

# Synthese von Organosilagermanen und Organosilagermylenen

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Johann Hlina

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der  
Technischen Universität Graz in der Zeit von Mai 2008 bis Dezember 2012  
durchgeführt.

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom  
10.11.2008 Genehmigung des Senates am 1.12.2008

### **EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst,  
andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten  
Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

# Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Christoph Marschner und Dr. Judith Baumgartner für die stets interessante Aufgabenstellung, die großzügige wissenschaftliche Freiheit und die sehr gute Betreuung.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe und des Instituts für Anorganische Chemie möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima danken.

Mein Dank gilt abermals Dr. Judith Baumgartner für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen sowie Dr. Christine Onitsch für die ESR Spektren und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gregor Trimmel für die Hilfe bei der UV/Vis Spektroskopie.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei all jenen die mir lieb und teuer sind für die immerwährende Unterstützung bedanken.

*Und wir müssen uns daran erinnern, daß  
das, was wir beobachten, nicht die Natur  
selbst ist, sondern Natur, die unserer Art  
der Fragestellung ausgesetzt ist.*

Werner Heisenberg, Quantentheorie und Philosophie

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>1</b> | <b>Organooligogermane und Organooligosilagermane</b>                                       | <b>1</b>   |
| 1.1      | Organooligosilagermane   | 1          |
| 1.1.1    | Einleitung   | 1          |
| 1.1.2    | Ergebnisse und Diskussion  | 2          |
| 1.1.3    | NMR-spektroskopische Untersuchungen  | 4          |
| 1.1.4    | Diskussion der Kristallstrukturanalysen  | 5          |
| 1.2      | Organooligogermane   | 14         |
| 1.2.1    | Einleitung   | 14         |
| 1.2.2    | Ergebnisse und Diskussion  | 15         |
| 1.2.3    | NMR-spektroskopische Untersuchungen  | 20         |
| 1.2.4    | Diskussion der Kristallstrukturen  | 21         |
| 1.2.5    | UV/Vis Spektroskopie   | 31         |
| <b>2</b> | <b>Silanyl- und Germanyl-substituierte Germylene</b>                                       | <b>37</b>  |
| 2.1      | Oligotetrel-basierte Germylene   | 37         |
| 2.1.1    | Einleitung   | 37         |
| 2.1.2    | Ergebnisse und Diskussion  | 39         |
| 2.1.3    | NMR-spektroskopische Untersuchungen  | 53         |
| 2.1.4    | Bestimmung kinetischer Daten durch temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen | 60         |
| 2.1.5    | Diskussion der Kristallstrukturanalysen  | 66         |
| 2.1.6    | UV/Vis spektroskopische Untersuchungen   | 82         |
| 2.2      | Verbindungen von Oligotetrylgermylenen mit Gruppe 4 Elementen                              | 85         |
| 2.2.1    | Einleitung   | 85         |
| 2.2.2    | Ergebnisse und Diskussion  | 85         |
| 2.2.3    | NMR-Spektroskopische Untersuchungen  | 87         |
| 2.2.4    | Diskussion der Kristallstrukturanalysen  | 90         |
| 2.2.5    | UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen   | 97         |
| 2.3      | Verbindungen von Oligotetrylgermylenen mit Elementen der Gruppen 10 und 11                 | 99         |
| 2.3.1    | Einleitung   | 99         |
| 2.3.2    | Ergebnisse und Diskussion  | 100        |
| 2.3.3    | NMR-Spektroskopische Untersuchungen  | 106        |
| 2.3.4    | Diskussion der Kristallstrukturanalysen  | 108        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil</b>  | <b>114</b> |
| 3.1      | Allgemeine Bemerkungen   | 114        |
| 3.2      | Analytische Methoden   | 115        |
| 3.2.1    | Nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie   | 115        |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.2.2  | Gaschromatographie/Massenspektrometrie .....  | 115 |
| 3.2.3  | Einkristall Röntgendiffraktometrie .....  | 115 |
| 3.2.4  | UV/Vis Spektroskopie .....  | 115 |
| 3.2.5  | Elementaranalysen.....  | 116 |
| 3.2.6  | Schmelzpunktbestimmung .....  | 116 |
| 3.3    | Synthesen .....   | 117 |
| 3.3.1  | 1,5-Digerma-1,1,1,5,5,5-hexakis(trimethylsilyl)hexamethyl-pentasilan (1) .....                              | 117 |
| 3.3.2  | 1,6-Digerma-1,1,1,6,6,6-hexakis(trimethylsilyl)octamethyl-hexasilan (2) .....                               | 118 |
| 3.3.3  | 1,7-Digerma-1,1,1,7,7,7-hexakis(trimethylsilyl)decamethyl-heptasilan (3) .....                              | 119 |
| 3.3.4  | 1,8-Digerma-1,1,1,8,8,8-hexakis(trimethylsilyl)dodecamethyl-octasilan (4) .....                             | 120 |
| 3.3.5  | 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrigerman (5).....   | 121 |
| 3.3.6  | 1,3-Digerma-2-magnesa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetra-<br>methylcyclopentasilan*2THF (6) .....        | 122 |
| 3.3.7  | 1,3-Digerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclo-pentasilan (7).....                             | 123 |
| 3.3.8  | 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan (8) .....                              | 124 |
| 3.3.9  | 1,4-Digerma-1,4-bis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan-1,4-diyl-dikalium*2(18-<br>Krone-6) (9).....    | 125 |
| 3.3.10 | Germanium(IV)bromid (10).....   | 126 |
| 3.3.11 | Tetrakis(trimethylgermyl)german (11).....   | 127 |
| 3.3.12 | Tris(trimethylgermyl)germylkalium*18-Krone-6 (12).....  | 128 |
| 3.3.13 | Hexakis(trimethylgermyl)digerman (13) .....   | 129 |
| 3.3.14 | Tris(trimethylgermyl)german (14).....   | 130 |
| 3.3.15 | Tris(trimethylgermyl)trimethylsilylgerman (15).....   | 131 |
| 3.3.16 | Triisopropylsilyltri(trimethylgermyl)german (16) .....  | 132 |
| 3.3.17 | Triisopropylgermyltri(trimethylgermyl)german (17) .....   | 133 |
| 3.3.18 | Triisopropylgermyltri(trimethylsilyl)german (18).....   | 134 |
| 3.3.19 | Bis[hexakis(trimethylgermyl)germyl]dimethylgerman (19).....   | 135 |
| 3.3.20 | 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)di-german (20) .....                               | 136 |
| 3.3.21 | 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)digermyl-1,2-dikalium*2(18-Krone-6)<br>(21) .....           | 137 |
| 3.3.22 | 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylgermyl-1,2-bis(trimethylsilyl)di-german (22) .....                                | 138 |
| 3.3.23 | Tetrakis(trimethylgermyl)digermyl-1,2-dikalium*2(18-Krone-6) (23) .....                                     | 139 |
| 3.3.24 | 1,2-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]tetramethyldisilan (24).....  | 140 |
| 3.3.25 | 1,3-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]hexamethyltrisilan (25) .....   | 141 |
| 3.3.26 | 1,4-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]octamethyltetrasilan (26) .....   | 142 |
| 3.3.27 | 1,6-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]dodecamethylhexasilan (27) .....  | 143 |
| 3.3.28 | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilan-2-yliden*PEt <sub>3</sub><br>(28) ..... | 144 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.3.29 | 1,2,3-Trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyl-cyclopentasilan-2-yliden*PET <sub>3</sub> (29).....                          | 145 |
| 3.3.30 | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilan-2-yliden*ImMe <sub>4</sub> NHC (30) .....                           | 146 |
| 3.3.31 | 1,2,3-Trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyl-cyclopentasilan-2-yliden*ImMe <sub>4</sub> NHC (31) .....                    | 147 |
| 3.3.32 | 5,6-Digerma-1,4,4,5,6,7,7,10-Octakis(trimethylsilyl)octa-methyltricyclo-[4.3.0.0 <sup>1,5</sup> ]decasilane (32) .....                  | 148 |
| 3.3.33 | 1,4,5,6,7,10-Hexagerma-1,4,4,5,6,7,7,10-octakis(trimethyl-silyl)octamethyltricyclo-[4.3.0.0 <sup>1,5</sup> ]decasilane (33) .....       | 149 |
| 3.3.34 | 1,5-Digerma-2,2,4,4,6,6,8,8-octakis(trimethylsilyl)bicyclo-[3.3.0]octasil-9-en (35)<br>150  |     |
| 3.3.35 | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclo-tetrasilan-2-ylen*ImMe <sub>4</sub> NHC (36).....                            | 151 |
| 3.3.36 | Tetracyclisches Digermen (37).....  | 152 |
| 3.3.37 | 7-Germa-1,4-bis(trimethylsilyl)-7-octamethylbicyclo[2.2.1]-heptasilan-7-yliden*ImMe <sub>4</sub> NHC (40) .....                         | 153 |
| 3.3.38 | 5,7-Digerma-6,13-ditellura-1,1,4,4,8,8,11,11-octakis(trimethyl-silyl)octa-methyldispiro[4.1.4.1]dodecasilane (43) .....                 | 154 |
| 3.3.1  | 5,7-Digerma-6,13-diselena-1,1,4,4,8,8,11,11-octakis(trimethyl-silyl)octa-methyldispiro[4.1.4.1]dodecasilane (43) .....                  | 155 |
| 3.3.2  | Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen*ImMe <sub>4</sub> NHC .....  | 156 |
| 3.3.3  | Bis[tris(trimethylsilyl)germyl]germylen*ImMe <sub>4</sub> NHC .....   | 157 |
| 3.3.4  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilane-2-yliden-Titanocen-PEt <sub>3</sub> Komplex (Methode A) (45) ..... | 158 |
| 3.3.5  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilane-2-yliden-Titanocen-PEt <sub>3</sub> Komplex (Methode B) (45) ..... | 159 |
| 3.3.6  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilane-2-yliden-Zirconocen-PEt <sub>3</sub> Komplex (46) .....            | 160 |
| 3.3.7  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilane-2-yliden-Hafnocen-PEt <sub>3</sub> Komplex (47) .....              | 161 |
| 3.3.8  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasilane-2-yliden-Titanocene-ImMe <sub>4</sub> NHC Komplex (48).....        | 162 |
| 3.3.9  | 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)dimethylcyclotetra-silane-2-yliden-Titanocen-ImMe <sub>4</sub> NHC Komplex (49) .....           | 163 |
| 3.3.10 | [η <sup>2</sup> -2-Germa-1,1,2,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclo-pentasil-2-en]bis(diphenylphosphino)ethanpalladium (52).....  | 164 |
| 3.3.11 | Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyl-cyclopentasilan-2-yl]gold(I) (53) .....                   | 165 |
| 3.3.12 | Triethylphosphano[2-cyano-1,2,3-trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetra-methylcyclopentasilan-2-yl]gold(I) (54) .....            | 166 |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.3.13   | Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I)*B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (55).....          | 167        |
| 3.3.14   | Triethylphosphano[2-cyano-1,2,3-trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]-gold(I)*B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (56) ..... | 168        |
| 3.3.15   | Tris(trimethylsilyl)silyl{cyano[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen*ImMe <sub>4</sub> NHC}gold(I) (57) .....   | 169        |
| 3.3.16   | Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]silber(I) (58).....   | 170        |
| 3.3.17   | Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]kupfer(I) (59) .....  | 171        |
| 3.4      | Strukturparameter zu den Kristallstrukturen .....   | 172        |
| <b>4</b> | <b>Appendix .....</b>   | <b>190</b> |
| 4.1      | Literaturverzeichnis.....   | 190        |
| 4.2      | Abkürzungen.....  | 195        |
| 4.3      | Curriculum Vitae.....   | 196        |

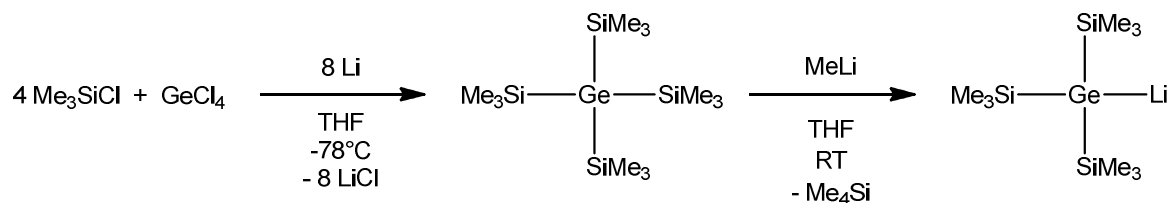


# 1 Organooligogermane und Organooligosilagermane

## 1.1 Organooligosilagermane

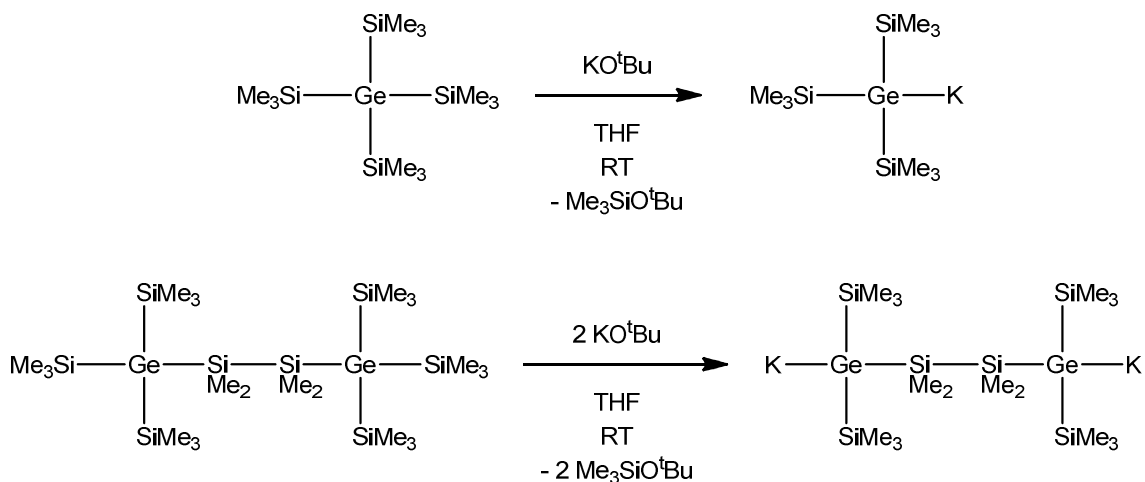
### 1.1.1 Einleitung

Das Element Germanium wurde im Jahr 1886 von C. Winkler entdeckt. Die Eigenschaften dieses neuen Elements entsprachen jenen die D. I. Mendelejew fünfzehn Jahre zuvor für Eka-Silicium vorausgesagt hatte.<sup>1</sup> Ein Beweis für die Stärke des von ihm entwickelten Periodensystems der Elemente. Die Organometallchemie des Germaniums begann gleichsam mit Winkler selbst, der wenige Jahre nach der elementaren Entdeckung erstmals Tetraethylgerman darstellte.<sup>1</sup> Das wissenschaftliche Interesse an der Chemie dieses Elements erwies sich jedoch in weiterer Folge als weitaus geringer als an den verwandten Vertretern der 14. Gruppe. Nichtsdestotrotz wurde beispielsweise im Zuge von Untersuchungen der Organometallchemie des Siliciums auch Germanium mit einbezogen. So wurde von Brook et al. begonnen, die von Gilman und Mitarbeitern entwickelte Chemie um das permethylierte Neopentasilan, auf Germanium zu übertragen.<sup>2,3</sup> Die Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)german folgte dabei weitgehend der Synthese des Silicium-Analogons (Schema 1). Die von Tetrakis(trimethylsilyl)german aus zugängliche Germyl-Lithium Verbindung eignet sich zur Derivatisierung mit einer Reihe verschiedener Electrophile.



Schema 1 Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  via Wurtz-Typ Kupplung und weitere Umsetzung mit Methyllithium zur Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}^3$

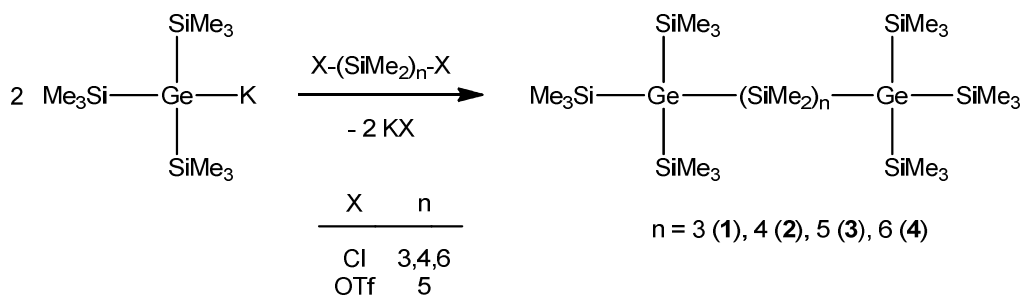
Die Verwendung von Methyllithium für den zentralen Schritt in der Synthese der nucleophilen Germyl-Spezies bringt allerdings gewisse präparative und sicherheitstechnische Schwierigkeiten mit sich. Eine weitere Entwicklung von Seiten der Oligosilan-Chemie, die Darstellung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium durch Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)german mit einem simplen Alkoholat, Kalium-*tert*-butanolat, erwies sich als praktische Alternative (Schema 2).<sup>4</sup> Zusätzlich ist diese Methode auch dazu geeignet im Falle von komplizierteren Oligosilanen selektiv Trimethylsilyl-Gruppen zu abstrahieren und so nicht nur die strukturelle Komplexität beizubehalten sondern auch weiter auszubauen.



Schema 2: Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}$  bzw.  $\text{K}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}(\text{SiMe}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{K}$  via Desilylierung mittels  $\text{KO}^t\text{Bu}$ <sup>4</sup>

### 1.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Terminal verzweigte Verbindungen vom Typ  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}(\text{SiMe}_2)_n\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$  ( $n = 3$  (**1**), **4**(**2**), **5**(**3**), **6**(**4**)) wurden dargestellt. Zu diesem Zweck wurden jeweils zwei Äquivalente  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}$  mit einem Äquivalent des entsprechenden Electrophils,  $\text{X}(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  ( $n = 3, 4, 6$ :  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $n = 5$ :  $\text{X} = \text{OTf}$ ), umgesetzt (Gleichung 1).<sup>4-6</sup>

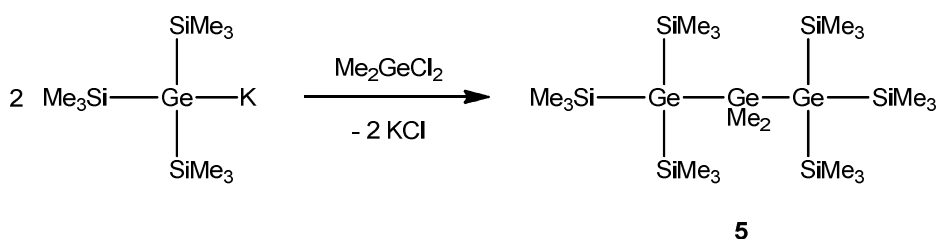


Gleichung 1: Darstellung der terminal-verzweigten Digermaoligosilane **1-4**

Die zur Kupplung der beiden Tris(trimethylsilyl)germyl-Gruppen verwendeten, Dichlorsilane  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$  ( $n = 3, 4, 6$ ) können durch Spaltung von Dodecamethylcyclohexasilan mit Phosphorpentachlorid erhalten werden.<sup>7</sup> Das Derivat  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$  hingegen wird dabei nur in Spuren erhalten. Alternativ wurde durch Reaktion von  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}$  mit zwei Äquivalenten  $\text{PhMe}_2\text{SiLi}$   $\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_5\text{Ph}$  dargestellt und durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure ( $\text{TfOH}$ ) in das entsprechende Electrophil,  $\text{TfO}(\text{SiMe}_2)_5\text{OTf}$ , überführt.<sup>8,9</sup>

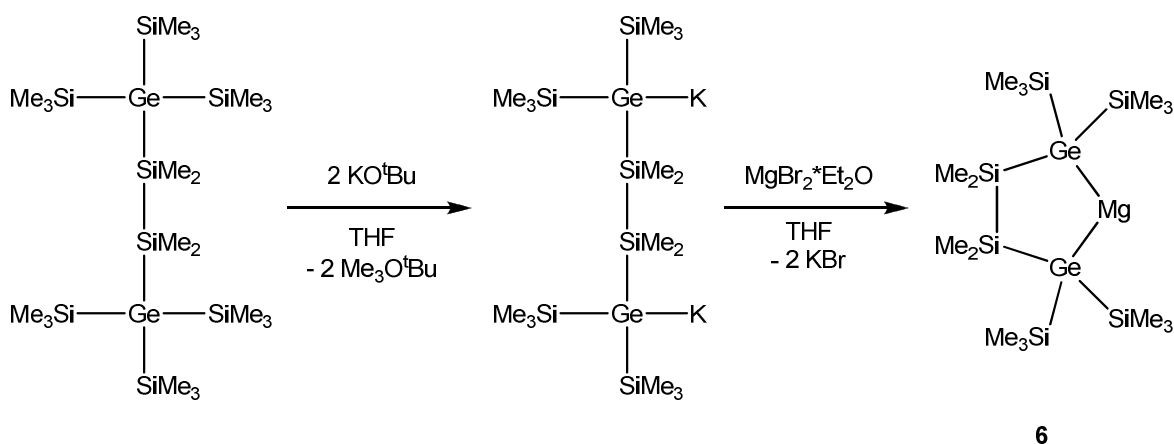
Die Darstellung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}]_2\text{SiMe}_2$  war unter Verwendung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  auf diesem Weg nicht erfolgreich. Eine erfolgreiche Synthese von 2-Sila-1,1,1,3,3,3-

hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrigerman durch schrittweisen Aufbau wurde von Zitz beschrieben.<sup>10</sup> Die Umsetzung von Dichlordimethylgerman mit zwei Äquivalenten Tris(trimethylsilyl)germylkalium führt, im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , zur Bildung von 1,1,1,3,3,3-hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrigerman (**5**) (Gleichung 2). Hierbei wurde als Nebenprodukt Tetrakis(trimethylsilyl)german erhalten, welches via Sublimation entfernt werden konnte.



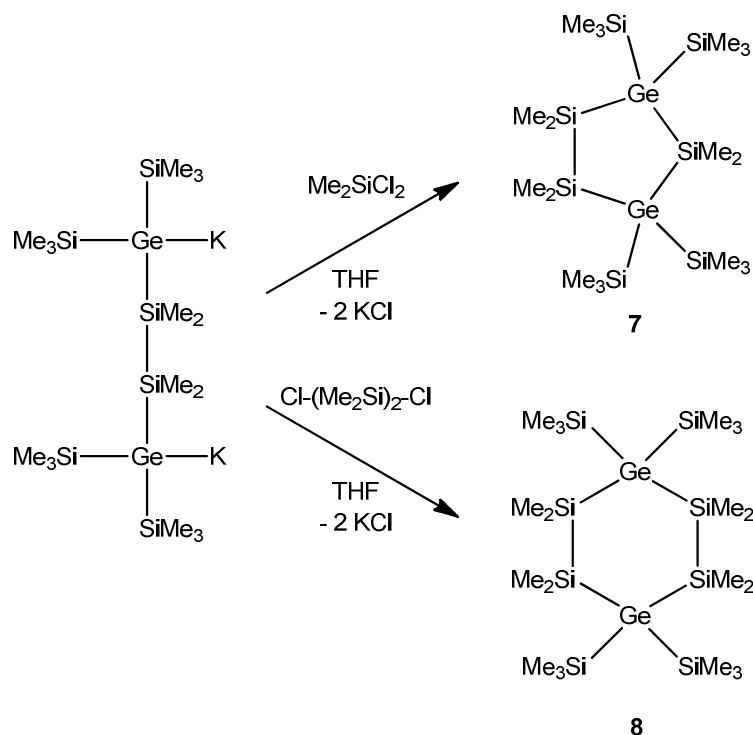
Gleichung 2: Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrigerman (**5**)

Diese offenkettigen Oligogermasilane mit Germanium-Atomen an quarternären Positionen konnten wiederum als Substrate zum Aufbau von cyclischen Derivaten verwendet werden. Voraussetzung hierfür ist die Darstellung einer entsprechenden  $\alpha,\omega$ -dianionischen Oligogermasilan-Verbindung. Zu diesem Zweck wurde  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}(\text{SiMe}_2)_2\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$  mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{KGe}(\text{SiMe}_2)_n\text{GeK}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt.<sup>4</sup> Die Transmetallierung zur entsprechenden Magnesium-Verbindung (**6**) erfolgte durch Umsetzung des Kalium-Derivat mit  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .<sup>11,12</sup>



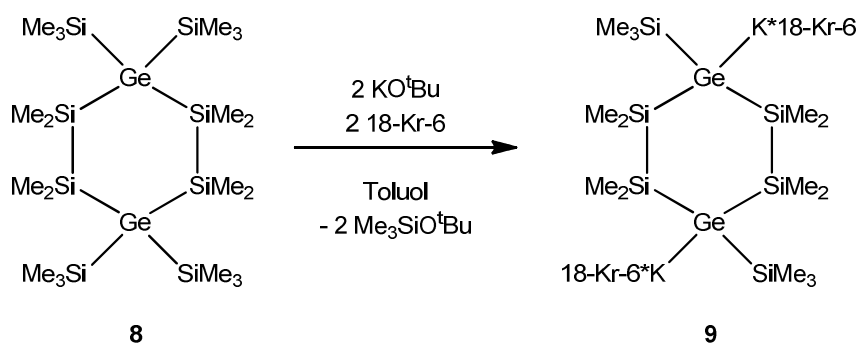
Gleichung 3: Darstellung des 1,4-Dianions und Transmetallierung zum Mg-Derivat **6**

Durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{KGe}(\text{SiMe}_2)_2\text{GeK}(\text{SiMe}_3)_2$  mit Dichlordimethylsilan bzw. 1,2-Dichlortetramethyldisilan wurden die entsprechenden fünf- bzw. sechsgliedrigen Digermacycloopoligosilane dargestellt. Die Vorgehensweise wurde dabei an den Synthesen der korrespondierenden Oligosilane orientiert (Schema 3).<sup>13,14</sup>



Schema 3: Darstellung der beiden cyclischen Digermaoligosilane **7** und **8**

Die cyclische Verbindung **8** wurde wiederum mit zwei Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge von 18-Krone-6 zur Reaktion gebracht, um das entsprechende Dianion (**9**) zu generieren (Gleichung 4).<sup>14</sup>



Gleichung 4: Synthese des cyclischen Dianions **9**

### 1.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Angesichts des schwierigen Zugangs zu  $^{73}\text{Ge}$ -NMR Messdaten und der geringen Unterschiede in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten der zuvor beschriebenen Verbindungen wird sich die Diskussion der NMR Untersuchungen auf  $^{29}\text{Si}$ -NMR konzentrieren.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen verändern sich mit zunehmender Kettenlänge praktisch nicht. Der Wert der  $\text{Me}_3\text{Si}$  Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR wurde bei  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}(\text{SiMe}_2)_n\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$  für  $n = 2$  mit  $-5,0$  ppm angegeben, nach einer

Verlängerung auf  $n = 6$  (**4**) liegt die entsprechende Resonanz bei  $-5,1$  ppm.<sup>15</sup> Die Gebundenen  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen zeigen ebenfalls nur eine geringe Veränderung im Zuge der Kettenverlängerung. Während für  $n = 2$  eine Verschiebung von  $-24,4$  ppm gefunden wurde, ist die entsprechende Resonanz in Derivat **4** ( $n = 6$ ) bei  $-26,0$  ppm zu finden.

Für das Trigerman-Derivat **5** ( $\delta_{\text{TMS}} = -4,1$  ppm) zeigt der Vergleich mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSiMe}_2\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$  ( $\delta_{\text{TMS}} = -4,8$  ppm), dass der Austausch von  $\text{SiMe}_2$  durch  $\text{GeMe}_2$  in der Verbrückung auf die Verschiebungen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheiten nur einen geringen Einfluss hat.<sup>10</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Resonanz der  $\text{Me}_2\text{Ge}$ -Gruppe wurde bei  $7,7$  ppm gefunden.

Die cyclische Digermymagnesium-Verbindung **6** zeigt mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR Resonanzen von  $-3,4$  ppm für die Trimethylsilyl-Gruppen bzw.  $-23,7$  ppm für die Dimethylsilylen-Einheiten eine leichte Tieffeld-Verschiebung der Signalen im Vergleich zum entsprechenden Disilylmagnesium-Derivat.<sup>11</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale der beiden zum Magnesium koordinierten THF Moleküle sind etwas verbreitert und kaum von jenen des Si-Derivats verschieden.

Die cyclischen Derivate **7** und **8** zeigen eine Verschiebung der Si-Resonanzen zu tiefem Feld im Vergleich zu den reinen Oligosilan-Derivaten.<sup>16</sup> Die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen der Trimethylsilyl-Gruppen wurden bei  $-2,8$  ppm (**7**) bzw.  $-3,6$  ppm (**8**) gefunden. Die  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ -Brücke gab Resonanzen bei  $-18,7$  ppm (**7**) bzw.  $-32,8$  ppm (**8**) und die einzelne  $\text{SiMe}_2$ -Gruppe in **7** zeigte eine Verschiebung bei  $-10,0$  ppm.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Resonanzen des cyclischen Dianions **9**, welches ausgehend von **8** dargestellt wurde, sind  $-3,3$  ppm für die Trimethylsilyl-Gruppen bzw.  $-20,1$  ppm für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheiten im Cyclus. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Verschiebungen des analogen Si-Derivats  $-1,2$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) bzw.  $-28,2$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).<sup>14</sup>

#### 1.1.4 Diskussion der Kristallstrukturanalysen

Die Struktur von **1** im Festkörper zeigt eine stark *transoide*-Orientierung entlang der Si-Ge-Kette und unterscheidet sich damit kaum vom entsprechenden Si-Analogon (Abbildung 1, Tabelle 1).<sup>6</sup> Die Bindungslängen der Ge-Si Bindungen sind im Falle der Gebundenen Dimethylsilylen-Einheiten mit  $239,4$  und  $239,2$  pm kaum von den Bindungen der Ge-Atome zu den Trimethylsilyl-Gruppen,  $237,2$  bis  $239,3$  pm, verschieden. Der sterische Anspruch der  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}$ -Einheit scheint sich in der Aufweitung des Bindungswinkels in die Dimethylsilylen-Brücke mit  $119,4^\circ$  für  $\text{Si}(2)\text{-Si}(1)\text{-Ge}(1)$  zu äußern. Der zentrale Bindungswinkel zwischen den drei  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen ist im Vergleich dazu mit  $106,2^\circ$  wesentlich geringer.

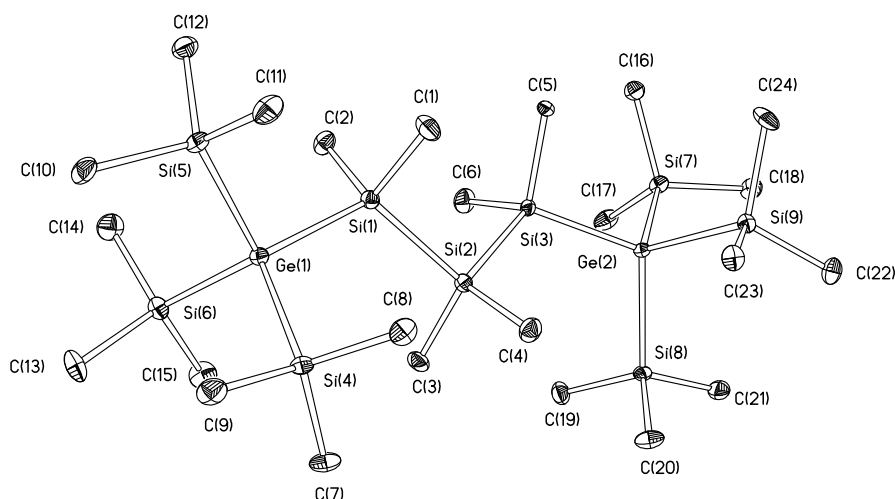


Abbildung 1: Kristallstruktur von **1**

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **1**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|--|
| Ge(1)-Si(4)             | 237,2(2)   |
| Ge(1)-Si(1)             | 239,4(2)   |
| Si(1)-Si(2)             | 235,6(3)   |
| Si(4)-Ge(1)-Si(1)       | 112,53(8)  |
| Si(5)-Ge(1)-Si(1)       | 106,14(8)  |
| Si(2)-Si(1)-Ge(1)       | 119,44(10)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)       | 106,22(11)   |
| Si(5)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | 161,31(11)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | 167,33(10)   |

Im Fall von **2** ist die Situation kaum von jener in **1** verschieden (Abbildung 2, Tabelle 2). Die Kristallstrukturanalyse weist, ebenso wie für **1** bzw. das reine Si-Derivat, eine *transoide*-Orientierung der Si-Ge-Kette auf.<sup>6</sup> Die Si-Ge Bindungslängen liegen im Bereich von 238,1 bis 239,2 pm. Auch bei dieser Verbindung ist der Bindungswinkel am Übergang von der terminalen Verzweigung in die Verbrückung mit 116,3° für Si(5)-Si(4)-Ge(1) im Vergleich zum Bindungswinkel in der Verbrückung selbst, 109,1° für Si(5A)-Si(5)-Si(4), etwas aufgeweitet.

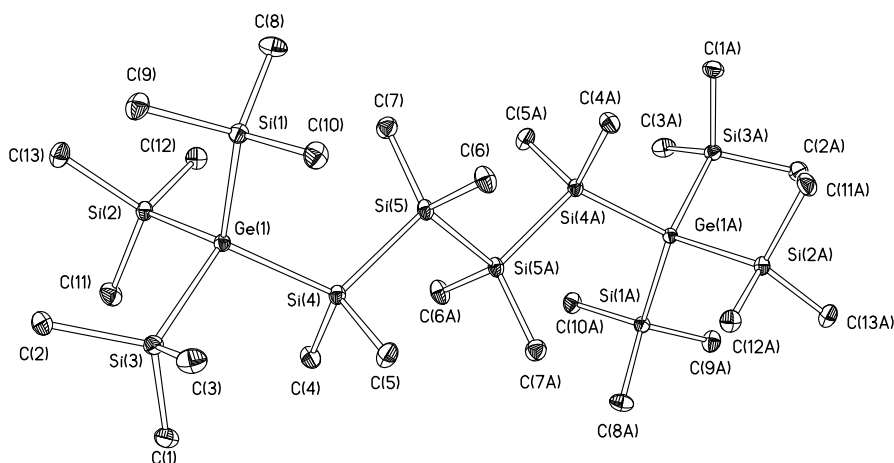


Abbildung 2: Kristallstruktur von **2**

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **2**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(1)-Si(1)             | 238,12(11)  |
| Ge(1)-Si(4)             | 239,25(12)  |
| Si(4)-Si(5)             | 236,20(10)  |
| Si(5)-Si(5A)            | 235,39(15)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 114,52(4)   |
| Si(5)-Si(4)-Ge(1)       | 116,26(3)   |
| Si(5A)-Si(5)-Si(4)      | 109,06(5)   |
| Si(3)-Ge(1)-Si(4)-Si(5) | -163,35(3)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -158,34(4)  |

Das Derivat **5**, welches eine dreigliedrige Ge-Kette beinhaltet, zeigt Ge-Si Bindungslängen im Bereich von 237,8 bis 240,1 pm (Abbildung 3, Tabelle 3). Die Ge-Ge Bindungslänge liegt bei 246,2 pm. Der Winkel zwischen den drei Germanium-Atomen ist mit 125,0° vergleichsweise hoch und spiegelt die sterische Wechselwirkung der beiden  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}$ -Gruppen wider.

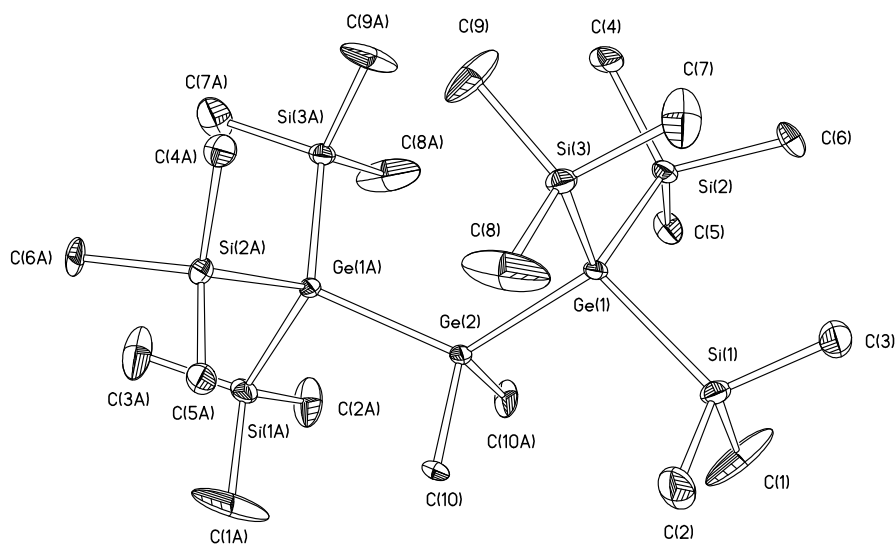


Abbildung 3: Kristallstruktur von **5**

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **5**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|--|
| Ge(1)-Ge(2)              | 246,16(8)  |
| Ge(1)-Si(1)              | 240,14(8)  |
| Ge(1)-Si(2)              | 239,43(15)   |
| Si(2)-Ge(1)-Si(1)        | 106,36(6)  |
| Si(2)-Ge(1)-Ge(2)        | 113,25(5)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)        | 105,65(5)  |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(1A)       | 125,00(4)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(1A) | 167,10(4)  |
| Si(2)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(1A) | -76,88(4)  |

Die cyclische Digermylmagnesium-Verbindung **6** weist Mg-Ge Bindungen mit der Länge von 263,6 pm auf. Im Vergleich dazu ist die Summe der Kovalenzradien von Ge und Mg 258 pm.<sup>17</sup> Die Ge-Si Bindungen im Ring sind mit 239,2 und 239,7 pm kaum länger als jene zu den Trimethylsilyl-Gruppen mit 237,1 bis 237,7 pm. Das Magnesium-Atom wird neben den beiden Germyl-Substituenten noch von zwei THF Molekülen koordinativ abgesättigt. Der Winkel zwischen Ge(1)-Mg(1)-Ge(2) beträgt 109,4°, die beiden benachbarten Winkel innerhalb des Ringes, Mg-Ge-Si<sub>cyc</sub>, sind mit 98,1 und 99,4° deutlich geringer. Die einzige Si-Si Bindung zeigt eine Länge von 233,7 pm.



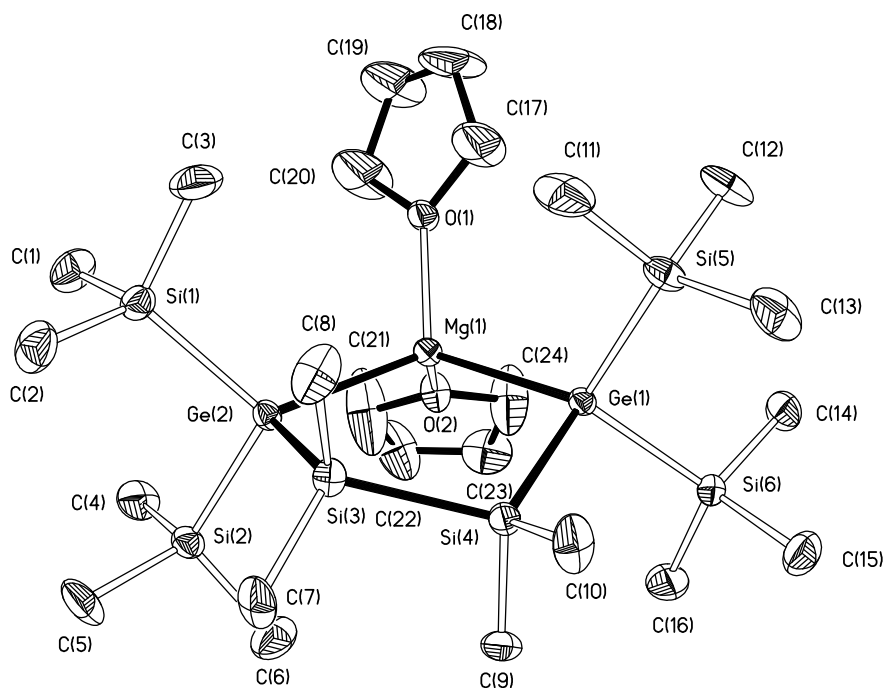


Abbildung 4: Molekülstruktur von **6** im Festkörper

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **6**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|--|
| Mg(1)-O(1)              | 204,1(5)   |
| Mg(1)-Ge(1)             | 263,6(2)   |
| Ge(1)-Si(4)             | 239,19(18)   |
| Ge(1)-Si(5)             | 237,3(2)   |
| Si(3)-Si(4)             | 233,7(3)   |
| Ge(1)-Mg(1)-Ge(2)       | 109,37(8)  |
| Si(5)-Ge(1)-Si(6)       | 104,34(8)  |
| Si(4)-Ge(1)-Mg(1)       | 98,10(7)   |
| Si(3)-Si(4)-Ge(1)       | 111,96(9)  |
| O(1)-Mg(1)-O(2)         | 92,0(2)  |
| Ge(2)-Mg(1)-Ge(1)-Si(4) | 11,01(9)   |
| Ge(1)-Mg(1)-Ge(2)-Si(3) | 8,11(9)  |
| Ge(2)-Si(3)-Si(4)-Ge(1) | 37,85(13)  |

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse zeigt im Falle des fünfgliedrigen Ringes, **7**, eine Fehlordnung der Disilanyl-Brücke, welche ebenfalls in der Kristallstruktur von 1,1,3,3-

Tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan beobachtet wurde (Abbildung 5, Tabelle 5).<sup>13</sup> Die exocyclischen Ge-Si Bindungen liegen im Bereich von 236,3 bis 237,8 pm. Die entsprechenden endocyclischen Bindungen liegen bei 238,7 und 249,7 pm für das Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>-Segment bzw. 238,7 und 239,0 pm für die SiMe<sub>2</sub>-Verbrückung.

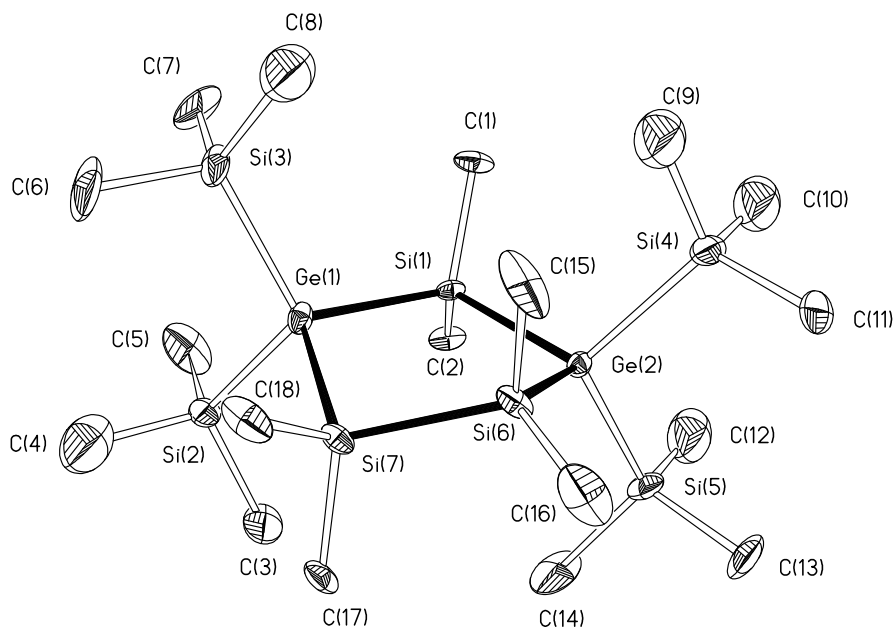


Abbildung 5: Molekülstruktur von **7** im Festkörper

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **7**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Si(6)-Si(7)             | 232,8(10)   |
| Si(6)-Ge(2)             | 234,2(7)  |
| Si(7)-Ge(1)             | 249,7(7)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 238,7(3)  |
| Ge(1)-Si(1)-Ge(2)       | 107,52(11)  |
| Si(6)-Si(7)-Ge(1)       | 102,7(3)  |
| Si(2)-Ge(1)-Si(3)       | 108,34(15)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(7)       | 108,34(15)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(7)       | 104,77(17)  |
| Ge(2)-Si(6)-Si(7)-Ge(1) | -36,4(6)  |
| Si(6)-Si(7)-Ge(1)-Si(1) | 25,7(5)   |
| Si(6)-Ge(2)-Si(1)-Ge(1) | -15,5(3)  |

Die Kristallstruktur von **8** zeigt, dass der sechsgliedrige Ring im Festkörper bei Raumtemperatur sowohl in *twist*- als auch in *chair*-Konformation vorliegt (Abbildung 6, Tabelle 6). Eine vereinfachte Darstellung der beiden Konformere wird in Abbildung 7 gezeigt. Die Ge-Si Bindungen der beiden Konformere unterscheiden sich kaum und liegen im Bereich von 236,8 bis 240,6 pm. Die Si-Si Bindungslängen reichen von 234,0 bis 234,6 pm.

