliche andere Reaktivität gegenüber Kohlenstoffnucleophilen zeigt das Phenyl-substituierte Germaboren **1c**, welches im Gegensatz zu **1a** und **1b** keinen Halogen-Substituenten besitzt und damit kein Halogenidion als Nucleofug abgeben kann. Wird das Germaboren **1c** mit  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  umgesetzt, koordiniert das Carben an das Boratom und es findet eine ungewöhnliche Umlagerung statt, in der das Germaniumatom und das Boratom formal ihre Position im Ring tauschen, wodurch als Produkt das Phosphan-koordinierte Borylgermylen **11** entsteht. Wird das Borylgermylen **11** mit einem zweiten Äquivalent  $^{\text{Me}}\text{NHC}$  bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht, findet eine weitere Umlagerung statt, welche formal aus einer Koordination des Carbens an das Germylen, einer Ringöffnung durch Bruch der Ge-B-Bindung und einem 1,4-Phenyltransfer vom Phosphan auf das Boratom besteht. Das dabei gebildete Produkt ist das Bis- $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -koordinierte {(Borylaryl)phosphanyl}germylen **12**.

In Untersuchungen zur Reaktivität mit Aminen reagierten sowohl das Brom-substituierte Germaboren **1b** als auch das Phenyl-substituierte Germaboren **1c** unter Bildung des (Phosphanylaryl)germans **13** und Eliminierung einer unbekanntes Bor-haltigen Verbindung. NMR-spektroskopische Experimente deuten auf eine zweistufige Reaktion mit Ammoniak hin, wobei eine zweifache Hydroaminierung der Ge-B-Doppelbindung plausibel erscheint. Für die Identität der Bor-haltigen Produkte dieser Reaktionen werden B-N-Verbindungen wie z.B. Oligomere von Iminoboranen vermutet, jedoch konnten diese Produkte nicht charakterisiert werden. Auch das bei der Reaktion spektroskopisch beobachtete Intermediat konnte weder isoliert noch charakterisiert werden. Eine weitere Reaktivität mit Aminen konnte in der Reaktion des Germaborens **1b** mit Cyanamid beobachtet werden. Hierbei addiert das Cyanamid formal in einer Hydroaminierung an die Ge-B-Doppelbindung und bildet dabei das Cyanamidogermylborat **14** mit einer auf Basis der Polarität der Ge-B-Bindung erwarteten Regioselektivität.

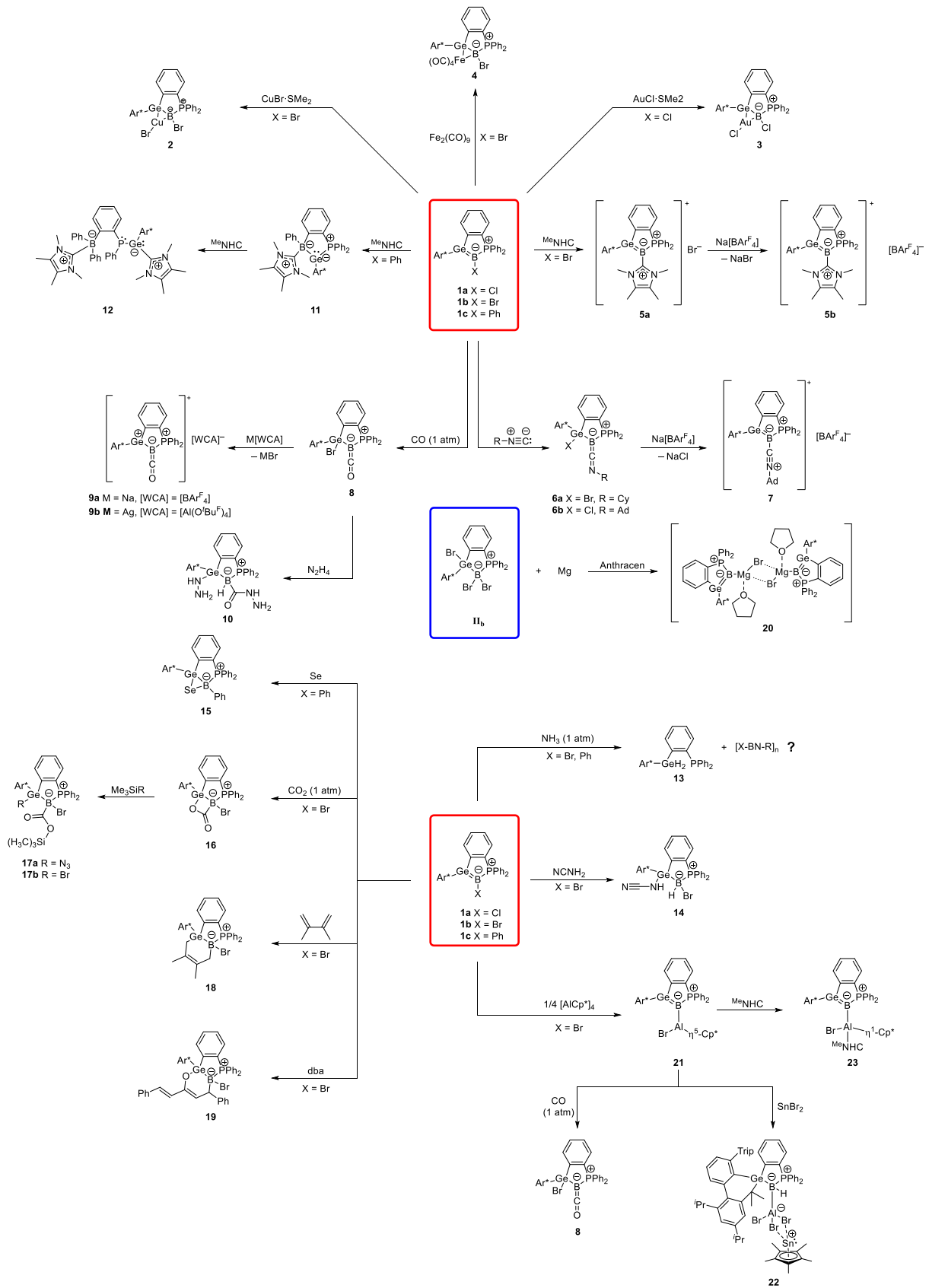
Eine weitere Reaktion mit Aminen konnte durch Umsatz des Boraketens **8** mit Hydrazin beobachtet werden. In dieser Reaktion findet formal eine Hydrohydrazinierung der Ge-B-Doppelbindung, eine Addition eines Hydrazidions an den Carbonyl-Liganden und eine HBr-Eliminierung statt. Als Produkt wurde dabei das Hydrazidogermyl-substituierte Carbonsäurehydrazid **10** erhalten.

Mit Selen konnte eine Addition an die Ge-B-Doppelbindung des Phenylgermaborens **1c** unter Bildung des Germaboraselenirans **15** beobachtet werden. Die Addition von Selen an eine E-E-Doppelbindung ist in der Literatur für eine Vielzahl niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen wie Digermenen, Boraalkenen, Diborenen und Silaborenen bekannt.<sup>[54, 86, 146, 246-249]</sup> Das Bromgermaboren **1b** aktiviert  $\text{CO}_2$  durch eine formale [2+2]-Cycloaddition, wobei ein viergliedriger Ge-B-C-O-Ring gebildet wird, welcher strukturell analog zu  $\beta$ -Lactonen ist. Das gebildete Germaboralacton **16** reagiert mit Trimethylbromsilan und Trimethylsilylazid in Ringöffnungsreaktionen unter Bildung von

$\beta$ -substituierten Silylester-analogen Germanium-Bor-Verbindungen. Für die Synthese der gebildeten Silylester **17a** und **17b** konnte noch kein vollständig reproduzierbares Syntheseprotokoll angefertigt werden, sodass die Synthesen zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch optimierungsbedürftig sind. Darüber hinaus konnten zur (*Hetero*)-*Diels-Alder*-Reaktion<sup>[266-267, 276-278]</sup> analoge [4+2]-Cycloadditionen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien und dem Enon Benzylidenaceton beobachtet werden. In der Reaktion mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien wird das Germaboracyclohexenderivat **18** gebildet, während in der Reaktion mit Dibenzylidenaceton der zyklische Germaboraenoether **19** entsteht. Vermutlich aufgrund thermischer Instabilität des Germaboraenoethers **19** gelang im Rahmen der Arbeit noch keine Isolation des Produkts in hinreichender Menge für eine vollständige Charakterisierung und eine Optimierung der Synthese steht noch aus.

In Anlehnung an die Arbeit von *Zweigart* und in Ergänzung zu Arbeiten von *Raiser*, wurde versucht, ob durch Anpassung der Reaktionsparameter bei der Reduktion der Germylborane **II<sub>a</sub>** und **II<sub>b</sub>** zu den Germaborenen **1a** und **1b** eine weitere Reduktion zu Magnesium-substituierten Germaborenen zugänglich ist. Dabei konnte zwar ein Strukturnachweis für das Produkt der 4-Elektronenreduktion, das Magnesium-substituierte Germaboren **20**, erbracht werden, jedoch scheiterte die vollständige Charakterisierung und das Erstellen einer Synthesevorschrift an der schlechten Reproduzierbarkeit der Synthese und der hohen Labilität der Produkts **20**. Eine Reduktion konnte jedoch auf einem alternativen Weg durch Insertion eines [Cp\*Al]-Fragments in die Bor-Brom-Bindung des Germaborens **1b** über Reaktion mit [Cp\*Al]<sub>4</sub> erreicht werden. Das dabei erhaltene Aluminylgermaboren **21** weist eine Ge-B-Doppelbindung und eine im Vergleich zum Germaboren **1b** umgekehrte Polarität am Boratom auf, womit das Aluminylgermaboren **21** formal als das Produkt einer Reduktion bzw. Umpolung des Germaborens **1b** betrachtet werden kann. Die Reaktivität des Aluminylgermaborens **21** wurde untersucht, wobei durch Koordination von <sup>Me</sup>NHC an das Aluminiumzentrum ein experimenteller Hinweis auf dessen positive Polarisierung erbracht werden konnte. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das Aluminylgermaboren **21** in der Lage ist, CO<sub>2</sub> zu reduzieren, wobei sich als Produkt das Boraketen **8** bildete. Versuche, ein Halogenidion von den Aluminylgermaborenen **21** und **23** durch Salzmetathese mit Salzen schwach koordinierender Ionen zu abstrahieren, führten zur Bildung unlöslicher Öle, was auf die Bildung eines Salzes hindeutet, jedoch konnten bisher keine Nachweise für eine tatsächlich erfolgreiche Reaktion erbracht werden. In einer unselektiven Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit SnBr<sub>2</sub> konnte das Salz **22** erhalten werden, welches sich aus einem [Cp\*Sn]<sup>+</sup>-Kation und einem Borylaluminat-Anion zusammensetzt.

Eine schematische Übersicht aller in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ist Schema 72 abgebildet.



Schema 72: Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden unter einer inerten Argon-Atmosphäre in Gloveboxen des Herstellers *MBraun* oder durch Anwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Das verwendete Argon entspricht der Produktbezeichnung „Argon 5.0“ und wurde vom Hersteller *Westfalen AG* bezogen und – bei Verwendung in einer Glovebox – in kommerzieller Reinheit verwendet. Bei Anwendung der Schlenktechnik wurde das Argon zusätzlich mit Phosphor(V)oxid (*Sicapent*®, *Merck Millipore*) getrocknet. Die verwendeten Lösemittel wurden durch Destillation über einer eutektischen Na-K-Legierung (Toluol, THF, Diethylether), Durchfluss durch eine mit aktiviertem Aluminium(III)oxid gepackte Glassäule (Benzol, *o*-Difluorbenzol) oder durch Verwendung eines Solvent-Purification-Systems (SPS) der Firma *MBraun* (*n*-Pentan, *n*-Hexan) getrocknet, mithilfe der „freeze-pump-thaw“-Technik in jeweils drei Zyklen entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert.  $\text{Ar}^*\text{I}$ ,<sup>[291]</sup>  $\text{Ar}^*\text{Li}(\text{OEt}_2)$ ,<sup>[291]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ ,<sup>[292]</sup>  $\text{Ar}^*\text{Ge}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$  **I**,<sup>[32]</sup> die Germaborene **1a**, **1b** und **1c**,<sup>[103-104]</sup> sowie die zu ihrer Synthese eingesetzten Germylborane **II<sub>a</sub>**, **II<sub>b</sub>** und **II<sub>c</sub>**,<sup>[103-104]</sup>  $[\text{AlCp}^*]_4$ ,<sup>[293]</sup>  $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ,<sup>[294]</sup>  $\text{Ag}[\text{O}^{\text{F}}\text{Bu}^{\text{F}}_4]$ ,<sup>[295]</sup> und  $^{\text{Me}}\text{NHC}$ <sup>[16]</sup> wurden in Anlehnung an Synthesevorschriften aus der Literatur synthetisiert.  $\text{CO}_2$  (Produktbezeichnung Kohlenstoffdioxid 4.5, 99.9995 Vol-%) sowie  $\text{CO}$  (Produktbezeichnung Kohlenstoffmonoxid 3.7, 97 Vol-%) wurden von der Firma *Westfalen AG* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Gase wurden von den Herstellern *Isotech* (*Sigma-Aldrich*,  $^{13}\text{CO}$ , 99%  $^{13}\text{C}$ , 12%  $^{18}\text{O}$ ) oder *Sigma-Aldrich* ( $^{13}\text{CO}_2$ , 99.0%  $^{13}\text{C}$ ) kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden von den Herstellern *Sigma-Aldrich/Merck*, *Gelest*, *abcr chemicals*, *Acros Organics*, *TCI chemicals*, *Deutero* und *Thermo Fisher Scientific* kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

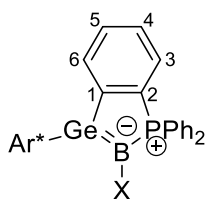
#### 5.1.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Experimente wurden an folgenden NMR-Spektrometern durchgeführt: *Bruker* III HD 300 NanoBay (5 mm BBFO Probenkopf), *Bruker* AVII+400 (5mm QNP Probenkopf von *Bruker* oder 5 mm BBFO ATM Probenkopf von *Quad Systems*), *Bruker* AVII+500 (5 mm TBO Breitband-Tripelresonanz-Probenkopf), *Bruker* Avance III HDX 600 (5 mm Prodigy BBO-Cryo-Probenkopf) oder einem *Bruker* Avance III HDX 700 (5 mm TXI-Cryo-Probenkopf). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm relativ zu einem externen Standard angegeben, wobei zur Referenzierung die  $^2\text{H}$ -Resonanzfrequenz des jeweilig eingesetzten deuterierten Lösemittel verwendet wurde. Die für die unterschiedlichen Kerne eingesetzten externen Standards sind in Tabelle 4 gelistet.

**Tabelle 4:** Übersicht über Eigenschaften der untersuchten NMR-aktiven Kerne und Messfrequenzen der Spektrometer.<sup>[296]</sup>

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Spektrometerfrequenz [MHz]					Externer Standard	Frequenzverhältnis [%]
		HD 300	AVII+400	AVII+500	HDX 600	HDX 700		
<sup>1</sup> H	99.9885	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	100
<sup>11</sup> B	80.1	96.29	128.37	160.46	192.55		BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	32.083974
<sup>13</sup> C	1.07		100.61	125.76	150.90	176.9	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	25.145020
<sup>19</sup> F	100		376.48				CCl <sub>3</sub> F	94.094011
<sup>27</sup> Al	100		104.26				Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26.056859
<sup>31</sup> P	100		161.97	202.47	242.94		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	40.480742
<sup>77</sup> Se	7.63	57.23					Se(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.071513

Die Multiplizität der Signale wird wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett und br = breit bzw. nicht aufgelöst. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzen wurde mithilfe von folgenden NMR-Experimenten durchgeführt: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-DEPT-135 und <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY. Die Kopplungen zwischen NMR-aktiven Kernen werden in der Form <sup>n</sup>J<sub>X-X</sub> in Hz angegeben. Wenn die Kopplung nicht eindeutig bestimmbar ist, wird sie entweder in der Form J<sub>X-X</sub> oder J angegeben. Zur Prozessierung, Auswertung und Darstellung der NMR-Spektren wurde die Software TopSpin 4.1.4 der Firma Bruker verwendet.<sup>[297]</sup> Bei der Zuordnung der Resonanzen in Abschnitt 5.2 wird für die verbrückende Phenyleinheit die in Schema 73 beispielhaft angegebene Nummerierung verwendet.

**Schema 73:** Verwendete Nummerierung bei der Zuordnung der Resonanzen der verbrückenden Phenyleinheit in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren

Alle luft- und hydrolyseempfindlichen Proben wurden in handelsüblichen *J. Young*-NMR-Rohren oder Schraubdeckel-NMR-Rohren (5 mm Durchmesser) untersucht. Die deuterierten Lösemittel wurden wie folgt getrocknet: Benzol-d<sub>6</sub> wurde über einer eutektischen Na-K-Legierung destilliert und anschließend durch eine mit aktiviertem Aluminium(III)oxid gepackte Glassäule geleitet. Toluol-d<sub>8</sub> wurde über einer eutektischen Na-K-Legierung gerührt und anschließend filtriert. THF-d<sub>8</sub> wurde über einer eutektischen Na-K-Legierung gerührt und unter vermindertem Druck in ein gekühltes Schlenkrohr einkondensiert. Alle deuterierten Lösemittel wurden über die „freeze-pump-thaw“-Technik in drei Zyklen entgast und unter einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur (Benzol-d<sub>6</sub>) oder -40 °C (Toluol-d<sub>8</sub>, THF-d<sub>8</sub>) gelagert.

### 5.1.3 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Strukturanalyse erfolgte an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer mit einem Graphit-Monochromator unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Die Prozessierung der Daten erfolgte mit folgenden Programmen: *Bruker* APEX2v20011.8-0<sup>[298]</sup> mit SADABS<sup>[299]</sup> zur Absorptionskorrektur, SAINT<sup>[300]</sup> zur Datenreduktion und SHELXS<sup>[301-302]</sup> zur Strukturlösung. Zur Strukturverfeinerung wurde entweder das Programmpaket WinGX 1.70.01<sup>[284, 303]</sup> oder SHELXL<sup>[302, 304-305]</sup> mit dem ShelXle GUI<sup>[306]</sup> verwendet. Die Strukturlösung fehlgeordneter Strukturelemente erfolgte teilweise unter Zuhilfenahme des DSR-Tools für SHELXL.<sup>[307]</sup> Die Elektronendichte stark fehlgeordneter und nicht modellierbarer Lösemittelmoleküle wurde, falls die Strukturlösung nicht anders möglich war, mit PLATON/SQUEEZE<sup>[140-142]</sup> entfernt. Für die graphische Darstellung der Molekülstrukturen wurde ORTEP-3 (Version 2023.1)<sup>[284]</sup> genutzt. Strukturinformationen, welche nicht direkt aus den .cif-Dateien entnommen werden konnten, wurden mithilfe von ORTEP-3 (Version 2023.1)<sup>[284]</sup> oder Mercury (Version 2023.2.0)<sup>[308]</sup> ermittelt.

### 5.1.4 DFT-Rechnungen

Die Strukturoptimierungen der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5a**, **6b**, **7**, **8**, **9b** und **21** wurden auf Basis der experimentell bestimmten Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper durchgeführt. Dabei wurde die Software ORCA5.0.3<sup>[309-311]</sup> mit dem BP86-Funktional<sup>[312-313]</sup>, Grimme's Dispersionskorrektur, Becke-Johnson-Dämpfung (D3BJ) und  $\omega$ B97X-D3BJ mit geeigneten RI Näherungen (RI / RIJCOSX) verwendet.<sup>[314]</sup> Für die Elemente Ge, B, P, Fe, Cu, Au und Al wurde der in ORCA5.0.3 implementierte Datensatz def2-TZVP und für alle weiteren Elemente der Basissatz def2-SVP verwendet.<sup>[315-317]</sup> Für alle Rechnungen wurden die Konvergenzkriterien „tight“ oder „very tight“ für Optimierungen und die SCF-Konvergenz angewandt. Alle optimierten Strukturen wurden ohne die Nutzung imaginärer Frequenzen erhalten. Beim Boraketenimin **6b** wich unter Verwendung des BP86-Funktionals der C-N-C-Bindungswinkel im Isonitril-Liganden stark von der experimentell bestimmten Molekülstruktur ab. Bei Verwendung des  $\omega$ B97X-D3-Funktionals ergab die Optimierung von Verbindung **6b** eine Struktur, die in guter Übereinstimmung mit der im Festkörper ermittelten Molekülstruktur steht. Die NBO-Analyse erfolgte mit dem Programm NBO 7.0.<sup>[318]</sup> Die Abbildungen der erhaltenen Orbitale wurden mit der Software *ChemCraft*<sup>[138]</sup> generiert. Für die Durchführung der DFT-Rechnungen wurden Rechenressourcen des bwForClusters Justus Ulm genutzt.

### 5.1.5 IR-Spektroskopie

Die Substanzproben für die IR-Spektroskopie wurden in einer Glovebox des Herstellers *MBraun* vorbereitet und in Form eines KBr-Presslings oder, bei Verwendung einer ATR-Einheit, in reiner Form eingesetzt. Die Messungen wurden an einem *Bruker* VERTEX 70 IR-Spektrometer unter Luftatmosphäre durchgeführt.

### 5.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herr Mohammad Ghani unter Verwendung eines Analyzers der Bezeichnung vario MICRO cube des Herstellers *elementar* durchgeführt.

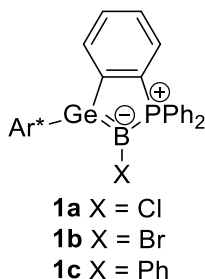
### 5.1.7 Sonstiges

Für die graphische Bearbeitung der Abbildung der Molekülstrukturen und NMR-Spektren, vor allem für deren Beschriftung, wurde die Software CorelDraw (Version 24.4.0.636)<sup>[319]</sup> von der *Corel Corporation* verwendet.

Alle Valenzstrichformeln und Reaktionsschemata wurden mithilfe der Software ChemDraw (Version 22.2.0.3300) der Firma *PerkinElmer, Inc.*<sup>[320]</sup> erstellt.

## 5.2 Synthese

### 5.2.1 Vorgehensweise zur Synthese der Germaborene (**1a** – **1c**)

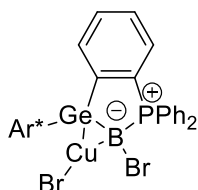


Die Germaborene **1a** – **1c** wurden in Anlehnung an die Synthesevorschriften von *Dominik Raiser* dargestellt.<sup>[103-104]</sup> Durch die Optimierung der Aufarbeitung konnte die Reinheit der Produkte, vor allem durch Entfernen des eingesetzten Anthracens, verbessert werden. Im Folgenden wird die angepasste Synthesevorschrift exemplarisch an der Synthese des Bromgermaborens **1b** beschrieben:

Ein Gemenge aus Magnesiumspänen (69.0 mg, 2.84 mmol, 10.0 Äq.) und Anthracen (5.5 mg, 30.9 µmol, 0.11 Äq.) wird in THF (0.2 mL) suspendiert und mit drei Tropfen Dibrommethan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 2 Minuten wird eine Lösung des Germylborans **II<sub>b</sub>** (301 mg, 283 µmol, 1.00 Äq.) in THF (2.8 mL) zur Suspension des Magnesiums gegeben. Das Anspringen der Reaktion macht sich durch eine Rotfärbung des zuvor farblosen Reaktionsgemischs bemerkbar. Die Reaktion wird nach einer Stunde bei Raumtemperatur durch Abfiltrieren des Magnesiums beendet und das intensiv rote Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Restmengen des Lösemittels werden durch Koevaporation mit *n*-Pentan (5.0 mL) unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (8 × 4.0 mL) extrahiert und der Extrakt filtriert. Das intensiv rote Filtrat wird auf ca. 2/3 des Ausgangsvolumens eingengt und für drei Tage bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung wird das Germaboren **1b** in Form eines kristallinen roten Feststoffes (183 mg, 202 µmol, 72%) erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[103]</sup>

Die Synthesevorschrift kann in analoger Weise auf die Germaborene **1a** und **1c** angewandt werden. Bei der Synthese des Phenylgermaborens **1c** kann die Reaktionsdauer länger gewählt werden, während bei der Synthese der Halogen-substituierten Germaborene **1a** und **1b** eine Verlängerung der Reaktionsdauer vermieden werden sollte, da andernfalls eine weitere Reduktion möglich ist (s. Abschnitte 2.5 und 3.5.1).

5.2.2 Kupferkomplex 2: Reaktion des Germaborens 1b mit  $\text{CuBr}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ 

Germaboren **1b** (79.2 mg, 87.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird gemeinsam mit  $\text{CuBr}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$  (18.0 mg, 87.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) eingewogen und gut vermengt. Das Gemenge wird in Benzol (2.0 mL) suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch färbt sich im Laufe der Reaktion gelb-orange. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Restmengen an Lösemittel werden durch Koevaporation mit *n*-Pentan ( $2 \times 2.0$  ml) unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in *o*-Difluorbenzol (1.0 mL) gelöst und aus dieser Lösung das Produkt durch Eindiffundieren von *n*-Pentan (3.0 mL) bei Raumtemperatur kristallisiert. Nach zwei Tagen wird der Überstand von den erhaltenen Kristallen abgetrennt und separat gesammelt. Die Kristalle werden mit *n*-Pentan ( $2 \times 2.0$  mL) gewaschen und die Waschlösung mit der zuvor abgenommenen Mutterlauge vereinigt. Der Kupferkomplex **2** (49.0 mg, 46.7  $\mu\text{mol}$ , 53%) wird nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Eine zweite Fraktion an Kristallen des Kupferkomplexes **2** (22.5 mg, 21.4  $\mu\text{mol}$ , 25%) kann aus dem Gemisch aus der Mutterlauge und der Waschlösung bei Raumtemperatur erhalten werden (Gesamtausbeute: 71.5 mg, 68.1  $\mu\text{mol}$ , 78%).

Die erhaltenen Einkristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.81–7.71 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.50–7.42 (m, 1H, H-6), 7.28–7.24 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.24–7.15 (m, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.14–7.09 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.09–7.03 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.03–6.95 (m, 6H, H-5, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.92–6.85 (m, 1H, H-3), 6.73–6.65 (m, 1H, H-4), 3.19 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.09 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44–1.31 (m, 18H,  $12 \times$  *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $6 \times$  *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22–1.03 (m, 18H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

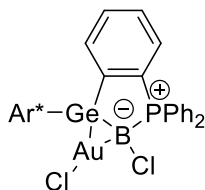
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.8 (br, C-1), 149.6 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.4 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.7 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 145.9 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 138.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 18.3$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 137.0 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 134.4 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.8$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 13.0$  Hz, C-6), 132.7 – 132.4 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , C-5), 132.4 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 80.9$  Hz, C-2), 132.3 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.5$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.4 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.2$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.1 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 6.7$  Hz, C-3), 130.5 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.2 – 128.9 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 128.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.5$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.2$  Hz, C-4, von Lösemittelresonanz überlagert), 127.2 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 71.9$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , von Lösemittelresonanz überlagert), 122.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 69.9$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 122.1 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 122.0 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 34.2 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.1 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.9 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.3 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.1 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.8 (*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.2 (br q).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.5 (d,  $^1J_{\text{P-B}} = 120.3$  Hz).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{BBr}_2\text{CuGeP}\cdot\text{C}_5\text{H}_{12}$ : H 63.16, C 6.74; gefunden: H 62.98  
C 6.45.

### 5.2.3 Goldkomplex 3: Reaktion des Germaborens 1a mit $\text{AuCl}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$



Germaboren **1a** (39.5 mg, 45.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in einem Gemisch aus Benzol (1.5 mL) und *n*-Pentan (5.0 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird langsam eine Suspension von  $\text{AuCl}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$  (13.5 mg, 45.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in einem Gemisch aus Diethylether (5.0 mL) und Benzol (1.5 mL) tropfenweise zugegeben und die entstehende Suspension für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion färbt sich die zunächst intensiv rote Suspension blassgrün und es ist die Fällung eines feinen dunklen Feststoffs zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck aus dem blassgelben Filtrat entfernt. Der Rückstand wird in Benzol (2.0 mL) gelöst und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 0.3 mL eingeeengt. Die Lösung wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei sie erstarrt, und mit vorgekühltem *n*-Pentan (5.0 mL,  $-40^\circ\text{C}$ ) überschichtet. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei der Goldkomplex **3** aus der Lösung kristallisiert. Nach Abnehmen des Überstandes und Waschen der Kristalle mit *n*-Pentan (2 mL) wird der Goldkomplex **3** (32.8 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 65%) in Form eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Produkts **3** in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.74–7.64 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.49–7.43 (m, 1H, H-6), 7.26–7.21 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.18–7.10 (m, 7H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , von Lösemittelresonanz überlagert), 7.09–6.94 (m, 4H, H-5, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.93–6.87 (m, 3H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.84–6.78 (m, 1H, H-3), 6.73–6.66 (m, 1H, H-4), 3.22 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.12 – 2.96 (m, 4H,  $2 \times$  *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $2 \times$  *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 – 1.33 (m, 18H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 – 1.05 (m, 18H,  $12 \times$  *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $6 \times$  *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.5 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 148.5 (br, C-1), 147.8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.6 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 137.0 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 134.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12.6$  Hz, C-6), 134.0–133.6 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 132.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.7$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.3 – 132.1 (m, C-5, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),

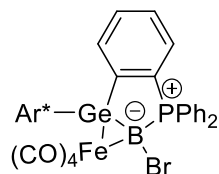
131.6 (d,  $^1J_{P-C} = 81.3$  Hz, C-2), 131.4 (d,  $^4J_{P-C} = 2.4$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (d,  $^2J_{P-C} = 6.3$  Hz, C-3), 130.5 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 129.2 (d,  $^3J_{P-C} = 11.7$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.7 (d,  $^3J_{P-C} = 11.2$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.4 (d,  $^3J_{P-C} = 9.4$  Hz, C-4), 125.9 (d,  $^1J_{P-C} = 63.4$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.9 (d,  $^1J_{P-C} = 67.3$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.7 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.6 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 34.2 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.1 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 300.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.0 (br q).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 300.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.4 (d,  $^1J_{P-B} = 122.8$  Hz).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>63</sub>BAuCl<sub>2</sub>GeP: C 59.27, H 5.80; gefunden: C 60.72, H 6.25.

#### 5.2.4 Eisenkomplex 4: Reaktion des Germaborens 1b mit Fe<sub>2</sub>CO<sub>9</sub>



Germaboren **1b** (92.0 mg, 102  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Toluol (2.0 mL) gelöst und zu Fe<sub>2</sub>CO<sub>9</sub> (36.9 mg, 102  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) gegeben. Die resultierende Lösung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch rotbraun färbt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt, bis die Lösung eine hohe Viskosität annimmt. Aus dieser Lösung wird das Produkt bei Raumtemperatur in Form gelber Kristalle erhalten. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung wird das kristalline Produkt mit kaltem Pentan (3  $\times$  1 mL,  $-40^\circ\text{C}$ ) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Um kokristallisiertes Lösemittel zu entfernen, wird das Produkt in Benzol (4.5 mL) gelöst, auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und das Benzol unter vermindertem Druck durch Sublimation entfernt. Der Eisenkomplex **4** wird in Form eines gelben Pulvers erhalten (81.8 mg, 76.1  $\mu\text{mol}$ , 75%).

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung von **4** in Toluol erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz, 300.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.72–7.63 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.58–7.52 (m, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.52–7.46 (m, 1H, H-6), 7.32–7.27 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.26–7.22 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.17–7.13 (m, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, durch Lösemittelresonanz überlagert), 7.13–7.06 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06–6.94 (m, 5H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.93–6.85 (m, 2H, H-3, H-5), 6.74–6.67 (m, 1H, H-4), 3.67–3.52 (m, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.19 (sept, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.03 (sept, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91 (sept, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (sept, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.78 (d, 3H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.54 (d, 3H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43

(d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 1.38–1.31 (m, 12H,  $9 \times p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ,  $3 \times o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 1.29 (d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 1.23 (d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 1.03 (d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.95 (d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), –0.09 (d, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ).

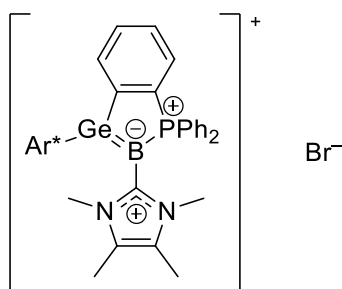
${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 212.5 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 4.0\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{CO}}$ ), 210.6 (br q,  $\underline{\text{CO}}$ ), 209.7 (br s,  $\underline{\text{CO}}$ ), 208.6 (br s,  $\underline{\text{CO}}$ ), 156.8 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 24.4\text{ Hz}$ , C-1), 148.8 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 148.3 (s,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.8 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.6 (s,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 147.0 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 146.9 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 146.1 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 145.7 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 140.3 (s,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 138.6 (s,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 137.8 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 8.7\text{ Hz}$ ,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 136.5 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 13.5\text{ Hz}$ , C-6), 134.2 (d,  ${}^2J_{\text{P-C}} = 9.4\text{ Hz}$ ,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 133.8 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 133.2 – 132.8 (m, C-3,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 131.7 – 131.4 (m,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 131.2 (d,  ${}^4J_{\text{P-C}} = 2.1\text{ Hz}$ , C-5), 130.9 (d,  ${}^4J_{\text{P-C}} = 2.0\text{ Hz}$ ,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 129.2 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 62.0\text{ Hz}$ , C-2), 128.6 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 61.6\text{ Hz}$ ,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 128.4 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 10.9\text{ Hz}$ ,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 8.5\text{ Hz}$ , C-4, durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.0 (s,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 125.2 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 67.4\text{ Hz}$ ,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ), 122.7 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 121.7 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 121.4 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 120.8 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$ ), 35.0 (s,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 34.3 (s,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 31.4 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 31.2 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 30.7 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 26.6 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 26.6 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.9 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.7 (s,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.2 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 23.6 (s,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 23.4 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 22.9 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 22.5 (s,  $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 22.4 ( $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.6 (br q).

${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = –13.5 (d,  ${}^1J_{\text{P-B}} = 86.5\text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{58}\text{H}_{63}\text{BBrFeO}_4\text{GeP}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ : C 66.93, H 6.14; gefunden: C 66.37, H 6.03.

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2051, 1983, 1960 ( $\nu$  CO).