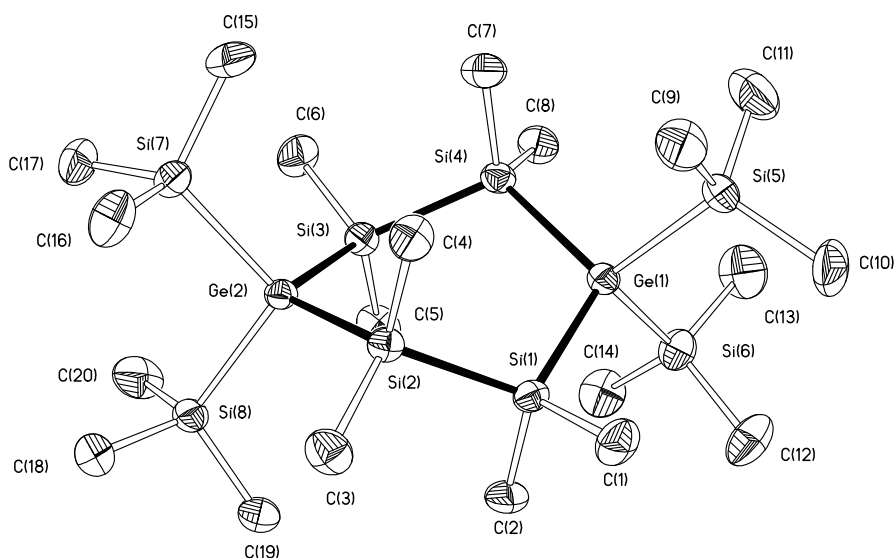


Abbildung 6: Kristallstruktur von **8** in *twist*-Konformation

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **8**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(2)-Si(2)             | 238,45(14)  |
| Ge(1)-Si(7)             | 239,06(15)  |
| Ge(1)-Si(5)             | 238,60(15)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 239,37(16)  |
| Si(1)-Si(2)             | 233,98(18)  |
| Si(5)-Ge(1)-Si(6)       | 106,39(6)   |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 111,73(6)   |
| Si(2)-Si(1)-Ge(1)       | 112,80(6)   |
| Si(3)- Si(4)-Ge(1)      | 113,52(6)   |
| Si(4)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | -27,94(7)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Ge(2) | 59,97(8)  |
| Si(3)-Ge(2)-Si(2)-Si(1) | -29,97(7)   |
| Si(5)-Ge(1)-Si(4)-Si(3) | -151,53(7)  |

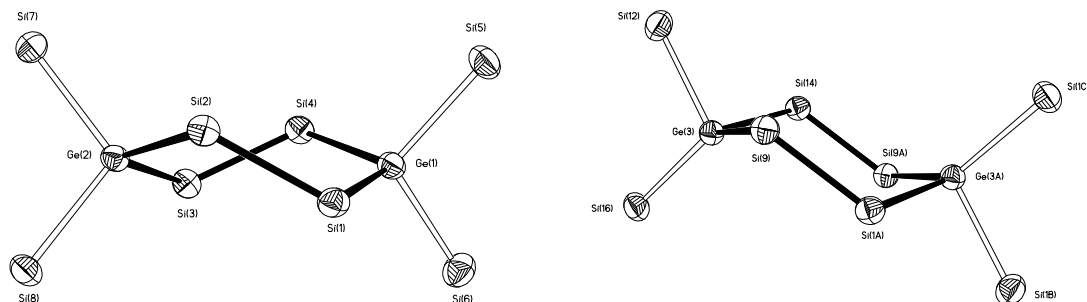


Abbildung 7: Seitenansicht der *twist*- bzw. *chair*-Konformere von **8** ohne Methyl-Gruppen

Die Kristallstruktur von **9** zeigt das Dianion des sechsgliedrigen Oligotetrel-Rings in *chair*-Konformation. Die Ge-gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen sind äquatorial ausgerichtet und die *lone pairs* an den Ge-Atomen werden quasi axial von Kaliumionen in Kronenether koordiniert. Diese *trans*-Orientierung wurde auch für die entsprechende reine Si-Verbindung beschrieben.<sup>14</sup> Die Ge-K Bindungslängen sind mit 341,3 und 368,1 pm deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien von Ge und K mit 325 pm. Der Unterschied zwischen den beiden Distanzen könnte auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen sein. Die Bindungen der beiden Ge-Atome zu den Silyl-Substituenten sind mit 238,4 bis 239,2 pm trotz der negativen Ladungen kaum von denen in **8** verschieden. Ebenso sind die beiden Si-Si Bindungen mit 234,8 und 235,0 pm, Aufgrund der negativen Ladungen an den benachbarten Atomen, praktisch kaum verlängert.

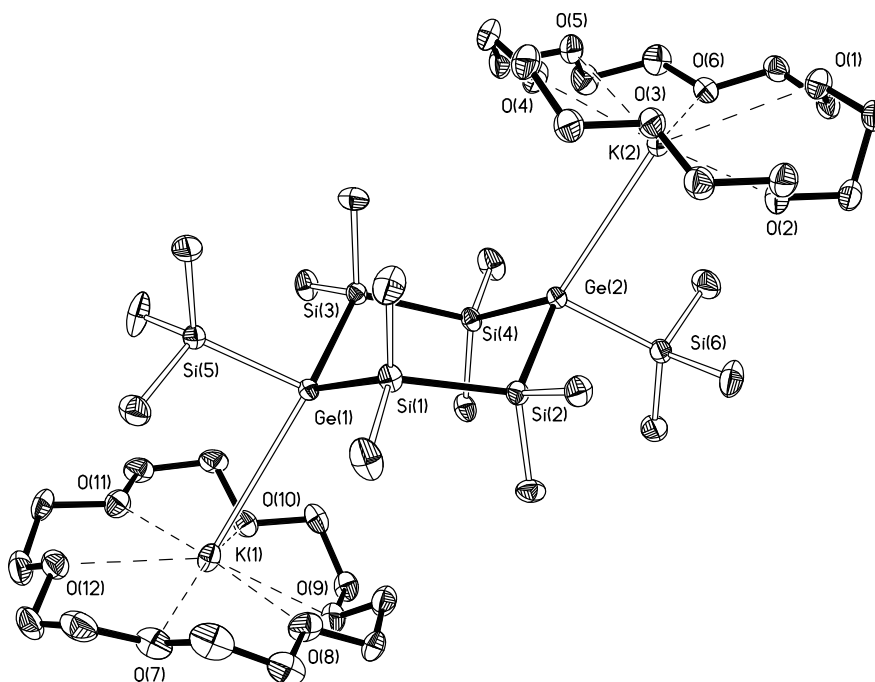


Abbildung 8: Molekülstruktur von **9** im Festkörper

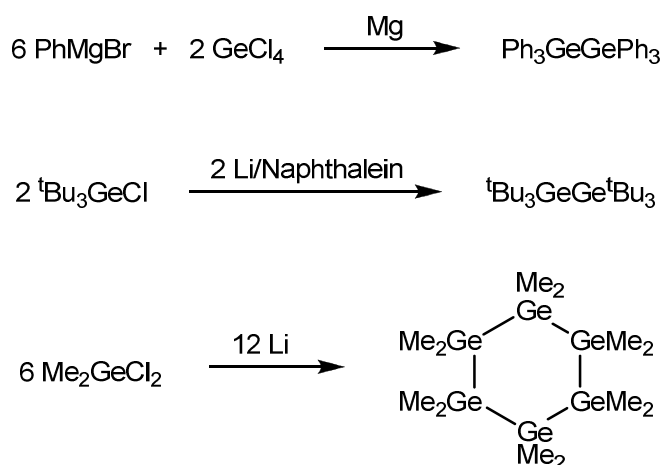
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **9**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| K(1)-Ge(1)              | 368,12(14)  |
| K(2)-Ge(2)              | 341,33(13)  |
| Ge(1)-Si(5)             | 238,84(13)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 239,16(13)  |
| Si(1)-Si(2)             | 235,03(16)  |
| Si(5)-Ge(1)-Si(1)       | 102,68(5)   |
| Si(3)-Ge(1)-Si(1)       | 97,12(4)  |
| Si(5)-Ge(1)-K(1)        | 87,82(5)  |
| Si(1)-Ge(1)-K(1)        | 120,64(4)   |
| Si(4)-Si(3)-Ge(1)       | 109,54(6)   |
| Si(5)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | -164,04(5)  |
| Si(3)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | -60,91(7)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Ge(2) | 66,81(7)  |

## 1.2 Organooligogermane

### 1.2.1 Einleitung

Die Darstellung von Organooligogermanen wurde in der Vergangenheit auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Diese inkludieren beispielsweise die Übergangsmetall-katalysierte dehydrierende Kupplung von Organogermaniumhydriden, die Wurtz-Typ Kupplung von Organogermaniumhalogeniden bzw. die Hydrogermolyse-Reaktion um Hydrogermane mit Aminogermanen zu koppeln.<sup>18</sup> Im Labormaßstab zählt die Wurtz-Typ Reaktion, also die reduktive Kupplung von Organogermaniumhalogeniden mit Alkalimetallen, zu den wichtigsten Zugängen zu verschiedenen Organooligogermanen (Schema 4).<sup>19-21</sup>



Schema 4: Darstellung von verschiedenen Organooligogermanen via Wurtz-Typ Kupplung<sup>19-21</sup>

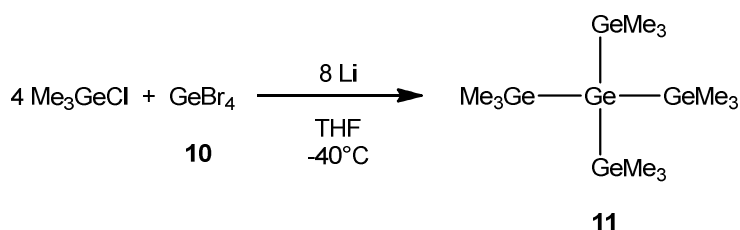
Dieser Reaktionstyp eignet sich zwar für eine große Bandbreite an einfachen Verbindungen, stößt aber aufgrund der unspezifischen Reaktion bei komplizierteren Molekülen bald an seine Grenzen. Die Konzentration auf eine Teilreaktion dieses Syntheseprotokolls erlaubt die Darstellung von asymmetrischen Verbindungen. Dafür wird die Metallierung des Substrates separat durchgeführt und das dabei erhaltene Nucleophil mit beispielsweise mit einem Organogermaniumhalogenid umgesetzt. Eine derartige Reaktionsfolge kann beispielsweise zur Darstellung des asymmetrischen Verbindung 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldigerman verwendet werden (Schema 5).<sup>22,23</sup>



Schema 5: Darstellung von 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldigerman<sup>22,23</sup>

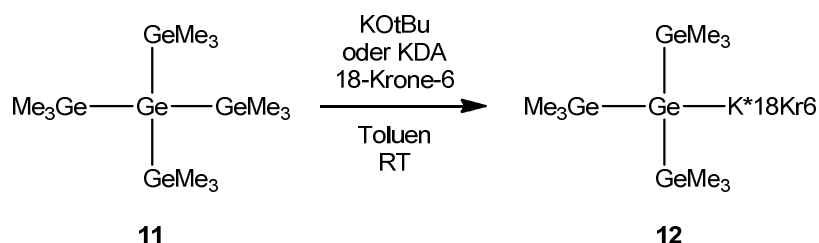
## 1.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Tetrakis(trimethylgermyl)german (**11**) erfolgt, in Analogie zur Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)german von Brook et al., durch Umsetzung von Chlortrimethylgerman mit Germaniumtetrabromid (**10**) in Gegenwart von Lithium bei tiefer Temperatur (Gleichung 5).<sup>3</sup> Wird die Umsetzung im Gegensatz dazu bei Raumtemperatur durchgeführt so findet man Hexakis(trimethylgermal)digerman (**13**) als Nebenprodukt der Reaktion. Die Gesamtausbeute an Oligogerman-Produkt ist bei beiden Reaktionstemperaturen etwa gleich.



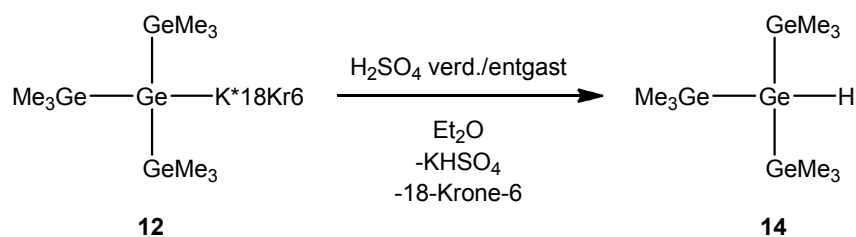
Gleichung 5: Darstellung von **11** via Wurtz-Typ Kupplung

Die Reaktion von **11** mit Kalium-*tert*-butanolat bzw. Kaliumdiisopropylamid in Gegenwart von 18-Krone-6 in Toluol führt zur Spaltung einer Ge-Ge-Bindung unter Bildung von Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**) und *tert*-Butyltrimethylgermylether bzw. Trimethylgermyldiisopropylamin (Gleichung 6). Die Reaktion verläuft in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzen und Toluol in Gegenwart von Kronenether (18-Krone-6) quantitativ. In THF ohne Kronenether ist **12** nicht darstellbar, unter diesen Bedingungen wurde lediglich eine Zersetzung des Substrates zu beobachtet.



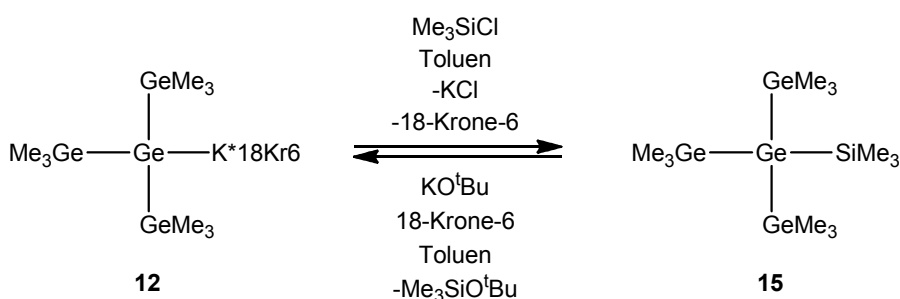
Gleichung 6: Darstellung von **12** ausgehend von **11**

Das Isotetragermanylanion **12** kann in weiterer Folge mit verschiedenen electrophilen Verbindungen umgesetzt werden. Die Hydrolyse von **12** mit Sauerstoff-freier verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erlaubt die Darstellung des entsprechenden Germaniumhydrids, Tris(trimethylgermyl)german **14** (Gleichung 7). **14** ist ebenso wie Tris(trimethylsilyl)german an der Luft nicht stabil.<sup>3</sup>



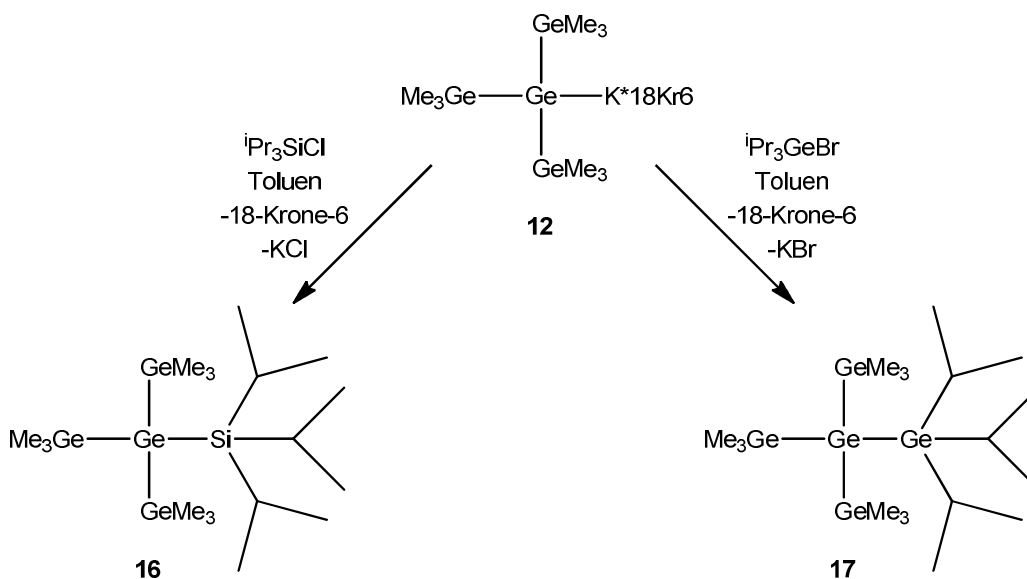
Gleichung 7: Saure Hydrolyse von **12** zur Bildung von **14**

Die Umsetzung von **12** mit Chlortrimethylsilan führt zur Bildung von Tris(trimethylgermyl)trimethylsilylgerman (**15**) (Gleichung 8). Die Reaktion dieser Verbindung mit Kalium-*tert*-butanolat resultiert in der selektiven Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe unter Bildung von **12**.



Gleichung 8: Darstellung von **15** bzw. selektive Abstraktion der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe mittels  $\text{KO}^t\text{Bu}$

Zur Darstellung von Derivaten mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten wurde **12** mit Chlortriisopropylsilan bzw. Bromtriisopropylgerman zu Triisopropylsilyl- (**16**) sowie Triisopropylgermyltris(trimethylgermyl)german (**17**) umgesetzt (Schema 6).<sup>24,25</sup>

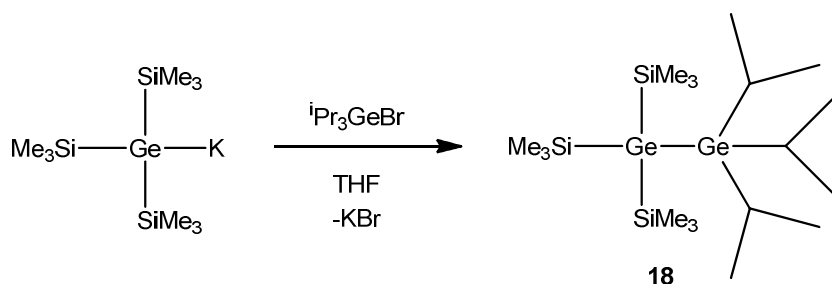


Schema 6: Darstellung der Triisopropylsilyl (**16**) bzw. -germyl Derivate (**17**)



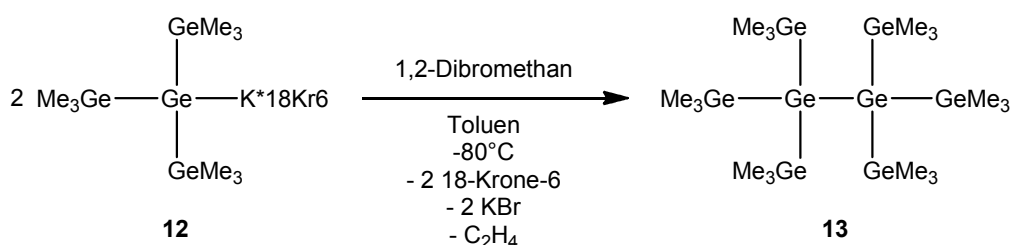
Das für die zweitgenannte Darstellung benötigte Gernylhalogenid wurde durch Umsetzung von Germanium(IV)bromid (**10**) mit drei Äquivalenten Isopropylmagnesiumbromid dargestellt.<sup>24</sup>

Zum Zweck des Vergleichs mit Verbindung **17** wurde Bromtriisopropylgerman auch mit Tris(trimethylsilyl)germylkalium zu Triisopropylgermyltris(trimethylsilyl)german (**17A**) umgesetzt (Gleichung 9).



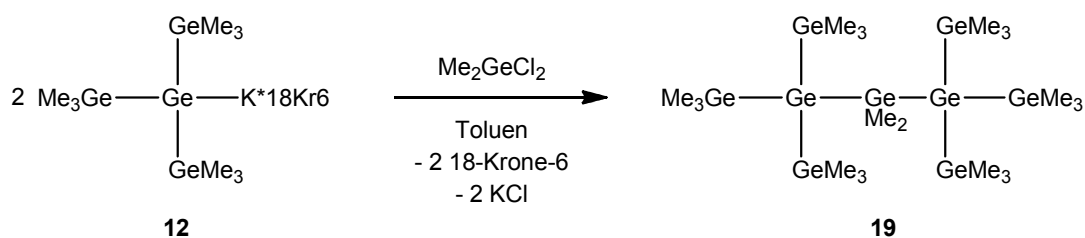
Gleichung 9: Darstellung von **18**

Die formale Dimerisierung von **12** zu Hexakis(trimethylgermyl)digerman (**13**) wurde durch Reaktion mit einem halben Äquivalent 1,2-Dibromethan bei tiefer Temperatur durchgeführt (Gleichung 10). Als Nebenprodukt wird bei dieser Reaktion **11** gebildet welches im Zuge der Aufarbeitung via Sublimation abgetrennt wurde.



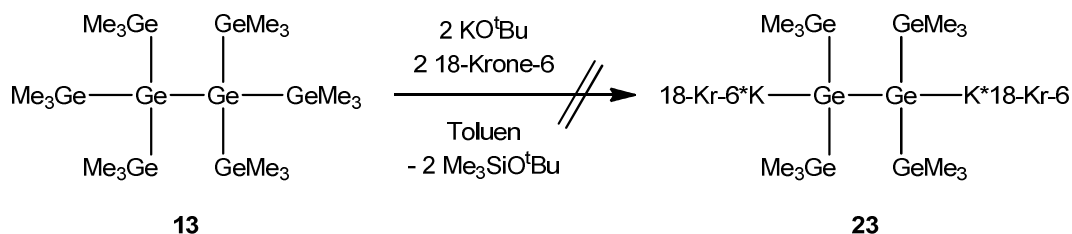
Gleichung 10: Darstellung von Hexakis(trimethylgermyl)digerman (**13**)

Die Reaktion von zwei Äquivalenten **12** mit Dichlordimethylgerman führte zu 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylgermyl)dimethyltrigerman (**19**) (Gleichung 11). Als Nebenprodukt wurde bei der Darstellung dieses verzweigten permethylierten Nonagermans auch **11** gebildet.



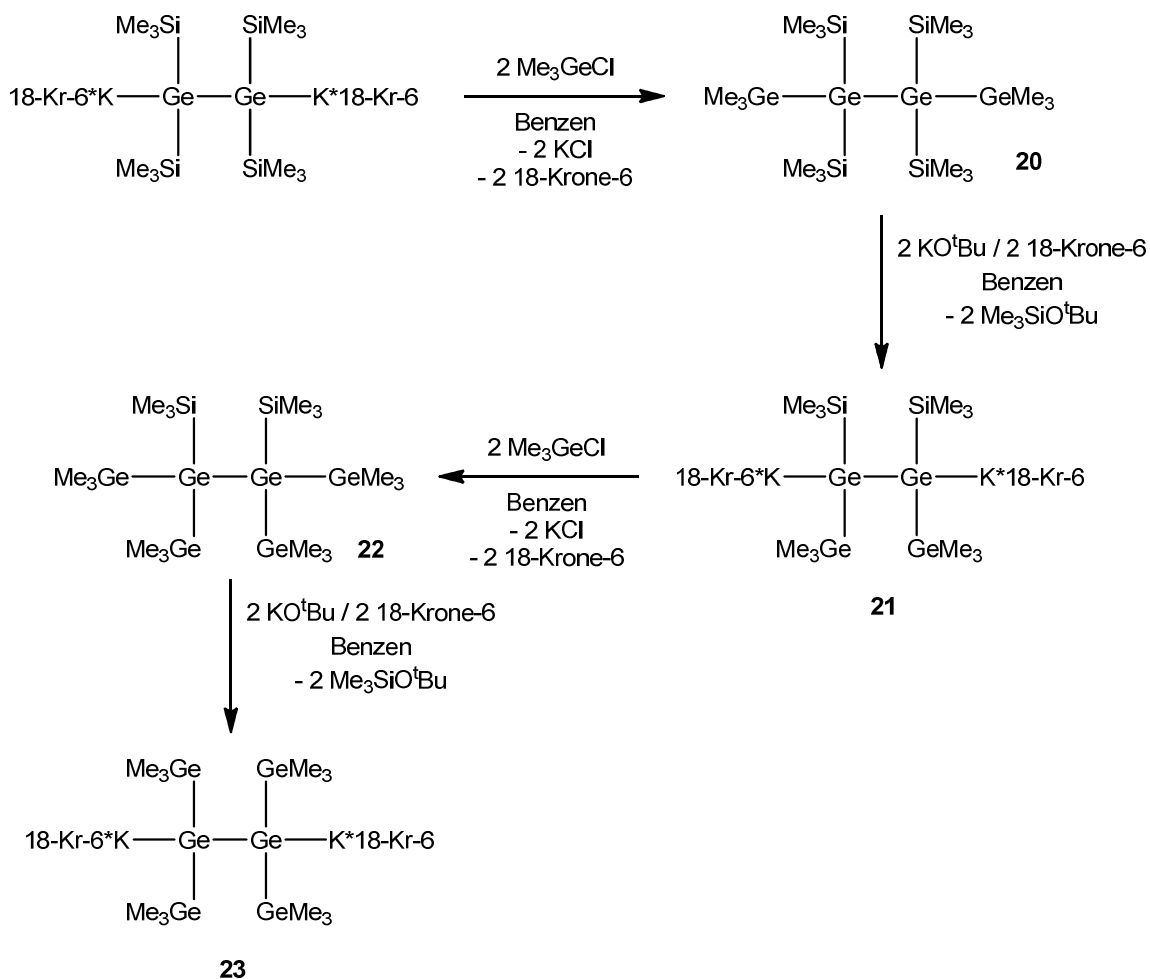
Gleichung 11: Darstellung von 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylgermyl)dimethyltrigerman (**19**)

Die Umsetzung von **13** mit ein bzw. zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat, in THF bzw. in Benzen in Gegenwart von Kronenether, führte nicht zur Darstellung der mono- bzw. dianionischen Derivate (Gleichung 12).



Gleichung 12: Versuch der Darstellung von **23** ausgehend von **13**

Die Reaktionen resultierten in der Zersetzung von **13**. GC-MS Analysen der Reaktionsmischungen, nach Quench mit Ethylbromid, zeigten neben Ausgangsmaterial noch zwei weitere Verbindungen, *tert*-Butyltris(trimethylgermyl)germylether und Ethyltris(trimethylgermyl)german, welche eine Spaltung der zentralen Ge-Ge-Bindung vermuten lassen.



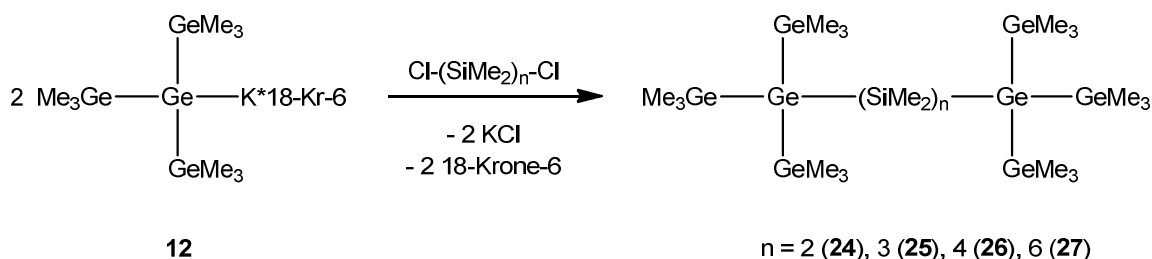
Schema 7: Darstellung von **22** durch sukzessiven Austausch von Silyl- durch Germyl-Substituenten

Im Gegensatz dazu verläuft die Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)digerman-1,2-diyldikalium, ausgehend von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}]_2$ , in aromatischen Lösungsmitteln, unter Einsatz von 18-Krone-6 zur Solvatisierung von  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , sauber und vollständig.<sup>3</sup>

Unter Bedacht der Beobachtung, dass Trimethylsilyl-Gruppen gegenüber Trimethylgermyl-Gruppen bevorzugt von Kalium-*tert*-butanolat abgespalten werden können, wurde ein synthetischer Brückenschlag von Hexakis(trimethylsilyl)digerman zu **23** durchgeführt (Schema 7).

Der erste Schritt des sukzessiven Austauschs von Trimethylsilyl- durch Trimethylgermyl-Substituenten erfolgte durch Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)digerman-1,2-diyldikalium mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylgerman zu 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)digerman (**20**). Die Folgereaktion, also die Umsetzung von **20** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 in Benzen, zeigte selektiven Angriff des Alkoholats auf die Trimethylsilyl-Gruppen in 1,2-Position. Das Produkt, 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)digerman-1,2-diyldikalium\*(18-Krone-6)<sub>2</sub> (**21**), wurde als Mischung der beiden möglichen Diastereomere erhalten. Die Reaktion des diastereomeren Dianions **21** mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylgerman ergibt 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylgermyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)digerman (**22**). Der finale Schritt in der alternativen Darstellung eines Silyl-freien Organogermanyldianions bestand in der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 zu 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylgermyl)digerman-1,2-diyldikalium\*(18-Krone-6)<sub>2</sub> (**23**) (Schema 7). Damit wurde gezeigt, dass das Ergebnis der Umsetzung von **13** mit Kalium-*tert*-butanolat weniger durch der Stabilität des Produktes sondern vermutlich mehr durch das Alkoholat selbst bedingt wurde.

Die Umsetzung von **12** mit  $\alpha,\omega$ -Dichloroligosilanen erlaubte die Darstellung von Oligogerman-terminierten Oligosilan-Ketten des Typs  $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{Ge}(\text{SiMe}_2)_n\text{Ge}(\text{GeMe}_3)_3$  ( $n = 2$  (**24**), 3 (**25**), 4 (**26**), 6 (**27**)) (Gleichung 13). Die Präparation erfolgte analog zu den entsprechenden Germanium-freien Verbindungen.<sup>5,6</sup>



Gleichung 13: Darstellung der Oligosilanyl-verbrückten Oligogermanen **24-27**

Die Darstellung eines Derivats welches lediglich eine einzelne Dimethylsilylen-Einheit als Verbrückung aufweist konnte auf diesem Weg nicht erfolgreich durchgeführt werden.

### 1.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Germanium weist lediglich ein einziges NMR-aktives Isotop,  $^{73}\text{Ge}$ , auf, welches vor allem aufgrund einer vergleichsweise niedrigen Larmor-Frequenz und eines Kernspins von  $9/2$  eine messtechnische Herausforderung darstellt.<sup>26-30</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften fristet die  $^{73}\text{Ge}$ -NMR Spektroskopie als analytisches Werkzeug in der synthetischen Chemie des Germanium ein ausgesprochen unterrepräsentiertes Dasein. Somit beschränken sich die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und sofern enthalten  $^{29}\text{Si}$ -NMR. Erste weitreichendere  $^1\text{H}$ -NMR Untersuchungen zu Organogermanen wurden von Brown und Webster bzw. von Glockling und Mitarbeitern durchgeführt.<sup>31-33</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der zuvor besprochenen Verbindungen **11** bis **27** decken hinsichtlich der Trimethylgermyl-Substituenten die Bereiche von 0,35 bis 0,51 ppm für die neutralen bzw. 0,78 bis 0,81 ppm für die anionischen Oligogermane ab. Die Veränderungen innerhalb der beschriebenen Systeme wirken sich somit nur in recht geringem Ausmaß auf diese Resonanzen aus. Innerhalb des Bereiches liegen die sterisch anspruchsvolleren Verbindungen bei stärker Tieffeld-verschobenen Werten als jene Substanzen mit kleineren Substituenten am zentralen Ge-Atom. Sämtliche Derivate welche zwei verknüpfte Isotetragerman-Einheiten beinhalten zeigen Resonanzen um 0,50 ppm. Der Abstand zwischen den beiden verbrückten Gruppen scheint hierbei keine besondere Rolle zu spielen, da die Werte von direkter Verknüpfung in **13** bis hin zu einer Hexasilan-Verbrückung in **27** praktisch keine Veränderung zeigen.

Diese Situation zeigt sich auch im Vergleich mit den Isopropyl-haltigen Derivaten **16** und **17**. In beiden Fällen wurde eine Verschiebung von 0,50 ppm für die  $\text{Me}_3\text{Ge}$ -Einheiten gefunden. Die Unterschiede in den Isopropyl-Substituenten dieser Derivate sind verglichen mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}^i\text{Pr}_3$  bzw. **18** nur sehr gering.<sup>25</sup>

Der formale Austausch einer Trimethylgermyl-Gruppe in **11** durch einen Trimethylsilyl-Substituenten, wie es in **15** der Fall ist, resultiert in einer leichten Verschiebung zu höherem Feld von 0,41 zu 0,35 ppm. Die entsprechende Resonanz des Hydrid-Derivats **14** ist mit 0,41 gleich jener in **11**. Die Verschiebung des Hydrids wurde bei 2,81 ppm gefunden. Im Vergleich dazu wurde die Hydrid-Resonanz von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeH}$  mit 2,13 ppm berichtet.<sup>3</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen der anionischen Verbindungen sind im Vergleich mit den entsprechend  $\text{Me}_3\text{Ge}$ -substituierten Derivaten um durchschnittlich etwa 0,30 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dieses Verhalten wurde auch bei vergleichbaren Trimethylsilyl-substituierten Germyl-Anionen beobachtet.<sup>3,4,25</sup> Im Fall des 1,2-Dianions **21** wurde ein Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren zu etwa gleichen Anteilen gefunden.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Resonanzen scheinen einem ähnlichen Trend zu unterliegen wie die  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen. Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie es beispielsweise bei den Isopropyl-haltigen Verbindungen bzw. den verschiedenen

Hexakis(trimethyltetryl)digerman-Derivaten der Fall ist, zeigten Trimethylgermyl-Resonanzen bei 4,3 bis 4,7 ppm. Dem gegenüber stehen Isotetragerman-Derivate mit 2,0 ppm (**14**) bzw. 2,8 ppm (**11**, **15**). Eine weitere Analogie zeigte sich im Vergleich der neutralen mit den entsprechenden anionischen Verbindungen. Für anionische Derivate wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR Werte für die Trimethylgermyl-Substituenten von 7,0 bis 9,0 ppm gefunden. Diese erfahren durch die negativen Ladungen an den Ge-Atomen eine Veränderung um bis zu +4,4 ppm.

Die Ge-gebundenen Isopropyl-Gruppen weisen in **17** Werte von 18,7 und 21,6 ppm auf, im Vergleich dazu sind die Resonanzen in der analogen Triisopropylsilyl-substituierten Verbindung **16** bei 14,6 und 20,3 ppm. Der formale Austausch sämtlicher Trimethylgermyl- durch Trimethylsilyl-Gruppen zu **18** zeigt praktisch keine Veränderung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Verschiebungen des Triisopropyl-Substituenten.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Werte der Si-haltigen Verbindungen vermitteln ein sehr ähnliches Bild wie es sich bereits zuvor für die weitgehend Trimethylsilyl-substituierten Derivate gezeigt hat. Die Verschiebung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheit in Verbindung **15** liegt bei -3,3 ppm und zeigt damit im Vergleich zum Wert von -5,1 in  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  eine leichte Veränderung zu tieferem Feld. Die Triisopropyl-Gruppe in **16** zeigt mit 20,3 ppm den gleichen Wert für diese Resonanz wie in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}^i\text{Pr}_3$ .<sup>25</sup>

Der sukzessive Austausch von Trimethylsilyl- durch Trimethylgermyl-Substituenten in den Verbindungen **20** bzw. **22** zeigt eine damit einhergehende, schrittweise Veränderung von -5,5 ppm in der Ausgangsverbindung,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Ge}]_2$ , über -4,0 ppm in **20** hin zu -3,0 ppm in **22**. Das 1,2-Dianion **21** weist für die beiden Diastereomere Verschiebungen von -3,3 und -3,5 ppm auf. Im Vergleich dazu wurde für  $[\text{18-Kr-6}^*\text{K}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}]_2$  eine Resonanz bei -5,3 ppm beobachtet.<sup>25</sup>

Die Oligosilylen-verbrückten Verbindungen **24** bis **27** zeigten den gleichen Trend wie bereits bei den entsprechenden Si-reicheren Derivaten **1** bis **4**. Die Verschiebungen der Ge-gebundenen  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten sind dabei im Bereich von -22,2 bis -23,0 ppm zu finden und sämtliche weiteren ausschließlich Si-gebundenen Kettenglieder im Bereich von -36,9 bis -39,3 ppm.

#### 1.2.4 Diskussion der Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur von **12** zeigte Ge-Ge Bindungen im Bereich von 243,7 bis 245,0 pm (Abbildung 9, Tabelle 8). Die negative Ladung am Germylanion scheint sich kaum auf die Bindungslängen im Vergleich mit den neutralen Verbindungen **13**, **17** und **19** auszuwirken. Das in Kronenether eingebettete Kalium-Ion weist eine Distanz von 342,1 pm zum zentralen Ge-Atom auf und ist damit wesentlich länger als die Summe der Kovalenzradien der beiden Elemente ( $r_{\text{cov}}(\text{K}) + r_{\text{cov}}(\text{Ge}) = 325 \text{ pm}$ ). Die Bindungswinkel

zwischen den Germanium-Atomen liegen bei 96,8 bis 98,0°. Die Ge-Ge Bindungen sind in Winkeln von 112,3 bis 126,4° zum Kalium orientiert. Darüber hinaus zeigte die Kristallstrukturanalyse eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Kalium-Ion und einer Methyl-Gruppe des benachbarten Oligogermanyl-Anions (Abbildung 10).

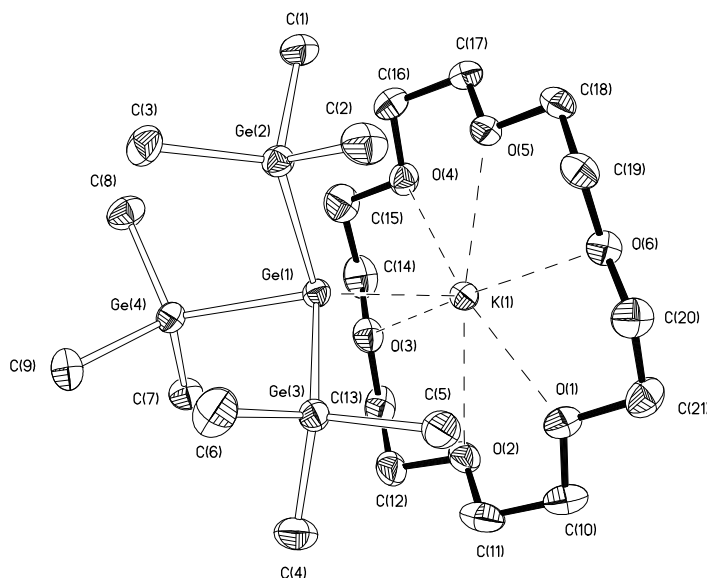


Abbildung 9: Kristallstruktur von **12**

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **12**

| Zuordnung         | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------------|--|
| K(1)-Ge(1)        | 342,13(11)   |
| Ge(1)-Ge(2)       | 243,93(6)  |
| Ge(1)-Ge(3)       | 243,69(7)  |
| Ge(1)-Ge(4)       | 245,03(7)  |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(2) | 96,81(3)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(4) | 98,00(2)   |
| Ge(2)-Ge(1)-K(1)  | 126,35(2)  |
| Ge(3)-Ge(1)-K(1)  | 112,30(3)  |

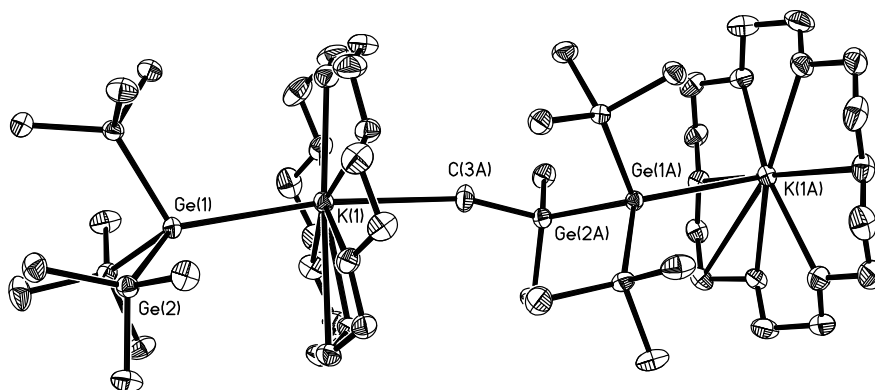


Abbildung 10: Darstellung der intermolekularen Me-K Wechselwirkung in der Kristallstruktur von **12**

Die Struktur von **13** zeigt im Festkörper für die zentrale Ge-Ge Bindung eine Distanz von 245,7 pm (Abbildung 11, Tabelle 9). Die Bindung ist damit etwas kürzer als im Falle von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeGe}(\text{SiMe}_3)_3$  mit 247,9 pm.<sup>25</sup> Die Bindungslängen zu den Trimethylgermyl-Gruppen liegen bei 244,2 pm. Die Bindungswinkel zwischen den Trimethylgermyl-Gruppen betragen  $105,1^\circ$  und der Winkel der selben zur zentralen Ge-Ge Bindung ist  $113,5^\circ$ .