5.2.5 Germaboreniumsalze **5a**: Reaktion des Germaborens **1b** mit <sup>Me</sup>NHC

<sup>Me</sup>NHC (12.8 mg, 103  $\mu$ mol, 0.93 Äq.) wird in Benzol (2.0 mL) gelöst und langsam tropfenweise zu einer Lösung des Germaborens **1b** (100 mg, 110  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Benzol (2.0 mL) gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch färbt sich im Verlauf der Reaktion orange. Das Reaktionsgemisch wird durch Kühlen auf  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren und mit kaltem Pentan (6.0 mL,  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) überschichtet und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus diesem Gemisch kristallisiert das Germaboreniumsalze **5a** in Form orangefarbener Kristalle. Der Überstand wird abgenommen und die erhaltenen Kristalle mit *n*-Pentan (5.0 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird das Germaboreniumsalze **5a** (89.9 mg, 87.2  $\mu$ mol, 79%) in Form eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Germaboreniumsalzes **5a** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, 273.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.80 – 7.73 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.65–7.61 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.61 – 7.57 (m, 1H, H-6), 7.57 – 7.52 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.51 – 7.44 (m, 9H, H-5, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.37 – 7.33 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.27 – 7.23 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.19 – 7.15 (m, 1H, H-4, teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 7.14–7.09 (m, 1H, H-3, teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 3.29 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.06 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.01 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>), 2.57 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.17 (s, 6H, C=C-CH<sub>3</sub>), 1.40–1.35 (m, 12H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, 273.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 151.0–150.3 (m, C-1, N-C-N), 149.1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.7 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.9 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 142.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 19.9 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.7 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 87.6 Hz, C-2), 133.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.2 Hz, C-6), 132.9 (s, C-5), 132.3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.7 (d, <sup>2</sup> oder <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.4 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.5 Hz, C-3), 129.9 (d, <sup>2</sup> oder <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.4 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.2 Hz, C-4), 127.6 (N-C=C-N, durch Lösemittelresonanz überlagert, durch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC-Experiment zugeordnet), 126.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 66.1 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.5 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 120.5 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 34.8 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.6 (s, N-CH<sub>3</sub>), 31.3 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.1 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

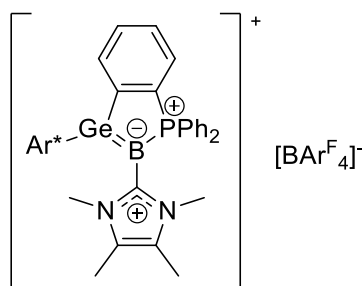
25.7 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.7 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.3 (s, C=C-CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.46 MHz, 273.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>): δ (ppm) = 0.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 131.4 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, 273.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>): δ (ppm) = 17.9 (br q).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für C<sub>61</sub>H<sub>75</sub>BBrGePN<sub>2</sub>: C 71.09, H 7.34, N 2.72; gefunden: C 71.45, H 7.33, N 2.69.

### 5.2.6 Germaboreniumsalze 5b: Reaktion des Germaboreniumsalzes 5a mit Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]



Eine Lösung von Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (62.2 mg, 70.2 μmol, 1.00 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (0.5 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung des Germaboreniumsalzes **5a** (72.3 mg, 70.2 μmol, 1.00 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (1.0 mL) gegeben und das orange Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Trübung der Reaktionslösung durch Fällung eines feinen farblosen Feststoffs zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösemittel wird aus dem festen Rückstand durch Koevaporation mit *n*-Pentan (1.0 mL) entfernt und der orange Rückstand in Toluol (1.0 mL) gelöst. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert. Die überstehende Lösung wird von den Kristallen abgenommen und die Kristalle mit *n*-Pentan (1 × 2.0 mL, 1 × 1.0 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Germaboreniumsalze **5b** (34.2 mg, 18.9 μmol, 27%) wird in Form eines orangen kristallinen Feststoffs erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine vollständige Zuordnung aller in den NMR-Spektren beobachteten Resonanzen. Im Folgenden wird eine Auswahl charakteristischer Signale angegeben:

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, 299.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>): δ (ppm) = 8.36–8.30 (m, 8H, *o*-BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-H), 7.77–7.74 (m, 4H, *p*-BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-H), 7.74–7.68 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.61–7.57 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.85 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 6H, C=C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, 299.2 K, *o*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub>): δ (ppm) = 162.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-B</sub> = 49.8 Hz, *i*-BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-C), 147.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 141.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 20.9 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 135.1 (br, *o*-BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-C), 129.5–129.3 (br q,

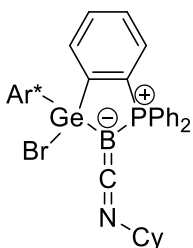
$m$ -BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-C), 127.1 (s, C=C-CH<sub>3</sub>), 124.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 272.8 Hz, CF<sub>3</sub>), 117.9–117.5 (m,  $p$ -BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>-C), 34.2 (s, N-CH<sub>3</sub>), 8.4 (s, C=C-CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (96.29 MHz, 298.0 K, *o*-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = -0.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 112.6 Hz, Ge=B), -6.0 (s, BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, 298.0 K, *o*-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = 18.4 (br q).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.48 MHz, 299.2 K, *o*-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = -61.9 (s, CF<sub>3</sub>).

### 5.2.7 Boraketenimin **6a**: Reaktion des Germaborens **1b** mit Cyclohexylisonitril



Eine Lösung von Cyclohexylisonitril (11.9 mg, 109 μmol, 1.00 Äq) in Benzol (0.5 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung des Germaborens **1b** (98.7 mg, 109 μmol, 1.00 Äq) in *n*-Pentan (5.0 mL) gegeben und für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch färbt sich im Lauf der Reaktion gelb-orange. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit *n*-Pentan (6.0 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wird das Boraketenimin **6a** (65.3 mg, 64.3 μmol, 59%) als gelb-oranger pulverförmiger Feststoff erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer konzentrierten Lösung des Boraketenimins **6a** in Toluol bei -40 °C erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, 298.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.86–7.78 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41–7.34 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.29–7.19 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15–7.10 (m, 3H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09–6.99 (m, 6H, 2 × *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2 × *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, H-3), 6.98–6.93 (m, 1H, H-5), 6.86–6.81 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.80–6.76 (m, 1H, H-4), 6.76–6.72 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.72–6.69 (m, 1H, H-6), 3.32–3.22 (m, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.22–3.14 (m, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.10–3.03 (m, 1H, Cy-CH), 2.98 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.89–1.78 (m, 1H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.56–1.31 (m, 22H, 12 × *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 × *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 × Cy-CH<sub>2</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14–0.73 (m, 17H, 12 × *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 × Cy-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.90 MHz, 298.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 208.1–204.7 (br, B=C=N), 154.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 24.3 Hz, C-1), 147.2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.7 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 144.9 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 141.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.7 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 138.6 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 136.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.8 Hz, C-6), 133.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 64.9 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.2–131.8 (m, 2 × *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 77.0 Hz, C-2), 131.3 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.1–129.8 (m, C-3, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 1.6 Hz, C-5), 129.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 1.9 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (d,

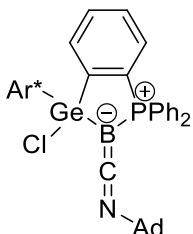
$^3J_{P-C} = 11.2 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 127.4 (d,  $^3J_{P-C} = 11.3 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 126.7 (d,  $^3J_{P-C} = 8.6 \text{ Hz}$ , C-4), 126.4 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 120.8 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.6 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 61.4 (d,  $^4J_{P-C} = 6.4 \text{ Hz}$ , Cy-CH), 33.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.4 (d,  $^5J_{P-C} = 2.0 \text{ Hz}$ , Cy-CH<sub>2</sub>), 33.0 (s, Cy-CH<sub>2</sub>), 30.3 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.9 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.7 (s, Cy-CH<sub>2</sub>), 24.5 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.4 (s, Cy-CH<sub>2</sub>), 24.2 (s, Cy-CH<sub>2</sub>), 23.5 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.8 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.2 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (242.94 MHz, 298.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 28.3 (br q).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (192.55 MHz, 298.0 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -22.0 (d,  $^1J_{P-B} = 103.6 \text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für C<sub>61</sub>H<sub>74</sub>BBrGeNP: C 72.14, H 7.34, N 1.38; gefunden: C 72.55, H 7.44, N 1.24.

### 5.2.8 Boraketenimin **6b**: Reaktion des Germaborens **1a** mit Adamantylisonitril



Germaboren **1a** (100 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (2.0 mL) gelöst und zu 1-Adamantylisonitril (18.7 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) gegeben und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Temperatur auf 60 °C erhöht und das Reaktionsgemisch für 5 Tage gerührt. Im Verlauf der Reaktion färbt sich das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch orange. Anschließend wird das Lösemittel durch Evaporation unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt und verbleibende Restmengen des Lösemittels durch Koevaporation mit Pentan (2.0 mL) entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (2  $\times$  2.0 mL, 1  $\times$  4.0 mL) und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Boraketenimin **6b** (85.5 mg, 83.6  $\mu\text{mol}$ , 72%) wird in Form eines orangen pulverförmigen Feststoffes erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete, gelbe Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Boraketenimins **6b** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H}\text{-NMR}$  (400.11 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.89–7.78 (m, 2H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.36–7.31 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.18–6.97 (m, 12H, 2  $\times$   $o\text{-C}_6\text{H}_5$ , 2  $\times$   $m\text{-C}_6\text{H}_5$ , 1  $\times$   $p\text{-C}_6\text{H}_5$ , 2  $\times$   $m\text{-C}_6\text{H}_3$ , 2  $\times$   $m\text{-C}_6\text{H}_2$ , 1  $\times$   $p\text{-C}_6\text{H}_3$ , H-5, H-3, teilweise von Lösemittelresonanz überlagert), 6.86–6.78 (m, 3H, 1  $\times$   $p\text{-C}_6\text{H}_5$ , H-6, H-4), 6.75–6.67 (m, 2H, 2  $\times$   $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 3.36–3.08 (m, 4H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.99 (sept, 2H,  $^3J_{H-H} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85–1.78 (m, 3H, Ad-CH), 1.57–1.50 (m, 3H, Ad-CH<sub>2</sub>), 1.49–1.34 (m, 27H,

$6 \times o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ,  $12 \times p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ,  $9 \times \text{Ad-CH}_2$ , 1.18 (d, 6H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.03 (d, 6H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.01 (d, 6H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 155.9 (d,  ${}^2J_{\text{P-C}} = 25.0\text{ Hz}$ , C-1), 147.9 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.9 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.5 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.3 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 141.6 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 9.1\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 139.3 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 135.9 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 13.1\text{ Hz}$ , C-6), 134.2 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 77.5\text{ Hz}$ , C-2), 133.5 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 66.2\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 133.0 (d,  ${}^2J_{\text{P-C}} = 10.3\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 132.8 (d,  ${}^2J_{\text{P-C}} = 10.6\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 132.0 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 130.9–130.7 (m,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ , C-3), 130.4 (d,  ${}^1J_{\text{P-C}} = 67.8\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.4 (d,  ${}^4J_{\text{P-C}} = 2.2\text{ Hz}$ , C-5), 129.9 (d,  ${}^4J_{\text{P-C}} = p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.3 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 11.2\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 11.2\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 127.6 (d,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 8.7\text{ Hz}$ , C-4, überlagert von Lösemittelresonanz), 127.2 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 121.7 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.0 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 60.0 (d,  ${}^4J_{\text{P-C}} = 6.1\text{ Hz}$ , Ad- $\underline{\text{C}}_q$ ), 43.4 (s, Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 36.2 (s, Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 34.4 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 31.2 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.9 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 30.0 (Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 25.8 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 25.4 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.3 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 23.4 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 22.7 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  $\underline{\text{B}}\underline{\text{C}}\underline{\text{N}}\underline{\text{A}}\underline{\text{d}}$  nicht beobachtet.

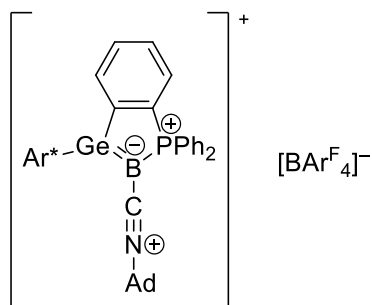
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.8 (br q).

${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -21.4 (d,  ${}^1J_{\text{P-B}} = 115.7\text{ Hz}$ ).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{65}\text{H}_{78}\text{BClGePN}$ : C 76.30, H 7.68, N 1.37 Gefunden: C 76.66, H 7.83, N 1.36.

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1893 ( $\nu$  C=N).

### 5.2.9 Germaboreniumsalze 7: Reaktion des Boraketenimins **6b** mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$



Boraketenimin **6b** (77.1 mg, 75.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (66.7 mg, 75.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden gemeinsam eingewogen und gut vermengt. Das Gemenge wird in einem Gemisch aus Benzol (1.5 mL) und *o*-Difluorbenzol (1.5 mL) gelöst und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion ist eine Trübung der Reaktionslösung durch Fällung von NaCl zu beobachten. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Metathesesalzes wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Restmengen des Lösemittels werden aus dem festen Rückstand durch Koevaporation mit *n*-Pentan ( $1 \times 4.0\text{ mL}$ ,  $3 \times 2.0\text{ mL}$ ) entfernt. Der orange Rückstand wird mit *n*-Pentan ( $3 \times 2.0\text{ mL}$ ) gewaschen und das

Germaboreniumsalz **7** nach Trocknen unter vermindertem Druck als oranger Feststoff (113 mg, 61.0  $\mu\text{mol}$ , 81%) erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung von **7** in einem Gemisch aus *o*-Difluorbenzol (0.1 mL) und *n*-Pentan (2.0 mL) bei Raumtemperatur erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.42–8.34 (m, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-H}$ ), 7.67 (br s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-H}$ ), 7.40–7.29 (m, 3H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.27–7.22 (m, 1H, H-6), 7.18–6.91 (m, 15H,  $4 \times m\text{-C}_6\text{H}_2$ , H-5,  $10 \times \text{C}_6\text{H}_5$ , teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 6.89–6.82 (m, 1H, H-3), 6.75–6.69 (m, 1H, H-4), 2.86 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.66 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76–1.63 (m, 3H, Ad- $\text{CH}$ ), 1.63–1.54 (m, 6H, N-C- $\text{CH}_2$ ), 1.37–0.88 (m, 42H,  $6 \times \text{Ad-CH}_2$ ,  $24 \times o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $12 \times p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ , teilweise überlagert durch Resonanzen von *n*-Pentan und einer unidentifizierten Verunreinigung).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.62 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 162.4 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 50.0 \text{ Hz}$ , *i*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-C}$ ), 150.5 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.2 (br, C-1, nur über  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -HMBC-Experiment gefunden), 146.9 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.6 (br, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 135.6 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 135.1 (br, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-C}$ ), 133.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 14.1 \text{ Hz}$ , C-6), 133.1 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.2 \text{ Hz}$ , C-5), 133.0 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.2 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = \text{ca. } 90 \text{ Hz}$ , C-2), 131.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 11.1 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.8 \text{ Hz}$ , C-3), 130.5 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 130.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.7 \text{ Hz}$ , C-4), 129.7 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.5 (qq,  $^2J_{\text{F-C}} = \text{ca. } 31.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{C-B}} = \text{ca. } 2.9 \text{ Hz}$ , *m*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-C}$ ), 129.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12.0 \text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 273.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 124.8 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 71.3 \text{ Hz}$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 121.0 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 117.7 (sept,  $^3J_{\text{F-C}} = \text{ca. } 3.8 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{BAr}^{\text{F}_4}\text{-C}$ ), 61.4 (s, Ad- $\text{N}\text{-C}_q$ ), 42.4 (s, N-C- $\text{CH}_2$ ), 34.3 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 (s, Ad- $\text{CH}_2$ ), 30.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 (s, Ad- $\text{CH}$ ), 26.0 (br s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.5 (*o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128.37 MHz, 299.2 K, Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta$  (ppm) = –6.0 ppm (s,  $\text{BAr}^{\text{F}_4}$ ), –13.4 (d,  $^1J_{\text{P-B}} = 149.0 \text{ Hz}$ , Ge= $\text{B}$ ).

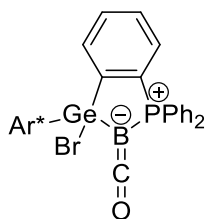
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (161.97 MHz, 299.2 K, Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.7 (q,  $^1J_{\text{P-B}} = \text{ca. } 152.4 \text{ Hz}$ , Ge= $\text{B-P}$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (376.48 MHz, 299.2 K, Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta$  (ppm) = –62.2 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{97}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{GeNP}$ : C 62.94, H 4.90, N 0.76; gefunden: C 63.52, H 4.66, N 0.81.

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2160 ( $\nu \text{ C=N}$ ).

## 5.2.10 Boraketen 8: Reaktion des Germaborens 1b mit CO



Germaboren **1b** (74.1 mg, 81.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (2.0 mL) gelöst und die Lösung in ein Schlenkrohr überführt. Durch Anwenden der „freeze-pump-thaw“-Technik wird die Argon-Atmosphäre über der Lösung entfernt und anschließend durch eine CO-Atmosphäre (1 atm) ersetzt. Das Reaktionsgemisch wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die zu Beginn intensiv rote Reaktionslösung orange färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Boraketen **8** in Form eines orangen Pulvers (74.1 mg, 79.3  $\mu\text{mol}$ , 97%) erhalten. Wenn das Produkt Verunreinigungen enthält, ist eine Aufreinigung durch Kristallisation über langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Produkts in Benzol möglich.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Evaporation einer Lösung des Boraketens **8** in *n*-Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.50–7.39 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.35–7.29 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.14–6.98 (m, 9H, 2  $\times$  *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 2  $\times$  *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , 2  $\times$  *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ , H-3, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.93–6.86 (m, 1H, H-5), 6.81–6.75 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.74–6.65 (m, 3H, H-4, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.44–6.37 (m, 1H, H-6), 3.42–3.24 (m, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.24–3.06 (m, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.37 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ , *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35–1.26 (m, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26–1.07 (m, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.02 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 220.4 (br q,  $\text{B}=\text{C}=\text{O}$ , nur bei Verwendung von  $^{13}\text{CO}$  messbar), 152.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 26.4\text{ Hz}$ , C-1), 148.8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.3 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.8 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 145.3 (br, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.9\text{ Hz}$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 139.0 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 136.6 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 13.6\text{ Hz}$ , C-6), 132.6 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 11.8\text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 10.4\text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.8 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 75.0\text{ Hz}$ , C-2), 131.2 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.2\text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.0 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 58.9\text{ Hz}$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.9 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.0\text{ Hz}$ , C-5), 130.6 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 1.9\text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.4 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 57.3\text{ Hz}$ , *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.0 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 7.6\text{ Hz}$ , C-3), 128.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12.1\text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.8\text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.4\text{ Hz}$ , C-4, überlagert durch Lösemittelresonanz), 127.6 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 121.8 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 121.6 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 34.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.1 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.6 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.2 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.2 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 – 23.1 (m, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

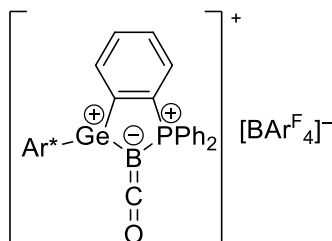
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-39.7$  (d,  $^1J_{\text{P-B}} = 121.3\text{ Hz}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.1 (br q).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $C_{55}H_{63}BBrGePO$ : C 70.70, H 6.80; gefunden: C 71.21, H 6.83.

**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1984 ( $\nu$  CO).

### 5.2.11 Kationisches Boraketen **9a**: Reaktion des Boraketens **8** mit $Na[BAr^F_4]$



Boraketen **8** (68.0 mg, 72.8  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in Benzol (5.0 mL) gelöst und mit einer Lösung von  $Na[BAr^F_4]$  (64.3 mg, 72.6  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (1.0 mL) versetzt. Das orangene Reaktionsgemisch wird für 24 h gerührt, wobei eine leichte Trübung durch ausfallendes NaBr zu beobachten ist. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein rotoranges Öl erhalten. Nach Waschen mit *n*-Pentan ( $3 \times 4.0$  mL) wird das Produkt aus dem zurückbleibenden Öl mit *o*-Difluorbenzol ( $2 \times 1.0$  mL,  $1 \times 0.2$  mL) extrahiert, der Extrakt filtriert und unter vermindertem Druck auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt. Die Lösung wird mit *n*-Pentan (10.0 mL) überschichtet und das resultierende Gemisch für zehn Tage bei  $-40^\circ C$  zur Kristallisation gelagert. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle mit *n*-Pentan ( $4 \times 2.0$  mL) gewaschen. Nach Trocknen der Kristalle unter vermindertem Druck und Entfernen der Restmenge an *o*-Difluorbenzol durch Koevaporation mit *n*-Pentan ( $3 \times 2.0$  mL) wird das kationische Boraketen **9a** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des kationischen Boraketens **9a** in *o*-Difluorbenzol (0.5 mL) mit *n*-Pentan (5 mL) bei  $-40^\circ C$  erhalten werden.

Aufgrund nicht hinreichender Reinheit des isolierten Produkts wurde auf die Angabe einer Ausbeute, eine vollständige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse verzichtet. Im Folgenden wird eine Auswahl charakteristischer Resonanzen in den NMR-Spektren angegeben:

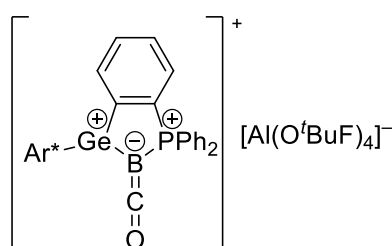
**$^1H$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K,  $C_6D_6 + o$ -Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 8.40–8.31 (m, 8H, *o*- $BAr^F_4$ -H), 7.67–7.59 (m, 4H, *p*- $BAr^F_4$ -H), 7.42–7.34 (m, 3H, *m*- $C_6H_3$ , *p*- $C_6H_3$ ), 6.87 (s, 4H, *m*- $C_6H_2$ ), 2.79 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, 4H, *o*- $CH(CH_3)_2$ ), 2.49 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, 2H, *p*- $CH(CH_3)_2$ ), 0.97 (d,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz, 12H, *o*- $CH(CH_3)_2$ ), 0.93 (d,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, 12H, *o*- $CH(CH_3)_2$ ), 0.87 (d,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz, 12H, *p*- $CH(CH_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o$ -Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 162.4 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 49.8$  Hz,  $i$ - $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 135.0 (br,  $o$ - $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 131.9 (s,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.7 (s,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 124.8 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 272.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.1 (s,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 117.8–117.5 (m,  $p$ - $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 34.2 (s,  $p$ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 (s,  $o$ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.2 (s,  $o$ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 (s,  $p$ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.2 (s,  $o$ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o$ -Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) =  $-6.0$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ),  $-24.8$  (d,  $^1J_{\text{P-B}} = 166.4$  Hz,  $\text{Ge}=\text{B}$ ).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6 + o$ -Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) =  $32.3$  (q,  $^1J_{31\text{P-11B}} = 165.9$  Hz).

### 5.2.12 Kationisches Boraketens 9b: Reaktion des Boraketens 8 mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$



Eine Suspension von  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  (81.6 mg, 75.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $o$ -Difluorbenzol (1.5 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung des Boraketens **8** (70.9 mg, 75.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (5.0 mL) gegeben. Unmittelbar nach der Zugabe färbt sich das zunächst orange Reaktionsgemisch erheblich dunkler und es ist eine deutliche Trübung zu erkennen. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff abfiltriert und anschließend das Lösemittel aus dem Filtrat durch Evaporation unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende Lösemittel wird durch Koevaporation mit  $n$ -Pentan (4.0 mL) entfernt. Als Rohprodukt wird ein oranger Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wird in  $o$ -Difluorbenzol (1.5 mL) gelöst und die Lösung auf ca. 20% des Ausgangsvolumens eingengt. Nach Kühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  wird die Lösung mit kaltem  $n$ -Pentan (3.0 mL,  $-40^\circ\text{C}$ ) überschichtet und zur Kristallisation bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 4 Tagen werden orange Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wird abgenommen, die Kristalle werden mit  $n$ -Pentan ( $2 \times 1.0$  mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Zur weiteren Aufreinigung werden die Kristalle erneut in  $o$ -Difluorbenzol (0.4 mL) gelöst und eingengt, bis die Lösung eine hohe Viskosität annimmt. Die Lösung wird mit  $n$ -Pentan (3.4 mL) überschichtet und für einen Tag bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Es werden orangefarbene Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wird abgenommen, separat gesammelt, die Kristalle mit  $o$ -Difluorbenzol (0.5 mL) und  $n$ -Pentan ( $2 \times 2.0$  mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Restmengen des Lösemittels werden durch Koevaporation mit  $n$ -Pentan (1.0 mL) entfernt. Das kationische Boraketens **9b** (48.8 mg, 26.8  $\mu\text{mol}$ , 35%) wird in Form eines orangen kristallinen Feststoffs erhalten. Durch Vereinigung der Waschlösungen mit der Mutterlauge der zweiten Kristallisation und anschließendes Kühlen der vereinigten Lösungen auf  $-40^\circ\text{C}$  über zwei Monate kann eine zweite Fraktion an Kristallen des Produkts erhalten werden. Dieses wird nach Entfernen der

Mutterlauge und Koevaporation des Restlösemittels mit *n*-Pentan (1.0 mL) in Form eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs mit einer zur ersten Fraktion vergleichbaren Reinheit erhalten (Gesamtausbeute: 96.1 mg, 52.8  $\mu$ mol, 70%).

Die Einkristalle aus der ersten Kristallisationsfraktion waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten wegen starker Überlagerung nicht alle Resonanzen der Phosphor-gebundenen Phenylgruppen voneinander unterschieden und folglich nicht eindeutig zugeordnet werden. Die entsprechenden Resonanzen sind mit „PCH<sub>Ar</sub>“ oder „PC<sub>Ar</sub>“ gekennzeichnet. Quartäre Kohlenstoffatome sind zusätzlich mit dem Index „q“ gekennzeichnet.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 7.46–7.37 (m, 3H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.26–6.89 (m, 14H, PCH<sub>Ar</sub>, teilweise durch die Lösemittelresonanz überlagert), 6.88 (s, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 2.81 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.51 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 2H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 12H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 12H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 12H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.61 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 203.4 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 111.6$  Hz, BCO, nur bei Verwendung von  $^{13}\text{C}$ O beobachtbar), 151.7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.0 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.3 (br, PC<sub>Ar,q</sub>), 142.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8.7$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 135.2 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 133.8 (d,  $J_{\text{P-C}} = 2.3$  Hz, PC<sub>Ar</sub>), 133.5 (d,  $J_{\text{P-C}} = 13.2$  Hz, PC<sub>Ar</sub>), 133.3 (d,  $J_{\text{P-C}} = 2.0$  Hz, PC<sub>Ar</sub>), 132.9 (d,  $J_{\text{P-C}} = 10.1$  Hz, PC<sub>Ar</sub>), 131.9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.8–131.5 (m, PC<sub>Ar</sub>), 129.8 (d,  $J_{\text{P-C}} = 12.7$  Hz, PC<sub>Ar</sub>), 129.7 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 122.9 (d,  $J_{\text{P-C}} = 75.8$  Hz, PC<sub>Ar,q</sub>), 122.1 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.9 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 292.8$  Hz, CF<sub>3</sub>), 79.6 (br, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.2 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.2 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.2 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.2 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = –24.8 (d,  $^1J_{\text{P-B}} = 168.2$  Hz); bei  $^{13}\text{C}$ -markierter Probe: –24.8 (dd,  $^1J_{\text{P-B}} = 160.1$  Hz,  $^1J_{\text{C-B}} = 119.3$  Hz).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.48 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = –74.9 (s, CF<sub>3</sub>).

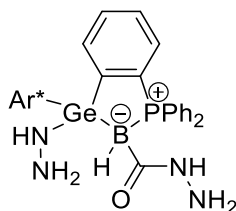
**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.26 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 35.3 (s).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + *o*-Difluorbenzol):  $\delta$  (ppm) = 32.3 (q,  $^1J_{\text{P-B}} = 166.1$  Hz).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{71}\text{H}_{90}\text{AlBBBrGeN}_2\text{P}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ : C 46.82, H 3.49; gefunden: C 47.10, H 3.76.

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2024 ( $\nu$  CO).

### 5.2.13 Carbonsäurehydrazid **10**: Reaktion des Boraketens **8** mit Hydrazin



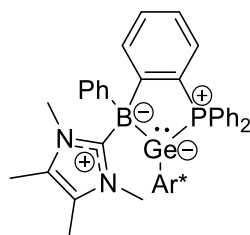
Eine Maßlösung von Hydrazin (1 mol/L in THF, 0.04 mL, 0.04 mmol, 2.00 Äq.) wird zu einer Lösung des Boraketens **8** (18.7 mg, 0.02 mmol, 1.00 Äq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.4 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die zunächst orange Lösung vollständig entfärbt. Das Lösemittel wird durch Evaporation unter vermindertem Druck und anschließende Koevaporation mit *n*-Pentan (2.0 mL) entfernt. Der farblose, feste Rückstand wird in *n*-Pentan (2.0 mL) gelöst und auf ca. 50% des Ausgangsvolumens eingengt. Aus dieser Lösung kristallisieren bei Raumtemperatur für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle.

Wie in Abschnitt 3.2.3.2 beschrieben, weist das über Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmte Produkt **10** auf eine Reaktion mit drei Äquivalenten Hydrazin hin, obwohl nur zwei Äquivalente Hydrazin eingesetzt wurden. Ursache für diese Differenz ist wahrscheinlich eine zu ungenaue Dosierung der Maßlösung des Hydrazins, sodass im Reaktionsgemisch tatsächlich drei Äquivalente Hydrazin vorlagen. Die Dosierung erfolgte mit einer handelsüblichen Feindosierungsspritze mit einem Injektionsvolumen von 1 mL und einem Skalenteilungswert von 0.01 mL.

Das Produkt wurde nicht in hinreichender Menge und Reinheit für eine vollständige Charakterisierung über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse erhalten. Aus diesem Grund wird auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet. Im Folgenden werden charakteristische Resonanzen in den NMR-Spektren des Produkts **10** angegeben:

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.37 MHz, 300.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -27.6 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.97 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 25.1 (s).

5.2.14 Borylgermylen 11: Reaktion des Germaborens 1c mit <sup>Me</sup>NHC

Germaboren **1c** (151 mg, 167  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in Benzol (1.0 mL) gelöst, tropfenweise mit einer Lösung von <sup>Me</sup>NHC (20.8 mg, 167  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in Benzol (1.0 mL) versetzt und für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und Restmengen des Lösemittels durch Koevaporation mit Diethylether (4.0 mL) entfernt. Das rote Rohprodukt wird in Diethylether (2.0 mL) gelöst, die Lösung auf ca. 20% des Ausgangsvolumens eingengt und bei  $-40^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Nach 3 Tagen wird die Mutterlauge abgenommen und die Kristalle mit Diethylether (0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen der Kristalle unter vermindertem Druck wird das Borylgermylen **11** (131.7 mg, 128  $\mu$ mol, 77%) in Form eines roten kristallinen Feststoffs erhalten. Die erhaltenen Einkristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.01–7.83 (m, 2H, *o*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.20 Hz, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.29–7.09 (m, 15H, 2  $\times$  *o*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2  $\times$  *m*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2  $\times$  *o*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H-6, teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 6.87–6.80 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.77–6.60 (m, 5H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2  $\times$  *m*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H-4, H-5), 6.54–6.44 (m, 1H, H-3), 6.37–6.26 (m, 1H, *p*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.08 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.53–3.40 (m, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 3.14 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 1H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.01 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.93 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.65 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 1H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.54–1.46 (m, 6H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46–1.41 (m, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, C=C-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13–1.07 (m, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, C=C-CH<sub>3</sub>), 1.03–0.96 (m, 6H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 165.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 27.7 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.0 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.2 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.3 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 145.5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.4 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 145.4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 144.9–144.6 (m, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *i*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.3 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 142.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 55.3 Hz, C-2), 139.9 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 138.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 39.4 Hz, *i*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.0 Hz, C-3), 135.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 3.2 Hz, *o*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.4–134.9 (m, 2  $\times$  *o*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 18.1 Hz, C-1), 131.7 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.3 (s, *p*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.9 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.7 (s, C-6), 129.7 (s, *m*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.3 (s, *p*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 77.2 Hz, *i*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (s, C-5), 127.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.3 Hz, *m*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.3 Hz, *m*-PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.0 (s, *m*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.7 Hz, C-4), 123.8 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 123.8 (s, *o*-BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.5 (s, C=C-CH<sub>3</sub>), 122.3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 122.0–121.6 (m, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C=C-CH<sub>3</sub>), 120.3 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 34.7 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.3 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.7 (s,

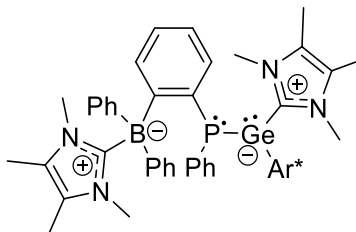
$o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 31.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 30.8 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.6 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (s,  $p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (s,  $p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (s,  $p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (s,  $p$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.0 (s, 2 ×  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.8 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.8 (s,  $o$ -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.8 (s, C=C-CH<sub>3</sub>), 7.8 (s, C=C-CH<sub>3</sub>). N-C-N nicht gefunden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.37 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -9.3 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.97 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -7.7 (s).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für C<sub>67</sub>H<sub>80</sub>BGePN<sub>2</sub>: C 78.30, H 7.85, N 2.73; gefunden: C 78.17, H 7.88, N 3.10.

### 5.2.15 {(Borylaryl)phosphanyl}germylen **12**: Reaktion des Borylgermylens **11** mit <sup>Me</sup>NHC



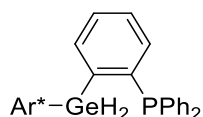
Eine Lösung von <sup>Me</sup>NHC (9.7 mg, 78.1 μmol, 1.14 Äq.) in Benzol (1.0 mL) wird langsam tropfenweise zu einer Lösung des Borylgermylens **11** (70.6 mg, 68.7 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 60 °C erwärmt und für 66 Stunden gerührt, wobei sich die zunächst intensiv rot-orange Lösung gelb-orange färbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das restliche Lösemittel aus dem hochviskosen Rückstand durch Koevaporation mit *n*-Pentan (2 × 4.0 mL) entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 4.0 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das {(Borylaryl)phosphanyl}germylen **12** wird in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Da das Produkt nicht in hinreichender Reinheit erhalten wurde, wird auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet. Außerdem wurde keine vollständige Charakterisierung über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse durchgeführt. Im Folgenden werden charakteristische Resonanzen in den NMR-Spektren des Rohprodukts angegeben:

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.37 MHz, 299.2 K, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = -8.3.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.97 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -40.2.