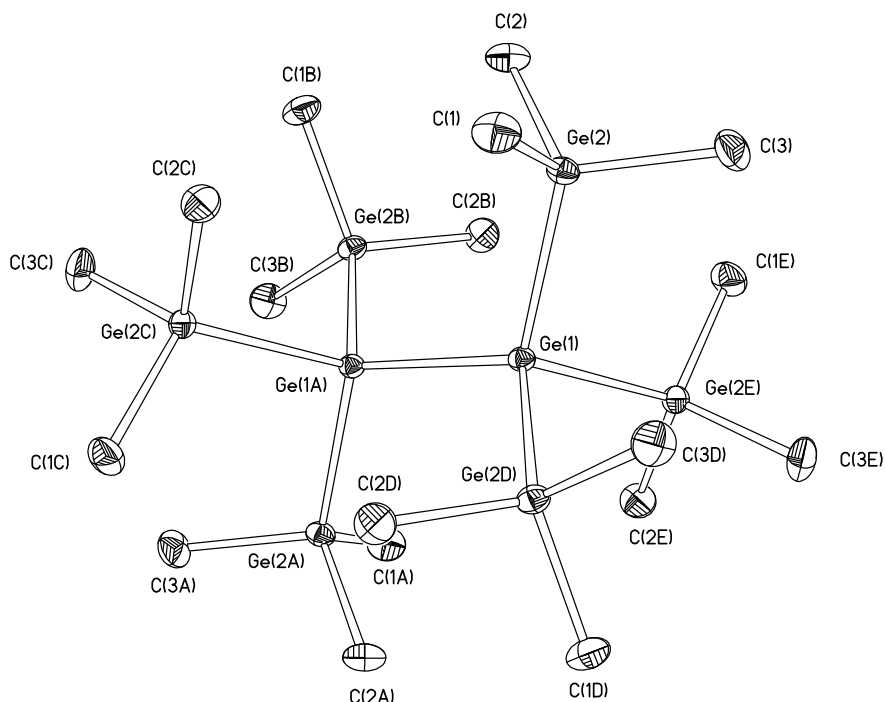


Abbildung 11: Kristallstruktur von **13**

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **13**

| Zuordnung                 | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|---------------------------|--|
| Ge(1)-Ge(1A)              | 245,70(8)  |
| Ge(1)-Ge(2)               | 244,18(4)  |
| Ge(2D)-Ge(1)-Ge(2)        | 105,130(11)  |
| Ge(2D)-Ge(1)-Ge(2)        | 105,130(11)  |
| Ge(2)-Ge(1)-Ge(1D)-Ge(2B) | 60   |

Der Torsionswinkel zwischen den Ge-Atomen Ge(2)-Ge(1)-Ge(1D)-Ge(2B) in **13** beträgt 60° und entspricht somit einer gestaffelten Konformation (Abbildung 12). Für  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeGe}(\text{SiMe}_3)_3$  wurde im Vergleich ein entsprechender Torsionswinkel von 76,1° berichtet.<sup>25</sup>

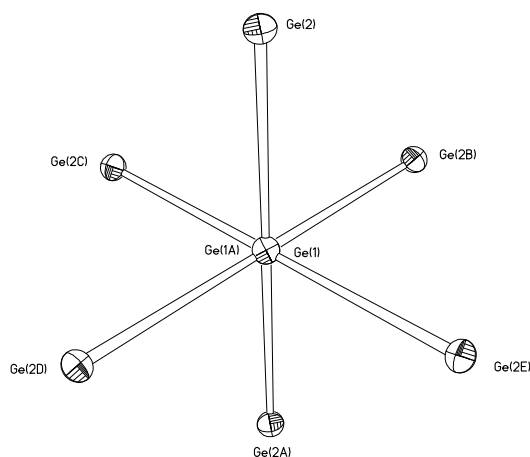


Abbildung 12: Ansicht der Kristallstruktur von **13** entlang der inneren Ge-Ge Bindung ohne Me-Gruppen

Das Derivat **16**, welches einen sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten besitzt (Abbildung 13, Tabelle 10), zeigt eine Ge-Si Bindung von 241,7 pm und ist damit marginal kürzer als die Ge-Si<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> Bindung (242,6 pm) in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}^i\text{Pr}_3$ .<sup>25</sup> Die Ge-Si Bindung ist angesichts des sterischen Anspruchs der Isopropyl-Gruppen im Vergleich mit Me<sub>3</sub>Si-Ge Bindung in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}^i\text{Pr}_3$  (240,2 pm) etwas länger. Die Ge-Ge Bindungen sind 244,1 pm lang. Die Winkel zwischen den Ge-Atomen belaufen sich auf 105,1° und die Winkel, welche jeweils von den Trimethylgermyl- und dem Triisopropylsilyl-Substituenten eingeschlossen werden, betragen 113,5°.



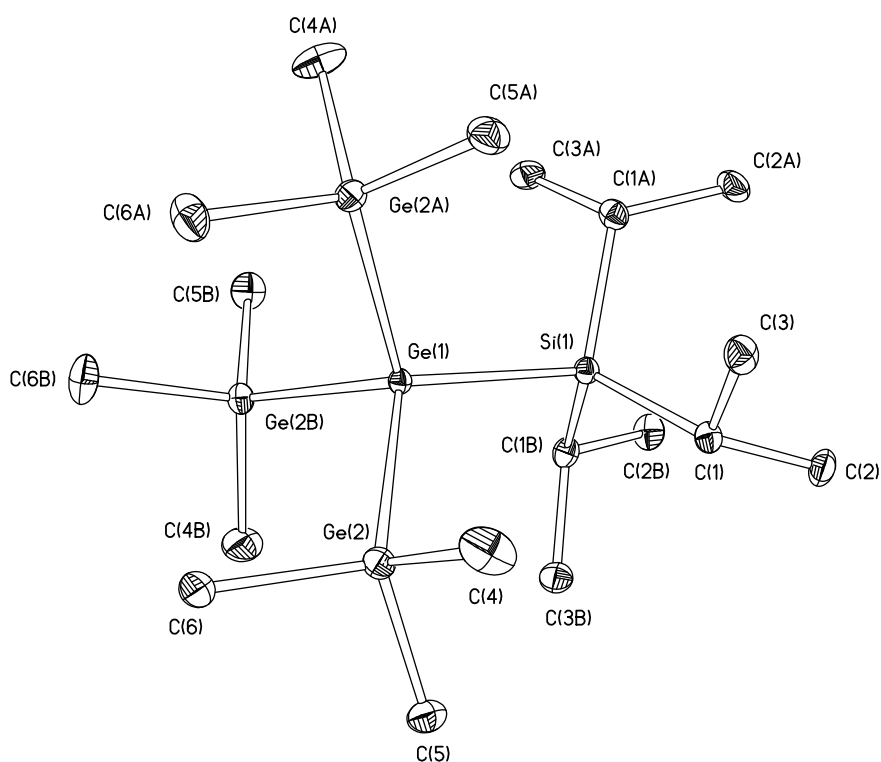


Abbildung 13: Kristallstruktur von **16**

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **16**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|---|
| Ge(1)-Si(1)              | 241,72(14)  |
| Ge(1)-Ge(2)              | 244,06(4)   |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)        | 113,514(11)   |
| Ge(2A)-Ge(1)-Ge(2)       | 105,143(13)   |
| C(1)-Si(1)-C(1A)         | 111,80(8)   |
| C(1A)-Si(1)-Ge(1)-Ge(2A) | -30,62(10)  |

Der formale Austausch des Si-Atoms im Triisopropyl-Substituenten in **16** durch Germanium wirkt sich auf die Bindungen der Trimethylgermyl-Einheiten zum Zentralatom in **17** kaum aus (Abbildung 14, Tabelle 11). Die Ge-Ge Bindungen zu den Methylsubstituierten Ge-Atomen sind mit 243,3 pm nur geringfügig kürzer als jene zum <sup>i</sup>Pr-substituierten Germanium mit 244,4 pm. Die Bindungswinkel zwischen den Trimethylgermyl- und der Triisopropylgermyl-Gruppe belaufen sich auf 113,0°, der zwischen den Trimethylgermyl-Gruppen auf 105,7°. Somit zeigt sich im Vergleich mit **16** nur ein verschwindend geringer Unterschied.

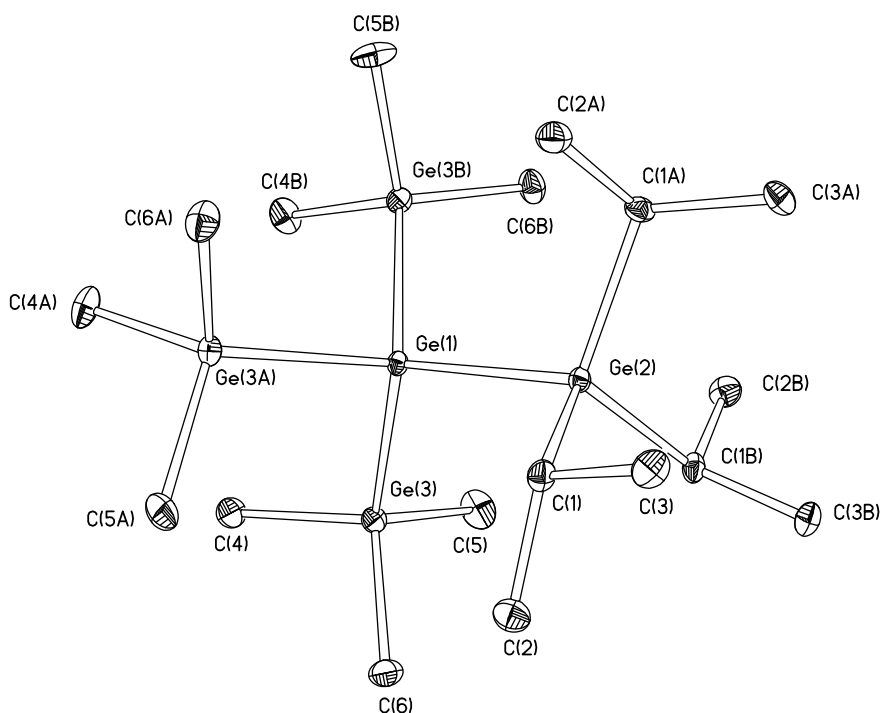


Abbildung 14: Kristallstruktur von **17**

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **17**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(1)-Ge(3)             | 243,334(5)  |
| Ge(1)-Ge(2)             | 244,42(10)  |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(2)       | 113,043(16)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(3A)      | 105,674(18)   |
| C(1)-Ge(2)-C(1A)        | 111,17(10)  |
| Ge(3A)-Ge(1)-Ge(2)-C(1) | 31,16(12)   |

Die Ge-Ge Bindungslängen in den terminalen Isotetragerman-Gruppen in **19** liegen im Bereich von 242,2 bis 243,7 pm (Abbildung 15, Tabelle 12). Die Bindung zur verbrückenden  $\text{GeMe}_2$ -Einheit ist mit 244,8 pm im Vergleich dazu minimal länger. Die Bindungswinkel zwischen den Trimethylgermyl-Gruppen betragen zwischen 105,7 und 110,8°. Zur Verbrückung hin,  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{Ge}-\text{GeMe}_2$ , vergrößert sich der Bindungswinkel mit 114,8° und erreicht zwischen den Isotetragerman-Einheiten,  $\text{Ge}-\text{GeMe}_2-\text{Ge}$ , einen Wert von 123,7°. Im Kristall zeigt diese Verbindung eine *transoid*-orientierte Germanium-Kette, die einen Torsionswinkel von -167,7° zeigt. Die Struktur des terminal-verzweigten Nonagermans **19** weist ebenso wie entsprechende Si-haltige Analoga, **5** bzw.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{SiMe}_2$ , eine Fehlordnung in einer der endständigen Methyl-Gruppen auf.<sup>6</sup>

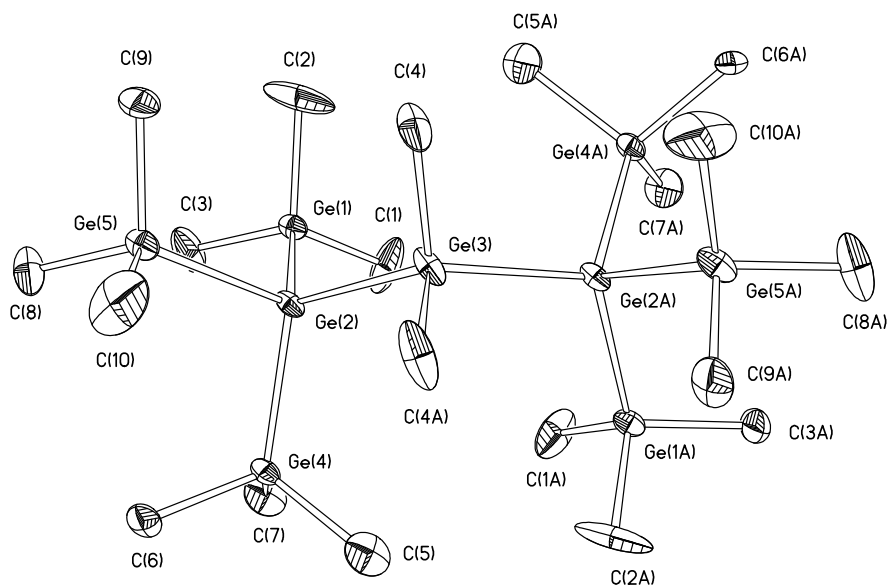


Abbildung 15: Kristallstruktur von **19**

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **19**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|---|
| Ge(1)-Ge(2)              | 243,62(8)   |
| Ge(2)-Ge(3)              | 244,80(8)   |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(4)        | 105,70(3)   |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)        | 114,83(3)   |
| Ge(2)-Ge(3)-Ge(2A)       | 123,66(4)   |
| Ge(5)-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2A) | -167,66(2)  |

Das 1,2-Dianion **23** zeigt in seiner Struktur im Festkörper eine *transoide* Orientierung (Abbildung 16, Tabelle 13). In dieser Konformation ist die Distanz zwischen den beiden negativen Ladungen möglichst groß und die sterische Wechselwirkung der zwei Kalium-koordinierten Kronenether-Moleküle möglichst gering. Die Abstände der anionischen Germanium-Atome zu den Kalium-Ionen betragen 348,8 bzw. 352,1 pm. Die Bindung zwischen den beiden negativ geladenen Ge-Atomen spiegelt mit einer Länge von 257,1 pm ebenfalls die elektronische Abstoßung wider. Im Vergleich dazu liegt die entsprechende Distanz in  $[18\text{Kr}6^*\text{K}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}]_2$  bei 258,1 pm.<sup>15</sup> Die Bindungen zu den Trimethylgermyl-Gruppen hin liegen im Bereich von 246,3 bis 246,8 pm. Die Bindungswinkel zwischen den geminalen Trimethylgermyl-Gruppen belaufen sich auf 91,5 bzw. 93,0° und sind damit nahezu orthogonal ausgerichtet. Die Kationen sind hinsichtlich der Germyl-Anionen, K-Ge-Ge, in Winkeln von 122,0 und 126,5° orientiert. Der Torsionswinkel zwischen den beiden verbundenen Ionenpaaren, K-Ge-Ge-K, beträgt

158,1°. Der Vergleichswert im zuvor genannten silylierten Analogon beläuft sich auf 159,2°.

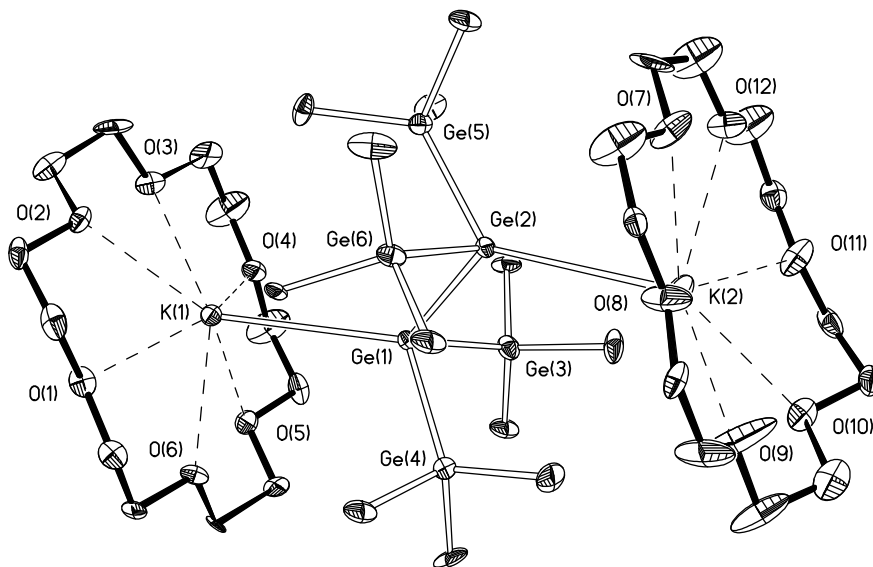


Abbildung 16: Kristallstruktur von **23**

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **23**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|--|
| K(1)-Ge(1)              | 348,8(4)   |
| K(2)-Ge(2)              | 352,1(4)   |
| Ge(1)-Ge(2)             | 257,4(2)   |
| Ge(1)-Ge(3)             | 246,4(2)   |
| Si(1)-Si(2)             | 235,03(16)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(4)       | 93,04(8)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(2)       | 94,74(8)   |
| Ge(2)-Ge(1)-K(1)        | 121,98(8)  |
| Ge(1)-Ge(2)-K(2)        | 126,46(9)  |
| K(1)-Ge(1)-Ge(2)-K(2)   | 158,12(11)   |
| Ge(4)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(5) | -167,14(8)   |

Die Festkörperstruktur von **24** weist im Festkörper eine *transoide* Orientierung der sechsgliedrigen Oligotetrel-Kette auf (Abbildung 17, Tabelle 14). Die Ge-Ge Bindungen sind im Bereich von 243,2 bis 243,7 pm. Die Ge-Si Bindungslänge liegt bei 241,0 pm und die Si-Si Bindung in der Brücke bei 234,9 pm. Die Bindungswinkel zwischen den

Trimethylgermyl-Substituenten innerhalb der Isotetragerman-Einheiten liegen zwischen 105,6 und 108,3°. Die Winkel der Selben zur Verbrückung belaufen sich auf 106,1 bis 116,3° bzw. in weiterer Folge 114,8° hinsichtlich der Disilylen-Gruppe.

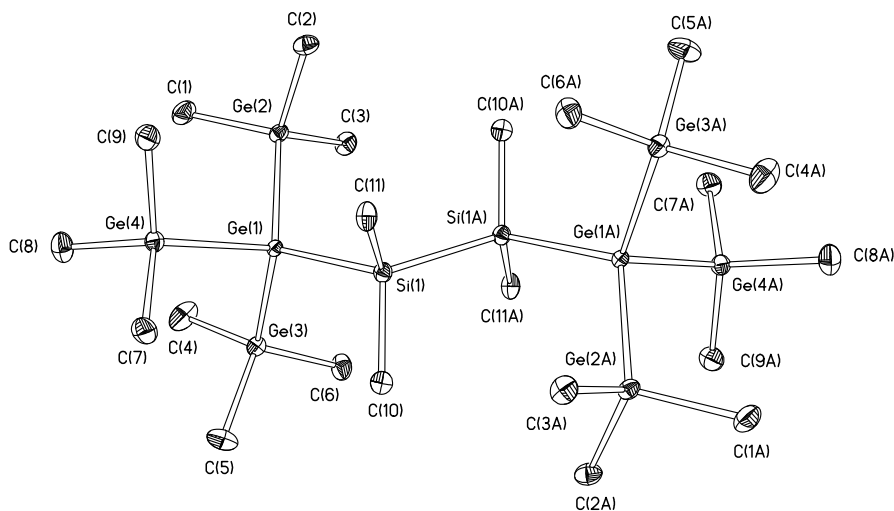


Abbildung 17: Kristallstruktur von **24**

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **24**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|--|
| Ge(1)-Ge(3)              | 243,69(11)   |
| Ge(1)-Si(1)              | 241,03(19)   |
| Si(1)-Si(1A)             | 234,9(3)   |
| Ge(2)-Ge(1)-Ge(3)        | 108,28(4)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(3)        | 113,17(5)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(1A)       | 114,81(11)   |
| Ge(4)-Ge(1)-Si(1)-Si(1A) | -157,51(10)  |

Das Derivat **26**, welches eine Si<sub>4</sub>-Verbrückung aufweist, zeigt im Festkörper ebenfalls eine gestreckte Struktur mit *transoid*-ausgerichteter Octatetrel-Kette. Die Bindungslängen zwischen den Germanium-Atomen liegen bei 243,7 bis 244,4 pm und der Übergang zum Tetrasilan-Segment für Si-Ge bei 240,5 pm. Die Si-Si Distanzen innerhalb der Verbrückung belaufen sich auf 235,6 bzw. 234,6 pm. Die Winkel zwischen den geminalen Trimethylgermyl-Substituenten sind im Bereich von 105,3 bis 110,5°. Am Übergang zur Si-Brücke betragen die Winkel 107,3 bis 115,6° (Ge-Ge-Si) bzw. ferner 114,6° (Ge-Si-Si). Die Torsionswinkel entlang der *transoiden* Strukturabschnitte sind

-162,2° (Ge-Ge-Si-Si) bzw. -158,9° (Ge-Si-Si-Si). Die vier Silicium-Atome der Verbrückung sind mit einem Torsionswinkel von exakt 180° *trans* orientiert.

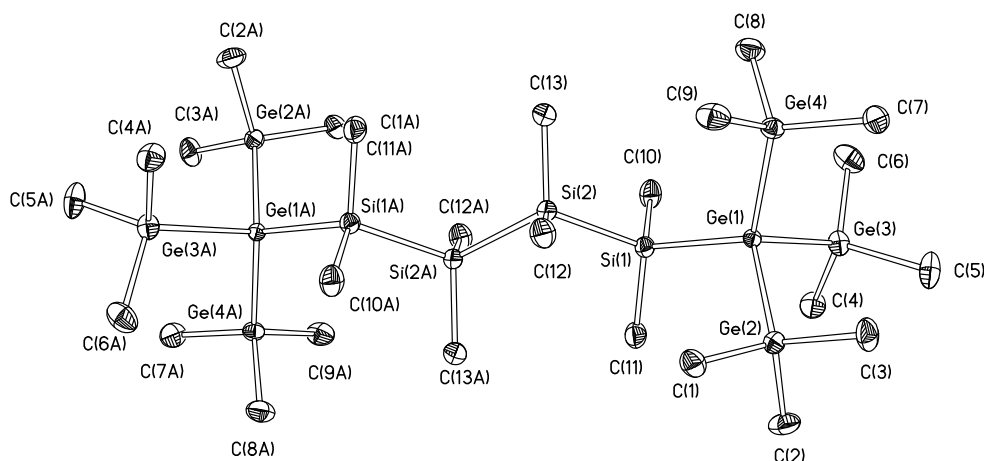


Abbildung 18: Kristallstruktur von **26**

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **26**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|--|
| Ge(1)-Ge(2)              | 243,74(10)   |
| Ge(1)-Si(1)              | 240,53(16)   |
| Si(1)-Si(2)              | 235,59(17)   |
| Si(2)-Si(2A)             | 234,6(3)   |
| Ge(4)-Ge(1)-Ge(3)        | 106,59(3)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)        | 110,98(4)  |
| Si(2)-Si(1)-Ge(1)        | 114,60(6)  |
| Ge(3)-Ge(1)-Si(1)-Si(2)  | -162,24(5)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(2A) | -158,91(7)   |

Die Kristallstrukturanalyse von **27** zeigt eine gestreckte Struktur mit leicht helikaler Verdrillung der Si<sub>6</sub>-Kette welche die beiden Isotetragerman-Einheiten verbindet. Die Distanzen zwischen den Ge-Atomen liegen im Bereich von 242,8 bis 244,2 pm und die beiden Ge-Si Bindungen bei 239,7 bzw. 240,4 pm. Die Si-Si Bindungen innerhalb der Verbrückung belaufen sich auf Werte zwischen 233,9 bis 234,9 pm. Die von den Ge-Atomen eingeschlossenen Winkel liegen bei 104,5 bis 108,6° und am Übergang zur Si-Kette (Ge-Ge-Si) bei 106,1 bis 116,9°. Die Bindungswinkel entlang der (Me<sub>2</sub>Si)<sub>6</sub>-Einheit betragen, von der Molekülmitte zu den Ge-Substituenten hin zunehmend, zwischen 109,0 bis 116,2°. Die Torsionswinkel liegen im Bereich von 158,4 bis 171,8°.

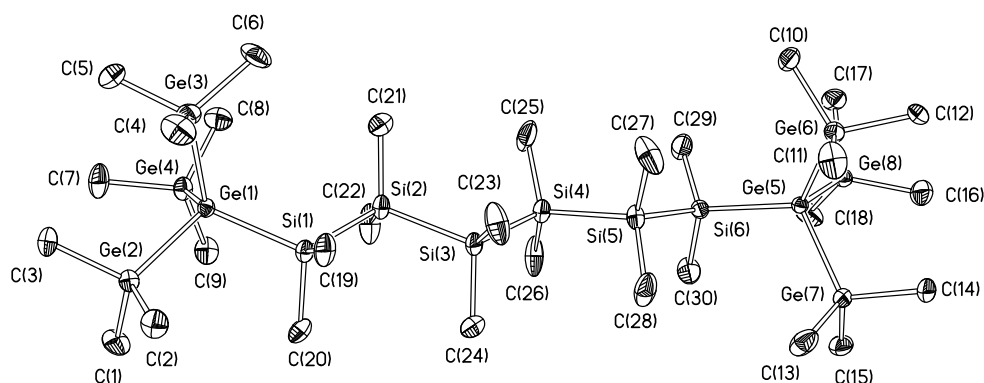


Abbildung 19: Kristallstruktur von **27**

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **27**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|--|
| Ge(1)-Ge(2)             | 244,17(17)   |
| Ge(1)-Ge(3)             | 242,78(18)   |
| Ge(1)-Si(1)             | 240,4(4)   |
| Si(1)-Si(2)             | 234,9(5)   |
| Si(2)-Si(3)             | 234,5(5)   |
| Si(3)-Si(4)             | 234,8(5)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(4)       | 108,64(7)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)       | 107,28(10)   |
| Si(2)-Si(1)-Ge(1)       | 116,20(17)   |
| Si(3)-Si(2)-Si(1)       | 110,83(18)   |
| Ge(2)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | 164,73(15)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | 170,66(17)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 171,83(19)   |
| Si(2)-Si(3)-Si(4)-Si(5) | 158,4(2)   |

### 1.2.5 UV/Vis Spektroskopie

Die UV/Vis Spektren der Oligogermane **11**, **13** und **19** sind in Abbildung 20 dargestellt. Das permethylierte Neopentgerman **11** zeigt eine Bande bei einer Wellenlänge von 212 nm ( $\epsilon = 3,3 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), welche den Trigerman-Segmenten der Verbindung zugeordnet werden kann. Die Absorption von Octamethyltrigerman liegt im Vergleich dazu bei 217 nm.<sup>34</sup>

Die Verlängerung dieser Segmente unter Beibehaltung der gleichen terminalen Verzweigung findet sich in Verbindung **13**. Das entsprechende UV/Vis Spektrum zeigt eine verbreiterte Bande mit einem, im Vergleich zu **11**, bathochrom verschobenen Maximums bei 221 nm ( $\epsilon = 5,9 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), welches auf die Vergrößerung des Resonanzsystems zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu wurde für Decamethyltetragerman eine Absorption bei 233 nm gefunden.<sup>34</sup> Der Unterschied im Absorptionsverhalten von **13** und  $\text{Me}_{10}\text{Ge}_4$  könnte auf die Konformationen der beiden Strukturen zurückgeführt werden. Die energetisch günstigste Konformation für das Tetragerman bestünde, in Analogie zu entsprechenden Oligosilanen, in einer *transoiden* Orientierung der Kette und bietet dahingehend nahezu optimale Orbitalwechselwirkungen für die  $\sigma$ -Delokalisierung der Bindungselektronen.<sup>35,36</sup> Die Struktur von **13** im Festkörper zeigt eine gestaffelte Konformation bei Betrachtung entlang der zentralen Ge-Ge Bindung und somit in weiterer Folge eine *transoide* Orientierung der Tetragerman-Segmente. Jedoch scheint diese Konformation, in Lösung und bei Raumtemperatur, aufgrund von niedrigen Energiebarrieren für die Rotation um die zentrale Ge-Ge Bindung nicht mehr zu dominieren. Die Schulter in hypsochromer Lage dazu bei 213 nm ( $\epsilon = 5,6 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) dürfte, angesichts der Analogie zum Spektrum von **11**, ihren Ursprung in der Neopentagerman-Substruktur der Verbindung haben. Die zu **11** bzw. **13** analogen Oligosilane zeigen eine Bande welche für beide Derivate bei 210 nm liegt.<sup>37</sup>

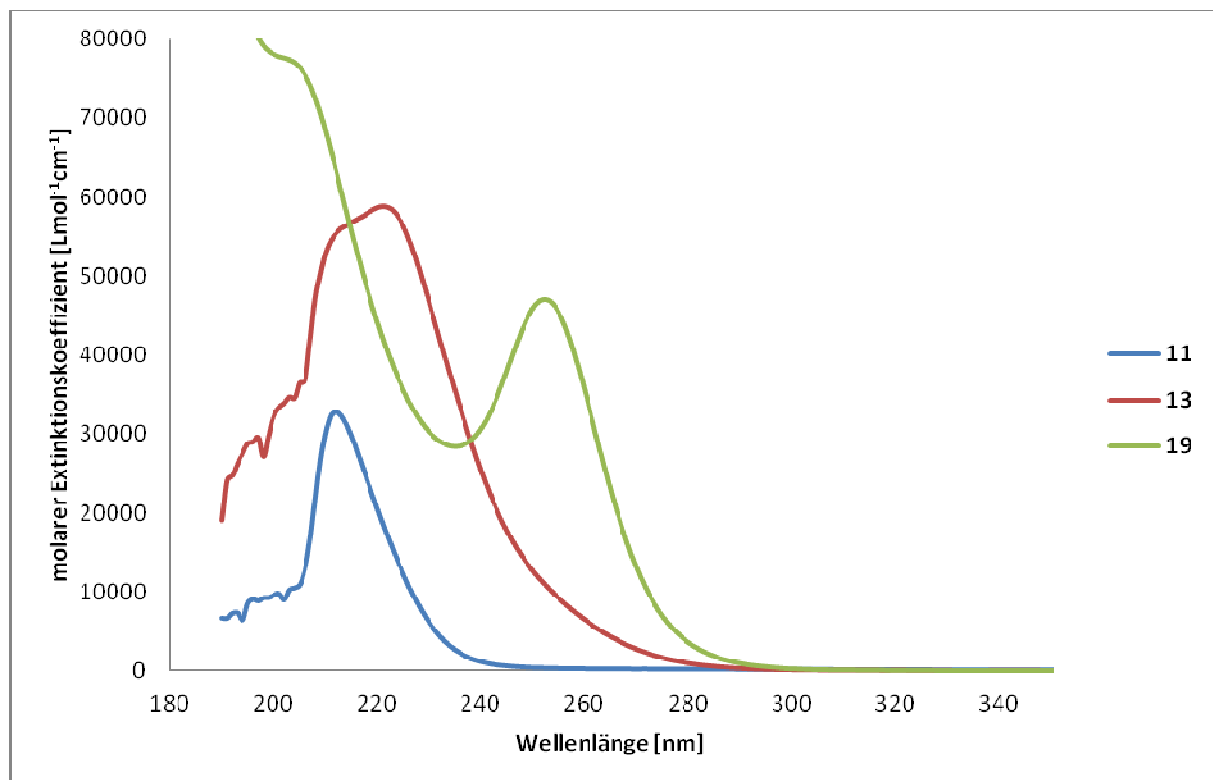


Abbildung 20: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **11**, **13** und **19**



Das Spektrum zu Verbindung **19** weist neben einer Bande bei 202 nm ( $\epsilon = 7,8 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), welche den Trigerman-Substrukturen zugeschrieben werden kann, ein Maximum bei 252 nm ( $\epsilon = 4,7 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) auf (Abbildung 20). Die Vergrößerung des Resonanzsystems um ein weiteres Ge-Atom resultierte, verglichen mit dem Spektrum von **13**, in einer weitaus stärkeren bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums der längsten Ge-Kette. Zum Vergleich wurde für das lineare, nicht verzweigten Oligogerman,  $\text{Me}_{12}\text{Ge}_5$ , eine Absorption bei 246 nm berichtet und liegt damit im Bereich der Bande welche im Fall von **19** dem  $\text{Ge}_5$ -Segment zugeschrieben wurde.<sup>34</sup> Das zu **19** Struktur-analoge Oligosilan,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{SiMe}_2$ , zeigt die energetisch niedrigste Absorptionsbande bei 244 nm.<sup>37</sup>

Die verschiedenen Derivate der Isotetragerman-Gruppe, **14**, **15**, und **16**, zeigen nur vergleichsweise geringe Unterschiede in den UV/Vis-Spektren und liegen im Bereich des Absorptionsmaximums der Stammverbindung **11** (Abbildung 21). Tris(trimethylgermyl)german (**14**) zeigt eine Bande bei 198 nm ( $\epsilon = 5,0 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Das Trimethylsilyl-substituierte Derivat (**15**) hat das Absorptionsmaximum bei etwa 198 nm ( $\epsilon = 5,6 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bzw. die entsprechende Triisopropyl-Verbindung **16** bei 211 nm ( $\epsilon = 3,3 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

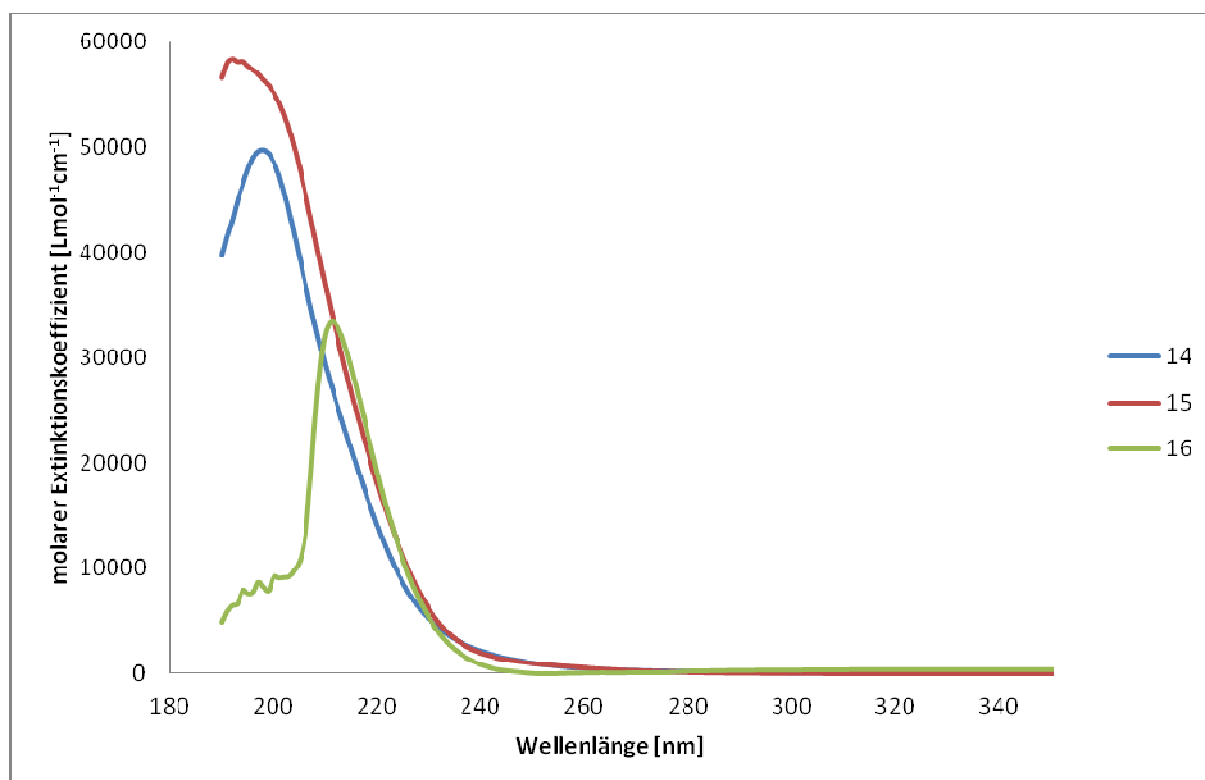


Abbildung 21: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **14**, **15**, **16**

Die UV/Vis-Spektren der beiden Hexakis(trimethyltetryl)digerman Derivate **20** und **22** zeigen, auch im Vergleich mit **13**, lediglich geringe Unterschiede (Abbildung 22). Die am weitesten bathochrom verschobene Absorption von **20** ist eine Schulter bei 217 nm ( $\epsilon =$

5,9\*10<sup>4</sup> Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) gefolgt von einem Maximum bei 211 nm ( $\epsilon = 6,5*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Die Absorption des Ge-reicheren Derivats **22** liegt bei 213 nm ( $\epsilon = 6,3*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Für Hexakis(trimethylsilyl)digerman wurde im Vergleich dazu eine Bande bei 209 nm berichtet.<sup>38</sup> Die beiden Verbindungen weisen weiters noch eine hypsochrome Bande bei 191 nm ( $\epsilon = 7,8*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> für **20** bzw.  $\epsilon = 9,1*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> für **22**) auf.

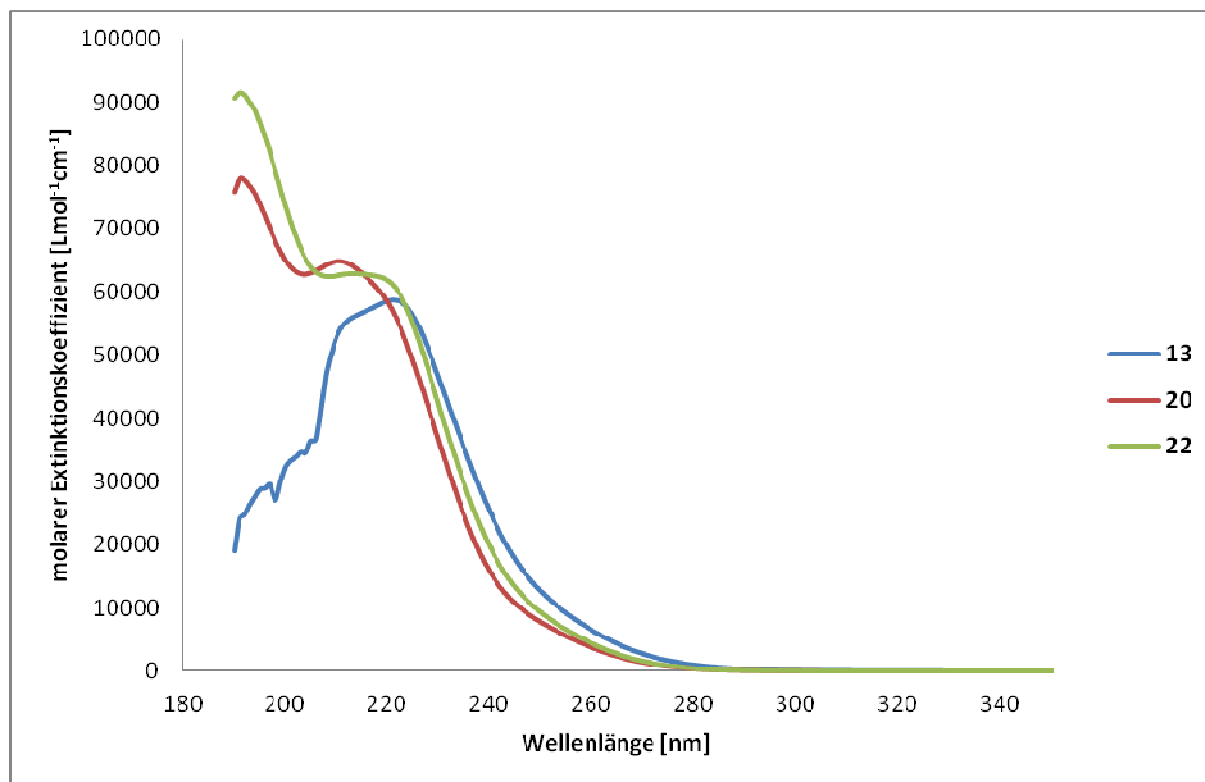


Abbildung 22: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **20**, **22** sowie **13**

Die UV/Vis-Spektren der Oligosilanylen-verbrückten Isotetragerman-Gruppen, **24** bis **27**, zeigen eine Situation wie sie bereits weitgehend für die analogen Oligosilane beschrieben wurden (Abbildung 23).<sup>39</sup> Sämtlichen Verbindungen weisen eine Absorptionsbande im Bereich von 210 bis 212 nm ( $\epsilon: 5,8*10^4 - 6,9*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) auf. Die Lage der Bande entspricht praktisch jener von **11**, weshalb diese Maxima den Trigerman-Segmenten zugeordnet werden können. **24** zeigt daneben noch eine weitere Absorption bei 259 nm ( $\epsilon = 4,7*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) welche einer Delokalisierung über die gesamte Moleküllänge, also einer sechsgliedrigen Silagerman-Kette, entsprechen dürfte. Die bathochrome Absorption dieser Verbindung ist damit kaum von jener des Germanium-freien Analogons (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit 257 nm verschieden.<sup>39</sup> Die Beobachtung von zwei Banden im Spektrum von **24** lässt vermuten, dass das Molekül in Lösung wie auch im Festkörper hauptsächlich in einer *transoid* orientierten Konformation vorliegt.

Das Derivat welches eine weitere SiMe<sub>2</sub>-Einheit in der Verbrückung enthält, **25**, zeigt ebenso wie **24** lediglich zwei Absorptionsbanden. Die weiter bathochrom verschobene Bande liegt bei 271 nm ( $\epsilon = 7,5*10^4$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) und entspricht damit vermutlich der

Absorption eines ebenso *transoid* angeordneten 3,4,5-Trisilaheptagermans. Der Beitrag des weiteren Si-Atoms in der Kette, welcher sich aus dem Vergleich mit **24** ergibt, beläuft sich in diesem Fall auf 12 nm. Der Unterschied zum entsprechenden Oligosilan ist mit 269 nm für  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  sehr gering.<sup>39</sup>

Der Beitrag eines vierten Dimethylsilylens im Verbindungsstück zwischen den beiden Isotetragerman-Einheiten zeigt auch für **26** eine zusätzliche bathochrome Verschiebung der längerwelligen Absorption zu einem Wert von nunmehr 282 nm ( $\epsilon = 7,4 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die Differenz zu Verbindung **25** beläuft sich damit auf 11 nm. Zwischen den beiden Banden findet sich eine Schulter bei 237 nm ( $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Diese gibt Hinweis darauf, dass die Orientierung zu einem geringen Teil von *transoid* abweicht und sich die Delokalisierung in diesem Fall nicht mehr über die gesamte Moleküllänge erstreckt. Auch  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  zeigt im UV/Vis-Spektrum eine Schulter in diesem Bereich.<sup>39</sup> Das Maximum der langwelligsten Bande dieses Oligosilans liegt bei 280 nm.

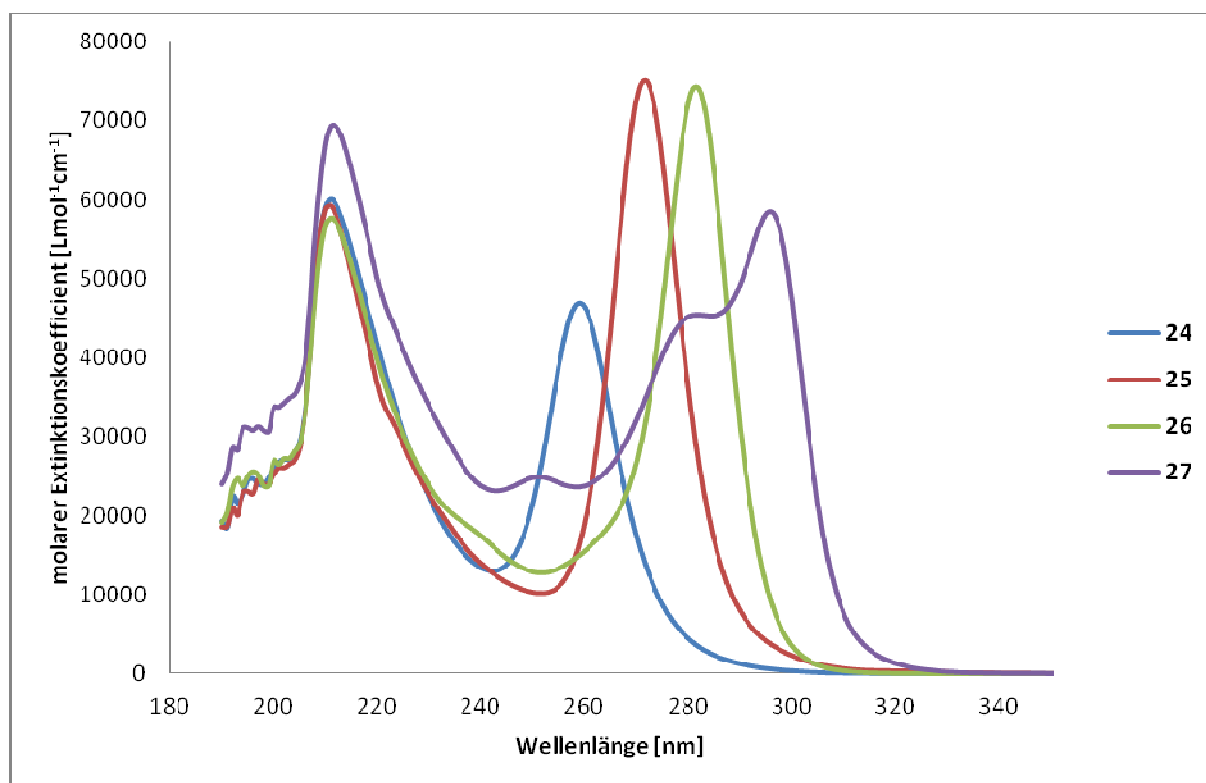


Abbildung 23: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **24**, **25**, **26** und **27**

Der längste Vertreter (**27**) dieser Gruppe zeigt nun mehrere langwellige Absorptionsbanden. Ein Maximum findet sich bei 296 nm ( $\epsilon = 5,8 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), daneben eine ausgeprägte Schulter bei 282 nm ( $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und eine weitere Bande bei 251 nm ( $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Das reine Silicium-Analogon,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_6\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ , zeigt ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten mit Bande bei

294, 280 und 250 nm. Für das permethylierte Decagerman,  $\text{Me}_{22}\text{Ge}_{10}$ , wurde ein Absorptionsmaximum bei 286 nm berichtet.