### 5.2.16 (Phosphanylaryl)german **13**: Reaktion des Germaborens **1b** mit Ammoniak



Germaboren **1b** (76.6 mg, 84.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (2.0 mL) gelöst und in ein Schlenkrohr gefüllt. Mittels eines Zyklus der „freeze-pump-thaw“-Technik wird die Argon-Atmosphäre entfernt und anschließend durch eine Ammoniak-Atmosphäre (1 atm) ersetzt. Unmittelbar nach Beginn der Reaktion ist an der Phasengrenze eine Entfärbung der zunächst intensiv roten Lösung, sowie die Fällung eines farblosen Feststoffes zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandenen farblosen Suspension wird Benzol (4.0 mL) zugegeben und sie wird für einen Tag bei Raumtemperatur gelagert, um ein Absetzen des gefällten Feststoffes zu gewährleisten. Die überstehende Lösung wird vom Feststoff abgenommen, filtriert und separat gesammelt. Im Feststoff verbleibende lösliche Bestandteile werden mit Benzol (3.0 mL) extrahiert und nach Filtration mit der gesammelten überstehenden Lösung vereinigt. Nach Evaporation des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein farbloses Pulver als Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wird in Benzol (2.0 mL) gelöst, die Lösung auf ca. 10% des Ausgangsvolumens eingeengt und zur Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Nach drei Tagen wird die Mutterlauge von den Kristallen abgenommen und separat gesammelt. Die Kristalle werden mit *n*-Pentan ( $2 \times 1$  mL) gewaschen, die Waschlösung mit der Mutterlauge vereinigt und die Kristalle unter vermindertem Druck getrocknet. Das (Phosphanylaryl)german **13** (17.7 mg, 21.6  $\mu\text{mol}$ , 26%) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Aus der mit der Waschlösung vereinigten Mutterlauge wird eine zweite Fraktion an Kristallen des Produkts erhalten, welches durch Waschen mit *n*-Pentan ( $2 \times 1$  mL) und Trocknen unter vermindertem Druck als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wird (Gesamtausbeute: 34.9 mg, 42.6  $\mu\text{mol}$ , 50%).

Für eine röntgendiffraktometrische Analyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des (Phosphinoaryl)germans **13** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden.

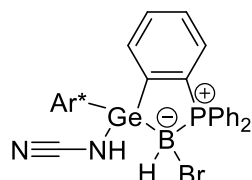
$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.28–7.19 (m, 3H,  $1 \times p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.17–7.09 (m, 8H,  $4 \times m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $2 \times o\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.09–7.04 (m, 2H, H-3 + H-4 oder H-6), 7.04–6.93 (m, 7H,  $4 \times m\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times o\text{-C}_6\text{H}_5$ , H-4 oder H-6), 6.92–6.86 (m, 1H, H-5), 4.94 (d,  $^4J_{\text{P-H}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{GeH}_2$ ), 3.02 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 4H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.85 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 2H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 24H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.2 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 148.1 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.4 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 144.1 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 10.4$  Hz, C-1), 143.1 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 47.2$  Hz, C-2), 138.2 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 137.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 12.9$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 137.1 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.6$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 136.8 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 12.9$  Hz, C-3), 133.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 19.0$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 133.3 (s, C-4 oder C-6), 129.9 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 128.8 (s, C-5), 128.3–128.0 (m,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ , C-4 oder C-6), 127.8 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 120.6 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 34.3 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.8 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = -9.0 (s).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2111, 2071 ( $\nu$  Ge-H).

### 5.2.17 Cyanamidogermylborat **14**: Reaktion des Germaborens **1b** mit Cyanamid



Eine Lösung von Cyanamid (2.5 mg, 59.5  $\mu\text{mol}$ , 1.03  $\text{\AA}\text{q}$ ) in THF (1.0 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung des Germaborens **1b** (52.5 mg, 57.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}\text{q}$ ) in Benzol (2.0 mL) gegeben. Das zunächst intensiv rote Reaktionsgemisch wird für 63 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei es sich vollständig entfärbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $3 \times 2.0$  mL) gewaschen. Das Produkt wird mit Benzol ( $2 \times 1.0$  mL,  $1 \times 2.0$  mL) aus dem Rohprodukt extrahiert, der Extrakt wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Cyanamidogermylborat **14** wird in Form eines farblosen Pulvers (49.8 mg, 52.5  $\mu\text{mol}$ , 91%) erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Cyanamidogermylborats **14** in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten wegen starker Überlagerung nicht alle Resonanzen im chemischen Verschiebungsbereich aromatischer Kohlenwasserstoffe voneinander unterschieden und folglich nicht eindeutig zugeordnet werden. Die entsprechenden Resonanzen sind mit „ $\text{H}_{\text{Ar}}$ “ oder „ $\text{C}_{\text{Ar}}$ “ gekennzeichnet. Quartäre Kohlenstoffatome sind zusätzlich mit dem Index „q“ gekennzeichnet.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 235.0 K, Toluol- $d_8$ ): 7.49–7.41 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.27–7.20 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.20–7.12 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.11–7.05 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.05–6.90 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 6.50–6.43 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.70–3.60 (m, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.15 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.99 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.89 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.73 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 1H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.87 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.73 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (s, 1H, NH), 1.47 – 1.42 (m, 9H,  $6 \times$  *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $3 \times$  *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38–1.34 (m, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32–1.27 (m, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.01 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.78 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

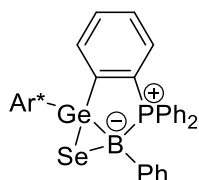
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, 235.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 148.6 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 148.0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.8 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.7 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s,  $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 145.7 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 145.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 145.1 (s,  $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 139.1 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 137.3 (d,  $J_{\text{P-C}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 136.9 (d,  $J_{\text{P-C}} = 12.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 136.1 (d,  $J_{\text{P-C}} = 15.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 133.2 (d,  $J_{\text{P-C}} = 7.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.5 (d,  $J_{\text{P-C}} = 8.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.1–131.8 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),

131.2–130.8 (m,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 130.7 (s,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 130.5–130.2 (m,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 129.9 (s,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 128.4 (d,  $J_{P-C} = 7.7$  Hz,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 128.1 (s,  $\underline{C}_{Ar}$ ), 127.9 (d,  $J_{P-C} = 8.9$  Hz,  $\underline{C}_{Ar}$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.4 (d,  $J_{P-C} = 8.8$  Hz,  $\underline{C}_{Ar}$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.1 (d,  $J_{P-C} = 9.9$  Hz,  $\underline{C}_{Ar}$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 123.3 (d,  $J_{P-C} = 62.3$  Hz,  $\underline{C}_{Ar,q}$ ), 120.7 (s,  $m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ), 120.4 (s,  $m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ), 119.9 (s,  $m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ), 118.1 (s,  $m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ), 114.4 (s, HN- $\underline{CN}$ ), 33.9 (s,  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.8 (s,  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.4 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.7 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 (s,  $o\text{-}$  oder  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.1 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.9 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $o\text{-}$  oder  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.4 ( $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.1 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.8 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.8 (s,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (192.55 MHz, 234.9 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -23.1 (br).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (242.94 MHz, 235.1 K, Toluol- $d_8$ )  $\delta$  (ppm) = 16.8 (br).

### 5.2.18 Germaboraseleniran 15: Reaktion des Germaborens 1c mit Selen



Germaboren **1c** (70.7 mg, 78.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und elementares Selen (6.5 mg, 82.3  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) werden miteinander vermengt, in Benzol (2.0 mL) suspendiert und für 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration der dunklen Suspension wird eine blassgelbe Lösung erhalten. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend Restmengen des Lösemittels im erhaltenen blassgelben Feststoff durch Koevaporation mit *n*-Pentan (4.0 mL) entfernt. Nach Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur und Waschen der erhaltenen Kristalle mit *n*-Pentan (0.5 mL) wird das Germaboraseleniran **15** in Form eines blassgelben kristallinen Feststoffes (29.6 mg, 30.1  $\mu\text{mol}$ , 39%) erhalten. Die aus der Toluol-Lösung erhaltenen Einkristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 253.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.74–7.64 (m, 1H, H-6), 7.47–7.32 (m, 6H,  $2 \times m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_3$ ,  $2 \times o\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times o\text{-}\underline{BC}_6\text{H}_5$ ), 7.31–7.25 (m, 2H,  $m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ,  $p\text{-}\underline{C}_6\text{H}_3$ ), 7.18–7.05 (m, 7H,  $3 \times m\text{-}\underline{C}_6\text{H}_2$ ,  $p\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times m\text{-}\underline{BC}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-}\underline{BC}_6\text{H}_5$ , teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 7.05–6.98 (m, 5H, H-5,  $2 \times m\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times o\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ , teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 6.94–6.90 (m, 1H, H-3), 6.90–6.86 (m, 1H,  $p\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ ), 6.82–6.77 (m, 1H, H-4), 6.75–6.66 (m, 2H,  $m\text{-}\underline{PC}_6\text{H}_5$ ), 3.49 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.27 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 1H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.00–2.86 (m, 2H,  $p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.83 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.58 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.57 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40–1.32 (m, 15H,  $3 \times o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $12 \times p\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.17 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H,  $o\text{-}\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.10

(d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.96 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.58 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ).

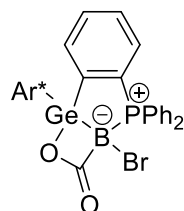
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, 253.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 156.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 20.0 \text{ Hz}$ , C-1), 148.7 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.8 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.1 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.0 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.9 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 144.5 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 144.4 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 138.6 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 137.7 (br,  $i\text{-BC}_6\text{H}_5$ ), 137.3 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 136.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.6 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-BC}_6\text{H}_5$ ), 135.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 133.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12.5 \text{ Hz}$ , C-6), 133.1 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.6 \text{ Hz}$ , C-4), 132.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 132.2 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.2 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 131.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 82.5 \text{ Hz}$ , C-2), 129.9 (s,  $p\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 129.7 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.5 (s,  $p\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 128.8 (s, C-5), 128.7 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 45.9 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 127.7 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ , durch  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ -HMBC- und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Experimente gefunden und zugeordnet, durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.4 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 127.3–127.1 (m,  $m\text{-PC}_6\text{H}_5$ ), 126.8 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.7 \text{ Hz}$ , C-3, teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 126.0 (s,  $m\text{-BC}_6\text{H}_5$ ), 125.0 (s,  $p\text{-BC}_6\text{H}_5$ ), 123.7 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 67.9 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-PC}_6\text{H}_5$ , teilweise durch Lösemittelresonanz überlagert), 120.4 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.3 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 119.8 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 119.4 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 34.3 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 34.0 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 30.5 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 30.5 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 29.8 ( $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 26.6 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.6 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.1 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 25.0 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 24.3 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 24.1 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 23.4 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 22.0 (s,  $p\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 21.9 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 21.8 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 19.9 (s,  $o\text{-CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.55 MHz, 253.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = -18.1 (br).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242.94 MHz, 253.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.5 (s).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (57.23 MHz, 298.0 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -386.7 (br).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{BGePSe}$ : C 73.35, H 6.98. Gefunden: C 73.94, H 7.35.

5.2.19 Germaboralacton **16**: Reaktion des Germaborens **1b** mit CO<sub>2</sub>

Germaboren **1b** (37.5 mg, 41.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q.$ ) wird in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr gefüllt. Die über der Lösung stehende Argon-Atmosphäre wird mit Hilfe der „freeze-pump-thaw“-Technik entfernt und durch eine CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 atm) ersetzt. Vollständiger Umsatz ist nach 1.5 h NMR-spektroskopisch nachweisbar und macht sich optisch durch eine vollständige Entfärbung der zu Beginn intensiv roten Reaktionslösung bemerkbar. Nach einem Tag bei Raumtemperatur fällt das Produkt als schwer löslicher, farbloser Feststoff aus. Das Lösemittel wird durch Kühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  eingefroren und durch Sublimation unter vermindertem Druck entfernt. Das Germaboralacton **16** wird ohne weitere Aufreinigung in Form eines farblosen Feststoffes (39.0 mg, 41.0  $\mu\text{mol}$ , 99%) erhalten. Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Germaboralactons **16** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.11 MHz, 300.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.76–7.68 (m, 1H, H-6), 7.38–7.30 (m, 4H, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26–7.21 (m, 3H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.14–7.12 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, teilweise von Lösemittelresonanz überlagert), 7.09–7.04 (m, 1H, H-5), 7.04–6.92 (m, 6H, H-3, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.88–6.82 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.82–6.75 (m, 1H, H-4), 6.72–6.64 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.25–3.08 (m, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26–1.21 (m, 12H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.97 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 184.2 (br, O=C=O, nur detektierbar bei Verwendung von <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>), 153.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 25.5 Hz, C-1), 148.4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.7 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 146.5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 137.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.2 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 136.6 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 134.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.3 Hz, C-6), 133.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.3 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.7 Hz, C-3), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.7 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 71.9 Hz, C-2), 131.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.3 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.5–131.2 (m, C-5, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.4 Hz, C-4), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 66.8 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.4 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 121.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 63.8 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 120.9 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 34.5 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.1 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.2 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

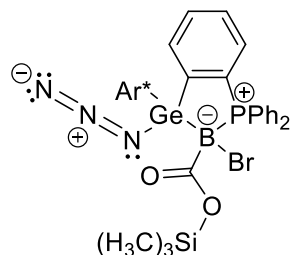
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.37 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $-12.9$  (br).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.97 MHz, 299.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $14.5$  (br).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $C_{55}H_{63}BBrGePO_2$ : C 71.24, H 6.76. Gefunden: C 71.23, H 6.90.

**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1700 ( $\nu$  C=O).

### 5.2.20 Azidogermylborasilylester **17a**: Reaktion des Germaboralactons **16** mit Trimethylsilylazid



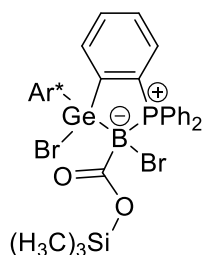
**Vorbemerkung:** Wie bereits in Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben, konnte im Rahmen dieser Arbeit noch keine reproduzierbare Vorschrift zur Synthese des reinen Azidogermylsilylestere **17a** erstellt werden. Im Folgenden wird der Reaktionsansatz zur Synthese von **17a** in der höchsten erreichten Reinheit beschrieben:

Germaboralacton **16** (21.1 mg, 20.5  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde mit einer Lösung von Trimethylsilylazid (2.7 mg, 23.4  $\mu$ mol, 1.14 Äq.) in  $C_6D_6$  (0.5 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.2 mL) versetzt und die resultierende Suspension in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Das Reaktionsgemisch wird für 23 Stunden auf 60 °C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in *o*-Difluorbenzol (1.0 mL) gelöst, auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 4 Tagen kristallisiert ein feiner Feststoff des Azidogermylborasilylesters **17a** aus. Die Einkristalle waren für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignet. Da NMR-spektroskopisch noch Verunreinigungen erkennbar sind, wurde auf die Berechnung der Ausbeute, die Durchführung einer Elementaranalyse sowie eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung verzichtet. Im Folgenden wird eine Auswahl charakteristischer Resonanzen in den NMR-Spektren angegeben.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.37 MHz, 295.2 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -18.3 (br s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.97 MHz, 295.2 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.7 (br s).

### 5.2.21 Bromgermylborasilylester **17b**: Reaktion des Germaboralactons **16** mit Trimethylsilylazid



Germaboren **1b** (64.9 mg, 71.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (1.0 mL) gelöst und die Lösung in ein Schlenkrohr gefüllt. Unter Anwendung der „freeze-pump-thaw“-Technik wird die Argonatmosphäre entfernt und durch  $\text{CO}_2$  (1 atm) ersetzt. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine vollständige Entfärbung der zunächst intensiv roten Lösung eine vollständige Reaktion des Germaborens **1b** zum Germaboralacton **16** anzeigt. Nach vollständiger Reaktion wird Bromtrimethylsilan (0.01 mL, 75.8  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) hinzugefügt und das Gemisch für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und Restmengen des Lösemittels durch Koevaporation mit *n*-Pentan (2 mL) entfernt. Der farblose Rückstand wird in Toluol (1 mL) gelöst, geringfügig eingeeengt und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert. Aus dieser Lösung werden nach einem Tag farblose Kristalle erhalten. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung und Trocknen der Kristalle unter vermindertem Druck wird der Bromgermylborasilylester **17b** (11.7 mg, 10.6  $\mu\text{mol}$ , 15%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz, 273.1 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.80–7.74 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.61–7.56 (m, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.55–7.46 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch unbekannte Verunreinigung überlagert), 7.39–7.33 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.14–7.05 (m, 3H, 1  $\times$  *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Lösemittelresonanz überlagert), 7.04–6.99 (m, 4H, 1  $\times$  *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, H-3, überlagert durch unbekannte Verunreinigung), 6.96–6.92 (m, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.90–6.82 (m, 2H, H-5, H-6), 6.78–6.71 (m, 3H, 1  $\times$  *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2  $\times$  *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.70–6.65 (m, 1H, H-4), 3.84 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.58 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.17 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 1H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.05–2.89 (m, 3H, 2  $\times$  *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1  $\times$  *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.12–2.10 (m, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, von Lösemittelresonanz überlagert), 1.85 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44–1.38 (m, 12H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.66 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –0.13 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

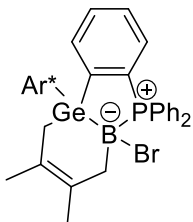
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, 273.2 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 189.8 (br,  $\text{CO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 158.4 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 26.9$  Hz, C-1), 149.0 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.6 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 148.2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.6 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 147.4 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.8 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 141.1 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 138.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.1$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.8 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 136.7 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 14.1$  Hz, C-6), 134.3–134.1 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, teilweise durch unbekannte Verunreinigung überlagert), 133.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.6$  Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.5$  Hz, C-3), 131.8 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.3$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.1 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.3$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.9 (d,

$^4J_{\text{P-C}} = 2.1 \text{ Hz}$ , C-5), 128.6 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 10.7 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.0 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 51.6 \text{ Hz}$ , C-2), 127.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8.5 \text{ Hz}$ , C-4), 126.6 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 123.5 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 61.1 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 121.5 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.1 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.2 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 34.7 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.5 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.7 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.4 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.9 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.5 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.2 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.3 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.5$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.37 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-17.4$  (br s).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $21.5$  (br s).