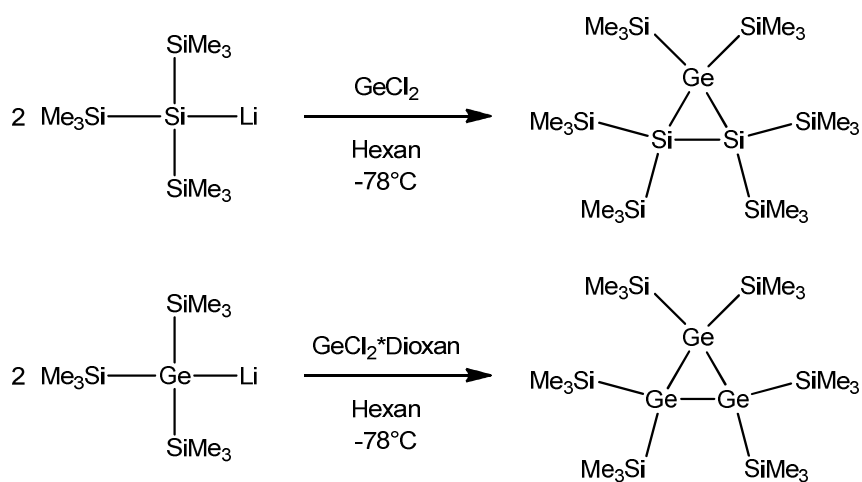
Damit zeigt sich auch bei diesen Oligosilagermanen die gleiche Situation wie schon bei den vergleichbaren Oligosilanen. Die terminalen Verzweigungen dieser Moleküle sind bis zu einer Länge der Verbrückung von etwa vier Dimethylsilyl-Einheiten fähig die Struktur zu strecken und damit eine weitgehende *transoide* Orientierung der Silagerman-Kette zu gewährleisten. Der äußerst geringe Unterschied in der Lage der Absorptionsbanden lässt vermuten, dass Silicium und Germanium in der Wechselwirkung der Bindungorbitale vergleichbar mit jener in reinen Oligosilanen mit analoger Struktur.

## 2 Silanyl- und Germanyl-substituierte Germylene

### 2.1 Oligotetrel-basierte Germylene

#### 2.1.1 Einleitung

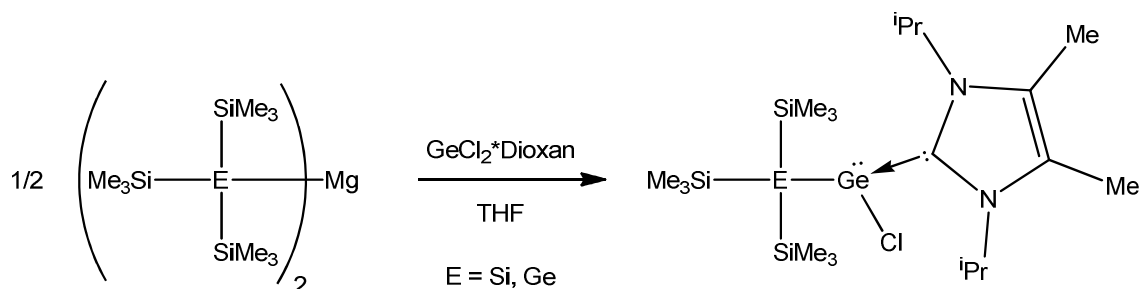
Die Vielfalt der synthetischen Verwendungsmöglichkeiten von Oligosilanyl- und Oligogermanylanionen wurde bislang mit wenigen Ausnahmen hauptsächlich zur Darstellung von gesättigten Verbindungen verwendet. Der Anreiz diese Chemie auch auf niedervalente Vertreter der 14. Gruppe anzuwenden führte in der Vergangenheit meist zu unerwarteten aber nichtsdestoweniger interessanten Entdeckungen. Die Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)silyllithium bzw. -germyllithium mit Germaniumdichlorid führte nicht zur Bildung von entsprechenden Germylenen sondern eröffnete einen synthetisch einfachen Zugang zu persilylierten dreigliedrigen Ringen,  $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Si}_2\text{Ge}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Ge}_3$  (Schema 8).<sup>40,41</sup> Die cyclischen Verbindungen dürften das Resultat einer Reihe von Umlagerungen sein deren Ausgangspunkt die Bildung von Gruppe 14 substituierten Germylenen zu sein scheint.



Schema 8: Umsetzungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}\text{Li}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) mit Germanium(II)chlorid<sup>40,41</sup>

Die Verwendung eines starken  $\sigma$ -Donors, genauer gesagt dem N-heterocyclischen Carben (NHC) 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethylimidazol-2-yliden, erlaubte Castel, Escudie und Mitarbeitern die Isolation von asymmetrischen Germylenen vom Typ  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}(\text{Cl})\text{Ge} \cdot \text{NHC}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) (Gleichung 14).<sup>42</sup> Bezüglich der Annahme, dass die zuvor beschriebenen dreigliedrigen Ringe durch Umlagerung der entsprechenden Germylen-Intermediate,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]_2\text{Ge}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), gebildet wurden, stellen diese asymmetrischen Germylen-Verbindungen eine stabilisierte Variante des ersten

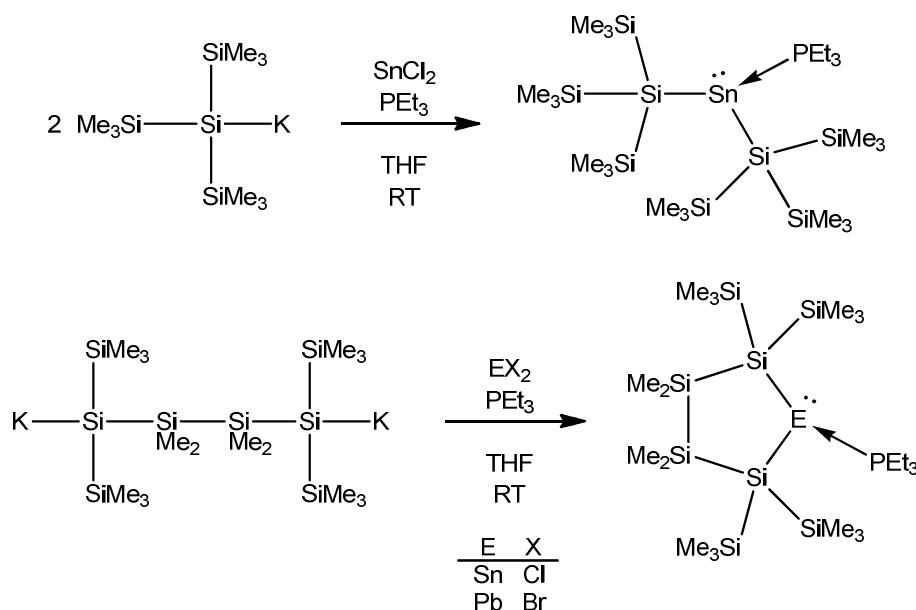
Substitutionsschrittes dar. Der Austausch des zweiten Halogenids am divalenten Germanium-Atom war auf diesem Weg nicht möglich.<sup>42</sup>



Gleichung 14: Darstellung eines Tris(trimethylsilyl)tetryl-substituierten, NHC-stabilisierten Germylens<sup>42</sup>

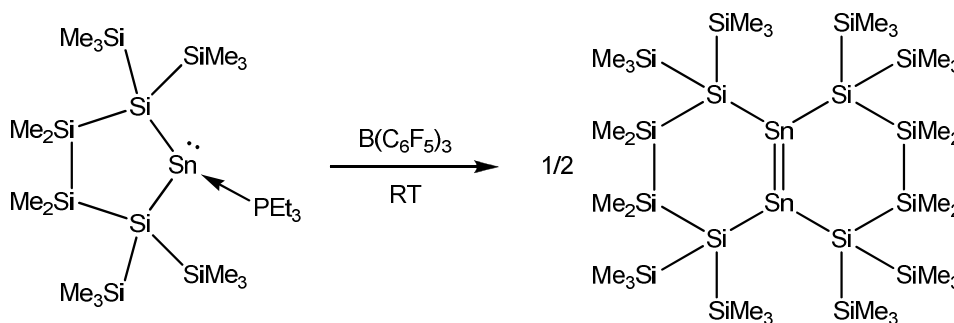
Im Vergleich dazu zeigte sich für die entsprechende Chemie der beiden schwereren Vertreter, Zinn und Blei, eine höhere Stabilität der zweiwertigen Valenz. So wurde die Darstellung der Verbindungen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{E}$  (E = Sn, Pb) von Klinkhammer und Schwarz berichtet.<sup>43</sup> Castel, Escudie und Mitarbeitern zeigten für diesen Fall, dass durch den Übergang von Germanium zu Zinn die Umsetzung zu  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]_2\text{Sn} \cdot \text{NHC}$  (E = Si, Ge) ermöglicht wurde.<sup>42</sup>

In diesem Kontext zeigte Arp durch Umsetzung von zwei Äquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$  mit  $\text{SnCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{PEt}_3$ , dass auch ein simples Trialkylphosphan dazu geeignet ist disilylierte Stannylene zu stabilisieren.<sup>44</sup> Die Verwendung eines Phosphans erwies sich in weiterer Folge auch bei der Darstellung zweier entsprechender cyclischer Derivate, einem Stannylene sowie einem Plumbylen, als ausgesprochen praktisch (Schema 9).<sup>45,46</sup>



Schema 9: Darstellung von disilylierten, Phosphan-stabilisierten Stannylenen und Plumbylen<sup>44-46</sup>

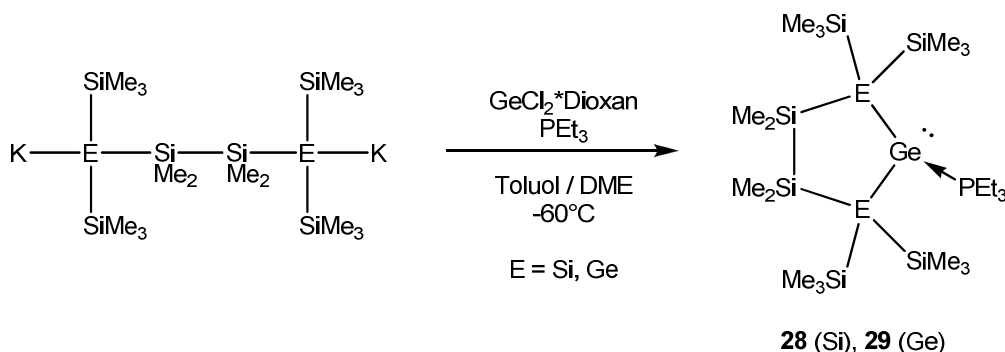
Die kontrollierte Freisetzung des  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten cyclischen Stannylens erlaubte die Darstellung eines bicyclischen Distannens (Gleichung 15). Die Abstraktion des  $\sigma$ -Donors erfolgte durch Zugabe einer starken Lewis-Säure, Tris(pentafluorophenyl)boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).<sup>45</sup> Die im Zuge einer Dimerisierung zweier Stannylene vermutlich gebildete exocyclische  $\text{Sn}=\text{Sn}$  Doppelbindung lagert in weiterer Folge in ein endocyclisches Produkt um.



Gleichung 15: Darstellung eines bicyclischen Distannens ausgehend von einem cyclischen,  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Stannylene<sup>45</sup>

### 2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

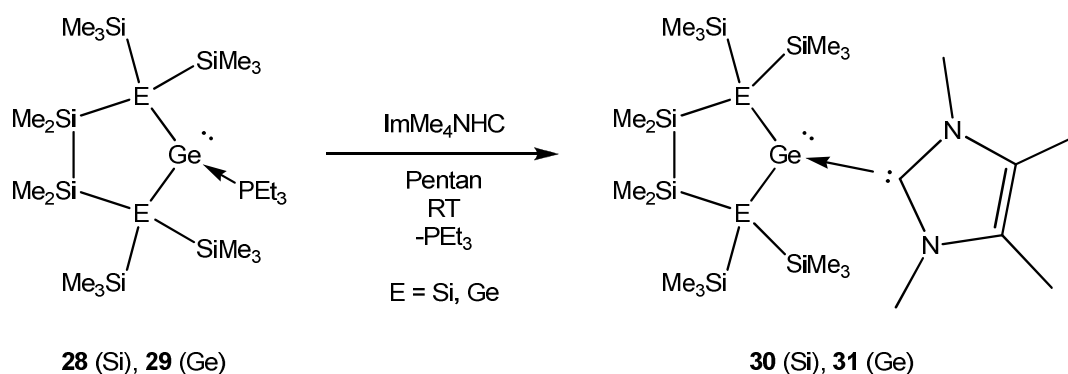
Die Darstellung eines Donor-stabilisierten monocyclischen Germylens, 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-ylen\* $\text{PEt}_3$  (**28**), gelang durch Umsetzung von 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium mit Germanium(II)bromid\*Dioxan in Gegenwart von Triethylphosphan bei Temperaturen von  $-30$  bis  $-60^\circ\text{C}$ . Nach der Aufarbeitung wurde ein gelber kristalliner Feststoff erhalten, der sich als äußerst luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich erwies. Laut olfaktorischem Hinweis geht die Zersetzung anscheinend mit der Freisetzung von Triethylphosphan einher.



Gleichung 16: Darstellung von **28** bzw. **29**

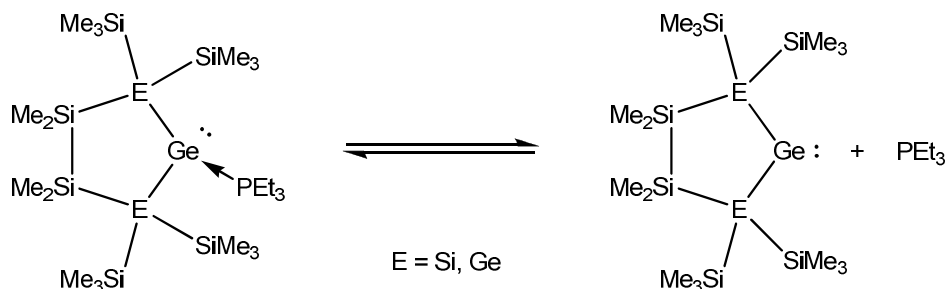
Anstatt des 1,4-Oligosilylaldianions wurde auch das entsprechende Oligosilagermanyldianion, 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-

diylidkalkium, eingesetzt. Dabei wurde 1,2,3-Trigerm-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyl-cyclopentasilan-2-ylen\*PEt<sub>3</sub> (**29**) erhalten, ein Derivat in dem das Germylen mit zwei tetravalenten Germanium-Atomen substituiert ist (Gleichung 16). In Gegenwart des *N*-heterocyclischen Carbens (NHC), 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (ImMe<sub>4</sub>NHC), erfolgt aus **28** und **29** eine Verdrängung des Phosphan-Liganden unter Bildung der entsprechenden NHC-stabilisierten Germylen Derivate **30** bzw. **31**.



Gleichung 17: Darstellung von **30** und **31**

Die Reaktion ist binnen weniger Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen und praktisch quantitativ. Sie verläuft vermutlich über einen Substitutions-Mechanismus des Typs S<sub>N</sub>2. Die Begründung dafür liegt darin, dass ein Übergangszustand welcher ein freies, nicht stabilisiertes, Germylen involviert und somit eher einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus entspräche zur Bildung eines Nebenproduktes führen würde, welches nach Freisetzung des Germylens beobachtet wurde (vide infra) und einer intramolekularen Reaktion einhergeht. Dahinter steht die Annahme, dass die intramolekulare Umlagerung wesentlich schneller ist als die Anlagerung eines Donors an ein freies Germylen. Ein S<sub>N</sub>1-Mechanismus wäre nur von der dissoziierten Form des Germylen-Phosphan Adduktes (Gleichung 18) aus möglich und bei Raumtemperatur vermutlich wesentlich langsamer.

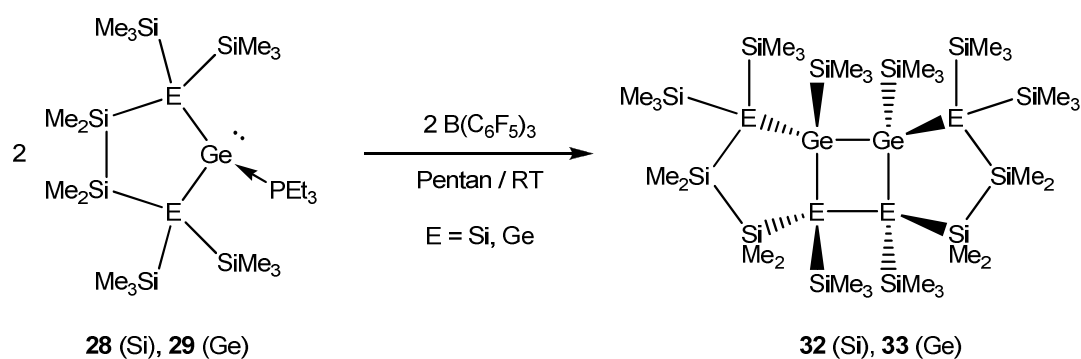


Gleichung 18: Dissoziationsgleichgewicht für **28** bzw. **29**

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens des freien Germylens von **28** wurde das Triethylphosphan auf chemischem wie auch physikalischem Weg entfernt. Die chemische Vorgehensweise bestand in der Zugabe einer Lösung von **28** in Pentan zu einer Lösung



von Tris(pentafluorophenyl)boran, einer starken Lewis-Säure, in Pentan (Gleichung 19). Nach wässrig saurer Aufarbeitung wurde eine gelbliche bis farblose kristalline Substanz erhalten, welche sich nach kristallographische Untersuchung als die tricyclische Verbindung, 5,6-Digerma-1,4,4,5,6,7,7,10-octakis(trimethylsilyl)octamethyltricyclo-[4.3.0.0<sup>1,5</sup>]deasilan **32**, entpuppte. Die physikalische Methode bestand in der Erwärmung einer Lösung von **28** in Toluol, wobei sich Zersetzung der Verbindung bei einer Temperatur von ca. 100°C zeigte. Hierbei konnten sowohl die tricyclische Verbindung **32** sowie freies Triethylphosphan NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

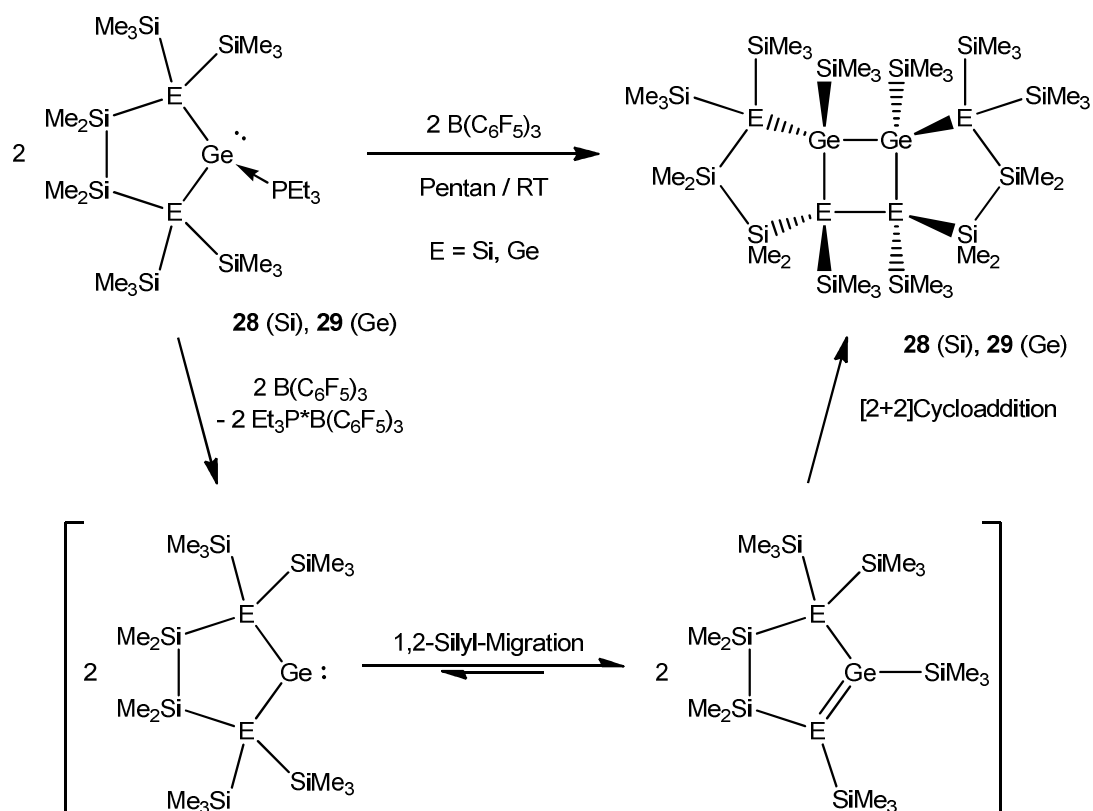


Gleichung 19: Darstellung von **32** bzw. **33**

Die thermische Zersetzung des cyclischen Germylens führt allerdings auch zur Bildung nicht näher identifizierter Nebenprodukte. In Analogie zur Bildung von **32**, wurde ausgehend von **29** der entsprechende, Germanium-reichere Tricyclus **33** dargestellt.

Die Bildung der Verbindungen **32** und **33** beginnt vermutlich mit der 1,2-Verschiebung einer Trimethylsilyl-Gruppe zum Germylen-Atom unter Bildung eines Silagermens. Die 1,2-Silylmigration ist eine durchaus häufig beobachtete Verschiebung bei ungesättigten bzw. kationischen Organosilicium-Verbindungen.<sup>47</sup> Das nach der 1,2-Silylverschiebung erhaltene zyklische Silagermen könnte in weiterer Folge durch eine Kopf zu Kopf (*head-to-head*) [2+2]Cycloaddition die tricyclische Verbindung bilden (Schema 10).

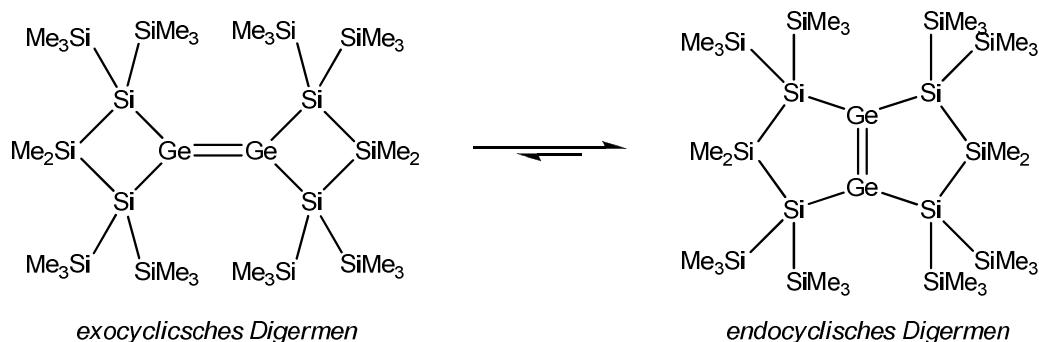
Die Reaktion von **28** mit metallischem Lithium in THF bzw. Toluol/TMEDA führt zur Zersetzung der Verbindung welche mit einer Rotfärbung der Lösung einhergeht. Des Weiteren zeigt **28** keine Reaktion mit Chlorsilanen wie Chlortris(trimethylsilyl)silan bzw. Chlordimethylsilyltris(trimethylsilyl)silan. Die Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Bis(trimethylsilyl)acetylen in einer Lösung des cyclischen disilylierten Germylens (**28**) zeigte ebenfalls keine beobachtbare Reaktion. Nach Zugabe von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Abstraktion des Phosphan-Liganden wurde praktisch ausschließlich das tricyclische Produkt **32** erhalten. Die Umsetzung von **28** mit GeCl<sub>2</sub>\*Dioxan in THF ohne die Zugabe von einem weiteren Äquivalent PEt<sub>3</sub> führte, bei Raumtemperatur wie auch bei tiefer Temperatur, zur Zersetzung des Substrates.



Schema 10: Formulierung des vermuteten Mechanismus zur Bildung von **32** bzw. **33**

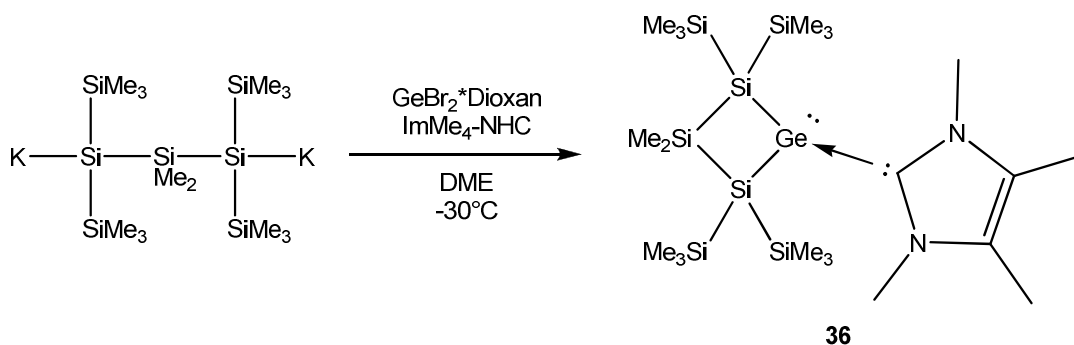
Die Darstellung eines entsprechenden viergliedrigen Cyclus ist unter Verwendung des Syntheseprotokolls von **28** bzw. **29** nicht möglich. Die Reaktion von 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium mit Germanium(II)bromid\*Dioxan und Triethylphosphan als Lewis-Base führt nur Bildung eines nicht trennbaren Gemisches verschiedener Orgooligosilane. Der Wechsel zu Trimethylphosphan, welches sich vom Triethyl-Derivat praktisch nur durch den geringern sterischen Anspruch unterscheidet, erlaubte die Darstellung von 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)dimethylcyclotetrasilan-2-ylen\*PMe<sub>3</sub> (**34**). Das Trimethylphosphan-Addukt war, zumindest im beobachteten Zeitraum von wenigen Stunden, bei Raumtemperatur stabil. Im Zuge der Aufarbeitung wurde der Donor unter vermindertem Druck am Kühlbad bei etwa -20 °C abgezogen. Der in weiterer Folge isolierte orange Feststoff erwies sich allerdings als ein bicyclisches Digermen, 1,5-Digerma-2,2,4,4,6,6,8,8-octakis(trimethylsilyl)tetramethylbicyclo[3.3.0]oct-9-en (**35**).





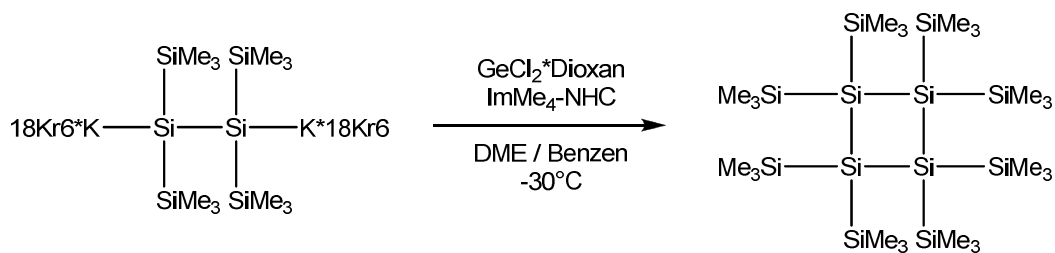
Gleichung 20: Gleichgewicht zwischen dem *exocyclischen* und dem *endcyclischen* Digermen-Isomer von **35**

Die Verwendung des N-heterocyclischen Carbens, 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (ImMe<sub>4</sub>NHC), als Donor statt Trimethylphosphan erlaubte die Darstellung des stabileren und isolierbaren Germylenen-Addukts (**36**) (Gleichung 21). Das ImMe<sub>4</sub>NHC-stabilisierte Germylen ist in Pentan, im Vergleich mit den verwandten, fünfgliedrigen Derivaten **30** und **31**, wesentlich schlechter löslich. Ebenso wie **30** und **31** ist auch dieses Derivat in kristalliner Form orange gefärbt.



Gleichung 21: Darstellung von **36**

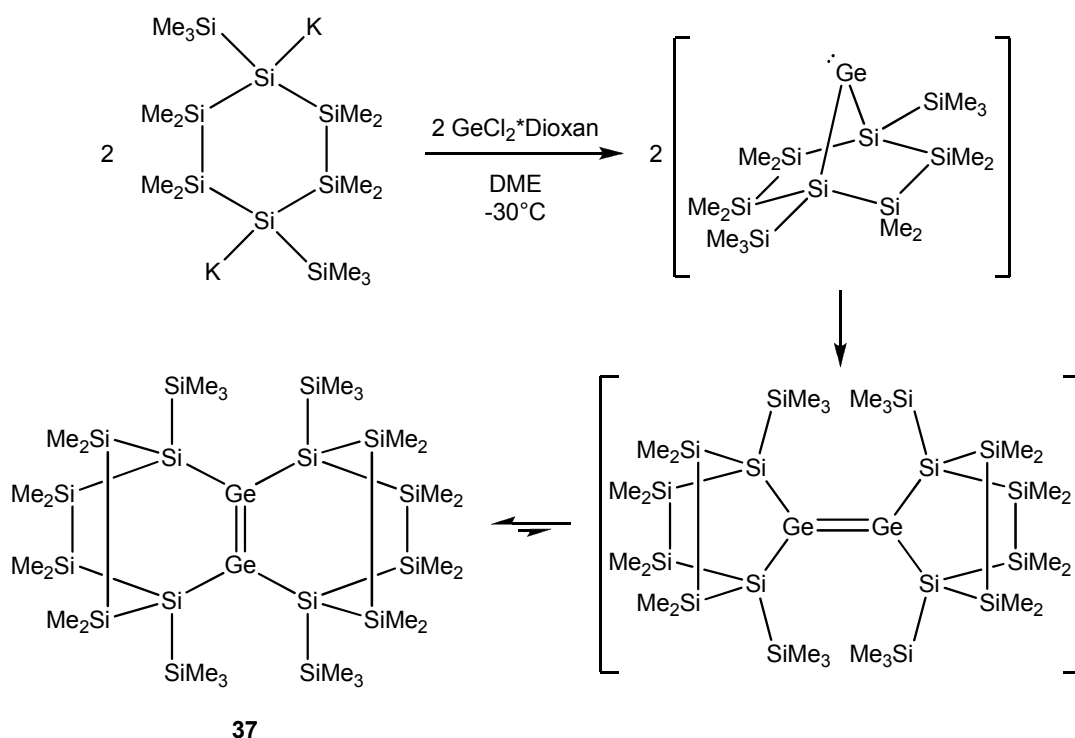
Eine weitere Verringerung des Abstandes zwischen den beiden negativ geladenen Silicium-Atomen, also der Übergang von einem 1,3- auf ein 1,2-Oligosilanyldianions erwies sich als nicht kompatibel mit der zuvor verwendeten Vorgehensweise. So führte die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)disilan-1,2-diyldikalium mit Germaniumdichlorid\*Dioxan in Gegenwart des N-heterocyclischen Carbens zur Bildung von Octakis(trimethylsilyl)cyclotetrasilan (Gleichung 22).



Gleichung 22: Umsetzung eines Oligosilyl-1,2-Dianions mit  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  und  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$

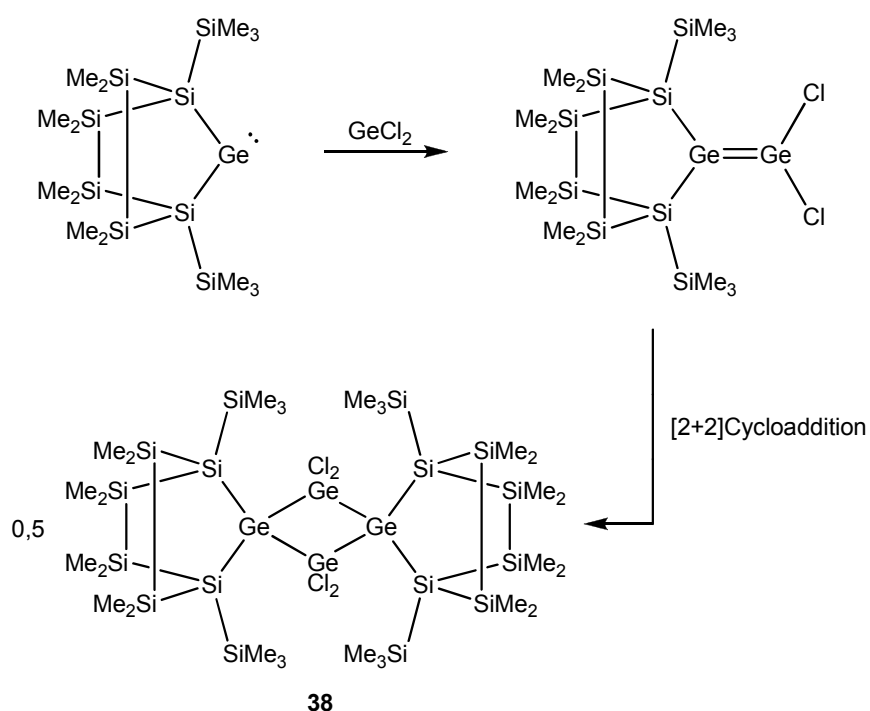
Neben offenkettigen Oligosilyldianionen wurden auch monocyclische Dianionen als Substrat verwendet. Der Einsatz eines monocyclischen Nucleophils, hier 1,4-Bis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexansilan-1,4-diyldikalium, mit Germanium(II)chlorid\*Dioxan führte zur Bildung einer Reihe von Produkten, sofern weder ein Trialkylphosphan oder ein N-heterocyclisches Carben zur Stabilisierung des Gernylenes eingesetzt wurde. Trotz der weitgehend nicht trennbaren Produktmischungen konnten in zwei Fällen Kristalle erhalten werden, welche für Röntgenkristallographische Untersuchungen geeignet waren.

Im ersten Fall wurde eine tetracyclische Verbindung gefunden, die aus zwei annelierten [2.2.2]Bicyclen besteht, welche sich eine endocyclische  $\text{Ge}=\text{Ge}$  Doppelbindung teilen. Diese Verbindung dürfte auf ähnliche Weise gebildet werden wie das bicyclische Digermen **37** (Schema 12).



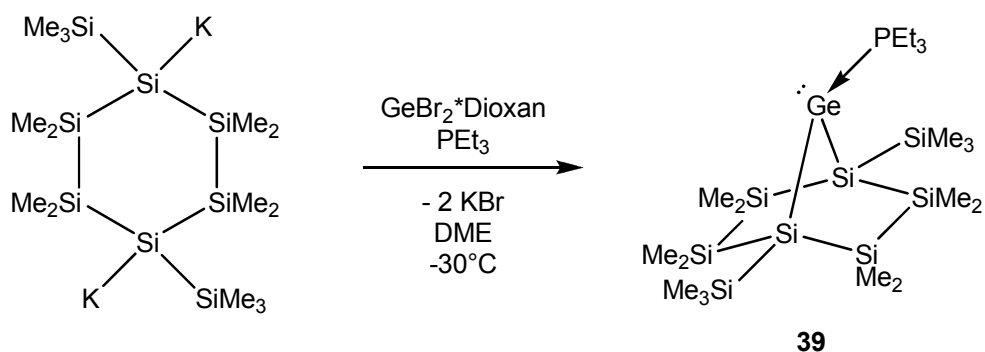
Schema 12: Vermuteter Reaktionsweg zur Bildung von **37**

Im zweiten Fall konnte die Struktur einer pentacyclischen Verbindung ermittelt werden. Dieses gesättigte Organosilagerman zeigt einen teilweise Chlor-substituierten, viergliedrigen Germanium-Ring (**38**) (Schema 13). Die Bildung dieser Verbindung könnte womöglich durch eine *head-to-tail* [2+2]Cycloaddition erfolgt sein, wobei die dafür benötigte Ausgangssubstanz durch Addition eines Äquivalents Germaniumdichlorid an ein bicyclisches Germeylen entstanden sein könnte. Im Unterschied zum zuvor beschriebenen Fall wurde hierbei allerdings statt nur einem Äquivalent Germaniumdichlorid\*Dioxan die dreifache Menge eingesetzt.



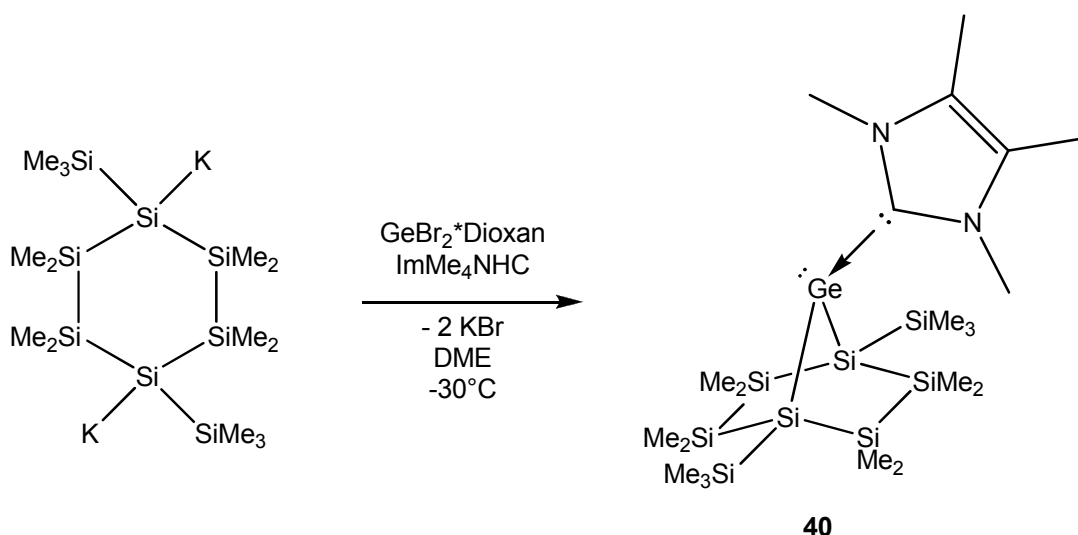
Schema 13: Vermutete Bildung des pentacyclischen Oligosilagermans **38**

Das sowohl aus mechanistischer als auch synthetischer Hinsicht interessante bicyclische Oligosilanylgermylen Intermediat konnte durch Donor-Stabilisierung mittels Triethylphosphan NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Gleichung 23). Die Verbindung lässt sich zwar im Gegensatz zum  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten, viergliedrigen Cyclo **39** isolieren, jedoch zersetzt sich auch diese Verbindung binnen weniger Stunden bei Raumtemperatur.



Gleichung 23: Darstellung des  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Bicyclogermylens **39**

Durch Verwendung eines stärkeren Donors,  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$ , konnte das stabilisierte Bicyclogermylen (**40**), in Form einer gelben kristallinen Verbindung, isoliert und kristallographisch untersucht werden. Zur Synthese der Verbindung wurde  $\text{GeBr}_2\cdot\text{Dioxan}$  und  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$  in DME bei  $-30^\circ\text{C}$  vorgelegt und eine vorgekühlte Lösung der entsprechenden cyclischen Oligosilanyldikalium-Verbindung langsam zugegeben.



Gleichung 24: Darstellung von **40**

**40** ist, im Gegensatz zu den anderen NHC-stabilisierten Germylen-Verbindungen, in Pentan wesentlich schlechter löslich. In Benzen und Toluol ist die Löslichkeit nicht merklich von jener der anderen Derivate verschieden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden besser zur Stabilisierung von disilylierten Germylenen geeignet ist, als Triethylphosphan bzw. Trimethylphosphan. Dies zeigt sich vor allem in der Darstellung von **30** ausgehend von **28**. Die Struktur des NHCs ermöglicht eine geringere sterische Wechselwirkung mit dem Germylen-gebundenen Silanyl-Gerüst als im Falle des Triethylphosphans.

Die fünfgliedrigen Cyclen **28** und **29** erwiesen sich als flexibel genug um eine stabile Bindung zwischen Germylen und Triethylphosphan ausbilden zu können (Abbildung 24). Der Unterschied in der Stabilität zwischen den Phosphan- und den NHC-kordinierten

Derivaten ist hierbei nur gering. Der rigidere viergliedrige Cyclus hingegen war zwar mit Trimethylphosphan als Lewis-Base darstellbar, jedoch erwies sich die Ge-P Bindung hier als sehr schwach. Erst die Verwendung eines NHCs ermöglichte im Falle dieses Germylens die Isolierung. Die Verringerung der Größe des Cyclus wirkte sich dabei stark auf die Stabilität der entsprechenden Lewis-Säure-Base Addukte aus. Das bicyclische System verhielt sich, in einem etwas schwächeren Ausmaß, analog zu den gespannten viergliedrigen Cyclen.

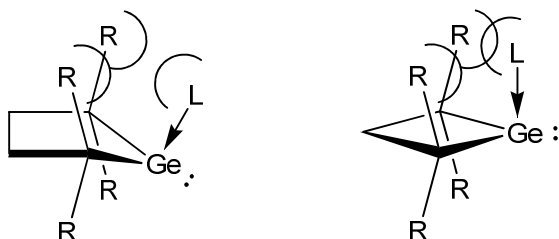
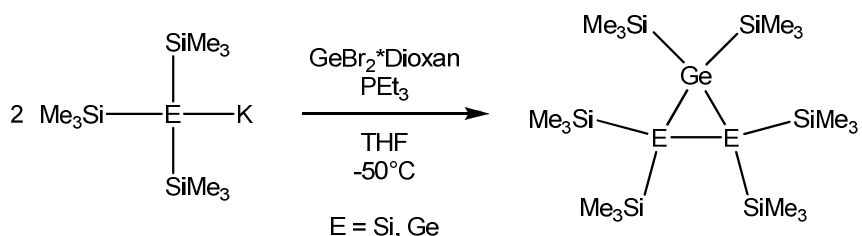


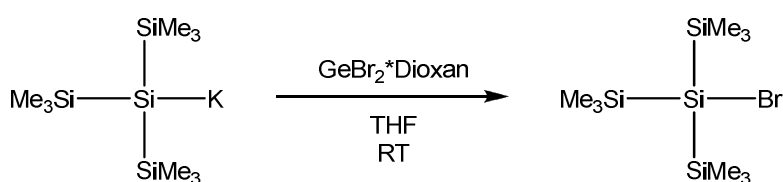
Abbildung 24: Illustration der Wechselwirkung zwischen der stabilisierenden Lewis-Base und dem Oligosilanyl-Gerüst für vier- bzw. fünfgliedrige Cyclen

Die Synthese von entsprechenden, acyclischen Germylen Derivaten zeigt diese Situation in einer noch drastischeren Variante. Die Übersetzung der eingangs beschriebenen Umsetzungen von Stalke und Heine bzw. Geanangel und Mitarbeitern auf die Vorgehensweise wie sie zur Darstellung von **28** bzw. **29** verwendet wurde, führte nicht zur Bildung von stabilisierten Germylenen (Gleichung 25).<sup>40,41</sup>



Gleichung 25: Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) mit  $\text{GeBr}_2^*\text{Dioxan}$  und  $\text{PET}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$

Bei Raumtemperatur wurde bei der Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$  mit  $\text{GeBr}_2^*\text{Dioxan}$  sauber und in guter Ausbeute  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiBr}$  gebildet (Gleichung 26).