### 5.2.2 Germaboracyclohexen **18**: Reaktion des Germaborens **1b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien



2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (0.02 mL, 178  $\mu\text{mol}$ , 2.87  $\text{\AA}$ q.) wird zu einer Lösung des Germaborens **1b** (56.2 mg, 62  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}$ q.) in Benzol (2.0 mL) gegeben und 28 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion entfärbt sich die zunächst intensiv rote Lösung nahezu vollständig. Die flüchtigen Bestandteile werden durch Evaporation unter vermindertem Druck und anschließende Koevaporation mit *n*-Pentan (6.0 mL) entfernt. Das erhaltene farblose, hochviskose Rohprodukt wird in *n*-Pentan (2.0 mL) gelöst und durch Fällung bei  $-40^\circ\text{C}$  aufgereinigt. Nach Abnehmen des Überstands und Entfernen des restlichen Lösemittels durch Evaporation unter vermindertem Druck wird das Germaboracyclohexen **18** (38.9 mg, 39.4  $\mu\text{mol}$ , 64%) als farbloses Pulver erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle wurden durch langsame Evaporation des Lösemittels einer konzentrierten Lösung des Produkts in *n*-Pentan erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.46–7.33 (m, 3H, H-6,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.27–7.15 (m, 8H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.13–7.08 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.08–6.99 (m, 4H, H-5,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 6.99–6.94 (m, 1H, H-3), 6.92–6.77 (m, 4H, H-4,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 3.35 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.11 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.90 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.76–2.53 (m, 1H, B- $\text{CH}_2$ ), 2.17–1.98 (m, 1H, B- $\text{CH}_2$ ), 1.38 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35–1.23 (m, 13H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ , Ge- $\text{CH}_2$ ), 1.22–1.12 (m, 12H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12–0.90 (m, 10H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ , Ge- $\text{CH}_2$ , Ge- $\text{CH}_2\text{-C-CH}_3$ ), 0.86 (s, 3H, B- $\text{CH}_2\text{-C-CH}_3$ ).

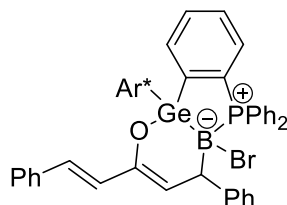
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 159.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 32.4\text{ Hz}$ , C-1), 148.3 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.8 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.7 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 141.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 13.5\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 140.9 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 135.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 14.6\text{ Hz}$ , C-6), 134.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 133.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8.5\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 132.9 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.3\text{ Hz}$ , C-3), 132.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 70.9\text{ Hz}$ , C-1), 131.8 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 130.5 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.4\text{ Hz}$ , C-5), 130.4 (br s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 56.4\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.5 (s, B-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub> oder Ge-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 127.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.8\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.6 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 10.4\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ , durch Lösemittelresonanz überlagert), 127.4 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 7.9\text{ Hz}$ , C-4, durch Lösemittelresonanz überlagert), 126.4 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 50.9\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 126.0 (s, B-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub> oder Ge-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 121.4 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 121.4 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 34.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.4 (br, B-CH<sub>2</sub>), 31.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.1 (Ge-CH<sub>2</sub>), 26.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.7 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.5 ( $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.5 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.9 (s, Ge-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 22.7 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.4 (B-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -9.7 (br).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 14.6 (s).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{60}\text{H}_{73}\text{BBrGeP}$ : C 72.90, H 7.44; gefunden: C 73.18, H 7.55.

### 5.2.23 Germaboraenoether 19: Reaktion des Germaborens 1b mit Dibenzylidenacetone



**Vorbemerkung:** Eine reproduzierbare Synthese des reinen Germaboraenoethers **19** in größerer Menge gelang zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit nicht, weshalb im Folgenden nur der Reaktionsansatz mit dem Produkt in der höchsten erzielten Reinheit beschrieben wird:

Eine Lösung von Dibenzylidenacetone (20.8 mg, 88.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (1.5 mL) wird zügig tropfenweise zu einer Lösung des Germaborens **1b** (80.5 mg, 88.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (0.5 mL) gegeben und für 26 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die zunächst intensiv rote Reaktionslösung rötlich-orange färbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und restliches Lösemittel im Rückstand zusätzlich durch Koevaporation mit *n*-Pentan (3  $\times$  2.0 mL) entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (2  $\times$  2.0 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Rohprodukt wird als ein blass oranges Pulver erhalten.

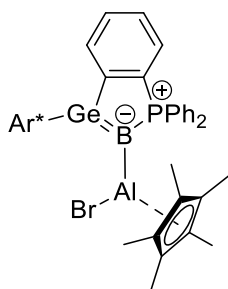
Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle konnten aus der Waschlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Da der durch Kristallisation aus der Waschlösung aufgereinigte Germaboraenoether **19** nur in geringer Menge erhalten wurde und die Reinheit der

Hauptfraktion nicht für eine vollständige Charakterisierung ausreichend war, wurde auf die Durchführung einer Elementaranalyse, die Berechnung einer Ausbeute sowie eine vollständige Zuordnung der beobachteten NMR-Resonanzen verzichtet. Im Folgenden wird eine Auswahl charakteristischer NMR-Resonanzen angegeben:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -7.1 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 17.3 (br s).

### 5.2.24 Aluminylgermaboren 21: Reaktion des Germaborens 1b mit $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$



Es wird  $[\text{AlCp}^*]_4$  (23.6 mg, 36.3  $\mu\text{mol}$ , 0.25 Äq.) vorgelegt und mit einer Lösung des Germaborens **1b** (131.7 mg, 145  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Benzol (3.0 mL) versetzt. Die entstehende Suspension wird für 21 h bei 60 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der bräunliche Rückstand in *n*-Pentan (2.0 mL) gelöst. Durch langsame Evaporation des Lösemittels bei Raumtemperatur wird das Rohprodukt in Form hellroter Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle mit *n*-Pentan ( $3 \times 1.0$  mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wird das Aluminylgermaboren **21** (81.3 mg, 76.1  $\mu\text{mol}$ , 52%) als rot-oranger kristalliner Feststoff erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Strukturanalyse geeignete rote Kristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Aluminylgermaborens **21** in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.55–7.45 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.41–7.35 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.35–7.30 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.24–7.18 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.10–7.00 (m, 9H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_2$ , H-3, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.84–6.79 (m, 1H, H-6), 6.78–6.72 (m, 1H, H-5), 6.69–6.62 (m, 1H, H-4), 3.27 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.07 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.67 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.39 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, 300.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 157.0 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 40.8$  Hz, C-1), 148.0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.8 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 147.6 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 23.7$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 147.0 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.2 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 138.7 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 73.6$  Hz, C-2), 138.7 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 132.8 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 10.0$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.5 (d,

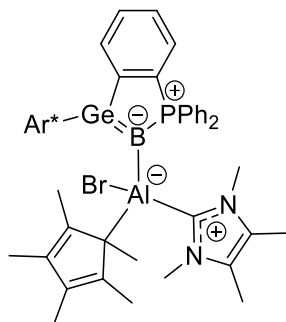
$^1J_{P-C} = 64.8 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.6 (d,  $^3J_{P-C} = 17.6 \text{ Hz}$ , C-6), 130.4 (d,  $^4J_{P-C} = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.1 (d,  $^4J_{P-C} = 1.0 \text{ Hz}$ , C-5), 129.9 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 128.2 (d,  $^3J_{P-C} = 10.8 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 127.1 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 124.8 (d,  $^3J_{P-C} = 7.0 \text{ Hz}$ , C-4), 121.2 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 115.3 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 34.4 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.4 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.8 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.5 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 11.0 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.37 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.1 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 36.6 (br).

**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{AlBBrGeP}$ : C 71.94, H 7.36; gefunden: C 72.07, H 7.66.

### 5.2.25 NHC-koordiniertes Aluminylgermaboren **23**: Reaktion des Aluminylgermaborens **21** mit $\text{Me}^{\text{NHC}}$



$\text{Me}^{\text{NHC}}$  (6.5 mg, 52.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Toluol (2.0 mL) gelöst, tropfenweise zu einer Lösung des Aluminylgermaborens **21** (55.7 mg, 52.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (1.0 mL) gegeben und für 80 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck und Koevaporation der im Feststoff verbleibenden Menge an Lösemittel mit  $n$ -Pentan (4.0 mL) wird ein orangefarbenes Pulver als Rohprodukt erhalten. Das Produkt wird mit Toluol (7.0 mL) aus dem Feststoff extrahiert und der Extrakt filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf ca. 50% des Ausgangsvolumens eingengt und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Aus dieser Lösung werden nach 4 Tagen orange Kristalle erhalten. Nach Abnehmen der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit  $n$ -Pentan (2.0 mL) und Koevaporation verbleibender Spuren an Toluol mit  $n$ -Pentan (2.0 mL) wird das NHC-koordinierte Aluminylgermaboren **23** als kristalliner oranger Feststoff (40.5 mg, 34.0  $\mu\text{mol}$ , 65%) erhalten.

Für eine röntgendiffraktometrische Analyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des NHC-koordinierten Aluminylgermaborens **23** in Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 299.2 K,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.66–7.52 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.49–7.42 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.36–7.28 (m, 3H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.19–7.17 (m, 1H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 7.17–7.09 (m, 5H, H-3,

$m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_5$ , 7.08–7.02 (m, 1H, H-5), 7.00–6.93 (m, 3H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 6.92–6.89 (m, 1H,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 6.86–6.78 (m, 1H, H-4), 6.54–6.47 (m, 1H, H-6), 3.27 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 1H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.23–3.11 (m, 7H,  $\text{N-CH}_3$ ,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.07 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 1H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03–2.89 (m, 2H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.65 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 1H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.84 (s, 6H,  $\text{C}=\text{C-CH}_3$ ), 1.50 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 3H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 3H,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.39–1.34 (m, 9H,  $3 \times o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $6 \times p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.06–0.98 (m, 9 H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.48 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), –0.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 3H,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz, 299.2 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 162.8 (br,  $\text{NCN}$ ), 159.6 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 43.2\text{ Hz}$ , C-1), 148.9 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 26.4\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.7 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.4 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.3 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.2 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 147.0 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.0 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.8 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 146.2 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 140.2 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 68.9\text{ Hz}$ , C-2), 139.3 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 132.8 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 10.4\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 132.7 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.9\text{ Hz}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 132.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 62.9\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.9 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 61.9\text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.5–130.1 (m, C-6,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.7 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.0\text{ Hz}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.3 (br d, C-5), 129.2 (br d,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 127.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 6.7\text{ Hz}$ , C-3), 127.1 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.0\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 126.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 10.3\text{ Hz}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 125.8 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 124.2 (s,  $\text{C}=\text{C-CH}_3$ ), 123.9 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.4\text{ Hz}$ , C-4), 121.1 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.6 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 120.3 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 119.8 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_2$ ), 116.7 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 34.4 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.2 (s,  $\text{N-CH}_3$ ), 31.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.2 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.8 (s,  $2 \times o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.8 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 (s,  $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.1 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.6 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.5 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.5 (s,  $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.4 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 7.3 (s,  $\text{C}=\text{C-CH}_3$ ).

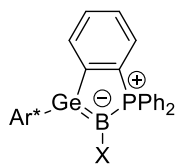
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.37 MHz, 299.2 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.6 (br).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 35.2 (br).

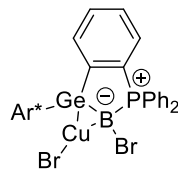
**Elementaranalyse:** Berechnet (%) für  $\text{C}_{71}\text{H}_{90}\text{AlBBrGeN}_2\text{P}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ : C 72.91, H 7.61; gefunden: C 73.35, H 7.83.

## 6. Anhang

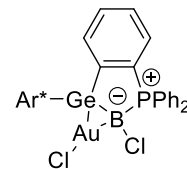
## 6.1 Verbindungsverzeichnis



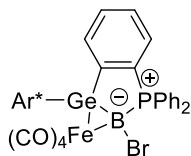
**1a** X = Cl  
**1b** X = Br  
**1c** X = Ph



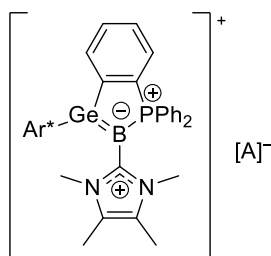
**2**



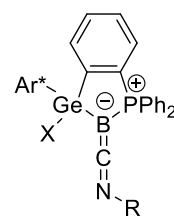
**3**



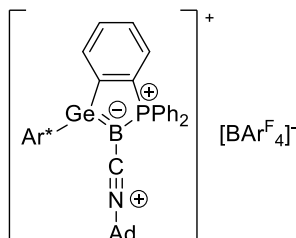
**4**



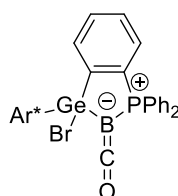
**5a** [A]<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup>  
**5b** [A]<sup>-</sup> = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>



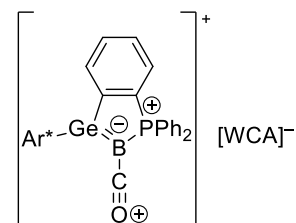
**6a** X = Br, R = Cy  
**6b** X = Cl, R = Ad



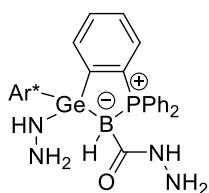
**7**



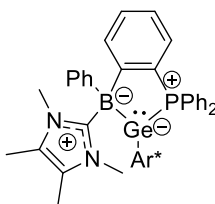
**8**



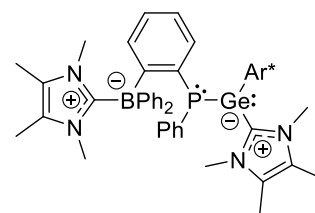
**9a** [WCA]<sup>-</sup> = [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
**9b** [WCA]<sup>-</sup> = [Al(O<sup>t</sup>Bu)<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>



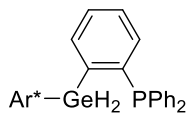
**10**



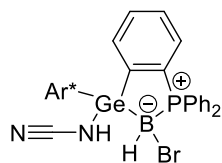
**11**



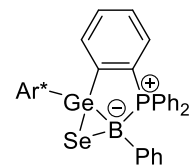
**12**



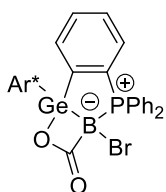
13



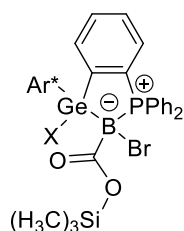
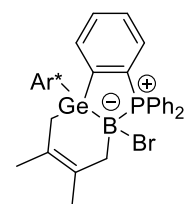
14



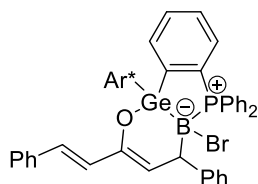
15



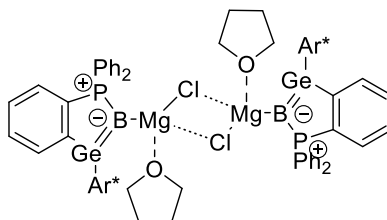
16

17a X = N<sub>3</sub>  
17b X = Br

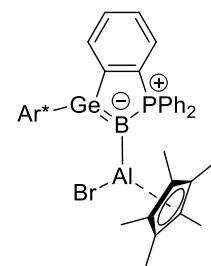
18



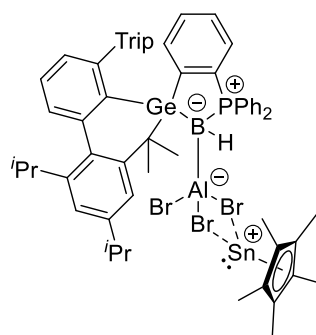
19



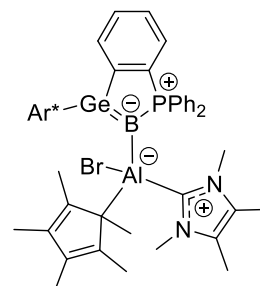
20



21



22



23

## 6.2 Kristallstrukturdaten

**Tabelle 5:** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5a**.

Verbindung	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5a</b>
Empirische Formel	2(C <sub>54</sub> H <sub>63</sub> BBr <sub>2</sub> CuGeP) ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ( <i>n</i> -Pentan)	C <sub>54</sub> H <sub>63</sub> AuBCl <sub>2</sub> GeP ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>58</sub> H <sub>63</sub> BBrFeGeO <sub>4</sub> P [+solvent]	C <sub>61</sub> H <sub>75</sub> BGeN <sub>2</sub> P, Br ·1.496 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol) ·0.504 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ( <i>n</i> -Hexan)
M <sub>r</sub> [g/mol]	2171.72	1166.38	1074.23	1190.78
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	106(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 3 <sub>2</sub> 21	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	2	4	6	4
a [Å]	19.4738(4)	19.4927(4)	20.0501(4)	14.6697(2)
b [Å]	15.6084(4)	15.5941(3)	20.0501(4)	25.6742(4)
c [Å]	18.1663(4)	18.0318(3)	27.7768(6)	17.2849(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	104.3940(10)	104.0510(10)	90	92.4820(10)
γ [°]	90	90	120	90
V [Å <sup>3</sup> ]	5348.4(2)	5317.15(18)	9670.4(4)	6503.95(15)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.349	1.457	1.107	1.216
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.518	3.490	1.373	1.152
F(000)	2236	2368	3336	2520
Kristallgröße [mm]	0.283 × 0.192 × 0.147	0.22 × 0.17 × 0.15	0.214 × 0.189 × 0.127	0.253 × 0.198 × 0.186
Thetabereich [°]	2.61 – 31.99 –29 < h < 29	1.693 – 27.210 –25 < h < 24	3.189 – 28.340 –21 < h < 26	2.109 – 27.900 –19 < h < 19
Indexbereich	–23 < k < 23 –25 < l < 27	–20 < k < 20 –23 < l < 22	–26 < k < 26 –37 < l < 37	–32 < k < 33 –22 < l < 22
Gesammelte Reflexe	107763	86214	161290	110665
Unabhängige Reflexe	18602	11780	16049	15484
R <sub>int</sub>	0.0416	0.0780	0.0622	0.0713
Vollständigkeit	0.997	0.995	0.995	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	numerisch
Trans. (max., min.)	0.7463, 0.6404	0.7455, 0.6805	0.7457, 0.6808	1.0000, 0.9257
Parameter / Restraints	606 / 123	632 / 172	634 / 0	793 / 129
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0320, 0.0742	0.0368, 0.0732	0.0321, 0.0836	0.0406, 0.0879
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.0468, 0.0798	0.0601, 0.0804	0.0400, 0.0866	0.0659, 0.0981
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.018	1.022	1.038	1.008
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.000, –1.005	1.223, –0.853	0.367, –0.337	1.530, –0.669

Tabelle 6: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **5b**, **6b**, **7** und **8**.