Gleichung 26: Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$  mit  $\text{GeBr}_2^*\text{Dioxan}$  Raumtemperatur



Allerdings ist dieser Zugang zu Tris(trimethylsilyl)silylbromid angesichts des äußerst kostenintensiven Halogenierungsmittels und der Bandbreite an alternativen Darstellungsmethoden synthetisch nicht sinnvoll.<sup>49-51</sup>

Nach wie vor waren lediglich die entsprechenden, dreigliedrigen Cyclen die einzigen NMR spektroskopisch nachweisbaren Produkte in den dunkelroten Reaktionslösungen. Die intensive Färbung der Reaktionslösung wurde vermutlich von einer nicht näher untersuchten Verbindung verursacht. Dabei könnte es sich um stabile Germyl-Radikale handeln.

Eine ESR Messung des nach der Aufarbeitung erhaltenen Extraktes, welche mehr als eine Woche nach der Umsetzung durchgeführt wurde, zeigte Resonanzen die mit einem bekannten, trisilylierten Germyl-Radikal vergleichbar sind (Abbildung 25).<sup>52</sup> Über derart stabile Organogermanium-Radikale wurden bereits von Lappert et al. berichtet.<sup>53,54</sup>

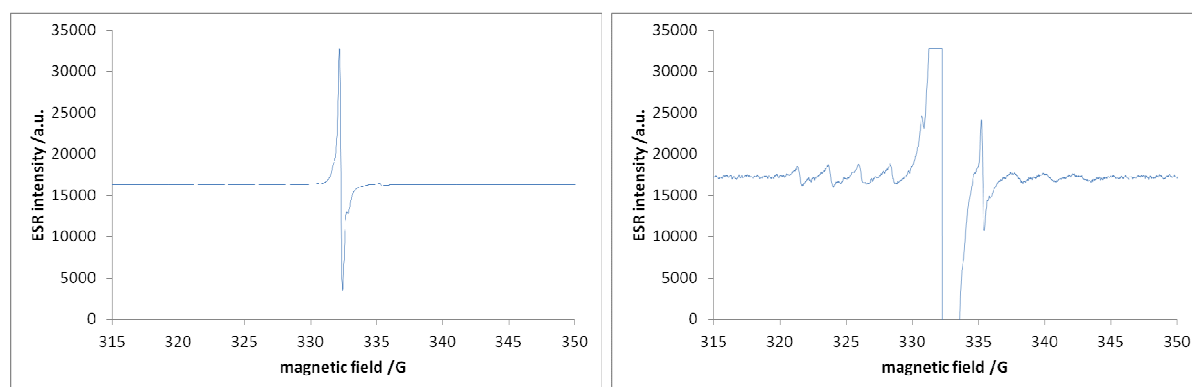
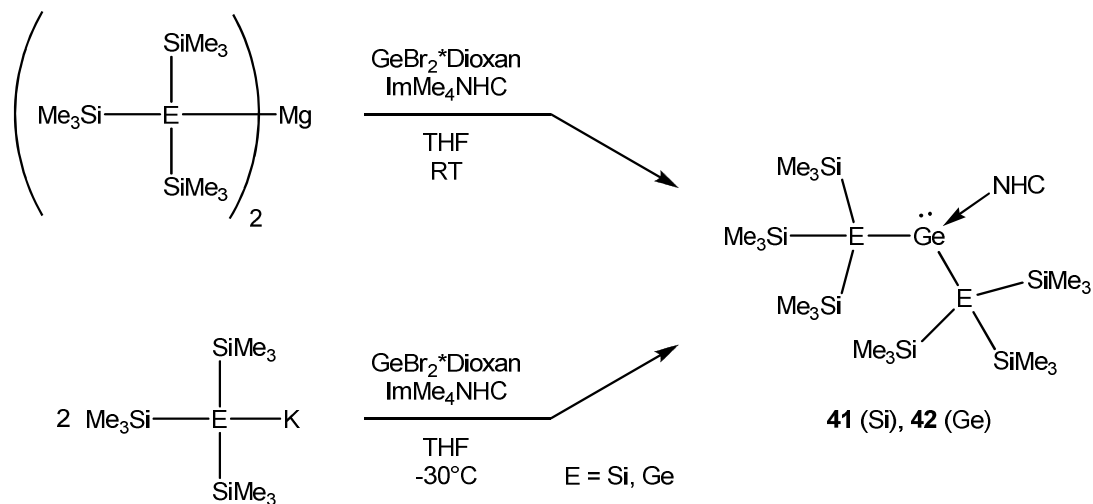


Abbildung 25: ESR-Spektren des Rohproduktes einer Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$  mit  $\text{GeBr}_2$ \*Dioxan in THF bei  $-50^\circ\text{C}$

Grundsätzlich erwies sich jedoch Triethylphosphan als ungeeignet ein potentielles Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]- bzw. Bis[tris(trimethylsilyl)germyl]germylen zu stabilisieren. Die Arbeit von Castel und Mitarbeitern zeigte, dass acyclische Germylene mittels N-heterocyclischer Carbene stabilisiert werden können.<sup>42</sup> Der Einsatz eines N-heterocyclischen Carbens als  $\sigma$ -Donor ermöglichte die Synthese und Isolation von zweifach Tris(trimethylsilyl)silyl- (**41**) bzw. Tris(trimethylsilyl)germyl-substituierten Germylenen (**42**) (Schema 14).

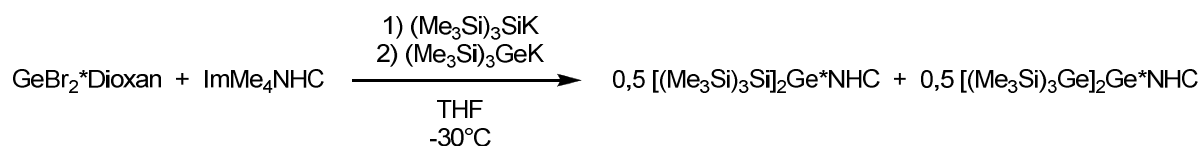
Hierzu wurde eine Lösung von Bis(tris(trimethylsilyl)silyl)magnesium bzw. Bis(tris(trimethylsilyl)germyl)magnesium zu einer Suspension von Germanium(II)bromid\*Dioxan und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden zugetropft. Die beiden acyclischen Germylen-Derivate sind auch durch Umsetzung der entsprechenden Silyl- bzw. Germylkalium Verbindungen,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), mit  $\text{GeBr}_2$ \*Dioxan in Gegenwart des NHCs darstellbar.



Schema 14: Darstellung von NHC-stabilisierten, acyclischen, disilylierten bzw. digermylierten Germynen

Allerdings wurde hierfür die Reaktionstemperatur, wegen der höheren Reaktivität der Kalium Verbindungen, auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gesenkt. Dies erlaubt eine Verkürzung des Syntheseweges um eine Stufe, da die gebräuchliche Methode zur Darstellung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]_2\text{Mg}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) darin besteht  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) mit einer aliquoten Menge  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zu transmetallieren.<sup>11,12</sup>

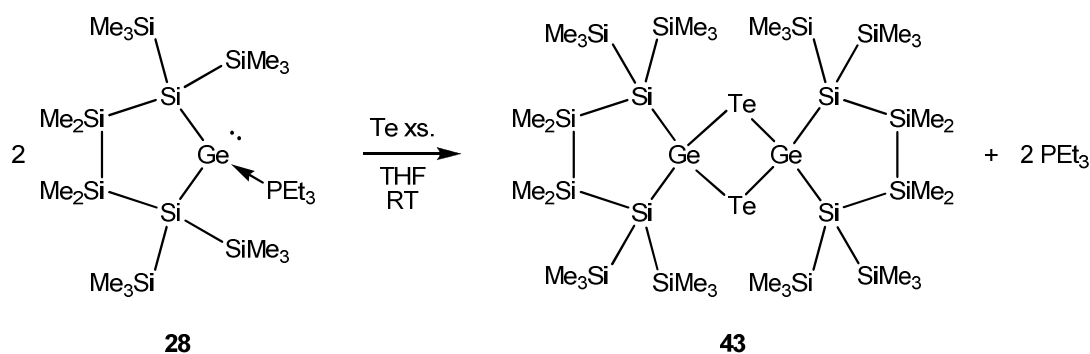
Angesichts des Umstandes, dass Castel und Mitarbeiter unter Verwendung eines etwas sperrigen N-heterocyclischen Carbens, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden, nur eine einfache Substitution des Germanium(II)chlorids erzielten, wurde versucht durch sequenzielle Zugabe zweier verschiedener Nucleophile ein asymmetrisches Germynen darzustellen (Gleichung 27). Die anschließende NMR Analyse dieser Umsetzung zeigte allerdings eine Mischung von Bis(tris(trimethylsilyl)silyl)germylen\*NHC und Bis(tris(trimethylsilyl)germyl)germylen\*NHC zu gleichen Teilen.



Gleichung 27: Sequenzielle Umsetzung von  $\text{GeBr}_2 \cdot \text{Dioxan}$  mit zwei verschiedenen Nucleophilen

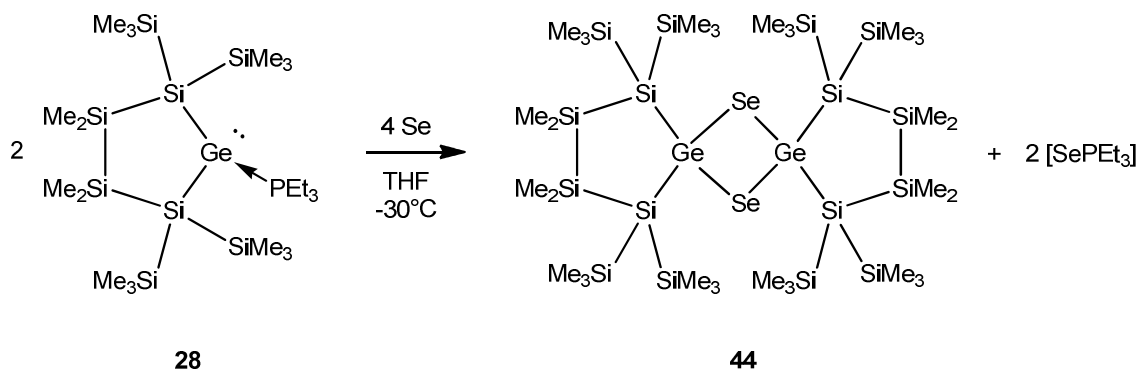
Das 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( $\text{ImMe}_4\text{NHC}$ ) verlangsamt somit nicht den zweiten Substitutionsschritt. Das Intermediat  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{Br})\text{Ge} \cdot \text{NHC}$  scheint sogar im Vergleich zu solvatisiertem  $\text{GeBr}_2$  reaktiver zu sein. Denn bei gleicher Reaktivität von Ausgangsnucleophil und Intermediat müsste rein statistisch betrachtet ein merklicher Anteil an asymmetrischem Produkt gebildet werden. Ein Produkt von dem angenommen wird, NMR Resonanzen zu zeigen, welche von den beiden symmetrischen Produkten unterscheidbar sind.

Auf gleiche Art und Weise wurde  $\text{GeBr}_2$ \*Dioxan in Gegenwart von  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$  erst mit einem Äquivalent Tris(trimethylsilyl)silylkalium und nach zehn minütiger Pause mit 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium umgesetzt. Die NMR Analyse ergab auch in diesem Fall, dass lediglich zwei Produkte gebildet wurden, Bis(tris(trimethylsilyl)silyl)germylen\*NHC und das cyclische, NHC-stabilisierte Germylen **30**. Die Bildung von **30** wurde in weiter Folge mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Umsetzung von Germanium(II)bromid und  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$  mit zwei Äquivalenten eines sterisch anspruchsvolleren Oligosilanylanions, 1,1,2,2-Pentakis(trimethylsilyl)disilanylkalium, führte zur Bildung einer Vielzahl nicht trennbarer Produkte. Die äquimolare Reaktion von **41** mit Kalium-*tert*-butanolat in THF, zeigte bei der NMR spektroskopischen Untersuchung die saubere Bildung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium und *tert*-Butyl(trimethylsilyl)ether nebst verbliebenem Ausgangsmaterials. Bei Verwendung zweier Äquivalente Kalium-*tert*-butanolat, in Benzen mit Kronenether (18-Krone-6), wurde jegliches Substrat zu den bereits genannten Verbindungen sauber umgesetzt. Die Bildung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium wurde durch Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan zu Tetrakis(trimethylsilyl)silan bestätigt. In beiden Fällen blieben die Reaktionsmischungen klar und zeigten keine Bildung von Niederschlag.



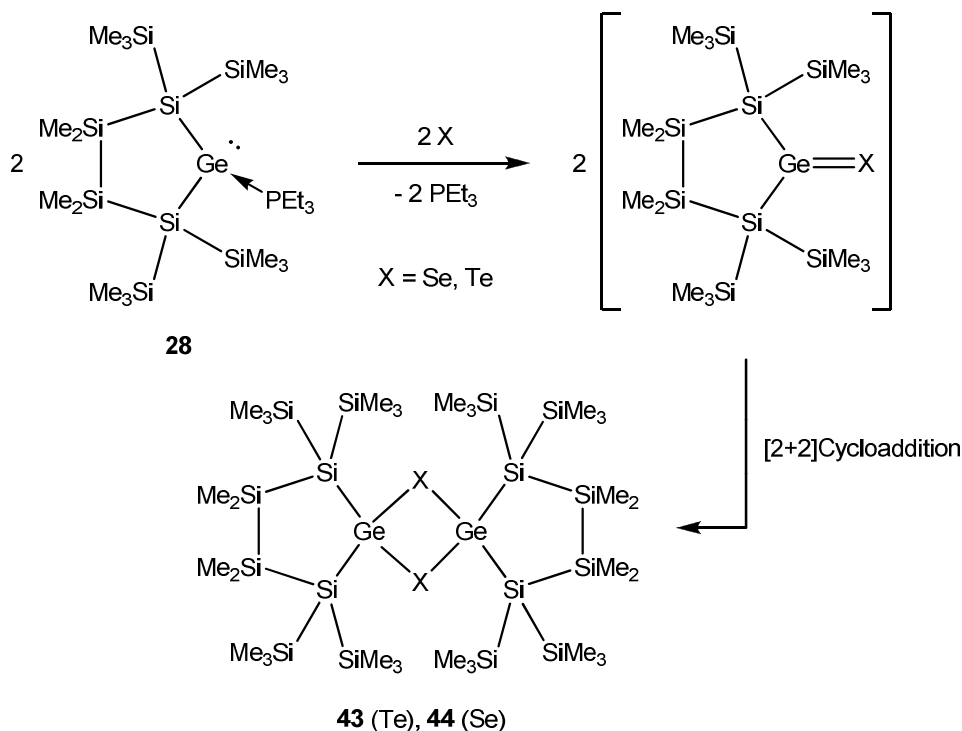
Gleichung 28: Umsetzung von **28** mit Tellur bei Raumtemperatur

Reaktionen von Germylenen mit verschiedenen schwereren Chalkogeniden erwiesen sich in der Vergangenheit als Zugang zu Derivaten von schwereren Keton Analoga bzw. gesättigten Germylchalkogeniden.<sup>55-59</sup> Durch Umsetzung von **28** mit Tellur in THF wurde die orange Dispiro-Verbindung, 5,7-Digerma-6,13-ditellura-1,1,4,4,8,8,11,11-octakis-(trimethylsilyl)octamethyldispiro[4.1.4.1]-dodecasilan (**43**), erhalten. Der zentrale  $\text{Ge}_2\text{Te}_2$ -Ring ist vermutlich das Produkt einer *head-to-tail* [2+2] Cycloaddition eines Germatelluron-Intermediates (Schema 15). Das Triethylphosphan wurde nach der Reaktion in freier, unkoordinierter Form mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopisch nachgewiesen.



Gleichung 29: Umsetzung von **28** mit Selen bei -30°C

Die Umsetzung von **28** mit Selen in THF bei Raumtemperatur bzw. großem Überschuss an Selen führte, im Gegensatz zur Tellur Reaktion, zur Bildung von mehreren Produkten. Im Unterschied zur Tellur Umsetzung fand, laut <sup>31</sup>P NMR spektroskopischer Analyse, allerdings auch eine Reaktion zwischen Selen und dem freigesetzten Triethylphosphan unter Bildung von Triethylphosphanselenid statt. Wird die Reaktion allerdings bei einer Reaktionstemperatur von -30°C und stöchiometrischer Berücksichtigung der Bildung des Nebenproduktes durchgeführt, so wird die entsprechende gelbe Diselenadispireno-Verbindung erhalten (Gleichung 29). Das Nebenprodukt konnte jedoch nicht durch Kristallisation abgetrennt werden.



Schema 15: Vermuteter Reaktionsweg der Bildung der Chalkolgen Derivate **43** bzw. **44**

Sowohl die Tellur- (**27**) als auch die Selen-Verbindung (**28**) erweisen sich als nicht stabil und zeigten Zersetzung bei Raumtemperatur. Dies könnte eventuell auf Verun-

reinigungen durch das entsprechende Chalkogenid im isolierten Produkt zurück zu führen sein, da ein großer Überschuss von Selen selbst bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Reaktionstemperatur zu Nebenreaktionen führte.

### 2.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-tetramethylcyclopentasilan-2-ylen\* $\text{PET}_3$  (**28**) zeigt bei Raumtemperatur lediglich eine einzige Resonanz für die Trimethylsilyl-Substituenten (Abbildung 26). In den  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren weisen die entsprechenden Signale zusätzlich noch eine starke Verbreiterung auf. Aufgrund der Symmetrie der Verbindung sollte, unter Vernachlässigung der Kopplung zum  $^{31}\text{P}$ -Nucleus, eine zweite Resonanz beobachtbar sein. Die Signale der im Ring befindlichen Silicium-Atome zeigen im Gegensatz zur Trimethylsilyl-Signal im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum keine wesentliche Verbreiterung auf. Jedoch sind die Kopplungen zum Phosphan-Liganden sichtbar.

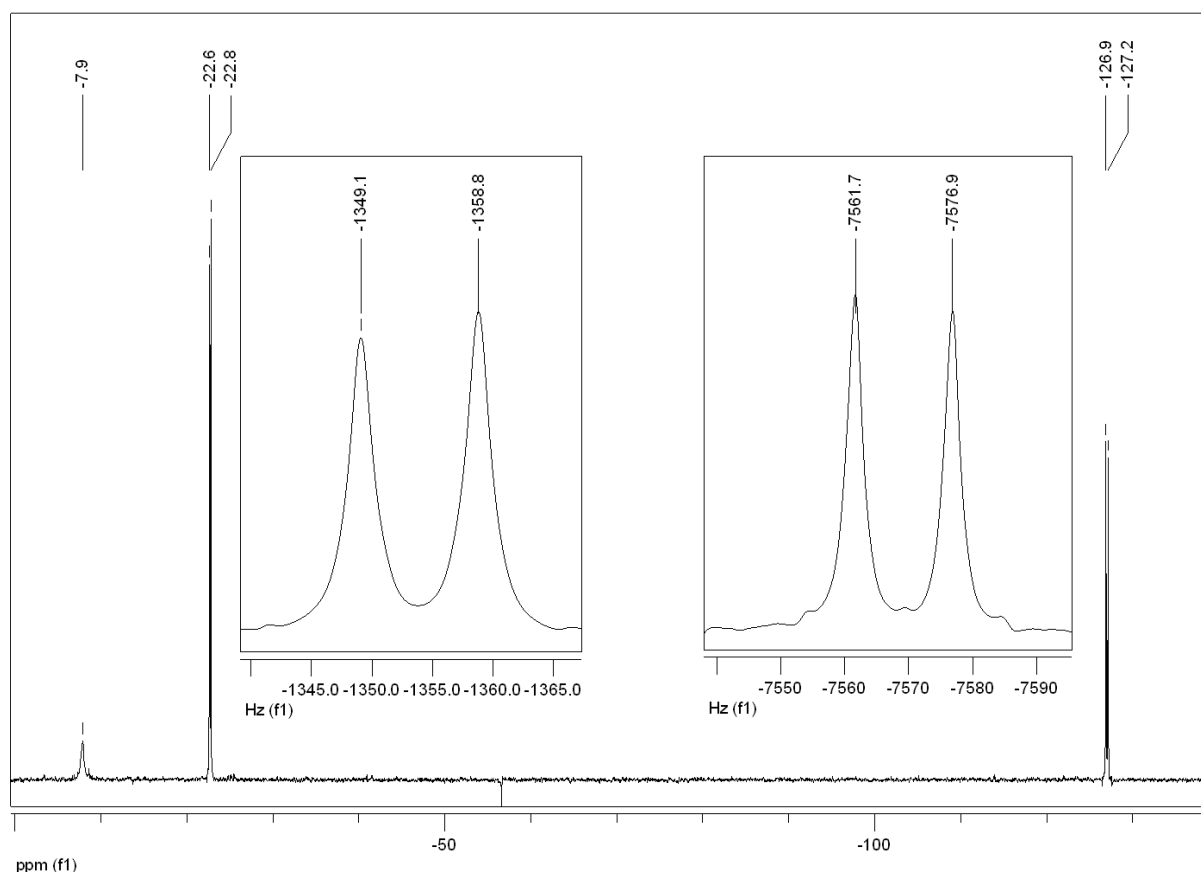


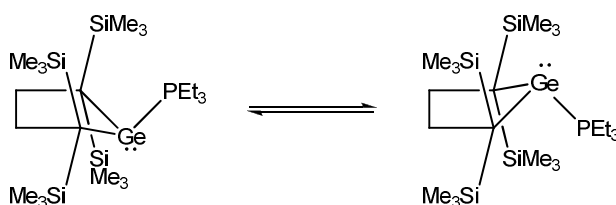
Abbildung 26:  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum von **28** bei Raumtemperatur

Die über zwei Bindungen gehende Kopplung zu den Silicium-Atomen in  $\alpha$ -Position des Germylens zeigt ein Ausmaß von  $^2J_{\text{Si-P}} = 15,2$  Hz unter Dublierung des Signals. Die Kopplung zu den verbrückenden  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen beträgt  $^3J_{\text{Si-P}} = 9,7$  Hz.

Die Methyl-Substituenten zeigen keine Kopplung zum Phosphan. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signale sind mit -7,9 ppm ( $\text{SiMe}_3$ ), -22,7 ppm ( $\text{SiMe}_2$ ) und -127,1 ppm ( $\text{Si}_q$ ) mit denen der strukturanalogen gesättigten und permethylierten Verbindung, 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan (-7,4 ppm ( $\text{SiMe}_3$ ), -24,5 ppm ( $\text{SiMe}_2$ ), -122,2 ppm ( $\text{Si}_q$ ), vergleichbar.<sup>60</sup>

Dem Germanium-freien 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan, mit einer Abweichung von maximal 2 ppm, sind sie ebenfalls sehr ähnlich.<sup>61</sup> Der  $\text{PEt}_3$ -Ligand zeigt eine Verschiebung von 14,8 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum. Die Resonanz des freien Triethylphosphans liegt zum Vergleich bei -21 ppm, gemessen in Benzen- $d_6$ .

Die Form der Trimethylsilyl-Resonanz in den NMR Spektren lässt darauf schließen, dass die Konfiguration des Ge-Atoms nicht stabil ist und bei Raumtemperatur nur eine Koaleszenz der beiden möglichen Isomere beobachtet wurde (Gleichung 30).



Gleichung 30: Vereinfachte Illustration der beiden möglichen Isomere von **28** bzw. **29**

Eine schrittweise Erhöhung der Messtemperatur bewirkt eine höhere Austauschgeschwindigkeit welche sich in der Verschmälerung des Trimethylsilyl-Signals im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrums widerspiegelt. Bei Erniedrigung der Temperatur auf  $0^\circ\text{C}$  verschwindet die Trimethylsilyl-Resonanz praktisch vollkommen in der Basislinie. Bei weiterem Absenken der Temperatur werden zwei neue Verschiebungen sichtbar, welche ebenfalls  $^{29}\text{Si}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen aufweisen. Im Zuge der Temperatursenkung wird auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signal der quartären Si-Atome, relativ zur Dimethylsilylen-Verschiebung, verschmälert.

Die Situation für das Germanium-reichere Derivat 1,2,3-Trigerm-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-ylen\* $\text{PEt}_3$  (**29**) sieht bei Raumtemperatur anders aus (Abbildung 27). Der formale Austausch der beiden Silizium-Substituenten am Germolen durch Germanium führt dazu, dass bei Umgebungstemperatur die NMR-Spektroskopie Seitendifferenzierung zeigt.

Die höhere konfigurative Stabilität im Vergleich zu **28** begründet sich unter Umständen in der leicht verringerten Wechselwirkung des Triethylphosphans mit den Trimethylsilyl-Gruppen, da der Ersatz von Silizium durch Germanium mit einer leichten Vergrößerung der Bindungslängen einhergeht. Das würde zu einer Stabilisierung der Ge-P-Bindung führen und somit den Wechsel zwischen den beiden Konfigurationen verlangsamen (Gleichung 30). Mit -2,0 ppm ( $^3J_{\text{SiP}} = 13,6 \text{ Hz}$ ) und -4,1 ppm ( $^3J_{\text{SiP}} = 7,9 \text{ Hz}$ ) für die

Trimethylsilyl-Gruppen sowie  $-16,9$  ppm ( $^3J_{\text{SiP}} = 7,8$  Hz) für die verbrückenden Dimethylsilylen-Einheiten zeigen die beiden tetravalenten Germanium-Atome einen erheblichen Einfluss auf die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen der verbliebenen Silizium-Atome im Vergleich mit **28**.

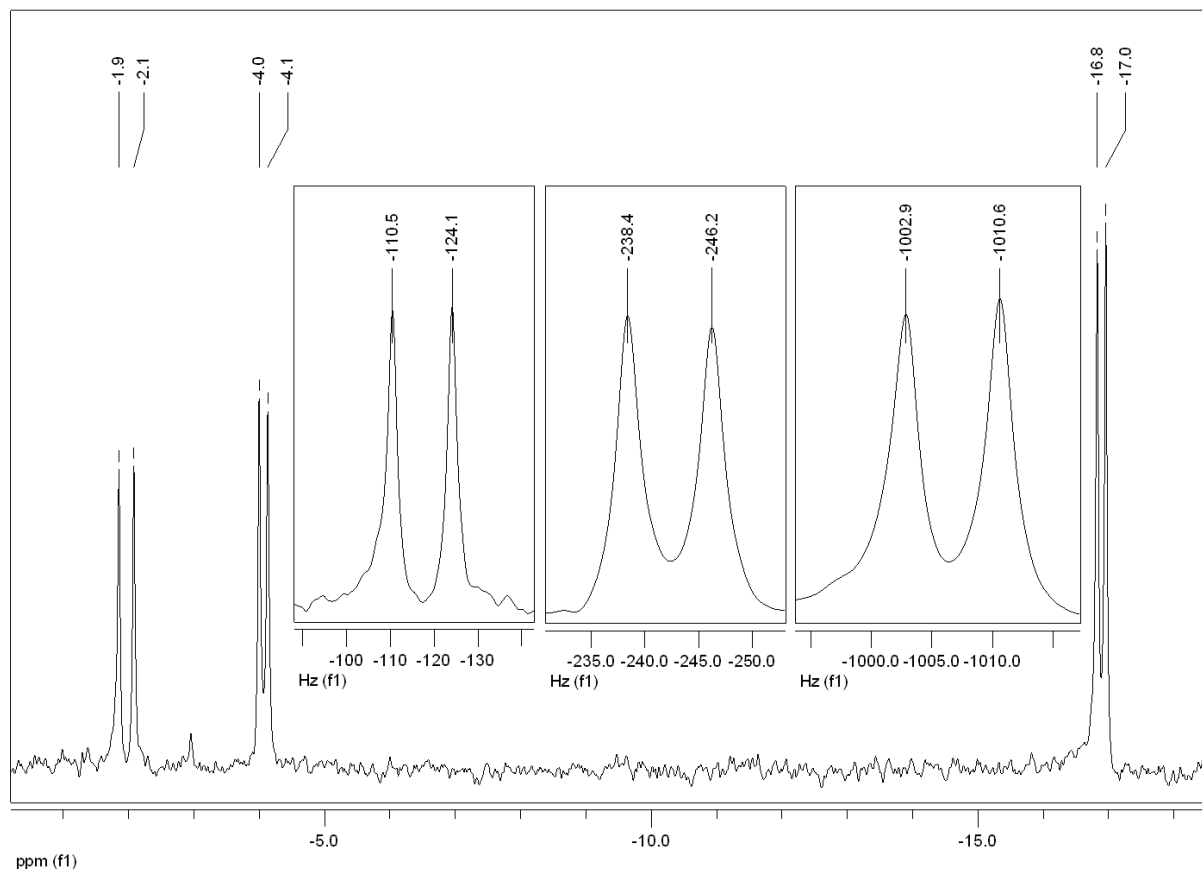


Abbildung 27:  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum von **29** bei Raumtemperatur

Das Ausmaß der Veränderung entspricht dem von ähnlichen gesättigten Organooligosilanen im Vergleich mit Derivaten mit analogem Austausch von Silizium durch Germanium an quaternären Positionen.<sup>3,4</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung des Triethylphosphans erfährt mit  $15,0$  ppm praktisch keine Veränderung. Die Kopplung des Phosphor-Liganden zu den Silizium-Atomen liegt im Ausmaß von  $7,8$  bis  $13,6$  Hz. Eine  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung ist für die Si-gebundenen Methyl-Gruppen nicht zu erkennen.

Die NMR Spektren der NHC-stabilisierten Derivate der beiden fünfgliedrigen Cyclen, **30** und **31**, sind vergleichsweise simpler als jene von **28** und **29**. Das  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum von **30** zeigt lediglich die Verschiebung der  $\text{Me}_4\text{Si}_2$ -Brücke bei  $-18,8$  ppm und der beiden quaternären Silicium-Atome bei  $-120,0$  ppm. Die Trimethylsilyl-Resonanzen sind bei Raumtemperatur nur in den  $^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren als stark verbreitete Signale zu erkennen. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebung der Trimethylsilyl-Substituenten wurde, aufgrund des dynamischen Verhaltens der Verbindung, erst durch Veränderung der Messtemperatur sichtbar. Die  $^{13}\text{C}$  Resonanz des Carben-Kohlenstoffes liegt bei  $174,0$  ppm.

Das digermylierte Germylen Derivat **30** zeigte ebenso wie **29** eine langsamere Isomerisierung verglichen mit den entsprechenden disilylierten Verbindungen **28** und **30**. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Messung zeigt zwei Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen bei -2,8 und -3,9 ppm sowie eine Verschiebung bei -13,2 ppm, welche der Tetramethyldisilylen-Brücke zugeordnet werden kann. Die  $^{13}\text{C}$  Verschiebung des Carbens befindet sich bei 175,7 ppm.

Die  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopische Untersuchung von **32** zeigt Resonanzen bei -69,7 ppm für die im viergliedrigen und -94,1 ppm für die ausschließlich im fünfgliedrigen Ring befindlichen quartären Silizium-Atome. Die im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen, Octakis(trimethylsilyl)cyclotetrasilan -91,1 ppm ( $\text{Si}_q$ ) bzw. 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan -127,1 ppm ( $\text{Si}_q$ ), stärker zu tiefem Feld verschobenen Wert werden auf den elektronischen Einfluss des Germanium in den benachbarten Positionen im Molekül sowie den kombinierten Einfluss der Spannungen der drei Cyclen zurückgeführt.<sup>60,62</sup> Die Dimethylsilylen-Brücken (-17,2 bzw. -25,1 ppm) sowie die Trimethylsilyl-Gruppen (-1,5, -6,7, -6,9 und -8,7 ppm) erfahren diesen Effekt nur mehr in vergleichsweise abgeschwächter Form. Die verbrückenden (-11,6 und -21,0 ppm) bzw. terminalen Silyl-Gruppen (-0,7, -1,0, -1,3 und 1,8 ppm) im Ge-reicheren Derivat **33** spiegeln den verstärkten Effekt des Germaniums in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen wider.

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Bildung der tricyclischen Verbindungen wurde versucht die Umsetzung zeitlich möglichst früh mittels NMR-Spektroskopie zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde ein NMR-Röhrchen erst mit einer Lösung des Germylen-Phosphan-Adduktes in Benzen- $d_6$  befüllt und die Lösung eingefroren. Darüber wurde wenige Millimeter hoch eine reine Lösungsmittelschicht auf gleiche Art aufgebracht und schließlich mit einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  überschichtet und ebenfalls gefroren. Die Lösungsmittelmenge wurde so gewählt, dass das Gesamtvolumen etwa 0,5 ml entsprach. Die feste, geschichtete Reaktionsmischung wurde erst beim NMR-Spektrometer über den Fließpunkt des Lösungsmittels erwärmt und sofort vermessen.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum zeigte hierbei Resonanzen welche zwei Verbindungen zugeordnet wurden: zum Ersten der tricyclischen Verbindung **32** und zum Zweiten dem vermuteten Silagermen-Intermediat (Abbildung 28). Bei Verwendung konzentrierter Lösungen wurden Nebenprodukte gebildet, welche angesichts der Konzentrationsabhängigkeit vermutlich von verschiedenen intermolekularen Reaktionen herrühren.

Die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR Werte zum Silagermen-Intermediat stützt sich nebst Symmetrie auf das Signal bei 146,9 ppm, welches dem ungesättigten Si-Atom im Ring zugeordnet wird. Andere Beispiele für cyclische Verbindungen mit weitgehend silylierten Ge-Si Doppelbindungen zeigen ähnliche Werte für die entsprechenden Silicium-Atome: 99,3 ppm für ein Disilagermen bzw. 124,2 ppm für ein Derivat des Selben erweitert auf einen fünfgliedrigen Ring.<sup>63,64</sup> Die Resonanzen der anderen Si-Atome sind mit jenen des



Dimers **32** vergleichbar und unterscheiden sich nur um wenige ppm. Die Trimethylsilyl-Gruppe am Germanium wird dem Signal bei 1,7 ppm zugeordnet (-1,1 ppm in **32**) die weiteren bei -5,6, -6,8 und -6,9 ppm sind Si-gebunden (-6,1, -6,4 und -8,2 ppm in **32**). Auch die SiMe<sub>2</sub>-Einheiten mit -20,2 und -23,9 ppm (-17,0 und -24,9 ppm in **32**) sowie das quartäre Si-Atom mit -96,4 ppm (-93,4 ppm in **32**) zeigen erhebliche Ähnlichkeit.

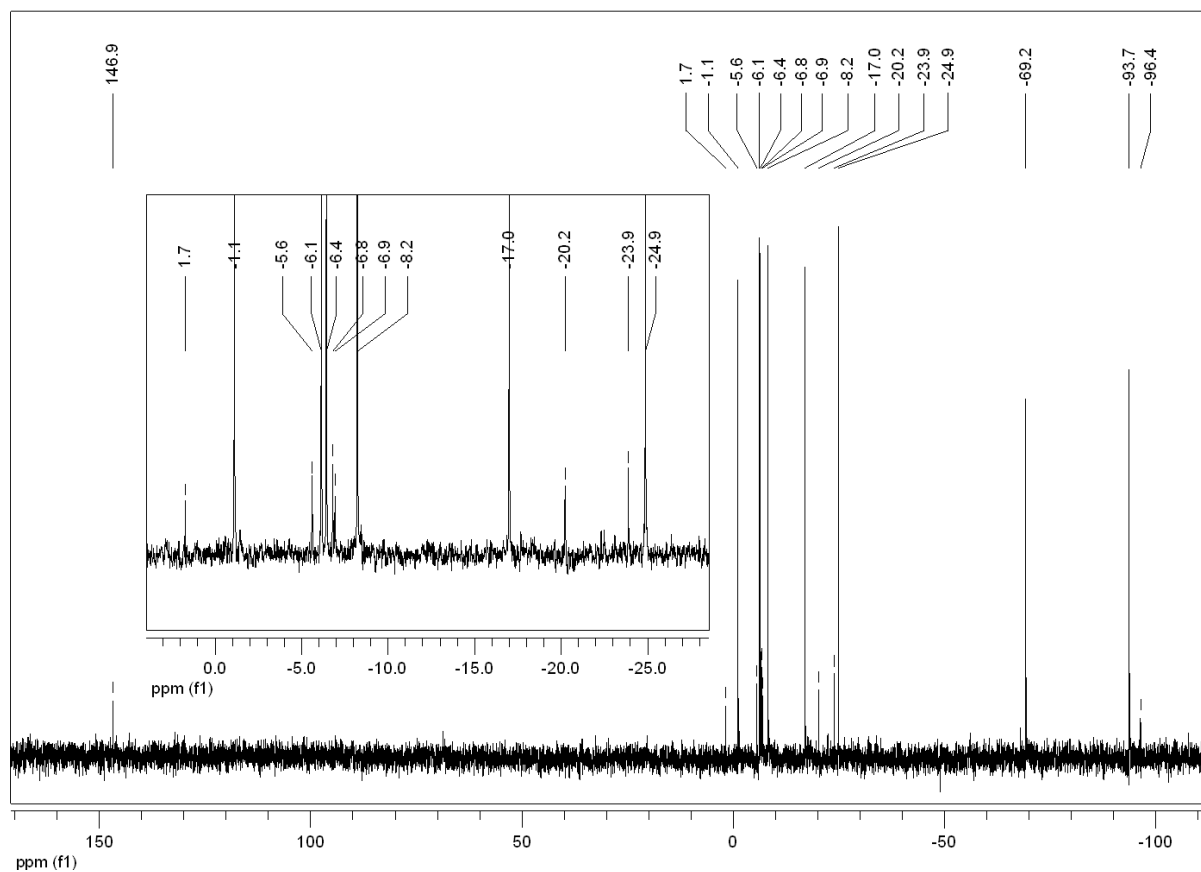
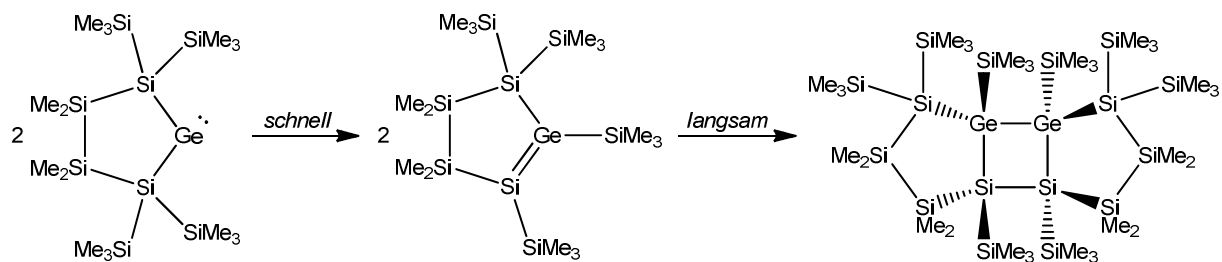


Abbildung 28: <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum der Darstellung von **32** nach ca. 30 min

Die ausschließliche Beobachtung des Produktes der intramolekularen 1,2-Silyl-Verschiebung gibt Hinweis darauf, dass die Dimerisierung des Silagermens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionsfolge zur Bildung von **32** ist (Schema 16). Die Umlagerung ist gegenüber der Dimerisierung alleine bereits wegen des Umstandes der intramolekularen Veränderung im kinetischen Vorteil und somit nicht konzentrationsabhängig. Hinzu kommt noch der sterische Einfluss der Substituenten am Ring, welche die Dimerisierung vermutlich verlangsamen, aber im Fall der Umlagerung nur recht geringen Einfluss besitzen.



Schema 16: Vermutete Reaktionsfolge nach der Abstraktion des Phosphan-Liganden von **28** zur Bildung von **32** mit der [2+2]Cycloaddition als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

Das  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des bicyclischen Digermens **35** zeigt eine Resonanz bei -9,7 ppm welche den Trimethylsilyl-Gruppen zugeordnet wird. In unmittelbarer Nähe befindet sich, mit -10,5 ppm, auch das Signal der beiden Dimethylsilyl-Brücken. Die Resonanz des quartären Silicium-Atoms liegt bei -92,7 ppm.

Das NHC-stabilisierte Derivat des viergliedrigen Cyclus **36** zeigt im  $^{29}\text{Si}$  NMR lediglich die Resonanz der  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe (-17,8 ppm) sowie der Germylen-gebundenen Silicium Atome (-103,5 ppm). Das stark verbreiterte Signal der vier Trimethylsilyl-Gruppen ist bei Raumtemperatur nur in den  $^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren ersichtlich. Die  $^{13}\text{C}$  Resonanz des Carbens liegt bei 177,4 ppm.

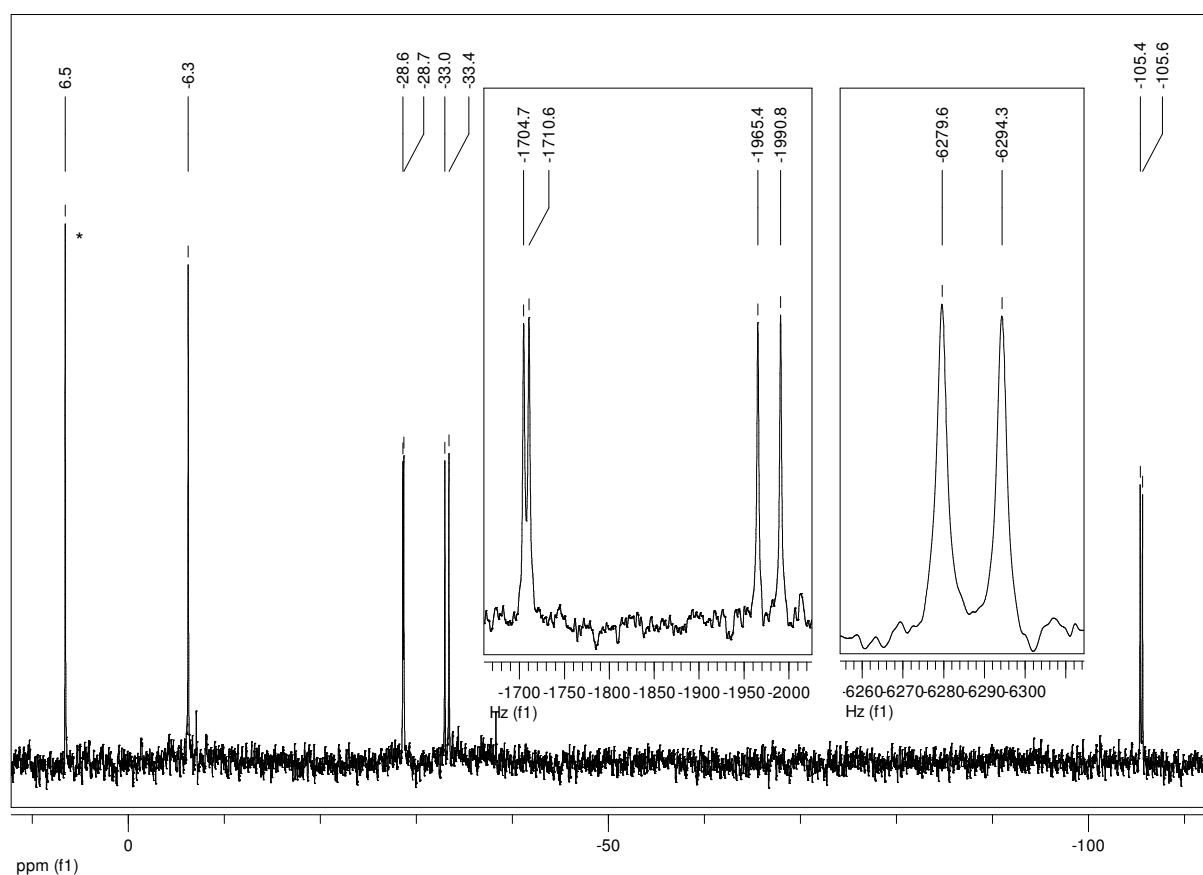


Abbildung 29:  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum der Darstellung von **39** vor der Aufarbeitung (\* *tert*-Butyltrimethylsilylether aus der Darstellung des cyclischen Dianions)

Das Triethylphosphan-stabilisierte Derivat zeigt im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum entsprechende Kopplungen zum  $^{31}\text{P}$  Nucleus des Triethylphosphan-Liganden (Abbildung 29). Die Trimethylsilyl-Resonanz liegt bei -6,3 ppm ohne eine Kopplung zum Phosphan zu zeigen. Die beiden  $\text{Me}_4\text{Si}_2$ -Brücken des Bicyclus weisen, aufgrund der Wechselwirkung des  $\text{PEt}_3$  mit dem leeren  $p$ -Orbitals des Germylens, eine Differenz von mehr als 4 ppm sowie unterschiedliche  $^{29}\text{Si}$ - $^{31}\text{P}$  Kopplungen auf. Das dublierte Signal des quartären Si-Atoms befindet sich bei -105,5 ppm.