Verbindung	<b>5b</b>	<b>6b</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Empirische Formel	C <sub>61</sub> H <sub>75</sub> BGeN <sub>2</sub> P, C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)	C <sub>65</sub> H <sub>78</sub> BClGeNP·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ( <i>n</i> -Pentan)	C <sub>65</sub> H <sub>78</sub> BGeNP, C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>63</sub> BBrGeOP
M <sub>r</sub> [g/mol]	1905.98	1095.24	1850.90	934.33
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	8	4	2	4
a [Å]	26.9805(5)	18.2700(6)	12.8385(5)	10.5731(4)
b [Å]	27.2266(4)	17.3395(5)	16.5703(6)	28.1523(9)
c [Å]	28.6413(5)	19.7561(6)	21.3396(8)	16.5798(6)
α [°]	72.1610(10)	90	91.049(2)	90
β [°]	77.4180(10)	100.445(2)	98.702(2)	90.754(2)
γ [°]	71.6970(10)	90	93.377(2)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	18841.8(6)	6154.9(3)	4478.0(3)	4934.7(3)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.344	1.182	1.373	1.258
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.437	0.608	0.457	1.500
F(000)	7856	2344	1904	1952
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.27 × 0.25	0.332 × 0.188 × 0.173	0.366 × 0.281 × 0.198	0.348 × 0.316 × 0.296
Thetabereich [°]	1.439 – 27.490	3.556 – 30.556	2.60 – 25.88	2.41 – 27.06
Indexbereich	–34 < h < 34 –35 < k < 35 –37 < l < 31	–26 < h < 26 –24 < k < 24 –28 < l < 28	–15 < h < 16 –21 < k < 21 –27 < l < 27	–13 < h < 13 –36 < k < 36 –21 < l < 21
Gesammelte Reflexe	306500	152898	84154	108423
Unabhängige Reflexe	85709	18782	19540	11002
R <sub>int</sub>	0.0629	0.0622	0.0652	0.0667
Vollständigkeit	0.991	0.995	0.982	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.7005	0.7461, 0.7072	0.7455, 0.6893	0.7455, 0.6739
Parameter / Restraints	4860 / 1041	720 / 165	1163 / 174	553 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0587, 0.1312	0.0424, 0.1001	0.0501, 0.1034	0.0328, 0.0671
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.1188, 0.1581	0.0658, 0.1110	0.0839, 0.1163	0.0505, 0.0727
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.012	1.026	1.015	1.037
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.272, –0.592	0.951, –0.682	1.547, –0.857	0.765, –0.327

Tabelle 7: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **9a**, **9b**, **10** und **11**.

Verbindung	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Empirische Formel	C <sub>55</sub> H <sub>63</sub> BGeO, C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>24</sub> [+solvent])	C <sub>55</sub> H <sub>63</sub> BGeOP, C <sub>16</sub> AlF <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	2(C <sub>55</sub> H <sub>70</sub> BGeN <sub>4</sub> OP), ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ( <i>n</i> -Pentan)	C <sub>67</sub> H <sub>80</sub> BGeN <sub>2</sub> P (Diethylether) ·3 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
M <sub>r</sub> [g/mol]	1717.65	1821.56	1907.23	1250.05
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Z	4	4	4	4
a [Å]	12.5857(5)	17.2296(5)	15.5714(7)	14.2263(2)
b [Å]	28.2812(13)	13.1098(4)	17.2579(8)	29.9182(5)
c [Å]	24.8722(11)	34.3624(11)	38.8600(16)	17.2604(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	103.275(2)	94.446(2)	90	105.3870(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	8616.4(7)	7738.3(4)	10442.8(8)	7083.13(18)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.324	1.564	1.213	1.172
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.470	0.563	0.660	0.503
F(000)	3512	3672	4072	2696
Kristallgröße [mm]	0.462 × 0.297 × 0.149	0.378 × 0.352 × 0.212	0.374 × 0.302 × 0.156	0.23 × 0.20 × 0.17
Thetabereich [°]	1.440 – 27.129	1.663 – 30.534	2.360 – 32.774	2.448 – 27.444
Indexbereich	-16 < h < 14 -35 < k < 36 -31 < l < 31	-24 < h < 24 -18 < k < 18 -48 < l < 49	-23 < h < 23 -23 < k < 26 -56 < l < 59	-18 < h < 16 -36 < k < 38 -22 < l < 22
Gesammelte Reflexe	68040	217520	132264	89278
Unabhängige Reflexe	18743	23614	19293	16115
R <sub>int</sub>	0.0572	0.0426	0.0663	0.0963
Vollständigkeit	0.983	0.997	0.998	0.995
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6690	0.7461, 0.6883	0.7465, 0.6832	0.7456, 0.6744
Parameter / Restraints	1215 / 1075	1436 / 8085	671 / 88	806 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0563, 0.1324	0.0535, 0.1336	0.0572 / 0.1229	0.0510, 0.0957
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.0992, 0.1543	0.0718, 0.1449	0.0856 / 0.1361	0.0941, 0.1091
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.009	1.020	1.050	1.034
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.959, -0.754	1.575, -0.931	0.862, -0.808	0.698, -0.630

Tabelle 8: Kristallographische Daten zu den Verbindungen 12, 13, 14 und 15.

Verbindung	12	13	14	15
Empirische Formel	C <sub>74</sub> H <sub>92</sub> BGeN <sub>4</sub> P ·1.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol)	C <sub>54</sub> H <sub>65</sub> GeP ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol)	C <sub>55</sub> H <sub>65</sub> BBrGeN <sub>2</sub> P ·3 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>60</sub> H <sub>68</sub> BGePSe
M <sub>r</sub> [g/mol]	1269.07	895.75	1164.69	982.47
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	2	2
a [Å]	11.4454(2)	9.1928(2)	12.9876(4)	11.7124(4)
b [Å]	15.5536(2)	11.7075(3)	15.6342(5)	13.1092(4)
c [Å]	20.6913(3)	23.9818(6)	15.6640(5)	18.2445(6)
α [°]	91.5900(10)	90.454(2)	85.065(2)	107.1810(10)
β [°]	102.7630(10)	92.9240(10)	79.961(2)	98.0640(10)
γ [°]	94.8250(10)	106.2250(10)	79.310(2)	100.1540(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	3575.60(9)	2474.35(10)	3072.80(17)	2578.65(15)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.179	1.202	1.259	1.265
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.497	0.689	1.221	1.368
F(000)	1358	956	1232	1028
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.28 × 0.26	0.448 × 0.215 × 0.144	0.311 × 0.245 × 0.102	0.32 × 0.28 × 0.24
Thetabereich [°]	2.774 – 27.961	3.077 – 27.186	2.974 – 28.736	2.55 – 31.58
Indexbereich	-15 < h < 15 -20 < k < 20 -27 < l < 27	-11 < h < 11 -14 < k < 15 -30 < l < 30	-17 < h < 17 -21 < k < 21 -21 < l < 21	-17 < h < 17 -19 < k < 19 -26 < l < 26
Gesammelte Reflexe	108470	38307	82361	69710
Unabhängige Reflexe	17085	10912	15745	16891
R <sub>int</sub>	0.0398	0.0274	0.0372	0.0302
Vollständigkeit	0.993	0.990	0.988	0.975
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.7162	0.907, 0.748	0.7458, 0.7000	0.7463, 0.7095
Parameter / Restraints	832 / 0	579 / 0	691 / 0	589 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0307, 0.0741	0.0321, 0.0688	0.0380, 0.0912	0.0350, 0.0902
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.0387, 0.0782	0.0433, 0.0724	0.0482, 0.0968	0.0438, 0.0945
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.039	1.034	1.026	1.053
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å]	0.394, -0.290	0.423, -0.332	1.691, -1.213	0.947, -1.348

Tabelle 9: Kristallographische Daten zu den Verbindungen 16, 17a, 17b und 18.

Verbindung	16	17a	17b	18
Empirische Formel	C <sub>55</sub> H <sub>63</sub> BBrGeO <sub>2</sub> P·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzol)	C <sub>58</sub> H <sub>72</sub> BBrGeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> PSi	C <sub>58</sub> H <sub>72</sub> BBr <sub>2</sub> GeO <sub>2</sub> PSi ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)	C <sub>60</sub> H <sub>74</sub> BBrGeP
M <sub>r</sub> [g/mol]	1028.45	1065.55	1195.57	989.47
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	4	2	2
a [Å]	9.6665(2)	11.1410(4)	12.8611(3)	10.8284(3)
b [Å]	16.5723(4)	43.4736(17)	14.7252(4)	11.5846(3)
c [Å]	16.9238(4)	12.1004(5)	16.8370(4)	22.5224(6)
α [°]	84.989(2)	90	78.4010(10)	88.3060(10)
β [°]	79.9240(10)	111.378(2)	77.8680(10)	81.9350(10)
γ [°]	86.3450(10)	90	78.2290(10)	70.6680(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2655.86(11)	5457.5(4)	3009.89(13)	2639.17(12)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.286	1.297	1.319	1.245
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.401	1.388	1.925	1.404
F(000)	1076	2232	1244	1042
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.25 × 0.23	0.328 × 0.274 × 0.160	0.394 × 0.240 × 0.164	0.24 × 0.22 × 0.20
Thetabereich [°]	2.914 – 29.171	2.604 – 27.168	3.234 – 36.592	3.163 – 27.946
Indexbereich	-12 < h < 13 -22 < k < 22 0 < l < 23	-14 < h < 14 -55 < k < 55 -15 < l < 15	-21 < h < 20 -24 < k < 24 -28 < l < 28	-14 < h < 14 -15 < k < 15 -29 < l < 29
Gesammelte Reflexe	32620	166687	106517	113470
Unabhängige Reflexe	32620	12072	28872	12591
R <sub>int</sub>		0.0470	0.0299	0.0421
Vollständigkeit	0.991	0.995	0.970	0.993
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.745, 0.657	0.7455, 0.7047	0.7472, 0.6663	0.7456, 0.6990
Parameter/Restraints	616 / 0	648 / 0	674 / 0	591 / 0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0421, 0.0906	0.0580, 0.1211	0.0287, 0.0638	0.0280, 0.0707
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.0658, 0.0996	0.0620, 0.1223	0.0447, 0.0683	0.0328, 0.0729
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.007	1.392	1.021	1.042
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å]	0.500, -0.411	0.991, -1.089	0.649, -0.321	0.864, -1.034

Tabelle 10: Kristallographische Daten zu den Verbindungen 19, 21, 22 und 23.

Verbindung	19	21	22	23
Empirische Formel	C <sub>71</sub> H <sub>77</sub> BBrGeOP	C <sub>64</sub> H <sub>78</sub> AlBBBrGeP	C <sub>64</sub> H <sub>78</sub> AlBBBr <sub>3</sub> GePSn · 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)	C <sub>71</sub> H <sub>90</sub> AlBBBrGeN <sub>2</sub> P · 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (Toluol)
M <sub>r</sub> [g/mol]	1140.60	1068.52	1531.32	1376.99
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Z	4	8	4	2
a [Å]	14.6578(4)	23.3641(5)	14.3269(5)	13.5727(5)
b [Å]	22.5121(6)	17.9056(4)	32.0196(10)	14.9983(6)
c [Å]	19.0286(5)	28.2604(6)	16.3753(5)	19.1435(7)
α [°]	90	90	90	91.740(2)
β [°]	104.513(2)	107.7390(10)	109.442(2)	103.407(2)
γ [°]	90	90	90	93.221(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	6078.7(3)	11260.6(4)	7083.7(4)	3781.0(2)
D <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.246	1.261	1.436	1.209
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.230	1.336	2.546	1.011
F(000)	2392	4496	3128	1460
Kristallgröße [mm]	0.221 × 0.127 × 0.058	0.221 × 0.216 × 0.188	0.293 × 0.266 × 0.195	0.387 × 0.365 × 0.218
Thetabereich [°]	2.939 – 27.046	3.27 – 29.32	2.396 – 28.835	2.526 – 33.767
Indexbereich	-18 < h < 18 -28 < k < 23 -24 < l < 24	-35 < h < 35 -26 < k < 24 -42 < l < 42	-19 < h < 19 -43 < k < 43 -22 < l < 22	-21 < h < 21 -23 < k < 23 -29 < l < 29
Gesammelte Reflexe	70797	272027	113390	165739
Unabhängige Reflexe	13241	40215	18416	29908
R <sub>int</sub>	0.0692	0.0828	0.0429	0.0404
Vollständigkeit	0.990	0.996	0.993	0.987
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6918	0.7464, 0.6731	0.7458, 0.6751	0.810, 0.696
Parameter/Restraints	697 / 0	1277 / 0	926 / 1040	1052 / 993
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0430, 0.0787	0.0443, 0.0929	0.0293, 0.0639	0.0303, 0.0760
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> / (alle Daten)	0.0831, 0.0892	0.0842, 0.1065	0.0423, 0.0685	0.0437, 0.0820
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.015	1.007	1.027	1.017
Δρ <sub>max, min</sub> [e·Å]	0.432, -0.489	1.436, -1.255	0.940, -0.449	0.594, -0.518

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl
[Al(O <sup>t</sup> Bu <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrakis(nonafluor- <i>tert</i> -butyloxy)aluminat
Ar*	2,6-Bis(2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Äq.	Äquivalent(e)
atm	Atmosphäre
br	breit/nicht aufgelöst (NMR-Resonanzen)
[BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrakis[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]borat
CAAC	Zyklisches Alkylaminocarben
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>3t</sup>	1,3,4-Tri- <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR Multiplizität)
dba	Dibenzylidenaceton
DCD	<i>Dewar-Chat-Duncanson</i>
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -Propylphenyl
<sup>Dipp</sup> CAAC	1-[(2,6-Di- <i>iso</i> -propyl)phenyl]-3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidinyliden
DME	1,2-Dimethoxyethan
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
E	(Hauptgruppen-)Element
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	<i>ipso</i>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<sup><i>i</i></sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
kat.	katalytisch
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i> -	<i>meta</i> -
m	Multipllett (NMR-Multiplizität)

M	Metall
<sup>Me</sup> NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
<sup>Mes</sup> NacNac	[{(Mes)NC(CH <sub>3</sub> )} <sub>2</sub> CH] <sup>-</sup>
MO	Molekülorbital
NBO	Natural Bond Orbital (deutsch: natürliche Bindungorbitale)
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbital (deutsch: natürliche lokalisierte Orbitale)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (deutsch: Kernspinresonanz)
Nu	Nukleophil
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
Ph	Phenyl
pin	Pinakol
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR-Multiplizität)
R	(organischer) Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Multiplizität)
sept	Septett (NMR-Multiplizität)
SPS	Solvent Purification System
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
UDEFT	Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform
WCA	weakly coordinating anion (deutsch: Schwach koordinierendes Anion)

---

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] C. Reik, L. W. Jenner, H. Schubert, K. Eichele, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11358-11366.
- [2] S. M. Freitag, *Stannylene-Phosphor-Lewis-Paare*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2014**.
- [3] J. Schneider, *Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [4] K. M. Krebs, *Beiträge zur Chemie von Stannylene-Phosphor und Stannylene-Allyl Lewis-Paaren*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [5] D. Raiser, *Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [6] M. Zweigart, *Zinn-Element-Doppelbindungen der Gruppen 13, 14 und 15*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- [7] C. Reik, *Beiträge zur Chemie von intramolekularen Germylen-Phosphor-Lewis-Paaren*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [8] L. Jenner, *Beiträge zur Chemie von Germaborenen*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [9] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- [10] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [11] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [12] M. Driess, H. Grützmaker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 828-856.
- [13] M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 674-676.
- [14] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- [15] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [16] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [17] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [18] M. He, C. Hu, R. Wei, X.-F. Wang, L. L. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 3896-3951.
- [19] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [20] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281.
- [21] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 353-357.
- [22] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [23] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Springer-Verlag, **2009**.
- [24] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladec, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
- [25] E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989-1003.
- [26] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237-242.