Das tetracyclische Digermen **37**, welches in geringen Mengen aus der Zersetzung von **39** erhalten wurde, zeigt im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum angesichts der Symmetrie der Verbindung lediglich drei Signale. Die Trimethylsilyl-Resonanz befindet sich bei -6,2 ppm, das Dimethylsilyl-Signal bei -41,0 ppm und die quartäre Resonanz bei -83,9 ppm.

In NHC-stabilsierter Form zeigt das [2.2.1]bicyclische Germylen (**40**) Verschiebungen bei -6,0 ppm für die Trimethylsilyl-Gruppen bzw. -105,7 ppm für die quaternären Silicium-Atome. Die beiden  $\text{Me}_4\text{Si}_2$ -Brücken des Bicyclus zeigen den Einfluss des NHCs anhand zweier verschiedener Resonanzen (-29,6 bzw. -34,3 ppm). Diese Werte sind kaum von denen des Triethylphosphan-kooordinierten bicyclischen Germylens **39** verschieden. Die  $^{13}\text{C}$  Resonanz des Carbens wurde bei 175,6 ppm gefunden.

Das  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des acyclischen, disilylierten Germylens **41** zeigt jeweils eine Resonanz für die Trimethylsilyl-Gruppen (-8,6 ppm) und das Germylen-gebundene Si-Atom (-125,5 ppm). Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Messungen des N-heterocyclische Carbens zeigen, im Vergleich zum freien NHC, die doppelte Anzahl an Verschiebungen. Diese Seitendifferenzierung weist, unter Berücksichtigung der gewinkelten Struktur der Verbindung, darauf hin, dass die Ringebene des NHCs zwischen den beiden Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppen liegt. Der alternative Fall, dass die Ringebene um die C-Ge Bindungsachse um  $90^\circ$  gedreht wäre, würde ungeachtet der geänderten sterischen Situation keine Unterscheidung der beiden Seiten bewirken. Die Differenzen sind bei den  $^1\text{H}$  NMR Resonanzen der N-Methyl-Gruppen (3,52 bzw. 3,67 ppm) sind größer als bei den C-gebundenen Methyl-Gruppen (1,31 bzw. 1,41 ppm). Die  $^{13}\text{C}$  Verschiebung des Carben-Kohlenstoffs liegt bei 174,2 ppm.

Das digermylierte, acyclische Germylen **42** zeigt eine analoge Situation. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe liegt bei -4,1 ppm. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Spektren der Verbindung zeigen auch in diesem Fall die gleiche Seitendifferenzierung wie sie bereits zuvor bei **41** beobachtet wurde. Die  $^{13}\text{C}$  Resonanz des Carbens befindet sich bei 175,5 ppm.

Die beiden Chalkogenid-Verbindungen **27** und **28** zeigen NMR spektroskopisch nur geringe Unterschiede. Die Trimethylsilyl-Resonanzen befinden sich bei -3,2 (Te) bzw. -4,7 ppm (Se), die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Signale bei -30,4 (Te) bzw. -30,5 ppm (Se) und die quartäre Silicium-Resonanz jeweils bei -99,4 (Te) bzw. -92,6 ppm (Se).

### 2.1.4 Bestimmung kinetischer Daten durch temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-spektroskopischen Messungen an den beiden Triethylphosphan- bzw. ImMe<sub>4</sub>NHC-stabilisierten Derivaten, **28** und **30**, zeigen bei Raumtemperatur dynamisches Verhalten des Donors am Germylen. Dieses Verhalten wurde in weiterer Folge über den Temperaturbereich von -80 bis 70 °C untersucht. Bei Temperaturen über der Koaleszenztemperatur ( $T_C$ ), also  $T > T_C$ , vereinfacht sich das <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum im Falle der Trimethylsilyl-Gruppen bei beiden Verbindungen auf eine Resonanz. Die schnelle Umwandlung der beiden Konformere in einander erlaubt lediglich die Beobachtung einer Mittelung der Resonanzen. Zudem wird das Signal mit steigender Temperatur zusehends schmaler. Wird die Temperatur auf Werte unter  $T_C$  abgesenkt so wird eine Aufspaltung des einzelnen Signals in zwei separate Resonanzen beobachtet. Die Lebensdauer der beiden Isomere ist nun lange genug um sie einzeln beobachten zu können. Der Mechanismus der Umwandlung der beiden Konformere ineinander kann theoretisch durch eine Inversion am Germylens oder durch Dissoziation der Germylen-Ligand Bindung gefolgt von der Assoziation des Germylens mit der Lewis-Base in komplementärer Konformation. Wie bereits bei der Darstellung von **30** und **31** erwähnt scheint ein Inversions-Mechanismus wahrscheinlicher. Die Begründung hierfür besteht in darin, dass die Abstraktion des Phosphans und damit einhergehende Freisetzung des Germylens zu einer intramolekularen Umlagerung führt, welches in Form der Dimerisierungs-Produkte **32** und **33** isoliert wurden. Diese Begründung geht allerdings von der Annahme aus, dass die Dissoziations-/Assoziations-Reaktion und die intramolekulare Silyl-Verschiebung in vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Wenn die Umlagerung hingegen wesentlich langsamer verläuft, dann würde man diese Reaktion trotz zwischenzeitlicher Existenz eines freien Germylens nur entsprechend selten in Lösung beobachten.

Die Aufspaltung der beiden Signale, im Falle der Trimethylsilyl-Substituenten, erreicht bei -80 °C Werte von 33,9 Hz für das PEt<sub>3</sub>-stabilisierte (**28**) bzw. 133,3 Hz für das ImMe<sub>4</sub>NHC-stabilisierte Germylen (**30**). Diese Werte wurden für die weiteren Berechnungen als Differenz der beiden Resonanzen in Abwesenheit von Austauschvorgängen ( $\delta\nu$ ) verwendet. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten wurden die NMR-spektroskopischen Messungen verwendet, welche bei Temperaturen über der Koaleszenztemperatur durchgeführt wurden. Hierbei erfolgte die Berechnung der Lebenszeit der Konformere ( $\tau$ ) bzw. die Reaktionsraten ( $k$ ) über Formel 1 und die Beziehung  $k=1/\tau$ .<sup>65</sup>

$$\tau = \frac{2\Delta\nu}{(\delta\nu)^2}$$

Formel 1: Formel zur Berechnung der Lebenszeit ( $\tau$ ) eines Konformers<sup>65</sup>

Die Größe  $\Delta\nu$  steht für die Halbwertsbreite der Trimethylsilyl-Signale der bei schnellem Austausch (*fast exchange limit*) und wurde manuell aus den jeweiligen NMR-Spektren ermittelt. Die bestimmten Daten sind in Tabelle 17 für das  $\text{PEt}_3$ -stabilisierte (**28**) und in Tabelle 18 für das NHC-stabilisierte cyclische Germylen-Derivat (**30**) abgegeben.

Tabelle 17: Daten zum dynamischen Verhalten von **28**, ermittelt aus NMR spektroskopischen Messungen

| T [K] | $\Delta\nu$ [Hz] | $\tau$ [s]           | k [ $\text{s}^{-1}$ ] |
|-------|------------------|----------------------|-----------------------|
| 273   | 9,60             | $1,67 \cdot 10^{-2}$ | 59,8                  |
| 283   | 4,48             | $7,81 \cdot 10^{-3}$ | 128                   |
| 293   | 3,52             | $6,14 \cdot 10^{-3}$ | 163                   |
| 298   | 2,12             | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | 271                   |
| 303   | 1,96             | $3,42 \cdot 10^{-3}$ | 293                   |
| 308   | 1,81             | $3,16 \cdot 10^{-3}$ | 317                   |
| 313   | 1,67             | $2,91 \cdot 10^{-3}$ | 344                   |
| 318   | 1,67             | $2,91 \cdot 10^{-3}$ | 344                   |
| 323   | 1,56             | $2,72 \cdot 10^{-3}$ | 368                   |

Tabelle 18: Daten zum dynamischen Verhalten von **30**, ermittelt aus NMR spektroskopischen Messungen

| T [K] | $\Delta\nu$ [Hz] | $\tau$ [s]           | k [ $\text{s}^{-1}$ ] |
|-------|------------------|----------------------|-----------------------|
| 298   | 69               | $7,77 \cdot 10^{-3}$ | 129                   |
| 303   | 40               | $4,50 \cdot 10^{-3}$ | 222                   |
| 308   | 26,4             | $2,97 \cdot 10^{-3}$ | 336                   |
| 313   | 16,4             | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | 542                   |
| 318   | 14,6             | $1,64 \cdot 10^{-3}$ | 608                   |
| 323   | 9,4              | $1,06 \cdot 10^{-3}$ | 945                   |
| 328   | 7,4              | $8,33 \cdot 10^{-4}$ | $1,20 \cdot 10^3$     |
| 333   | 5,8              | $6,53 \cdot 10^{-4}$ | $1,53 \cdot 10^3$     |
| 343   | 4,2              | $4,73 \cdot 10^{-4}$ | $2,11 \cdot 10^3$     |

In diesem Zusammenhang können, unter Verwendung der aus der Theorie des aktivierten Komplexes (*transition state theory*) hervorgegangenen Eyring-Polanyi-Gleichung (Formel 2), die thermodynamischen Daten des dynamischen Verhaltens ermittelt werden.<sup>66</sup>

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Formel 2: Eyring-Polanyi Gleichung<sup>66</sup>

Die Formel enthält neben verschiedenen Konstanten, der Boltzmann-Konstante ( $k_B$ ), dem Planck'schen Wirkungsquantum ( $h$ ) und der Gaskonstante ( $R$ ), noch den sogenannten Transmissionskoeffizient  $\kappa$ . Dieser beschreibt die quantitative Relation zwischen Produkt und Edukt der Reaktion deren Übergangszustand untersucht wird. Im Falle von dynamischen Phänomenen wie sie hier vorliegen, wird der Koeffizient gleich eins gesetzt.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Formel 3: Formel zur Berechnung der freien Aktivierungsenergie<sup>66</sup>

Die Einbeziehung des Zusammenhangs von freier Energie, Enthalpie und Entropie des Übergangszustands (Formel 3) und die Umformung der Gleichung in die Form  $y=kx+d$  erlaubt in weiterer Folge eine graphische Bestimmung der thermodynamischen Daten (Formel 4).

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

Formel 4: Umgeformte Eyring-Gleichung auf Aktivierungsenthalpie und -entropie erweitert<sup>66</sup>

Zu diesem Zweck wurden die Daten in aus Tabelle 17 bzw. Tabelle 18 in eine entsprechende Form gebracht (siehe Tabelle 19 und Tabelle 20). Die sich daraus ergebenden Eyring-Graphen sind in Diagramm 1 und Diagramm 2 dargestellt.

Tabelle 19: Daten zu **28** welche zur Darstellung des Eyring-Graphen verwendet wurden

| T [K] | 1/T [K <sup>-1</sup> ] | ln(k/T)                |
|-------|------------------------|------------------------|
| 273   | 3,66*10 <sup>-3</sup>  | -1,52                  |
| 283   | 3,53*10 <sup>-3</sup>  | -0,793                 |
| 293   | 3,41*10 <sup>-3</sup>  | -0,587                 |
| 298   | 3,36*10 <sup>-3</sup>  | -9,66*10 <sup>-2</sup> |
| 303   | 3,30*10 <sup>-3</sup>  | -3,48*10 <sup>-2</sup> |
| 308   | 3,25*10 <sup>-3</sup>  | 2,85*10 <sup>-2</sup>  |
| 313   | 3,19*10 <sup>-3</sup>  | 9,29*10 <sup>-2</sup>  |
| 318   | 3,14*10 <sup>-3</sup>  | 7,70*10 <sup>-2</sup>  |
| 323   | 3,10*10 <sup>-3</sup>  | 0,130                  |

Tabelle 20: Daten zu **30** welche zur Darstellung des Eyring-Graphen verwendet wurden

| T [K] | 1/T [K <sup>-1</sup> ] | ln(k/T)                |
|-------|------------------------|------------------------|
| 273   | 3,36*10 <sup>-3</sup>  | -0,839                 |
| 283   | 3,30*10 <sup>-3</sup>  | -0,311                 |
| 293   | 3,25*10 <sup>-3</sup>  | 8,834*10 <sup>-2</sup> |
| 298   | 3,19*10 <sup>-3</sup>  | 0,548                  |
| 303   | 3,14*10 <sup>-3</sup>  | 0,649                  |
| 308   | 3,10*10 <sup>-3</sup>  | 1,07                   |
| 313   | 3,05*10 <sup>-3</sup>  | 1,30                   |
| 318   | 3,00*10 <sup>-3</sup>  | 1,53                   |
| 323   | 2,92*10 <sup>-3</sup>  | 1,82                   |

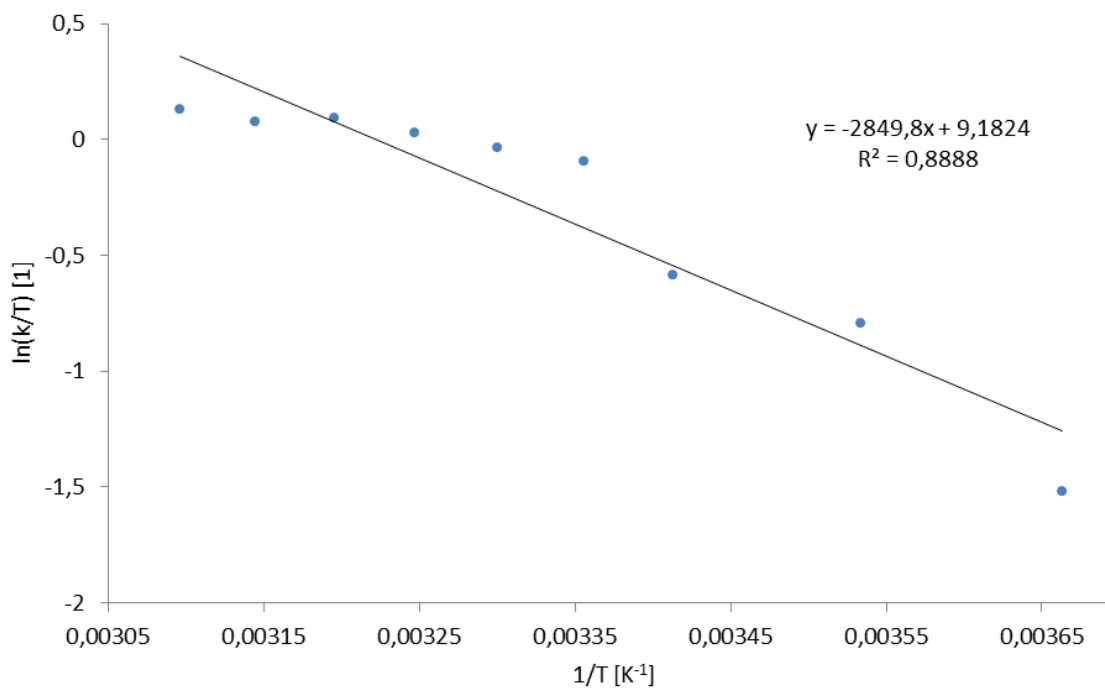


Diagramm 1: Eyring-Diagramm zu den aus den NMR-spektroskopischen Daten von **28** mit Ausgleichsgerade

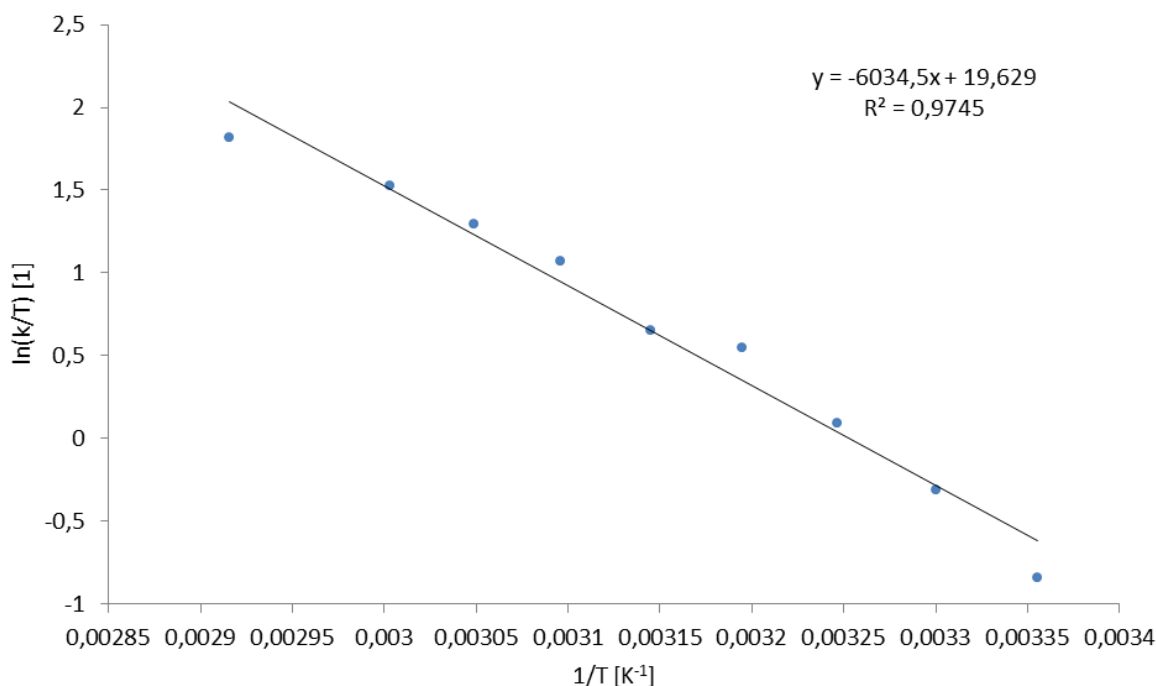


Diagramm 2: Eyring-Diagramm zu den aus den NMR-spektroskopischen Daten von **30** mit Ausgleichsgerade

Aus den Daten der in Diagramm 1 und Diagramm 2 eingefügten Ausgleichsgeraden wurden die thermodynamischen Daten der Inversion berechnet. Die Daten wurden, inklusive der experimentell ermittelten Koaleszenztemperaturen, in Tabelle 21 und Tabelle 22 zusammengefasst.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

Formel 5: Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie für unimolekulare Reaktionen<sup>66</sup>

In diesem Zusammenhang wurde auch die Aktivierungsenergie der Reaktion über die Enthalpie des Übergangszustandes berechnet (Formel 5).<sup>66</sup> In dieser Form kann die Formel auf unimolekulare Reaktionen angewandt werden.

Tabelle 21: Thermodynamische Daten zum dynamischen Verhalten von **28** welche aus NMR spektroskopischen Daten ermittelt und auf 298 K bezogen wurden, Werte in Klammer wurden auf  $T_c$  bezogen

| Thermodyn. Größe    | Wert                       |
|---------------------|----------------------------|
| $T_c$               | 263 K                      |
| $\Delta H^\ddagger$ | 23,7±3,2 kJ/mol            |
| $\Delta S^\ddagger$ | -121±10 J/Kmol             |
| $\Delta G^\ddagger$ | 59,8±6,3 (55,6±6,0) kJ/mol |
| $E_a$               | 26,2±3,2 (25,9±3,2) kJ/mol |



Tabelle 22: Thermodynamische Daten zum dynamischen Verhalten von **30** welche aus NMR spektroskopischen Daten ermittelt und auf 298 K bezogen wurden, Werte in Klammer wurden auf  $T_C$  bezogen

| Thermodyn. Größe    | Wert                       |
|---------------------|----------------------------|
| $T_C$               | 293 K                      |
| $\Delta H^\ddagger$ | 50,2±3,1 kJ/mol            |
| $\Delta S^\ddagger$ | -34,3±11,6 J/Kmol          |
| $\Delta G^\ddagger$ | 60,3±6,5 (60,2±6,5) kJ/mol |
| $E_a$               | 52,6±3,1 (52,6±3,1) kJ/mol |

Im Vergleich der beiden Germylen-Derivate, **28** und **30**, welche sich lediglich im stabilisierenden Donor unterscheiden, zeigt sich bei den Koaleszenztemperaturen bereits ein Unterschied von 30 K. Die  $T_C$  von **28** liegt bei 263 K und die von **30** bei 293 K. Dieser Umstand spiegelt sich auch in der der Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) und der freien Aktivierungsenergie ( $\Delta G^\ddagger$ ) wider. Die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  der beiden Verbindungen sind bei 298 K mit  $\Delta G^\ddagger = 59,8 \pm 6,3$  kJ/mol für **28** und  $\Delta G^\ddagger = 60,3 \pm 6,5$  kJ/mol für **30** annähernd gleich. In Bezug auf  $T_C$  zeigt sich für das  $PEt_3$ -stabilisierte Derivat, aufgrund des Temperaturunterschiedes, ein um etwa 5 kJ/mol geringeren Wert im Vergleich zum NHC-Addukt **30**. Die Aktivierungsenthalpie und die sich ergebende Aktivierungsenergie sind für **28** mit  $\Delta H^\ddagger = 23,7 \pm 3,2$  kJ/mol und  $E_a = 26,2 \pm 3,2$  kJ/mol wesentlich geringer als jene von **30** mit  $\Delta H^\ddagger = 50,2 \pm 3,1$  kJ/mol und  $E_a = 52,6 \pm 3,1$  kJ/mol. Die Beiträge der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  unterscheiden sich mit  $-121 \pm 10$  J/Kmol für **28** und  $-34,3 \pm 11,6$  J/Kmol für **30** erheblich.

Im Vergleich dazu zeigen die beiden fünfgliedrigen Cyclen mit digermylierten Germylenen **29** und **31** bei Raumtemperatur keinen Austausch. Die Signale sind separiert und zeigen Differenzen von 26,7 Hz (**29**) bzw. 122,1 Hz (**31**) für die seitendifferenzierten Trimethylsilyl-Gruppen in den  $^1H$ -NMR Spektren. Die Werte sind vergleichbar mit denen der entsprechenden disilylierten Germylen-Derivate **28** und **30** welche bei  $-80$  °C gemessen wurden. In Folge dessen wurden bei weiteren Berechnungen diese Shift-Differenzen als Werte bei Abwesenheit von Austauschprozessen verwendet. Das Triethylphosphan-stabilisierte Derivat **29** zeigt bei Raumtemperatur zwei verschiedene Resonanzen für die ebenfalls seitendifferenzierten Methyl-Gruppen der Disilylen-Brücke des Cyclus im Ausmaß von 5,3 Hz. Wie bereits erwähnt wurde bei der entsprechenden disilylierten Verbindung **28** selbst bei  $-80$  °C keine Aufspaltung der Methyl-Gruppen auf der Verbrückung beobachtet. Durch Messung von  $^1H$ -NMR Spektren bei höheren Temperaturen in Toluene- $d_8$  konnten auch für **29** und **31** die Koaleszenztemperaturen ermittelt werden. Die in Tabelle 23 ersichtlichen Werte für  $T_C$  zeigen mit 348 K (**29**) bzw. 391 K (**31**) wesentlich höhere Werte für die germyl-gebundenen Germylene. Damit

liegen diese 85 K bzw. 98 K über den Vergleichswerten der silyl-gebundenen Verbindungen.

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln \left( \frac{\sqrt{2} k_B T_c}{\pi h (\delta\nu)} \right)$$

Formel 6: Gleichung zur Berechnung der freien Energie des Übergangszustandes bei Koaleszenz<sup>65</sup>

Unter Einbeziehung der Differenzen der <sup>1</sup>H-NMR Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen ( $\delta\nu$ ) kann aus den Koaleszenztemperaturen die freie Aktivierungsenergie des Austauschprozesses bestimmt werden. Dieser Zusammenhang, welcher ebenso wie die zuvor verwendete Methode nach Eyring aus der Theorie der aktivierten Komplexe hervor geht, wird in Formel 6 beschrieben.

Tabelle 23: Auflistung der mittels Formel 6 berechneten Werte für die freie Energie des Übergangszustandes für **28-31**, bezogen auf die Koaleszenztemperatur ( $T_c$ )

| Verbindung | $T_c$ [K] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] |
|------------|-----------|------------------------------|
| <b>30</b>  | 348       | 73,9                         |
| <b>31</b>  | 391       | 78,4                         |
| <b>28</b>  | 263       | 54,7                         |
| <b>29</b>  | 293       | 57,9                         |

Die daraus erhaltenen Daten sind inklusive der Koaleszenztemperaturen Tabelle 23 zusammengefasst. Zusätzlich wurden auch die freien Aktivierungsenergien für **28** und **30** berechnet um einen Vergleich der Berechnung mit der zuvor verwendeten Methode zu ermöglichen. Die Werte für **28** und **30** sind mit 54,7 bzw. 57,9 kJ/mol innerhalb der Standardabweichungen der Werte, welche über die Eyring-Methode ermittelt wurden. Die freien Aktivierungsenergien der germylierten Germylene **29** und **31** sind mit 73,9 und 78,4 kJ/mol um etwa 20 kJ/mol höher als jene der disilylierten Derivate **28** und **30**. Diesen Umstand spiegeln die wesentlich höheren Koaleszenztemperaturen wider.

### 2.1.5 Diskussion der Kristallstrukturanalysen

Die röntgendiffraktometrische Strukturanalyse der Triethylphosphan-stabilisierten Germylene **28** (Abbildung 30) und **29** (Abbildung 31) zeigt auf den ersten Blick eine konformative Anpassungsfähigkeit der fünfgliedrigen Ringe an die sterischen Ansprüche des Phosphan-Substituenten. Der Cycclus nimmt dabei im Kristall eine *envelope* Konformation ein. Eine Seitenansicht des Ringes zeigt, dass sich die tetravalenten Ring-Atome und das Phosphor-Atom nahezu in einer Ebene befinden und lediglich das niedervalente Germanium-Atom außerhalb derselben liegt. Dadurch wird der Abstand

zwischen den Ethyl-Gruppen am Phosphor und den Trimethylsilyl-Substituenten maximiert.

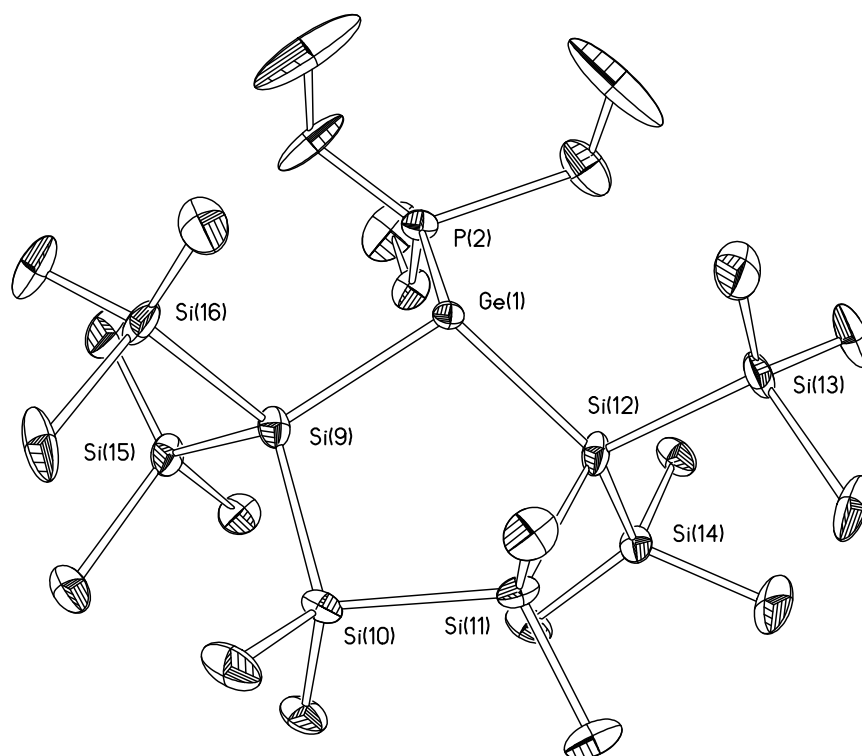


Abbildung 30: Molekülstruktur von **28** im Festkörper

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **28**

| Zuordnung           | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|---------------------|---|
| Ge(1)-P(2)          | 236,4(4)  |
| Ge(1)-Si(9)         | 247,7(10)   |
| Ge(1)-Si(12)        | 246,7(7)  |
| Si(9)-Si(10)        | 230,7(10)   |
| Si(10)-Si(11)       | 232,9(3)  |
| Si(9)-Si(15)        | 242,3(9)  |
| Si(9)-Si(16)        | 234,1(15)   |
| Si(9)-Ge(1)-Si(12)  | 103,9(3)  |
| P(2)-Ge(1)-Si(9)    | 109,3(2)  |
| P(2)-Ge(1)-Si(12)   | 109,2(2)  |
| Si(15)-Si(9)-Si(16) | 100,2(5)  |
| Ge(1)-Si(9)-Si(10)  | 105,4(4)  |

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| P(2)-Ge(1)-Si(9)-Si(15)    | 16,8(5)  |
| P(2)-Ge(1)-Si(9)-Si(16)    | -97,0(4) |
| Ge(1)-Si(9)-Si(10)-Si(11)  | 1,4(4)   |
| Ge(1)-Si(12)-Si(11)-Si(10) | 48,6(3)  |
| Si(9)-Si(10)-Si(11)-Si(12) | -33,2(3) |

Die Struktur von **28** zeigt im Vergleich zu 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan wesentlich längere Ge-Si Bindungen (siehe Tabelle 24), als 240,8 pm im gesättigten Derivat, ein Umstand der auf die niedrigere Oxidationsstufe zurückgeführt werden kann.<sup>60</sup> Die entsprechende Stannylene-Verbindung ist mit Si-Sn Bindungslängen 265 pm in diesem Punkt nur bedingt vergleichbar.<sup>45</sup> Der dative Charakter der Ge-P Bindung spiegelt sich in der Länge von 236,4 pm wider, zum Vergleich beträgt die Summe der Kovalenzradien von Ge und P 229 pm.

Der Si-Ge-Si Bindungswinkel ist mit 103,9° im Vergleich mit ImMe<sub>4</sub>-stabilisiertem Dimesitylgermylen zwar etwas kleiner, jedoch größer als im entsprechenden GeCl<sub>2</sub>-Derivat.<sup>67,68</sup> Der entsprechende Bindungswinkel in der Dimethylgermyl-verbrückten Verbindung wurde mit 107,5° bestimmt und ist damit kaum größer als jener in **28** trotz der tetravalenten Natur des Germaniums hier. Die entsprechende Zinn-Verbindung weist einen Si-Sn-Si Winkel von 98° auf. Die P-Ge-Si Winkel weichen mit etwa 109° ebenfalls weit von orthogonaler Koordination ab. Dieser Umstand ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der Ethyl-Substituenten am Phosphor zurückzuführen.

Auf Ebene der Struktur im Festkörper zeigen die beiden Derivate der fünfgliedrigen Ringe, **28** und **29**, nur geringe Unterschiede. **29** zeigt ebenfalls eine *envelope* Konformation und das Phosphan nahezu coplanar mit allen tetravalenten Ring-Atomen. Der formale Austausch von Si durch Germanium an quartären Positionen äußert sich in der Verlängerung der Bindungen zum Germylen mit nun 249,8 bzw. 253,6 pm für die beiden Ge-Ge Bindungen (siehe Tabelle 25). Die Ge-P Bindung in **29** ist mit 239,0 pm im Vergleich zu **28** leicht verlängert.

Der Ge-Ge-Ge Bindungswinkel ist mit 101,2° angesichts der längeren Bindungen geringer als in **28**. Selbst die P-Ge-Ge Winkel sind mit 98,0 und 105,6° ebenfalls geringer als in **28** und dem 90°-Winkel näher.

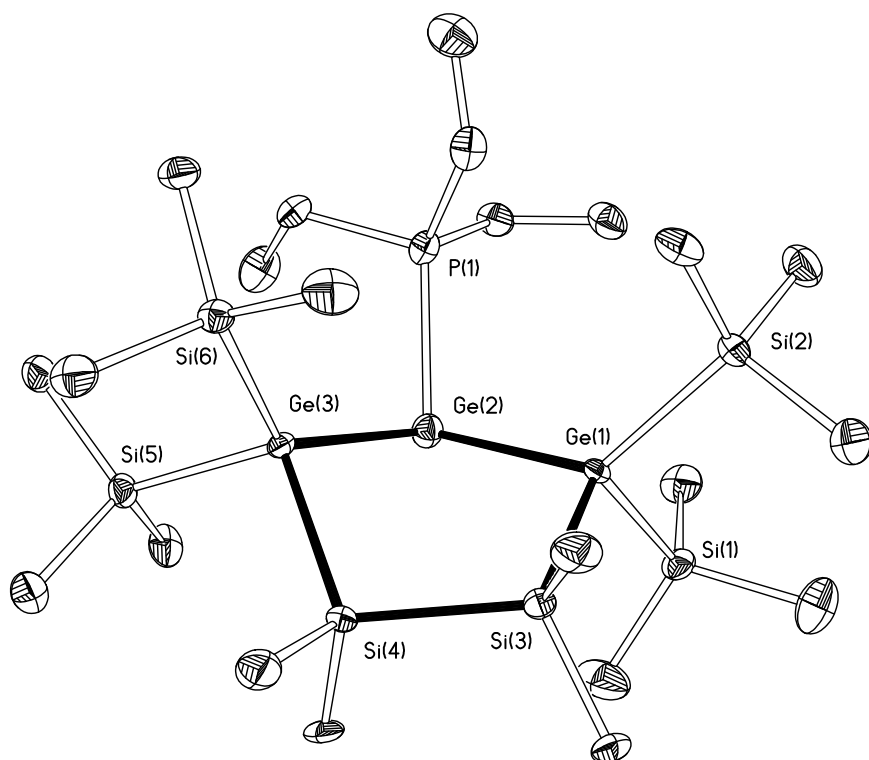


Abbildung 31: Molekülstruktur von **29** im Festkörper

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **29**

| Zuordnung              | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|------------------------|---|
| Ge(2)-P(1)             | 239,0(4)  |
| Ge(1)-Ge(2)            | 253,59(18)  |
| Ge(2)-Ge(3)            | 249,76(18)  |
| Ge(1)-Si(3)            | 241,1(4)  |
| Si(3)-Si(4)            | 233,7(5)  |
| Ge(1)-Si(1)            | 238,6(4)  |
| Ge(1)-Si(3)            | 241,1(4)  |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)      | 101,21(7)   |
| P(1)-Ge(2)-Ge(1)       | 105,61(10)  |
| P(1)-Ge(2)-Ge(3)       | 98,04(10)   |
| Si(1)-Ge(1)-Si(2)      | 108,17(14)  |
| Ge(2)-Ge(1)-Si(3)      | 103,59(10)  |
| P(1)-Ge(2)-Ge(3)-Si(3) | 6,91(18)  |
| P(1)-Ge(2)-Ge(1)-Si(3) | 133,07(13)  |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| Ge(2)-Ge(3)-Si(4)-Si(3) | 46,70(17) |
| Ge(2)-Ge(1)-Si(3)-Si(4) | -3,38(18) |
| Ge(1)-Si(3)-Si(4)-Ge(1) | -28,0(2)  |

Nach dem Austausch der Lewis-Base durch ein N-heterocyclisches Carben verändert sich die Situation im Festkörper wesentlich. Die beiden Derivate **30** (Abbildung 32) und **31** (Abbildung 33) offenbaren das Ausmaß der Flexibilität der Ringe welche für die  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Derivate benötigt wurde. Die NHC-Donoren sind im Festkörper über der Ringebene zwischen den Trimethylsilyl-Gruppen positioniert und scheinen nur minimal mit demselben zu interagieren. Diese Strukturen dürften einer freien Form dieser Gerylene am nächsten kommen. Die Si/Ge-Ringe sind im Gegensatz zu **28** und **29** nahezu planar. Die Si-Ge Bindungslängen in **30** sind mit 247,1 und 248,0 pm kaum von jenen in **28** verschieden. Die Bindung des niedervalenten Ge-Atoms zum Carben Donor ist mit 207,1 pm deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien von Germanium und Kohlenstoff (199 pm). Der Wert ist jenem der für ein  $\text{ImMe}_4\text{NHC}$ -stabilisiertes Dimesitylgermylen gefunden wurde (206,7 pm) sehr ähnlich.<sup>67,68</sup>

Der Si-Ge-Si Bindungswinkel ist angesichts der Planarität des Ringes mit  $97,4^\circ$  geringer als im entsprechenden  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Derivat. Die Bindungswinkel zum Carben sind mit  $95,6$  und  $103,0^\circ$  ebenfalls denen im Dimesityl-Derivat ( $100,9^\circ$ ) ähnlich.

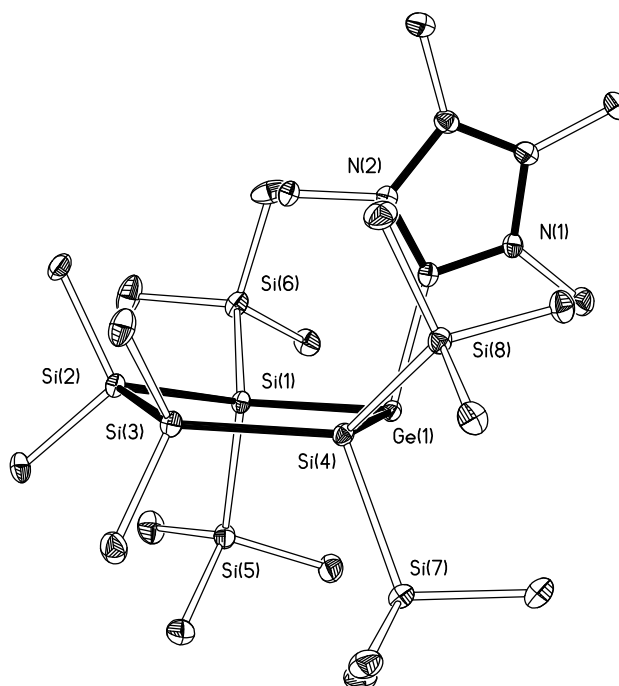


Abbildung 32: Struktur von **30** im Festkörper

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zur Struktur von **30**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(1)-C(17)             | 207,1(3)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 247,09(9)   |
| Ge(1)-Si(4)             | 247,95(9)   |
| Si(1)-Si(2)             | 235,61(10)  |
| Si(2)-Si(3)             | 236,19(12)  |
| Si(1)-Si(5)             | 236,52(12)  |
| Si(1)-Si(6)             | 234,29(11)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 97,38(3)  |
| C(17)-Ge(1)-Si(1)       | 103,03(7)   |
| C(17)-Ge(1)-Si(4)       | 95,60(7)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)       | 114,86(4)   |
| Si(5)-Si(1)-Si(6)       | 103,13(4)   |
| C(17)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | -85,60(8)   |
| C(17)-Ge(1)-Si(4)-Si(3) | 133,07(13)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -14,63(5)   |
| Ge(1)-Si(4)-Si(3)-Si(2) | -3,28(5)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 10,32(5)  |

Für die Verbindung **31** (Abbildung 33 bzw. Tabelle 27) sieht die Situation im Festkörper nahezu gleich aus, wie im Fall von **28**. Der Silagermanylen-Ring ist stark planarisiert und das N-heterocyclische Carben liegt in der orthogonal zur Ringebene befindlichen Spiegelebene. Der Donor zeigt strukturell nur eine geringe Wechselwirkung mit den Trimethylsilyl-Gruppen. Die Ge-Ge Bindungen sind mit 251,9 und 252,5 pm beinahe gleich jenen in **29**. Die Bindung des Germylens zum Carben wird mit 207,6 pm von der Änderung der Substituenten am Germylen im Vergleich zu **30** praktisch nicht beeinflusst. **31** weist mit 96,9° für den Ge-Ge-Ge Bindungswinkel unter den fünfgliedrigen Germylen-Ringen den kleinsten entsprechenden Wert am Germylen auf. Die Ausrichtung des NHC-Liganden ist mit 95,1 bzw. 102,5° für den Ge-Ge-C Bindungswinkel nahezu orthogonal zur Ringebene kaum verschieden von der Situation in **30**.

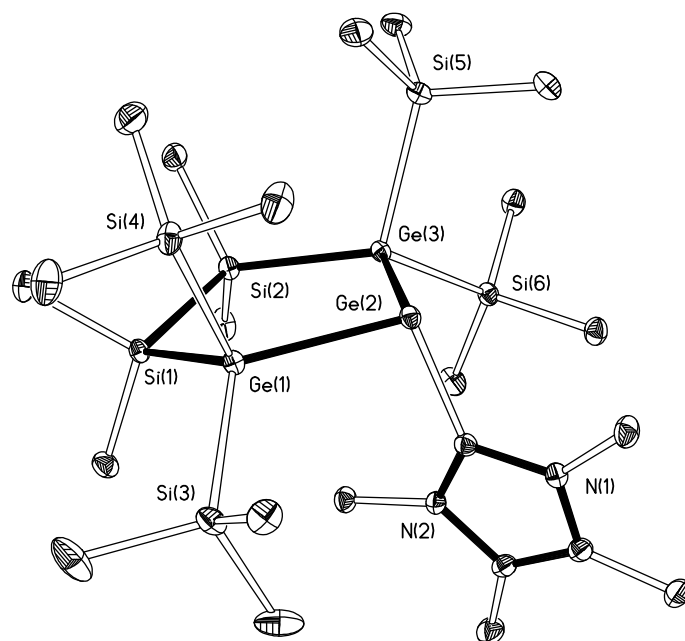


Abbildung 33: Struktur von **31** im Kristall

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **31**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(2)-C(17)             | 207,6(2)  |
| Ge(1)-Ge(2)             | 251,90(6)   |
| Ge(2)-Ge(3)             | 252,51(6)   |
| Ge(1)-Si(1)             | 239,00(7)   |
| Si(1)-Si(2)             | 235,74(10)  |
| Ge(1)-Si(3)             | 237,67(7)   |
| Ge(1)-Si(4)             | 239,84(8)   |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)       | 96,91(2)  |
| C(17)-Ge(2)-Ge(1)       | 102,50(6)   |
| C(17)-Ge(2)-Ge(3)       | 95,05(6)  |
| Ge(2)-Ge(1)-Si(1)       | 114,52(3)   |
| Si(3)-Ge(1)-Si(4)       | 103,22(3)   |
| C(17)-Ge(2)-Ge(1)-Si(1) | -85,29(6)   |
| C(17)-Ge(2)-Ge(3)-Si(2) | 98,85(6)  |
| Ge(2)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | -14,50(3)   |
| Ge(2)-Ge(3)-Si(2)-Si(1) | -3,65(3)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Ge(3) | 10,52(3)  |



Die aus der Freisetzung der beiden Phosphan-stabilisierten Germylene erhaltenen Produkte **32** (Abbildung 34, Tabelle 28) und **33** (Abbildung 35, Tabelle 29) zeigen eine recht gespannte Struktur im Festkörper. Im Besonderen zeigt sich dies in der Länge der Ge-Ge Bindung in **32**, welche mit 258,1 pm vergleichsweise lang ist (Tabelle 28). Der Mittelwert für Ge-Ge Bindungen liegt laut *CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)*, unter Ausschluss von Clustern bzw. Zintl-Verbindungen, bei 247,3 pm. Die benachbarten Ring-Bindungen erfahren diese Verlängerung lediglich in abgeschwächter Form. Die Si-Ge Bindungen, welche nur Teil des fünfgliedrigen Ringes sind, zeigen mit 246,8 pm ebenfalls eine Verlängerung Aufgrund der sterischen Überladung. Hinsichtlich der Bildung von **32** sowie **33**, welche vermutlich über ein Silagermen- bzw. Digermen-Intermediat verläuft, zeigt die Struktur in beiden Fällen die ausschließliche Bildung des *trans*-Produktes der *head-to-head* Cyclodimerisierung.

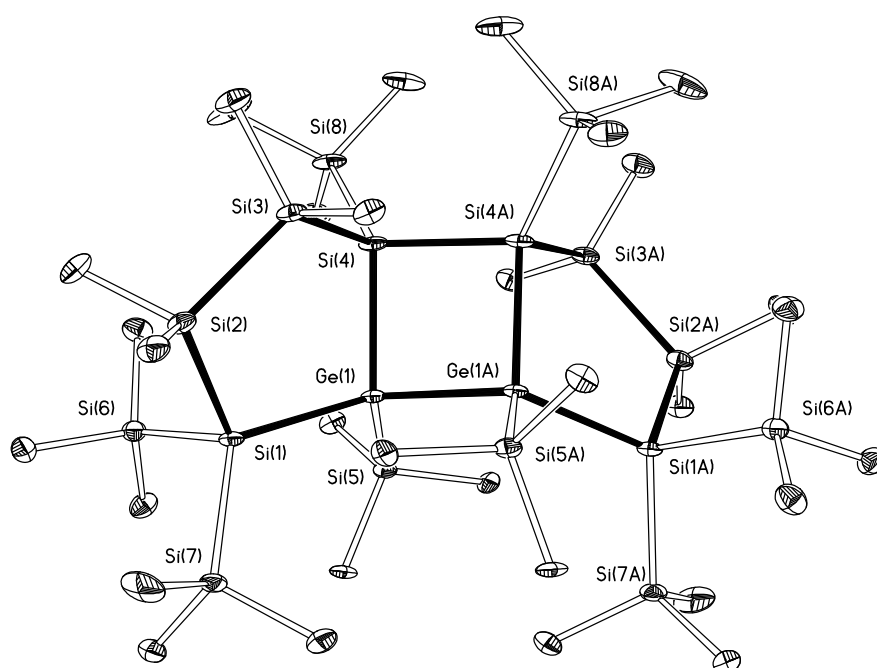


Abbildung 34: Struktur von **32** im Festkörper

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **32**

| Zuordnung    | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|--------------|---|
| Ge(1)-Ge(1A) | 258,07(17)  |
| Ge(1)-Si(4)  | 244,87(19)  |
| Ge(1)-Si(1)  | 246,8(2)  |
| Si(1)-Si(2)  | 237,9(3)  |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| Si(3)-Si(4)               | 236,2(3)  |
| Si(4)-Si(4A)              | 237,7(4)  |
| Si(4)-Ge(1)-Si(1)         | 104,38(7) |
| Si(4)-Ge(1)-Ge(1A)        | 86,38(5)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(1A)        | 125,70(6) |
| Si(3)-Si(4)-Ge(1)         | 100,95(8) |
| Si(4A)-Si(4)-Ge(1)        | 91,04(5)  |
| Ge(1A)-Ge(1)-Si(4)-Si(4A) | 16,97(9)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)-Si(3)   | 35,33(10) |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3)   | 5,08(12)  |

Im Vergleich zu **32** gestaltet sich die Situation in **33** kaum entspannter. Trotz des formalen Austauschs von vier Silicium-Atomen gegen Germanium wird nur eine recht geringe Veränderung der bereits in **32** stark verlängerten Ge-Ge Bindung beobachtet. Der viergliedrige Germanium-Ring zeigt mit Bindungslängen von 246,2 pm, 248,3 pm und 257,5 pm trotz der verlängerten Bindung und der Verzerrung dieses Ringes ein Bild, welches mit jenem in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}]_4$  (Ge-Ge Bindungslänge: 249,1 pm) nachwievor vergleichbar ist.<sup>69</sup>

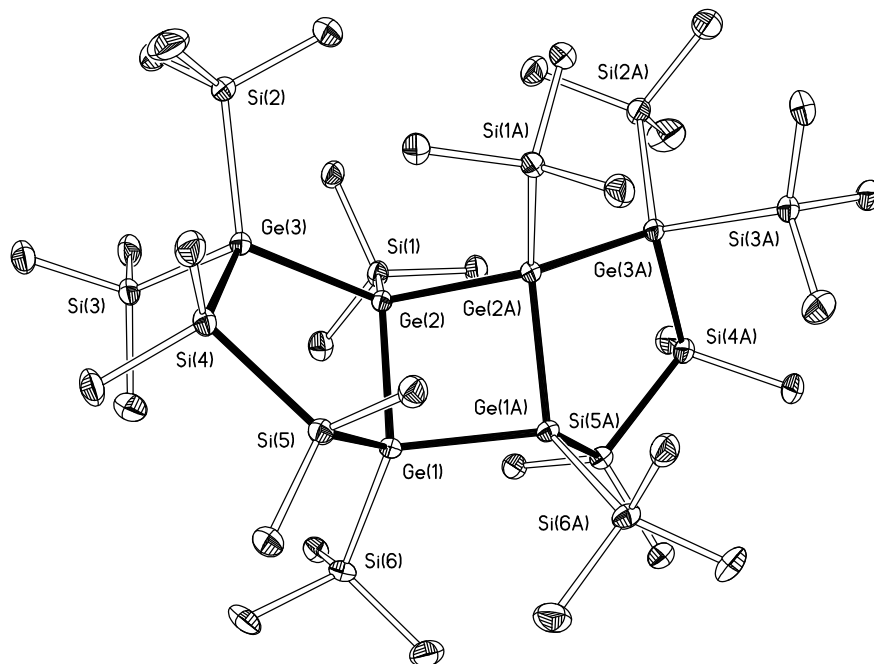


Abbildung 35: Struktur von **33** im Festkörper

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **33**

| Zuordnung                 | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|---------------------------|---|
| Ge(1)-Ge(1A)              | 246,18(11)  |
| Ge(1)-Ge(2)               | 248,31(8)   |
| Ge(2)-Ge(3)               | 251,87(8)   |
| Ge(2)-Ge(2A)              | 257,54(13)  |
| Ge(1)-Si(5)               | 240,19(15)  |
| Ge(3)-Si(4)               | 241,92(15)  |
| Si(5)-Ge(1)-Ge(1A)        | 107,06(5)   |
| Ge(1A)-Ge(1)-Ge(2)        | 89,966(16)  |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)         | 103,73(2)   |
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(2A)        | 87,402(16)  |
| Ge(3)-Ge(2)-Ge(2A)        | 125,83(3)   |
| Si(5)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)   | -36,05(4)   |
| Ge(1A)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)  | -143,41(3)  |
| Si(5)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(2A)  | 90,26(5)  |
| Ge(1A)-Ge(1)-Ge(2)-Ge(2A) | -17,11(3)   |

Das bicyclische Digermen **35** zeigt als zentrales Strukturelement eine Ge=Ge Doppelbindung mit einer Länge von 226,6 pm (Abbildung 36, Tabelle 30). Sie liegt damit im Bereich von literaturbekannten tetrasilylierten Digermenen.<sup>70-72</sup> Die Ge-Si Bindungen sind zwischen 236,5 und 236,9 pm lang. Der Si-Ge-Si Bindungswinkel beläuft sich auf 139,8° und die Ge-Ge-Si Winkel auf 108,7 bzw. 111,4°. Die Bindungen der exocyclischen zu den endocyclischen Si-Atomen liegen im Bereich von 234,9 bis 235,8 pm und sind damit durchwegs etwas kürzer als die Si-Si Bindungen innerhalb der Cyclen. Der Torsionswinkel der Ge=Ge Doppelbindung, der Winkel zwischen den beiden Ebenen welche jeweils von Si(1)-Ge(1)-Si(5) bzw. Si(1A)-Ge(1A)-Si(5A) aufgespannt werden beläuft sich auf 16,3°. Der *trans-bending* Winkel, also der Winkel zwischen der Ge-Ge Bindungsachse und den beiden zuvor genannten Ebenen, ist im Vergleich mit den literaturbekannten Beispielen mit 2,8° sehr gering.

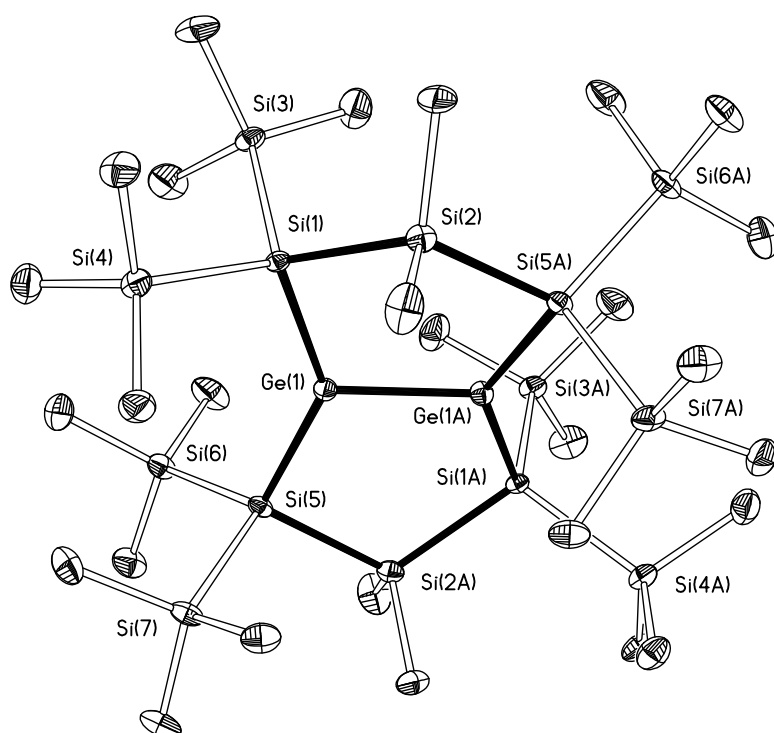


Abbildung 36: Struktur von **35** im Festkörper

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **35**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|---|
| Ge(1)-Ge(1A)             | 226,63(13)  |
| Ge(1)-Si(1)              | 236,51(16)  |
| Ge(1)-Si(5)              | 236,95(18)  |
| Si(1)-Si(2)              | 236,1(2)  |
| Si(1)-Si(3)              | 234,9(2)  |
| Ge(1A)-Ge(1)-Si(1)       | 108,73(6)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)        | 100,80(7)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(5A)       | 112,55(8)   |
| Si(3)-Si(1)-Si(4)        | 109,79(8)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(5A) | 23,53(10)   |

Die tetracyclische Verbindung **37** besteht aus zwei annelierten [2.2.2]Bicyclen, welche sich eine Ge=Ge Doppelbindung teilen (Abbildung 37, Tabelle 31). Die Bindungslänge des Digermens beträgt 228,5 pm und ist damit etwas länger als jene im Bicyclus **35**. Die Ge-Si Bindungslängen liegen im Bereich von 238,3 bis 238,7 pm.

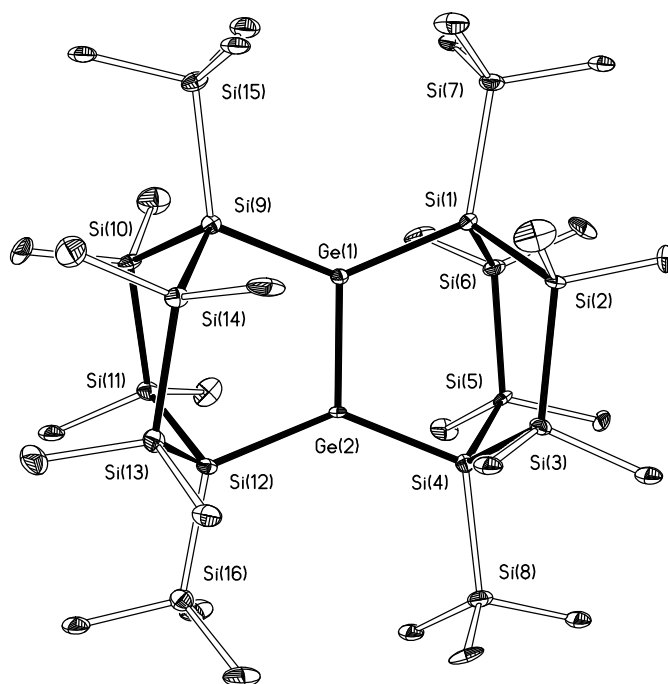


Abbildung 37: Struktur von **37** im Festkörper

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **37**

| Zuordnung                | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|--------------------------|---|
| Ge(1)-Ge(2)              | 228,52(18)  |
| Ge(1)-Si(1)              | 238,7(4)  |
| Ge(1)-Si(9)              | 238,3(3)  |
| Si(1)-Si(2)              | 234,2(5)  |
| Si(1)-Si(6)              | 235,7(5)  |
| Si(1)-Si(7)              | 237,0(5)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(9)        | 134,96(12)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)        | 112,93(10)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)        | 104,99(15)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(6)        | 102,45(16)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(7)        | 121,88(16)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)-Si(4)  | 0,36(15)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)-Si(12) | -177,40(13)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4)  | 12,5(2)   |
| Si(1)-Ge(1)-Si(9)-Si(15) | 4,2(3)  |

Die Si-Ge-Si Bindungswinkel betragen 135,0 bzw. 135,4° und jene zwischen Si-Ge-Ge liegen bei 111,6 bis 112,9°. Die Abstoßung zwischen den benachbarten Trimethylsilyl-Gruppen scheint durch Torsion der Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>-Brücken in den beiden Bicyclen ausgeglichen zu werden. Aufgrund der leichten Asymmetrie der Struktur müssen für den Torsionswinkel der Ge=Ge Doppelbindung (0,4 bzw. 9,82°) und den *trans-bending* Winkel (2,8 bzw. 8,8°) jeweils zwei Werte angeführt werden.

Die pentacyclische Verbindung **38** weist in den Molekülmitte einen viergliedrigen Germanium-Ring auf mit Ge-Ge Bindungen der Länge 246,8 pm (Abbildung 38, Tabelle 32). Die Ge-Cl Bindungen sind 217,6 pm lang. Die Ge-Si Distanzen sind mit 240,7 bzw. 240,8 pm angesichts der räumlichen Nähe der beiden [2.2.1] Bicyclen etwas verlängert. Dies zeigen auch die Bindungswinkel, 80,1 bzw. 99,9°, im Rautenförmigen Germanium-Ring. Die Si-Ge-Si Winkel sind mit 97,8° vergleichsweise zugespitzt und jene von zu den Trimethylsilyl-Gruppen, Ge-Si-Si, mit 123,6° stark aufgeweitet.

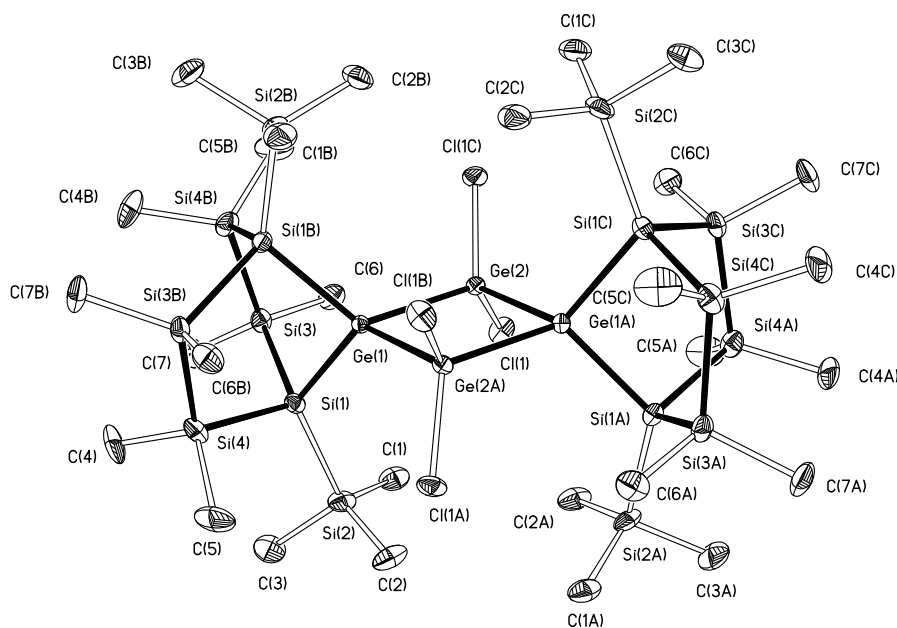


Abbildung 38: Struktur von **38** im Festkörper

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **38**

| Zuordnung   | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------|--|
| Ge(1)-Ge(2) | 246,83(5)  |
| Ge(2)-Cl(1) | 217,56(11)   |
| Ge(1)-Si(1) | 240,80(12)   |
| Si(1)-Si(2) | 235,05(18)   |
| Si(1)-Si(3) | 235,43(19)   |
| Si(1)-Si(4) | 234,6(2)   |

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Ge(1)-Ge(2)-Ge(1A)       | 101,28(7)   |
| Ge(2)-Ge(1)-Ge(2A)       | 80,12(2)    |
| Cl(1)-Ge(2)-Cl(1C)       | 101,28(7)   |
| Si(1)-Ge(1)-Si(1B)       | 97,79(6)    |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)        | 123,58(6)   |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)-Si(4)  | 0,36(15)    |
| Si(1)-Ge(1)-Ge(2)-Si(12) | -177,40(13) |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4)  | 12,5(2)     |
| Si(1)-Ge(1)-Si(9)-Si(15) | 4,2(3)      |

Die Festkörperstruktur des bicyclischen Derivats **40** zeigt eine etwas andere Situation als sie zuvor für **30** bzw. **31** beschrieben wurde (Abbildung 39, Tabelle 33). Das N-heterocyclische Carben zeigt eine geringere sterische Wechselwirkung mit den weiteren Substituenten als in den beiden monocyclischen Derivaten. Die Bindung des Carben-Kohlenstoffs zum Germylen ist mit 205,5 pm etwas kürzer als in **30** bzw. **31**. Die Bindungswinkel der C-Ge Bindung zu den Silyl-Substituenten betragen 96,8 bzw. 107,5°. Die Ge-Si Distanzen sind mit 248,2 und 248,6 pm etwas länger als jene in **28** und **30**. Der Si-Ge-Si Bindungswinkel beläuft sich in dieser bicyclischen Verbindung auf 86,9°. Die weiteren Si-Si Bindungen innerhalb des Silicium-Cyclus liegen im Bereich von 234,1 bis 235,0 pm. Die beiden exocyclischen Trimethylsilyl-Gruppen weisen in diesem Zusammenhang Distanzen von 234,9 bzw. 235,1 pm zu den Si-Atomen der entsprechenden Brückenköpfe auf.

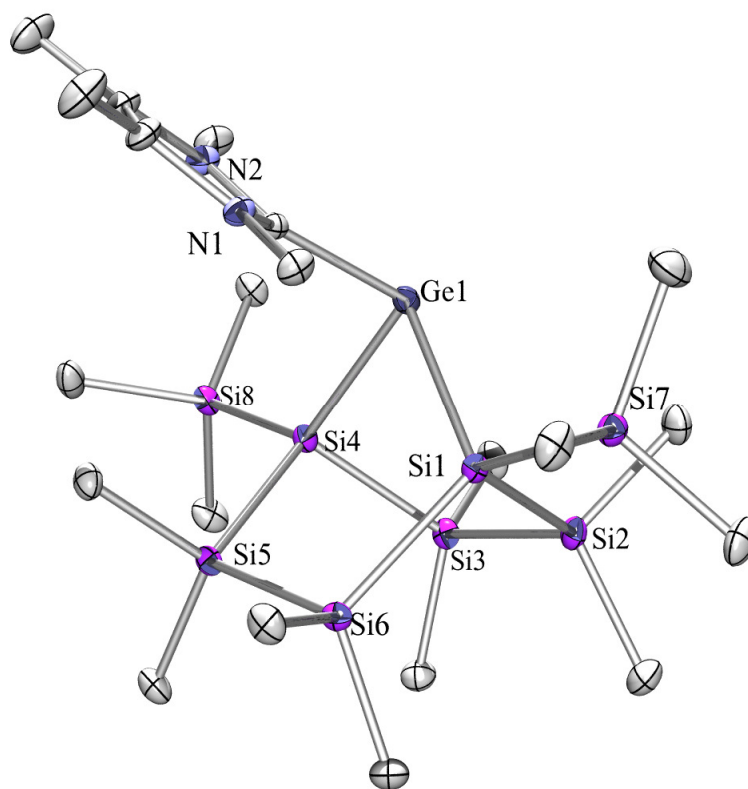


Abbildung 39: Struktur von **40** im Festkörper

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **40**

| Zuordnung         | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------|---|
| Ge(1)-C(1)        | 205,5(2)  |
| Ge(1)-Si(1)       | 248,61(7)   |
| Ge(1)-Si(4)       | 248,17(7)   |
| Si(1)-Si(2)       | 235,00(9)   |
| Si(2)-Si(3)       | 234,97(9)   |
| Si(3)-Si(4)       | 234,14(9)   |
| Si(1)-Si(7)       | 235,09(9)   |
| Si(4)-Si(8)       | 234,90(8)   |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4) | 86,88(2)  |
| C(1)-Ge(1)-Si(1)  | 107,51(6)   |
| C(1)-Ge(1)-Si(4)  | 96,75(6)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2) | 92,14(3)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(7) | 117,23(3)   |
| Ge(1)-Si(4)-Si(8) | 126,92(3)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(3) | 102,38(3)   |
| Si(2)-Si(3)-Si(4) | 103,07(3)   |



|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| C(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(2)  | 165,41(6) |
| C(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(6)  | 55,98(6)  |
| C(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(7)  | -84,84(7) |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -52,34(3) |
| Ge(1)-Si(1)-Si(6)-Si(5) | 18,23(4)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 11,88(4)  |

Die Tellur-haltige Dispiro Verbindung **43** zeigt als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen Ring, welcher alternierend aus Germanium und Tellur besteht (Abbildung 40, Tabelle 34).

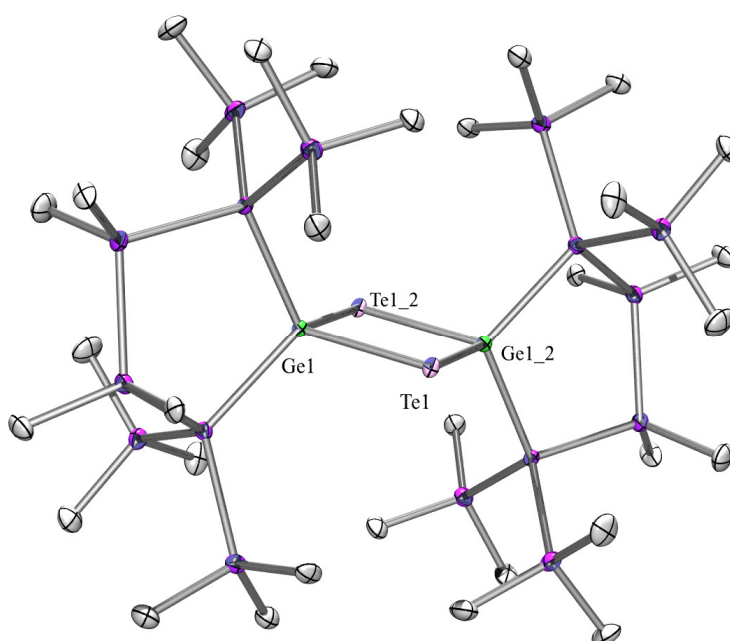


Abbildung 40: Kristallstruktur von **43**

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **43**

| Zuordnung           | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|---------------------|--|
| Te(1)-Ge(1)         | 263,23(13)   |
| Te(1)-Ge(1)#1       | 263,00(11)   |
| Ge(1)-Si(1)         | 245,1(2)   |
| Ge(1)-Si(4)         | 245,3(3)   |
| Si(1)-Si(2)         | 234,5(3)   |
| Si(3)-Si(4)         | 235,9(3)   |
| Ge(1)#1-Te(1)-Ge(1) | 88,12(4)   |
| Te(1)#1-Ge(1)-Te(1) | 91,89(4)   |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 107,35(8)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | 37,84(13)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | -37,44(15) |

Die Germanium-Tellur Bindungen weisen Längen im Bereich von 263,0 bis 263,2 pm auf. Der nahezu quadratische Ring zeigt Bindungswinkel von 88,1 ° für Ge-Te-Ge bzw. 91,9 ° für Te-Ge-Te. In den fünfgliedrigen Cyclen sind die Ge-Si Bindungen 245,1 bzw. 245,3 pm lang und somit trotz elektronischer Veränderung kaum kürzer als in **28** bzw. **30**. Die vom vierwertigen Germanium eingeschlossenen Winkel zu den quaternären Silicium-Atomen liegen bei 107,4 °.

### 2.1.6 UV/Vis spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis Spektren der stabilisierten Germylene zeigen, dass vor allem die  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten (**28** und **30**) bzw. die NHC-stabilisierten (**29** und **31**) einander ähneln (Abbildung 41). Dem gegenüber steht der anscheinend geringe Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Ge- und Si-Atomen im fünfgliedrigen Ring.

Angesichts der starken Abhängigkeit der Lage der Banden von den Diederwinkeln dürften vorrangig die verschiedenen Konformationen der Ringe die Unterschiede bewirken.<sup>35,36</sup>

Das Spektrum von **28** zeigt im Bereich bis etwa 300 nm, welchem verschiedene  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Übergängen durch Absorption des Oligosilan-Gerüsts zugeordnet werden können, eine Schulter bei 253 nm ( $\epsilon = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).<sup>73-75</sup> Die Banden bei 360 nm ( $\epsilon = 3,7 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 415 nm ( $\epsilon = 1,9 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) haben ihren Ursprung vermutlich in Singulett-Triplett-Übergängen des Germylens.<sup>76</sup> Im Vergleich dazu wurden entsprechende Absorptionen von rein kinetisch stabilisierten Diarylgermylenen von 430 nm bis in den Bereich von 578 nm berichtet.<sup>77,78</sup> Das leicht veränderte Oligotetrel-Gerüst in **29** zeigt kaum eine andere Situation mit verschiedenen  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Anregungen, darunter Schulterbanden bei 256 nm ( $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 290 nm ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Weitere Absorptionen, welche dem divalenten Germanium zugeordnet wurden, liegen bei 350 nm ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 422 nm ( $\epsilon = 2,4 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). In beiden Fällen reichen die verbreiterten Banden der am stärksten bathochrom-verschobenen Absorptionen bis zu einer Wellenlänge von etwa 450 nm.

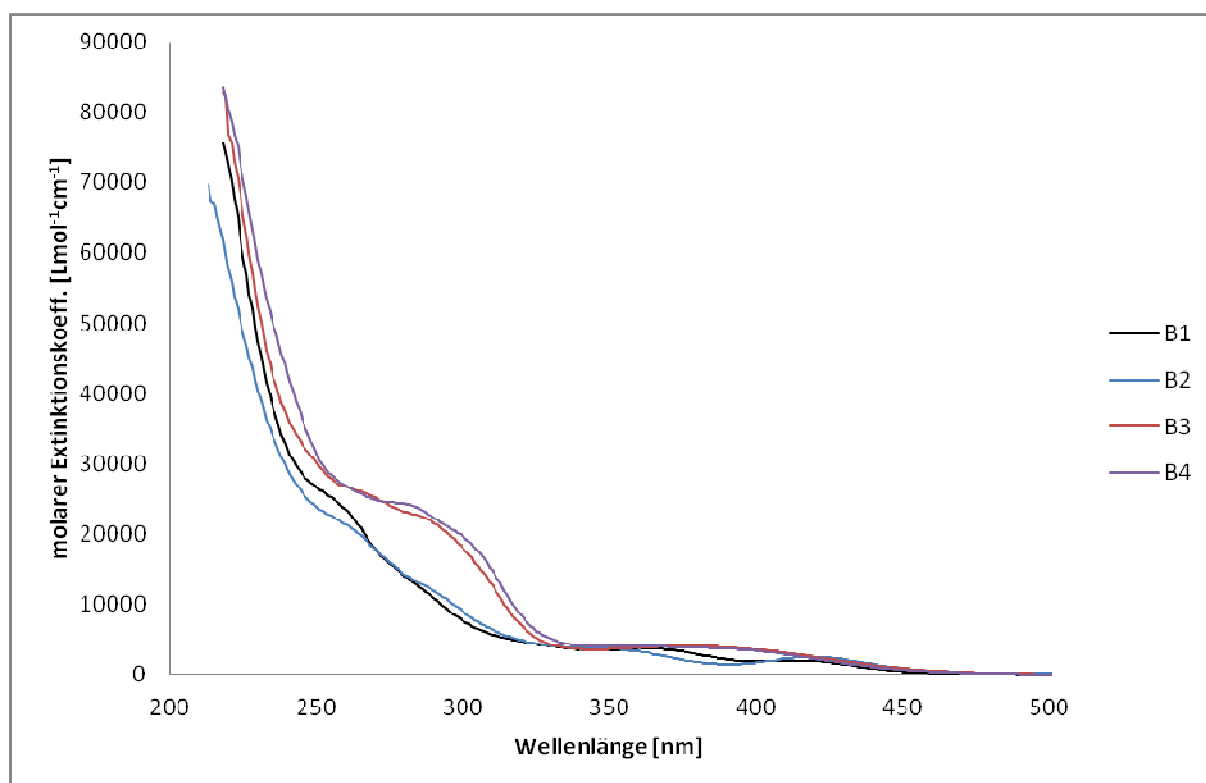


Abbildung 41: UV/Vis Spektren der Verbindungen **28**, **29**, **30** und **31**

Die Änderung des Donors zu den Verbindungen **30** und **31** resultiert im Vergleich zu **28** und **29** in einer bathochromen Verschiebung und zeigt Schultern bei 266 nm ( $\epsilon = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 286 nm ( $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die Singulett-Triplett-Übergänge der Germylene zeigen sich bei **30** und **31** als breite Schultern bei 378 nm ( $\epsilon = 3,4 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bzw. 360 nm ( $\epsilon = 4,0 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und laufen ebenfalls bis zu einer Wellenlänge von etwa 450 nm.

Die UV/Vis Spektren der gesättigten Verbindungen **32** und **33** (Abbildung 42) zeigen Absorptionen bis zu einer Wellenlänge von etwa 400 nm. Im Fall von **32** sind Schultern bei 247 nm ( $\epsilon = 3,4 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 311 nm ( $\epsilon = 7,6 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 347 nm ( $\epsilon = 4,0 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Für das Ge-reichere Derivat **33** zeigen sich die Banden in Schultern bei 259 nm ( $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 289 nm ( $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 342 nm ( $\epsilon = 4,2 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

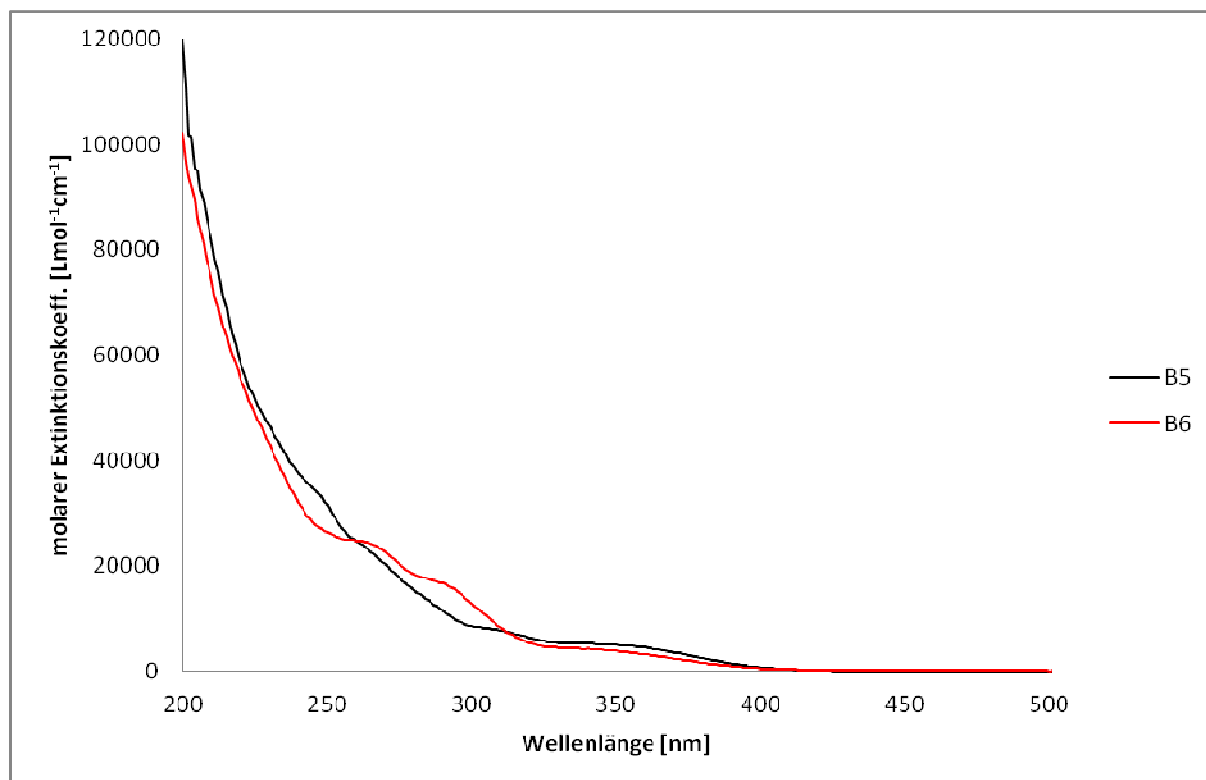


Abbildung 42: UV/Vis Spektren der Verbindungen **32** und **33**

Die Banden werden verschiedenen  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Übergängen des Oligotetrel-Gerüsts zugeschrieben. Die am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionen in den Verbindungen **32** und **33** könnten ihren Ursprung in den annähernd *all-trans* orientierten Segmenten der Moleküle haben (Abbildung 43). Selbige bestehen aus sechsgliedrigen, Si-terminierten Germanium-Ketten die angesichts der rigiden Natur der Cyclen vor allem in der Mitte der Ketten eine sehr eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen dürften.

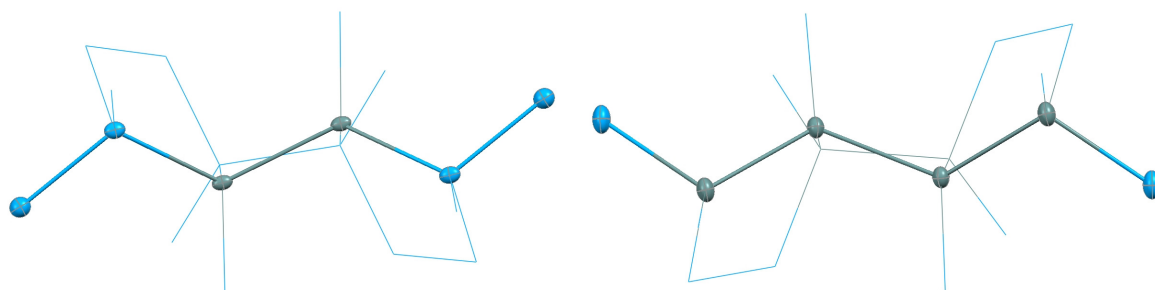
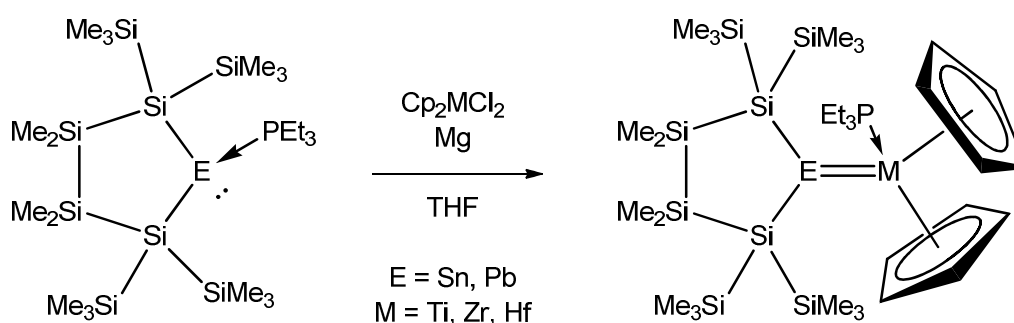


Abbildung 43: Kristallstrukturen von **32** (links) bzw. **33** (rechts) mit hervorgehobenen *all-trans* orientierten Segmenten

## 2.2 Verbindungen von Oligotetrylgermylenen mit Gruppe 4 Elementen

### 2.2.1 Einleitung

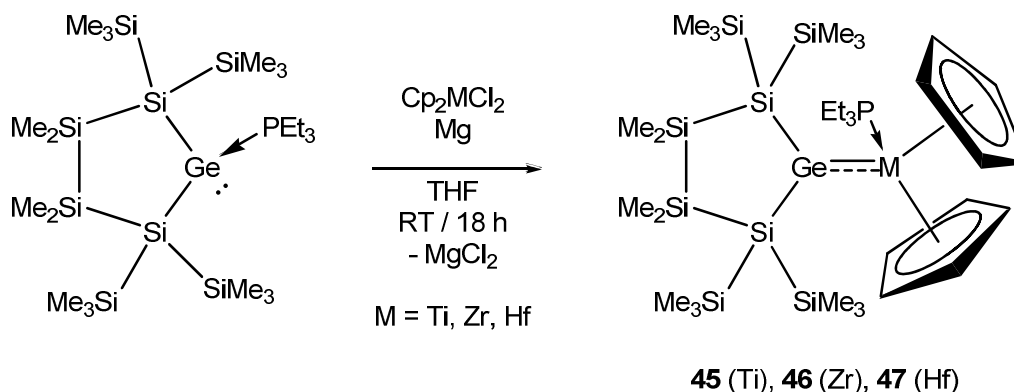
Derivate von Gruppe 4 Metallocenen wurden bereits für Stannylene und Plumbylene berichtet.<sup>79</sup> Hierbei wurden die cyclischen, disilylierten Vertreter der Gruppe 14, stabilisiert mit Triethylphosphan als Lewis-Base, mit *in situ* generierten Metallocenen vom Typ Cp<sub>2</sub>M (M = Ti, Zr, Hf) zur Reaktion gebracht. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen wies die Bindung zwischen den Gruppe 4 und Gruppe 14 Elementen als Doppelbindung aus.



Gleichung 31: Darstellung von Gruppe 4 Metallocen Verbindungen eines disilylierten Stannylens bzw. Plumbylens<sup>79</sup>

### 2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

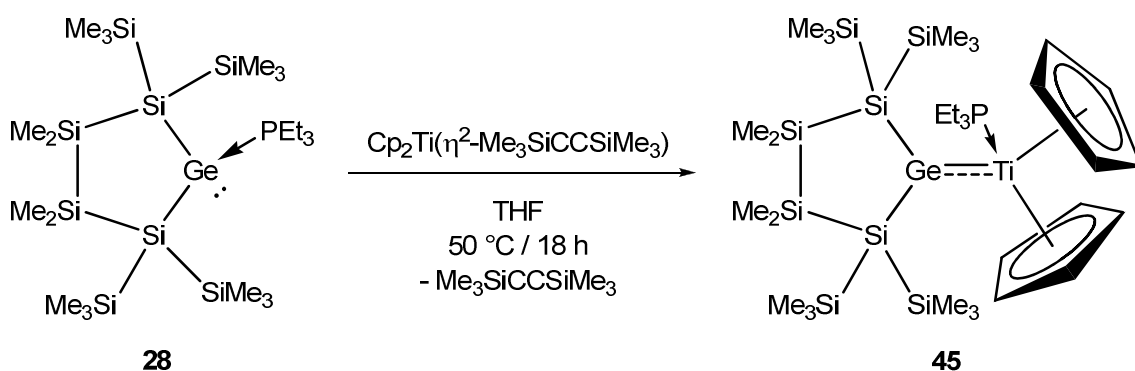
Die Reduktion von Gruppe 4 Metallocenen mit Magnesium in Gegenwart von Donor-stabilisierten Germylenen führt zur Bildung von Metallocen-Germylen-Komplexen. Dabei ändert sich die Bindungssituation am Germylen, lässt die Ge-Si-Bindungen außer Betracht, vom reinen Akzeptor zu einem Donor.



Gleichung 32: Darstellung von Germylen-Metallocen-Komplexen mit den Metallen der Gruppe 4

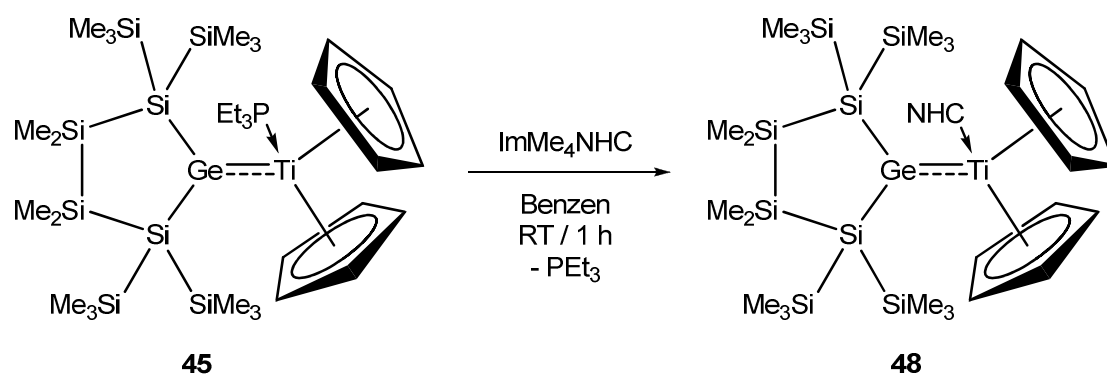
Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen zeigen, dass alle drei Substituenten am Germolen in einer Ebene angeordnet sind. Die Länge der Ge-M Bindung ist in jedem beobachteten Fall kürzer als die Summe der Kovalenzradien der Bindungspartner.<sup>17</sup> Dies gibt Hinweis auf eine  $d_n-p_n$ -Rückbindung eines besetzten  $d$ -Orbitals am Metall in das leere  $p_z$ -Orbital am Ge-Atom, zusätzlich zur Ge-M  $\sigma$ -Bindung. Somit können die Gruppe 4 Metallocen Derivate, **45**, **46** und **47**, des Germylens **28**, ebenso wie die von Arp beschriebenen Stannylen bzw. Plumbylen Analoga, als Schrock-Carbene Derivate interpretiert werden.<sup>79</sup>

Eine alternative Methode zur Darstellung Titanocen-Derivates **45** besteht in der Verwendung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ , einem Titanacyclopropen-Derivat von Rosenthal und Mitarbeitern.<sup>80,81</sup> Der Vorteil dieses reaktiven Titanocen-Komplexes gegenüber der *in situ* Reduktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  als Quelle für das  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Fragment besteht vor allem in drei wesentlichen Punkten. Zum Ersten erlaubt es die Umsetzung mit reaktionsträgeren Substraten, da es sich nicht wie  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  bald nach seiner Bildung zersetzt<sup>82</sup> und somit ein weitaus größeres Zeitfenster für Umsetzungen bietet. Zweitens ist die Reaktion nicht auf ein koordinierendes Lösungsmittel, meist ein Vertreter der Ether, angewiesen. Drittens reduziert sich der Aufarbeitung, im Vergleich zur *in situ* Darstellung, auf die Entfernung des Nebenproduktes  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  nebst dem Lösungsmittel durch Verminderung des Drucks. Die Umsetzung von **28** mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  benötigt allerdings erhöhte Temperatur und wurde bei 50 °C durchgeführt.