- [27] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 924-925.
- [28] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990.
- [29] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. Lappert, J. Atwood, R. Rogers, M. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088-2089.
- [30] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, M. R. Probert, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10510-10522.
- [31] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [32] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [33] M. Bayat, E. Soltani, *Polyhedron* **2017**, *123*, 39-46.
- [34] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317a-317a.
- [35] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [36] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480-482.
- [37] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [38] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551-1556.
- [39] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387-2394.
- [40] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [41] F. Hanusch, L. Groll, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2001-2015.
- [42] J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020-6027.
- [43] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [44] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921.
- [45] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [46] J.-D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [47] S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383-3384.
- [48] W. Ando, T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 770-772.
- [49] V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643-11651.
- [50] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191-4194.

- [51] M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348-4360.
- [52] B. Pampuch, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3540-3544.
- [53] K. L. Hurni, P. A. Rugar, N. C. Payne, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 5569-5575.
- [54] T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3904-3910.
- [55] D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14575-14579.
- [56] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [57] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [58] M. Krasowska, M. Edelmann, H. F. Bettinger, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6332-6341.
- [59] H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534-2535.
- [60] D. Lu, Y. He, C. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23533-23540.
- [61] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5839-5847.
- [62] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.
- [63] M. Nomoto, T. Okabayashi, T. Klaus, M. Tanimoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 471-476.
- [64] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [65] J. A. Coxon, S. Naxakis, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *121*, 453-464.
- [66] F. S. Pianalto, L. C. O'Brien, P. C. Keller, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *129*, 348-353.
- [67] W. T. M. L. Fernando, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *145*, 392-402.
- [68] C. A. Thompson, L. Andrews, J. M. L. Martin, J. El-Yazal, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13839-13849.
- [69] J. A. Pople, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 279-281.
- [70] M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094-17103.
- [71] M. Arrowsmith, S. Endres, M. Heinz, V. Nestler, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17660-17668.
- [72] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299-8300.
- [73] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [74] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.
- [75] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [76] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [77] B. Borthakur, B. Ghosh, A. K. Phukan, *Polyhedron* **2021**, *197*, 115049.

- [78] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [79] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [80] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082-1083.
- [81] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1255-1258.
- [82] A. Agarwal, S. K. Bose, *Chem.: Asian J.* **2020**, *15*, 3784-3806.
- [83] R. Borthakur, V. Chandrasekhar, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213647.
- [84] C. Weetman, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1941-1954.
- [85] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, *22*, 877-878.
- [86] C. Chen, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 20058-20064.
- [87] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 416-417.
- [88] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069-1071.
- [89] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [90] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [91] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330.
- [92] R. Witte, M. Arrowsmith, A. Lamprecht, F. Schorr, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203663.
- [93] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2595-2600.
- [94] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245.
- [95] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287-14292.
- [96] M. Nutz, B. Borthakur, C. Prankevicius, R. D. Dewhurst, M. Schäfer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6843-6847.
- [97] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [98] N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 422-423.
- [99] Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4593-4597.
- [100] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036-11041.
- [101] S. K. Kushvaha, P. Kallenbach, S. S. Rohman, M. K. Pandey, Z. Hendi, F. Rüttger, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, P. Parameswaran, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 25523-25527.
- [102] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3147-3150.

- [103] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3151-3155.
- [104] D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1981-1983.
- [105] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [106] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938-955.
- [107] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810-4813.
- [108] R. H. Kern, M. Schneider, K. Eichele, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301593.
- [109] M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 12452-12458.
- [110] W. C. Zeise, *Ann. Phys. (Berlin)* **1831**, *97*, 497-541.
- [111] R. N. Keller, *Chem. Rev.* **1941**, *28*, 229-267.
- [112] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1-8.
- [113] C. Wentrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8332-8342.
- [114] M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr* **1951**, *18*, C79.
- [115] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1953**, 2939-2947.
- [116] G. Frenking, in *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt* (Eds.: G. J. Leigh, N. Winterton, J. Leigh), The Royal Society of Chemistry, **2002**, pp. 111-122.
- [117] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2012**.
- [118] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801-3812.
- [119] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [120] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [121] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115-121.
- [122] D. Duwe, K. Saha, L. Endres, T. Bruckner, R. D. Dewhurst, M. Dietz, K. Radacki, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 1120-1123.
- [123] N. A. Phillips, R. Y. Kong, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12013-12019.
- [124] S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1331-1337.

- [125] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952-15962.
- [126] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, M. Ahbala, C. Abdenadher, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 51-55.
- [127] J. Barrau, G. Rima, V. Cassano, J. Satgé, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 461-467.
- [128] T. J. Hadlington, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 9718-9737.
- [129] A. Jana, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2015**, *34*, 2130-2133.
- [130] F. Krämer, M. Radius, H. Berberich, I. Fernández, F. Breher, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3905-3908.
- [131] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8121-8125.
- [132] F. S. Geitner, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15218-15227.
- [133] K. Mayer, L. J. Schiegerl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18794-18800.
- [134] K. M. Krebs, S. Freitag, J. J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 83-95.
- [135] W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, S. Hagspiel, I. Krummenacher, K. Hammond, J. Cui, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113947.
- [136] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1115-1116.
- [137] Y. Li, G. Zhen, L. Huang, R. Zhang, L. Wang, F. Qi, M. Kira, Z. Li, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6705-6708.
- [138] G. A. Zhurko, *CHEMCRAFT* (<http://www.chemcraftprog.com>).
- [139] S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, S. Channareddy, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 73-86.
- [140] A. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 9-18.
- [141] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [142] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [143] M. Mangion, W. R. Clayton, O. Hollander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2110-2114.
- [144] A. Franken, T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Organometallics* **2005**, *24*, 5157-5166.
- [145] G. J. Reiß, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 512-516.
- [146] J. Fan, P.-T. Chia, Z.-F. Zhang, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212842.
- [147] A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4814-4818.
- [148] T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11684-11689.

- [149] J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4993-5002.
- [150] T. Brückner, M. Heß, T. E. Stennett, A. Rempel, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 736-741.
- [151] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354-5359.
- [152] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922-5927.
- [153] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [154] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416-2425.
- [155] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [156] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810-13820.
- [157] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11685-11698.
- [158] D. Vitek, A. Růžička, L. Dostál, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202200678.
- [159] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541-2542.
- [160] M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1030-1032.
- [161] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878-6881.
- [162] J. Möbus, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 632-638.
- [163] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375-13379.
- [164] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8708-8713.
- [165] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, A. Hermann, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weißenberger, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11736-11744.
- [166] K. Bardsley, M. Hagigeorgiou, I. Lengyel, V. Cesare, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 1727-1733.
- [167] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [168] J.-B. Peng, H.-Q. Geng, X.-F. Wu, *Chem* **2019**, *5*, 526-552.

- [169] S. Fujimori, S. Inoue, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 175.
- [170] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13680-13683.
- [171] J. R. Schaefgen, H. C. Miller, J. C. Sauer, W. H. Sharkey, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 51-68.
- [172] N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2095-2100.
- [173] W.-P. Leung, K.-W. Kan, C.-W. So, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2007**, *26*, 3802-3806.
- [174] M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7373-7377.
- [175] A. Jana, S. S. Sen, H. W. Roesky, C. Schulzke, S. Dutta, S. K. Pati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4246-4248.
- [176] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, A. Döring, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5554-5559.
- [177] S. S. Sen, D. Kratzert, D. Stern, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5786-5788.
- [178] Z. D. Brown, J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2012**, *31*, 3768-3772.
- [179] W.-P. Leung, W.-K. Chiu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2014**, *33*, 225-230.
- [180] T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey, G. Frenking, C. Jones, *Organometallics* **2015**, *34*, 3175-3185.
- [181] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7843-7846.
- [182] J. Strecker, B. Pfeuffer, A. Hinz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 658-663.
- [183] M. Auer, J. Bolten, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 514-524.
- [184] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, A. Döring, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10208-10209.
- [185] O. Clement, B. M. Rapko, B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 203-243.
- [186] Z. Qiao, X. Li, M. Chen, F. Cao, Z. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202401570.
- [187] B. Rao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18150-18153.
- [188] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8081-8088.
- [189] S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2018**, *37*, 4147-4155.
- [190] P. M. Keil, T. Szilvási, T. J. Hadlington, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5582-5590.
- [191] S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6088-6092.
- [192] N. S. Hosmane, U. Siriwardane, M. S. Islam, J. A. Maquire, S. S. C. Chu, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3428-3429.

- [193] N. S. Hosmane, M. S. Islam, B. S. Pinkston, U. Siriwardane, J. J. Banewicz, J. A. Maguire, *Organometallics* **1988**, *7*, 2340-2345.
- [194] N. S. Hosmane, J. Yang, K.-J. Lu, H. Zhang, U. Siriwardane, M. S. Islam, J. L. C. Thomas, J. A. Maguire, *Organometallics* **1998**, *17*, 2784-2796.
- [195] P. Jutzi, D. Wegener, H.-G. Stammler, A. Karaulov, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 369-375.
- [196] F. Zheng, Z. Xie, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4986-4992.
- [197] U. Siriwardane, M. S. Islam, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **1988**, *7*, 1893-1895.
- [198] N. S. Hosmane, K. J. Lu, U. Siriwardane, M. S. Shet, *Organometallics* **1990**, *9*, 2798-2807.
- [199] N. S. Hosmane, K. J. Lu, H. Zhang, J. A. Maguire, L. Jia, R. Barreto, *Organometallics* **1992**, *11*, 2458-2467.
- [200] C. Nickl, D. Joosten, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7920-7923.
- [201] J. Sarcevic, T. Heitkemper, C. P. Sindlinger, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 246-249.
- [202] P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtman, L. Albers, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13319-13324.
- [203] Z. Dong, H. H. Cramer, M. Schmidtman, L. A. Paul, I. Siewert, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15419-15424.
- [204] N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1365-1370.
- [205] G. Kundu, S. Pahar, S. Tothadi, S. S. Sen, *Organometallics* **2020**, *39*, 4696-4703.
- [206] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247-4249.
- [207] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009-4012.
- [208] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [209] A. Berkefeld, M. Reimann, G. Hörner, M. Kaupp, H. Schubert, *Organometallics* **2020**, *39*, 443-452.
- [210] D. K. Morita, J. K. Stille, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8576-8581.
- [211] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3584-3589.
- [212] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6409-6413.
- [213] A.-R. Abdun-Nur, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5695-5695.
- [214] H. Pines, W. Fry, N. C. Sih, C. Goetschel, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4094-4097.

- [215] H. E. Zimmerman, R. D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8256-8258.
- [216] E. Grovenstein, Jr., J. A. Beres, Y.-M. Cheng, J. A. Pegolotti, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1281-1292.
- [217] A. Nakazaki, J. Usuki, K. Tomooka, *Synlett* **2008**, *2008*, 2064-2068.
- [218] Y. Yang, N. Zhao, Y. Wu, H. Zhu, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2425-2431.
- [219] E. C. Y. Tam, N. A. Maynard, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9403-9415.
- [220] S. Yao, M. Brym, K. Merz, M. Driess, *Organometallics* **2008**, *27*, 3601-3607.
- [221] K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 3327-3337.
- [222] K. Izod, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2005**, *24*, 2157-2167.
- [223] V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14576-14580.
- [224] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [225] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [226] S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 486-501.
- [227] A. J. Stepen, M. Bursch, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15253-15256.
- [228] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272-16282.
- [229] C. R. Samanamu, C. R. Anderson, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2993-2999.
- [230] A. Torvisco, M. Wolf, M. Traxler, D. Gudat, F. Uhlig, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 22-24.
- [231] A. Y. Timoshkin, I. V. Kazakov, A. S. Lisovenko, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9039-9044.
- [232] O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321-13325.
- [233] P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069-1075.
- [234] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 988-994.
- [235] P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahé, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 853-860.
- [236] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4426-4434.

- [237] M. Widemann, S. Jeggle, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3999-4009.
- [238] H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, T. Soller, A. Villinger, *Chem.: Asian J.* **2008**, *3*, 1050-1058.
- [239] J. Xiang, W.-L. Man, S.-M. Yiu, S.-M. Peng, T.-C. Lau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13044-13051.
- [240] T. Kuwabara, N. Shiga, S. Kodama, H. Sato, H. Houjou, Y. Ishii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3413-3417.
- [241] M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, J. Saffari, B. O. Patrick, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4721-4728.
- [242] K. D. Röseler, K. Eichele, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, *27*, e202300713.
- [243] C. R. Samanamu, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3721-3726.
- [244] H. Vaňkátová, L. Broeckaert, F. De Proft, R. Olejník, J. Turek, Z. Padělková, A. Růžička, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9454-9464.
- [245] W. D. Jobbins, B. van Ijzendoorn, I. J. Vitorica-Yrezabal, G. F. S. Whitehead, M. Mehta, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 2384-2391.
- [246] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606-5609.
- [247] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009-8013.
- [248] N. Nakata, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 662-663.
- [249] C. Chen, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19905-19911.
- [250] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947-5951.
- [251] A. Stoy, M. Härterich, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, P. Endres, M. Eyßelein, T. Kupfer, A. Deissenberger, T. Thiess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3376-3380.
- [252] M. J. Evans, F. M. Burke, P. M. Chapple, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8293-8303.
- [253] S.-C. Huo, Y. Li, D.-X. Zhang, Q. Zhou, Y. Yang, H. W. Roesky, *Chem.: Asian J.* **2022**, *17*, e202200141.

- [254] R. D. Sweeder, R. L. Gdula, B. J. Ludwig, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **2003**, *22*, 3222-3229.
- [255] T. Tajima, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 570-577.
- [256] Z. Zhuang, J.-Q. Yu, *Nature* **2020**, *577*, 656-659.
- [257] R. Guilard, J.-M. Barbe, M. Boukhris, C. Lecomte, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1921-1925.
- [258] M. J. Hampden-Smith, D. Lei, E. N. Duesler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2953-2957.
- [259] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245-252.
- [260] G. Hihara, R. C. Hynes, A.-M. Lebus, M. Rivière-Baudet, I. Wharf\*, M. Onyszchuk\*, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 276-285.
- [261] A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333-4336.
- [262] R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135-3136.
- [263] L. Kong, W. Lu, L. Yongxin, R. Ganguly, R. Kinjo, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5586-5593.
- [264] T. I. Ayudhya, A. L. Rheingold, N. N. Dingra, *Acta Crystallogr. E* **2019**, *75*, 543-546.
- [265] E. Shalom, K. Takroui, I. Goldberg, J. Katzhendler, M. Srebnik, *Organometallics* **2004**, *23*, 4396-4399.
- [266] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98-122.
- [267] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668-1698.
- [268] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 253-267.
- [269] A. Sekiguchi, Y. Ishida, N. Fukaya, M. Ichinohe, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1158-1159.
- [270] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 481-489.
- [271] J. Grobe, D. Le Van, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 801-821.
- [272] T. Iwamoto, J. Okita, N. Yoshida, M. Kira, *Silicon* **2010**, *2*, 209-216.
- [273] J. M. Breunig, A. Hübner, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2013**, *32*, 6792-6799.
- [274] J. J. Baker, K. H. M. Al Furaiji, O. T. Liyanage, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1581-1587.
- [275] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276-15281.

- [276] L. F. Tietze, G. Kettschau, in *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I* (Ed.: P. Metz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**, pp. 1-120.
- [277] O. Tsuge, T. Hatta, T. Fujiwara, T. Yokohari, A. Tsuge, T. Moriguchi, *Heterocycles* **1999**, 2, 661-666.
- [278] A. Pałasz, *Top. Curr. Chem.* **2016**, 374, 24.
- [279] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 564-565.
- [280] A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9776-9781.
- [281] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3421-3428.
- [282] M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, 94-95, 11-36.
- [283] A. C. Stelzer, P. Hrobárik, T. Braun, M. Kaupp, B. Braun-Cula, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4915-4923.
- [284] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849-854.
- [285] A. v. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [286] J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, *Dalton Trans.* **2005**, 3846-3851.
- [287] Z. Güven, L. Denker, D. Wullschläger, J. Pablo Martínez, B. Trzaskowski, R. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202209502.
- [288] A. Hofmann, C. Pranckevicius, T. Tröster, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3625-3629.
- [289] D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, 9, 2046-2061.
- [290] N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4461-4465.
- [291] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958-964.
- [292] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, 17, 5602-5606.
- [293] C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2858-2860.
- [294] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5545-5547.
- [295] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490-502.
- [296] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795-1818.
- [297] *TopSpin 4.1.4*, Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, USA,
- [298] *APEX2*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA,

- [299] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [300] *SAINTE*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA,
- [301] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97*, University of Göttingen, **2008**.
- [302] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [303] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [304] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2018*, University of Göttingen, Germany, **2018**.
- [305] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [306] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [307] D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 928-934.
- [308] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- [309] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327.
- [310] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [311] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12*, e1606.
- [312] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [313] J. P. Perdew, W. Yue, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800-8802.
- [314] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [315] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [316] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [317] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [318] *NBO 7.0*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2018**.
- [319] *CorelDraw (Version 24.4.0.636)*, Corel Corporation, Ottawa, Ontario, Canada,
- [320] *ChemDraw (Version 22.2.0.3300)*, PerkinElmer, Inc., Waltham, Massachusetts, USA,

## 8 Lebenslauf

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

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