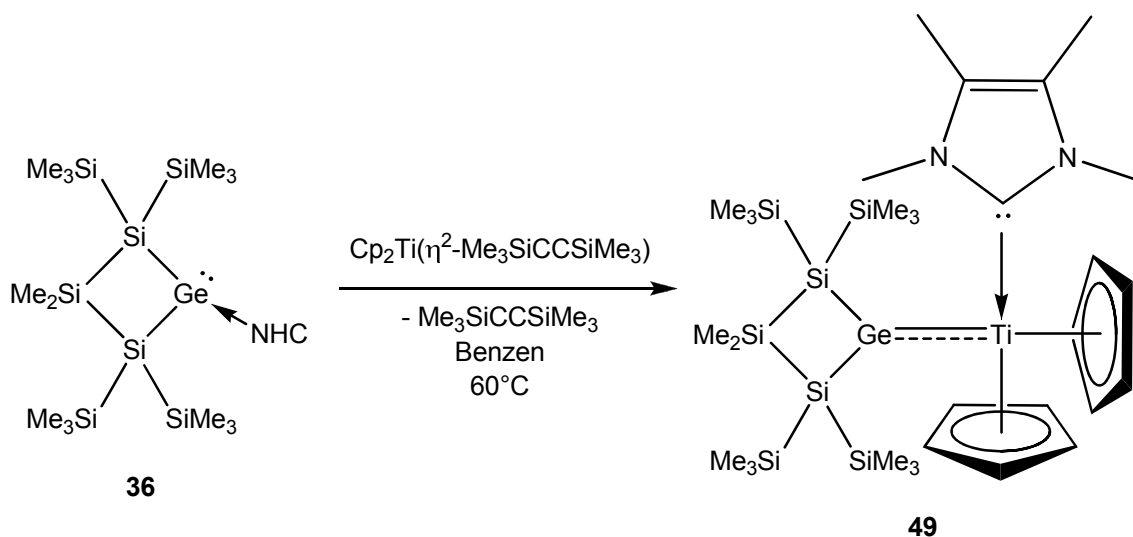
Gleichung 33: Alternative Darstellung von **45** durch Umsetzung von **28** mit dem Rosenthal-Titanocen-Komplex<sup>80,81</sup>

Im Falle des Titan-Derivats konnte gezeigt werden, dass das Triethylphosphan gegen einen N-heterocyclischen Carben-Liganden einfach ersetzt werden kann. Zu diesem Zweck wurde der entsprechende Ge-Ti Komplex **45** mit einem Äquivalent 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in Benzen umgesetzt (Gleichung 34). Der Austausch des Liganden am Titan hatte hierbei keine Auswirkung auf die intensive violette Färbung des Komplexes.



Gleichung 34: Darstellung von **48** durch Austausch eines Liganden am Titan

Die Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium in Gegenwart von **36** führte nicht zur Bildung eines entsprechenden Metallocen-Germylen-Komplexes. Hierbei wurde nur das Germylen-Ausgangsmaterial isoliert. Erst die Verwendung des entsprechenden Rosenthal-Komplexes,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ , ermöglichte die Darstellung dieses Germylen-Titanocen Komplexes (Gleichung 35).<sup>80,81</sup> Die Reaktionsdauer war hierbei vergleichsweise lang, denn selbst nach 3 Tagen waren die Reaktanden erst etwa zur Hälfte umgesetzt. Durch Erwärmen auf 60°C wurde die Reaktion beschleunigt ohne signifikante Mengen an anderen Nebenprodukten zu bilden.



Gleichung 35: Darstellung von **49**

### 2.2.3 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die Metallocen-Germylen Verbindungen **45** bis **47** sind sich strukturell sehr ähnlich, jedoch sticht das Titan Derivat **45** NMR spektroskopisch etwas hervor.

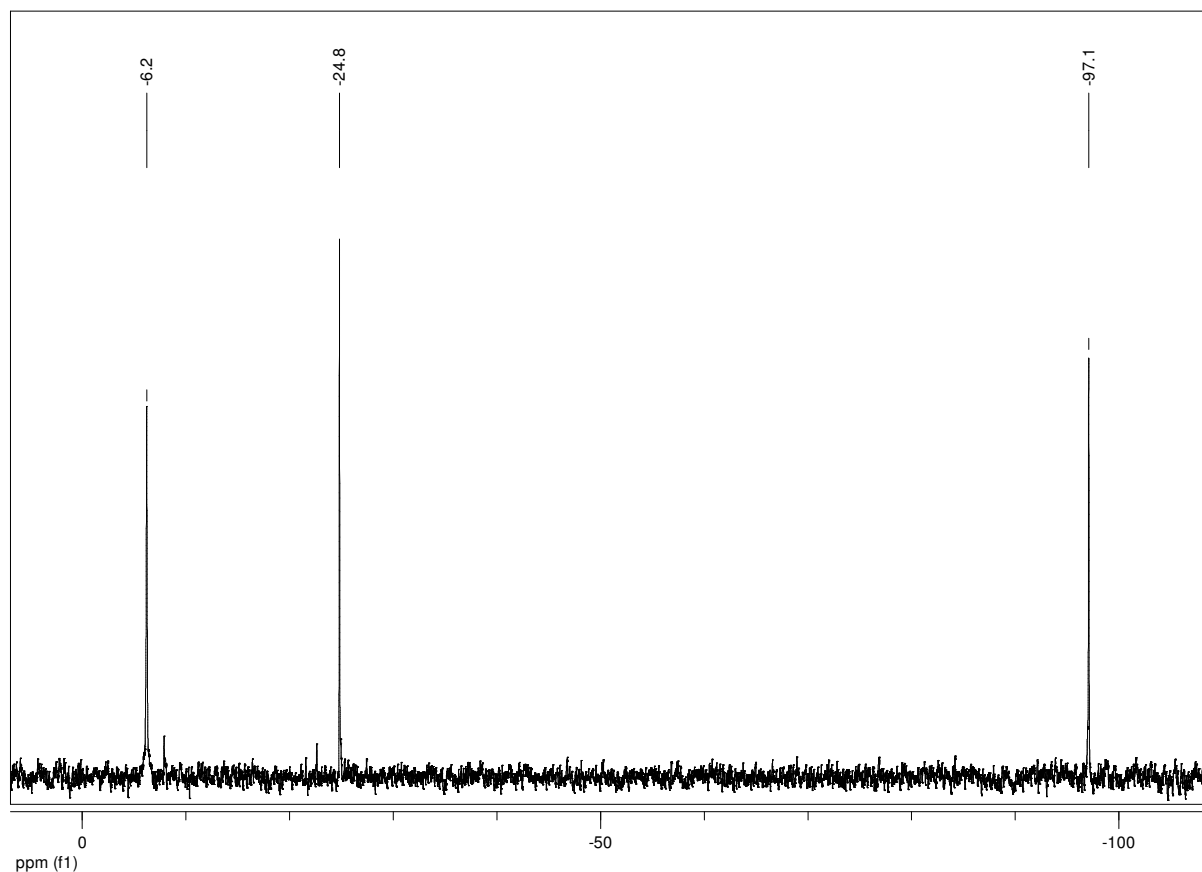


Abbildung 44:  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des Titan-Germylene Komplexes **45** aufgenommen bei  $50^\circ\text{C}$

Die Trimethylsilyl-Gruppen geben bei Raumtemperatur im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum eine einzelne, verbreiterte Resonanz. Nach Erhöhung der Messtemperatur auf  $50^\circ\text{C}$  wurde eine schmalere Signal für die TMS-Substituenten (Abbildung 44). Dies weist darauf hin, dass der Mehrfachbindungsanteil der Titan-Germanium Bindung eher gering ist und Rotation um diese bei Raumtemperatur nicht unterbindet.

Im Fall der beiden schwereren Derivate, den Zirconocen (**46**) bzw. Hafnocen (**47**) Komplexen, wurden jeweils zwei verschiedene Resonanzen für die seitendifferenzierten Trimethylsilyl-Gruppen erhalten (Abbildung 45). Diese Verschiebungen weisen in geringem Ausmaß (3 bis 4 Hz) auch Kopplungen zum Phosphan-Liganden auf. Der Wechsel von Titan zu Zirkonium bzw. Hafnium dürfte die Rotationsbarriere um die Metall-Germylene Bindung erhöhen, was wiederum für einen ebenfalls höheren Doppelbindungs-Charakter spricht und damit die nachfolgenden kristallographischen Befunde unterstützt. Die quartären Silicium Resonanzen dieser drei Verbindungen zeigen im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial, **28**, eine Verschiebung zu tiefem Feld um mehr als 20 ppm und finden sich damit im Bereich um -100 ppm. Die  $^{31}\text{P}$  NMR Resonanzen der drei Komplexe liegen bei 42,9 (**45**), 31,0 (**46**) bzw. 28,4 ppm (**47**).



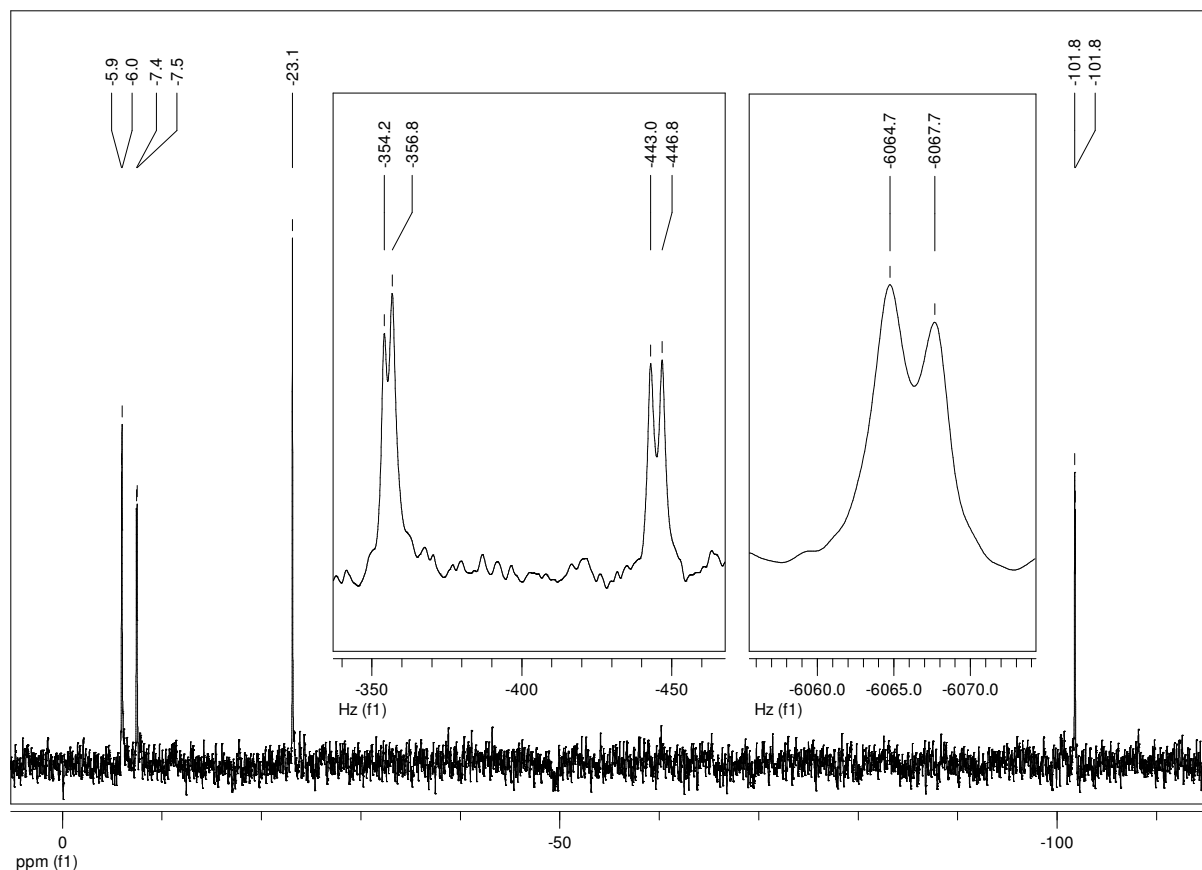


Abbildung 45:  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des Hafnium-Germylen Komplexes **47** gemessen bei RT

Der Austausch von Triethylphosphan durch 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden führt dazu, dass für Verbindung **48** bei Raumtemperatur zwei separate Trimethylsilyl-Verschiebungen beobachtet werden. Dies dürfte vermutlich weniger mit dem Doppelbindungsanteil der Ge-Ti Bindung als mit der sterischen Wechselwirkung zwischen dem NHC und den Trimethylsilyl-Substituenten des Oligotetrel-Gerüsts in Zusammenhang stehen. Das N-heterocyclische Carben zeigt angesichts der verschiedenen weiteren Liganden am Titan Seitendifferenzierung.

Das Signal der quartären Si-Atome liegt, ähnlich den Komplexen **45** bis **47**, bei -100,4 ppm. Die  $^{13}\text{C}$  NMR Resonanz des Carben-Kohlenstoffs liegt bei 198,2 ppm. Im Vergleich dazu befindet sich die Verschiebung im freien NHC bei 212,7 ppm.<sup>83</sup>

Der Titanocen-Germylen Komplex **49** zeigt ein ähnliches Bild wie es sich zuvor für die nahe verwandte Verbindung **48** gezeigt hat. Die Verringerung der Ringgröße des Oligotetrel-Gerüsts zeigt sich in Besonderen in der  $^{29}\text{Si}$  NMR Resonanz des Germanium-gebunden Silicium-Resonanz, welche in diesem viergliedrigen Ring bei -68,7 ppm. Die Differenz der beiden Signale der Trimethylsilyl-Gruppen ist mit 0,3 ppm geringer als die der entsprechende Unterschied von 1,5 ppm bei **48**. Die Wechselwirkung der Trimethylsilyl-Substituenten mit den anderen Liganden am Titan ist im Falle des kleineren Cyclus anscheinend geringer. Die  $^{13}\text{C}$  Verschiebung des Carben-Kohlenstoffes ist mit 197,6 ppm nahezu ident mit jener in **48**.

NOE Untersuchungen am NHC-stabilisierten Titanocen Derivat des viergliedrigen Germylen-Cyclus zeigte praktisch freie Rotation des NHC-Liganden um die Titan-Carben Bindung (Abbildung 46). Weiters zeigte sich auch weitgehend freie Rotation des cyclischen Germylens und die Ge-Ti Bindung. Dies weist auf einen lediglich schwachen Mehrfachbindungs-Charakter der Germylen-Titan Bindung hin. Eine Erhöhung der Messtemperatur hatte keine erkennbare Auswirkung auf das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **49**. Damit gehen die beiden verschiedenen Resonanzen der Trimethylsilyl-Gruppen vermutlich auf die Wechselwirkung mit dem N-heterocyclischen Carben zurück, dass ebenso wie in **48** Seitendifferenzierung zeigt.

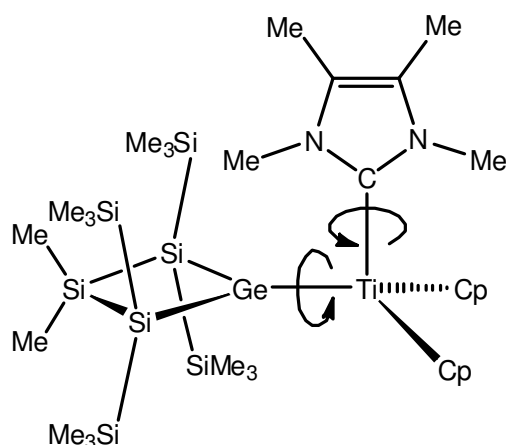


Abbildung 46: Illustration der Rotation um die Ti-Ge bzw. Ti-C<sub>Carben</sub> Bindung in **49**

## 2.2.4 Diskussion der Kristallstrukturanalysen

Die drei Triethylphosphan-koodinierten Metallocen Derivate des Germylens **28** zeigen in erster Näherung nur geringe strukturelle Unterschiede. Eine Betrachtung des Titanocen Derivates **45** zeigt, dass das Titan-Atom in der Ebene liegt, welche vom Germylen und seinen beiden Silicium-Substituenten aufgespannt wird (Abbildung 47, Tabelle 35). Die Winkelsumme um das Germanium-Atom beträgt  $359,5^\circ$ . Das divalente Tetrylen fungiert nun als Donor gegenüber dem Metallocen. Die Titan-Germanium Bindung ist  $253,6 \text{ pm}$  lang und somit wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Titan und Germanium mit  $282 \text{ pm}$ . Die Differenz lässt darauf schließen, dass diese Bindung einen gewissen Mehrfachbindungscharakter besitzt. Somit steht also auch das leere p-Orbital des Germylens in Wechselwirkung mit dem zweiwertigen Titan. Im Vergleich dazu zeigen die strukturanalogen Stannylen bzw. Plumbylen Derivate Bindungslängen von  $269$  bzw.  $273 \text{ pm}$  ein sehr ähnliches Verhalten.<sup>79</sup>

Die Länge der Bindung des Triethylphosphans zum Metall-Atom liegt bei  $259,5 \text{ pm}$  und ist mit einem P-Ti-Ge Bindungswinkel von  $90,9^\circ$  praktisch orthogonal zur Germylen-Titan Bindung orientiert. Die Abstände der von den Cyclopentadien-Liganden aufgespannten

Ebenen vom Ti-Atom betragen 205 pm. Die weiteren Bindungslängen im Oligosilagerman sind kaum von denen in Verbindung **28** verschieden.

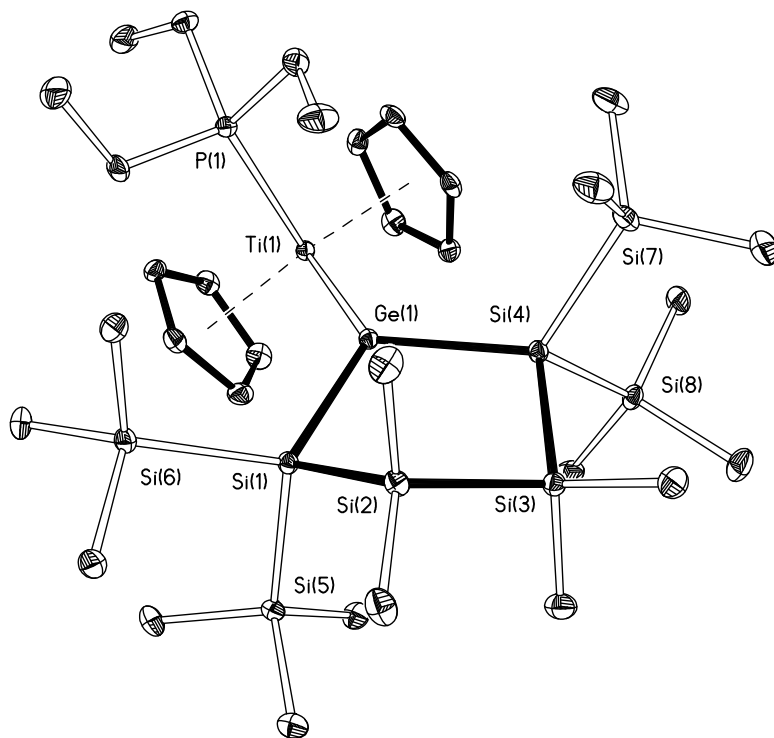


Abbildung 47: Kristallstruktur von **45**

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **45**

| Zuordnung         | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------|---|
| Ge(1)-Ti(1)       | 253,61(10)  |
| Ge(1)-Si(1)       | 247,49(12)  |
| Ge(1)-Si(4)       | 246,76(15)  |
| Ti(1)-P(1)        | 259,46(15)  |
| Si(1)-Si(2)       | 236,57(16)  |
| Si(2)-Si(3)       | 232,85(17)  |
| Si(1)-Si(5)       | 237,49(16)  |
| Si(1)-Si(6)       | 237,27(17)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4) | 101,39(5)   |
| Ge(1)-Ti(1)-P(1)  | 90,90(4)  |
| Si(5)-Si(1)-Si(6) | 103,57(6)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2) | 103,90(6)   |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Si(1)-Si(2)-Si(3)       | 102,22(6)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 46,60(7)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | 11,88(4)   |
| P(1)-Ti(1)-Ge(1)-Si(1)  | 81,40(6)   |
| P(1)-Ti(1)-Ge(1)-Si(4)  | -104,56(5) |
| Ti(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(5) | 76,43(6)   |
| Ti(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(6) | -49,37(8)  |

Das Zirconium-Derivat **46** zeigt eine Ge-Zr Bindungslänge von 263,2 pm und ist damit wie bereits das Titan-Derivat **45** weitaus kürzer als die entsprechende Summe der Kovalenzradien von 297 pm für diese Elemente (Abbildung 48, Tabelle 36). Das Ge-Atom liegt mit seinen drei Substituenten in einer Ebene mit Winkelsumme von 359,6° um das Selbe. Die Germanium-Zirconium Bindung kann somit näherungsweise als Doppelbindung interpretiert werden. Der Vergleich mit den entsprechenden Stannylene bzw. Plumbylene Derivaten, mit Bindungslängen von 279 bzw. 282 pm, weisen wiederum auch für das Zirconium ein sehr ähnliches Verhalten.<sup>79</sup> Die Bindungsabstände der Zr-M (Ge, Sn, Pb) Derivate sind größerer als jene der vergleichbaren Hafnocen Verbindungen.

Die Zr-P Distanz beläuft sich auf 271,7 pm und ist damit länger als die entsprechende Metall-Phosphan Bindung im Titanocen bzw. Hafnocen Derivat. Der von Phosphan und Germylen am Zirconium eingeschlossene Winkel zeigt mit 91,8° eine nahezu orthogonale Anordnung dieser Beiden Liganden des Zirconocens. Die Abstände des Übergangsmetall-Atoms zu den Cyclopentadien-Ringen betragen rund 219 pm.

Die Si-Ge Bindungen im Oligotetrel Ring sind mit 245,9 und 246,5 pm sind bei diesem Derivat etwas kürzer als in der Titan Verbindung **45** bzw. auch etwas kürzer als in den entsprechenden stabilisierten Germylenen **28** und **30**.

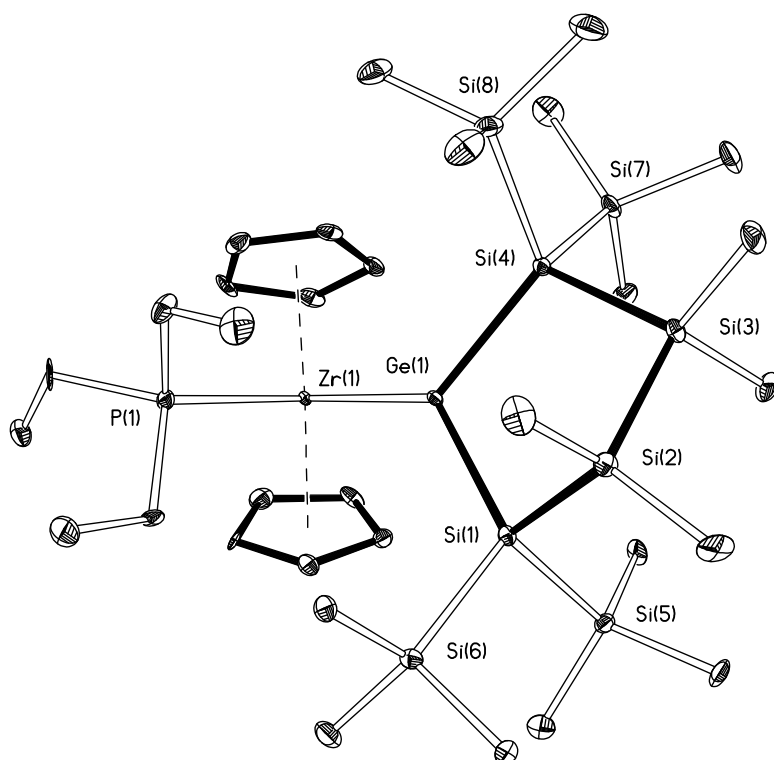


Abbildung 48: Kristallstruktur von **46**

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **46**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(1)-Zr(1)             | 263,22(14)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 246,5(2)  |
| Ge(1)-Si(4)             | 245,9(3)  |
| Zr(1)-P(1)              | 271,7(2)  |
| Si(1)-Si(2)             | 237,1(3)  |
| Si(2)-Si(3)             | 232,8(3)  |
| Si(1)-Si(5)             | 237,7(3)  |
| Si(1)-Si(6)             | 237,1(3)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 101,78(9)   |
| Ge(1)-Zr(1)-P(1)        | 91,80(6)  |
| Si(5)-Si(1)-Si(6)       | 104,31(12)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)       | 104,36(11)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)       | 102,06(13)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 46,09   |

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -42,55  |
| P(1)-Zr(1)-Ge(1)-Si(1)  | 81,95   |
| P(1)-Zr(1)-Ge(1)-Si(4)  | -106,88 |
| Zr(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(5) | 75,46   |
| Zr(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(6) | -50,46  |

Das Hafnocen Derivat **47** zeigt die gleiche Situation wie die beiden anderen Vertreter der Gruppe 4 **46** und **45**. Der Hf-Ge Bindungsabstand ist mit 260,0 pm kürzer als jener des Zirconium Derivats **46**. Für die entsprechenden Stannylene bzw. Plumbylen Verbindungen wurden M-Hf Bindungslängen von 276 pm (M = Sn) bzw. 279 pm (M = Pb) berichtet.<sup>79</sup> Die Winkelsumme um das divalente Germanium Atom beträgt 359,6°. Der P-Hf-Ge Bindungswinkel liegt bei 92,2° und ist damit marginal größer als jener für die Ti (**45**) bzw. Zr (**46**) Verbindung. Die beiden Cyclopentadien Liganden zeigen einen Abstand von 217,3 bzw. 217,6 pm zum Hafnium.

Die Ge-Si Bindungen des Hafnium Verbindung sind mit 245,4 und 246,0 pm noch kürzer als im Fall des Zirconium Derivats. Die Si-Ge-Si Bindungswinkel verändern sich über die drei Verbindungen **45**, **46** und **47** nur sehr geringfügig.

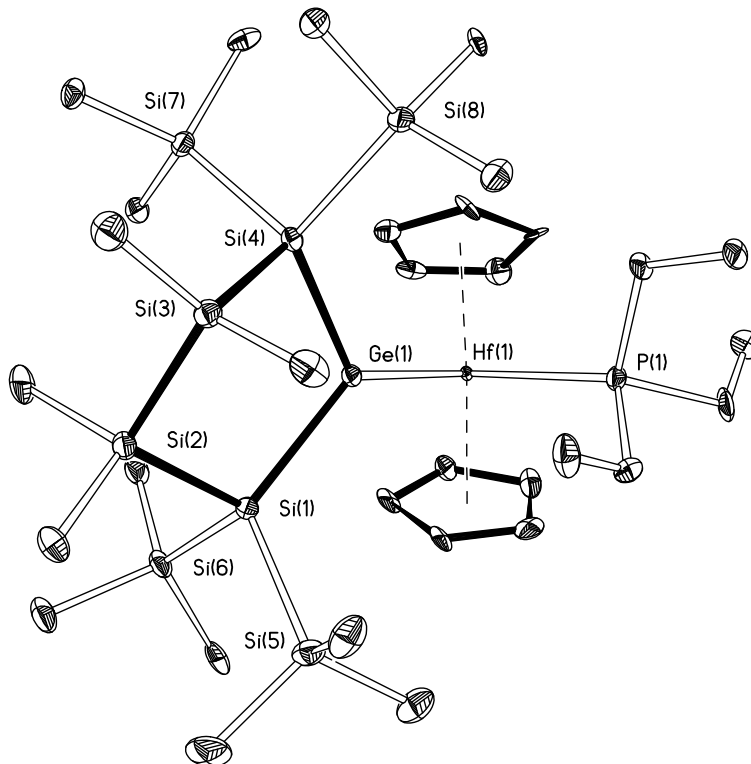


Abbildung 49: Kristallstruktur von **47**

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **47**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Ge(1)-Hf(1)             | 260,02(16)  |
| Ge(1)-Si(1)             | 245,4(4)  |
| Ge(1)-Si(4)             | 246,0(4)  |
| Hf(1)-P(1)              | 267,7(3)  |
| Si(1)-Si(2)             | 234,3(5)  |
| Si(2)-Si(3)             | 232,9(5)  |
| Si(1)-Si(5)             | 237,5(5)  |
| Si(1)-Si(6)             | 236,2(5)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)       | 101,79(13)  |
| Ge(1)-Hf(1)-P(1)        | 92,15(9)  |
| Si(5)-Si(1)-Si(6)       | 105,03(19)  |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)       | 106,87(16)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)       | 103,64(18)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 46,0(2)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -31,8(2)  |
| P(1)-Hf(1)-Ge(1)-Si(1)  | -106,88(14)   |
| P(1)-Hf(1)-Ge(1)-Si(4)  | 81,91(14)   |
| Hf(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(5) | 73,0(2)   |
| Hf(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(6) | -54,0(2)  |

Die Kristallstruktur von **49** unterscheidet sich nunmehr aufgrund des viergliedrigen Oligotetrel Ringes und des N-heterocyclischen Carbens als Donor in mehrererlei Hinsicht von den zuvor besprochenen Verbindungen. Die Ge-Ti Bindung ist mit 252,2 pm etwas kürzer als jene in **45**. Die Bindung des Carben-Kohlenstoffes zum Titan weist eine Länge von 232,3 pm auf. Das N-Heterocyclische Carben liegt nahezu in einer Ebene mit der Ge-Ti Bindung. Die Summe der Bindungswinkel um das Germylen ist 359,1° wobei der Anteil des Si-Ge-Si Winkels daran bei 87,1° liegt. Die Längen der Ge-Si Bindungen im viergliedrigen Ring belaufen sich auf 244,7 bzw. 245,7 pm und sind damit unter den kristallographisch untersuchten Gruppe 4 Derivaten die kürzesten Bindungen dieses Typs.

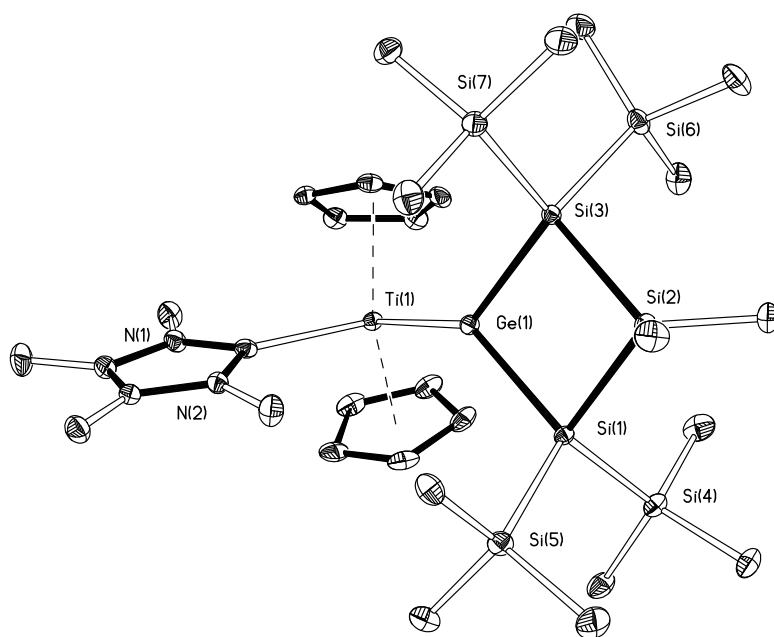


Abbildung 50: Kristallstruktur von **49**

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **49**

| Zuordnung                             | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|---------------------------------------|---|
| Ge(1)-Ti(1)                           | 252,17(8)   |
| Ge(1)-Si(1)                           | 245,67(8)   |
| Ge(1)-Si(3)                           | 244,65(9)   |
| Ti(1)-C <sub>carben</sub>             | 232,3(2)  |
| Si(1)-Si(2)                           | 236,57(16)  |
| Si(1)-Si(4)                           | 235,30(11)  |
| Si(1)-Si(5)                           | 235,31(12)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(3)                     | 87,27(3)  |
| Ge(1)-Ti(1)-C <sub>carben</sub>       | 102,82(6)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)                     | 90,50(4)  |
| Si(4)-Si(1)-Si(5)                     | 108,83(4)   |
| Ti(1)-Ge(1)-Si(1)                     | 135,92(2)   |
| Ti(1)-Ge(1)-Si(1)-Si(2)               | 166,75(2)   |
| Ge(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3)               | -0,18(3)  |
| Si(1)-Ge(1)-Ti(1)-C <sub>carben</sub> | 93,18(7)  |

Der Winkel zwischen Oligotetrel-Liganden und dem N-heterocyclischen Carben ist mit 102,8° weitaus größer als für die (Abbildung 51). Die beiden Cyclopentadien-



Substituenten am Titan zeigen einen Abstand von 206,4 bzw. 206,9 pm zum Metall-Atom.

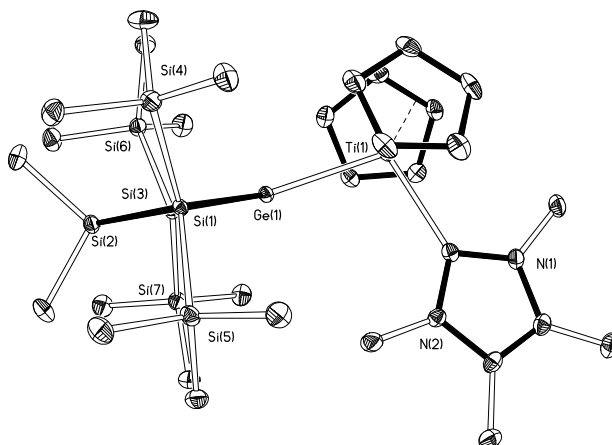


Abbildung 51: Seitenansicht des Si<sub>3</sub>Ge-Rings der Kristallstruktur von **49**

### 2.2.5 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis Spektren der Verbindungen der Gruppe 4 Metallocene zeigen ein ähnliches Absorptionsverhalten der Verbindungen **45**, **46**, **47** und **49** (Abbildung 52). Das Titanocen Derivat **45** weist zunächst eine Schulter bei 288 nm ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und eine Bande bei 340 nm ( $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) auf. Daneben liegt eine Absorptionsbande bei 531 nm ( $\epsilon = 1,3 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) im visuellen Bereich, welche damit auch für die Färbung der Verbindung, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel tief violett bis blau, mitverantwortlich ist.

Im Fall des Zirkonium Derivats **46** findet man neben einer Schulter bei 302 nm ( $\epsilon = 9,5 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) noch eine schwache Bande bei 400 nm ( $\epsilon = 1,1 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die am weitesten bathochrom verschobene Bande hat ein Maximum bei 507 nm ( $\epsilon = 7,0 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Dieser Übergang ist zwar von geringerer Wellenlänge, zeigt jedoch eine wesentlich höhere Intensität als es bei **45** der Fall ist. Die Zirkonocen Verbindung **46** zeigt sich farblich mit tief rot bis violett je nach Solvens ebenfalls einen Unterschied zum leichteren Gruppe 4 Derivat.

Als der schwerste Vertreter dieser Gruppe zeigt die Hafnocen Verbindung **47** eine stärkere Analogie zum Zirkonium Derivat **46** als zur anfangs beschriebenen Titan Verbindung **45**. Neben einer Schulter bei 294 nm ( $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) liegt ein Absorptionsmaximum bei 382 nm ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die am weitesten bathochrom verschobene Bande befindet sich bei 502 nm ( $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Hinsichtlich der Färbung von Lösungen verhält sich **47** nahezu gleich wie die Zirconium Verbindung **46**.

Das Titanocen Derivat **49** welches anstatt des Triethylphosphan Liganden ein N-heterocyclisches Carben am Titan und das Germolen als Teil eines viergliedrigen Ringes aufweist, zeigt ein etwas anderes Absorptionsverhalten als die Titanocen Verbindung **45**. Zwei nahe bei einander liegende Banden befinden sich bei 288 nm ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bzw. 308 nm ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die energetisch niedrigste Absorption liegt bei 552 nm ( $\epsilon = 3,1 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und ist damit unter den diskutierten Verbindungen die am weitesten bathochrom verschobene Bande. **49** zeigt sich in Lösung ebenso wie **45** tief violett bis blau.

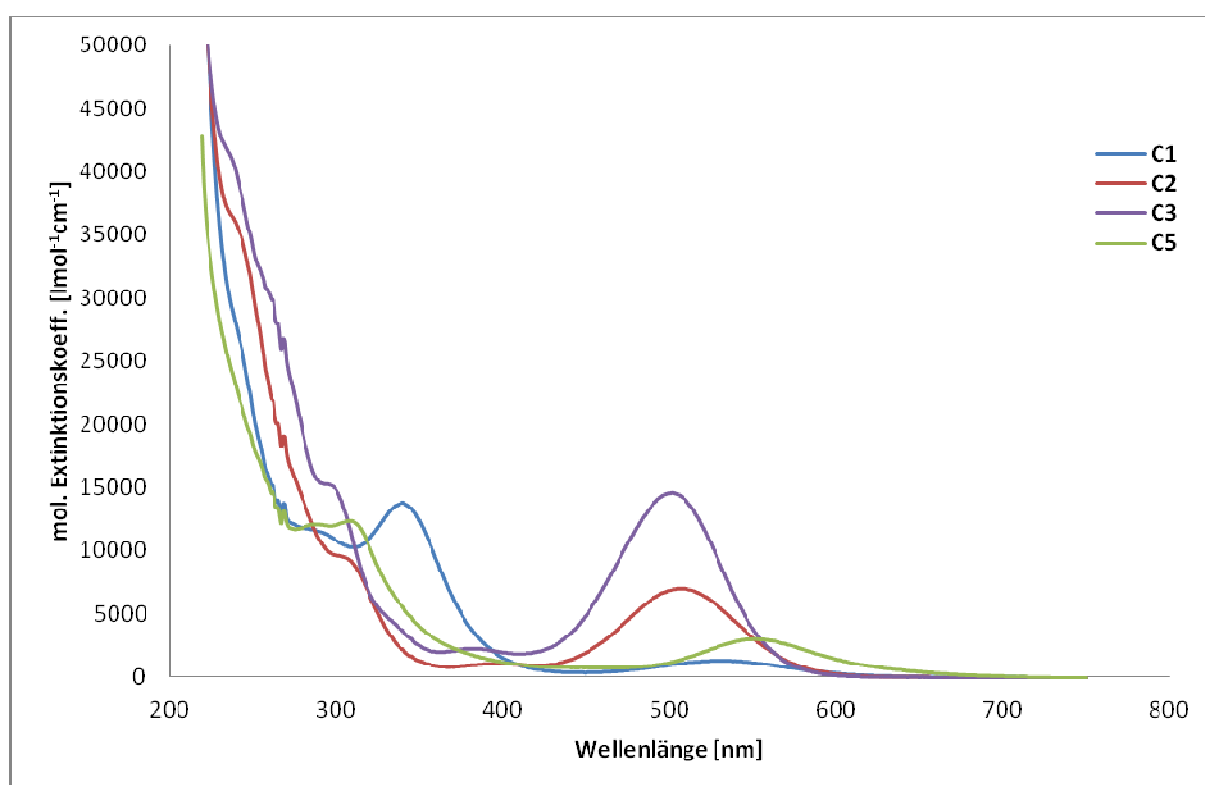
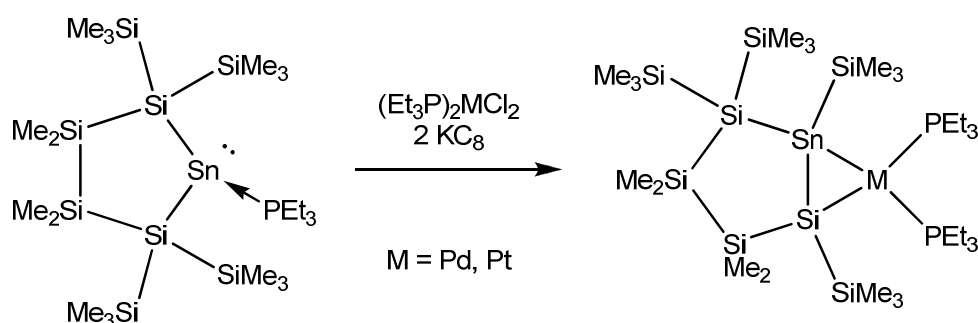


Abbildung 52: UV/Vis Spektren der Verbindungen **45**, **46**, **47** und **49**

## 2.3 Verbindungen von Oligotetrylgermylenen mit Elementen der Gruppen 10 und 11

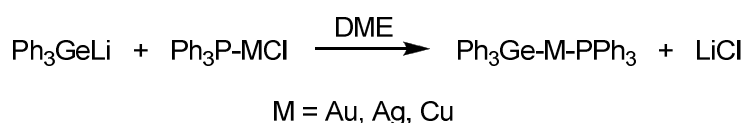
### 2.3.1 Einleitung

Arp zeigte für cyclische disilylierte Stannylene, dass die Umsetzung mit *in situ* generierten Palladium(0) bzw. Platin(0) Komplexen zur Bildung von asymmetrischen Metallatricyclen führt (Gleichung 36).<sup>44</sup> Kristallographische bzw. NMR spektroskopische Befunde wiesen bei diesen Verbindungen darauf hin, dass die Bindungssituation eher als Metallatricyclus anstatt als  $\Pi$ -Komplex zu beschreiben ist.



Gleichung 36: Darstellung einer bicyclischen Verbindung mit einem dreigliedrigen Metallcyclus<sup>44</sup>

Die ersten Germanium-Verbindungen der Elemente der 11. Gruppe wurden von Glockling und Hooten 1962 dargestellt.<sup>84</sup> Die Synthesen erfolgten durch Transmetallierung von Triphenylgermyllithium mit dem entsprechenden Metallchlorid in der Oxidationsstufe +1, komplexiert mit Triphenylphosphan (Gleichung 37).

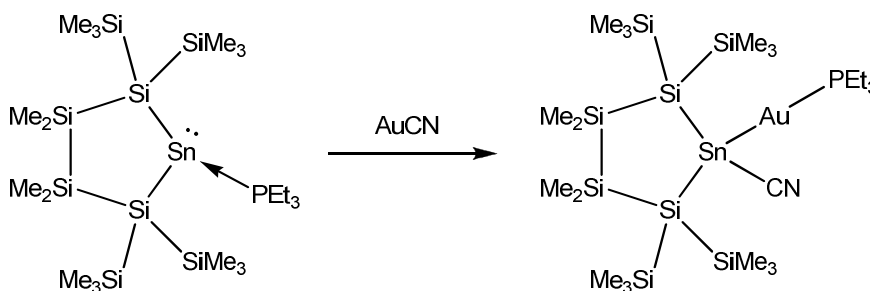


Gleichung 37: Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{GeMPPh}_3$  (M = Au, Ag, Cu)<sup>84</sup>

Die Verbindungen vom formalen Typ L-M-X erwiesen sich, in der Gruppe nach oben hin zunehmend, als lichtempfindlich. Der Gold-Komplex wurde als Luft- und Feuchte-stabil beschrieben, die beiden anderen Derivate zersetzen sich hingegen an der Luft. Ein etwas anderer Synthese-Ansatz wurde von Schmidbaur und Mitarbeitern gewählt.<sup>85</sup> Durch Umsetzung von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  mit  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  wurde, unter Insertion des divalenten Germaniums in die Au-Cl-Bindung,  $\text{Ph}_3\text{PAuGeCl}_3$  dargestellt. Die Verbindung zeigte im Festkörper die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Gold-Atomen, welche mit leichter Krümmung der P-Au-Ge Achse zur Folge hat. Die sukzessive Zugabe von  $\text{PPh}_3$  führte zu den entsprechenden Derivaten  $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{AuGeCl}_3$  mit  $n = 2, 3$ . Die Komplexe

$(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{AuGeCl}_3$  ( $n = 1, 3$ ) wiesen sowohl in Lösung als auch als Feststoff starke Lumineszenz auf. Die Eigenschaft wurde ebenso für verwandte Germyl-Gold-Verbindungen,  $\text{LAuGe}(\text{Cl})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCy}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$ ), beschrieben.<sup>86</sup> Ein Beispiel für die strukturelle Reichhaltigkeit dieser Verbindungen zeigte sich auch in der Umsetzung von 4  $\text{Me}_2\text{PhPAuCl}$  mit 4  $\text{GeCl}_2$ \*Dioxan zu  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Au}]^+[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^- \}_2$ .<sup>87</sup> Die Verbindung liegt im Festkörper als lineares Tetramer vor, mit den Germyl-substituierten Anionen innen und den beiden Kationen außen:  $[\text{L}_2\text{Au}]^+ - [\text{AuX}_2]^- - [\text{AuX}_2]^- - [\text{L}_2\text{Au}]^+$  ( $\text{L} = \text{PMePh}_2, \text{X} = \text{GeCl}_3$ ).

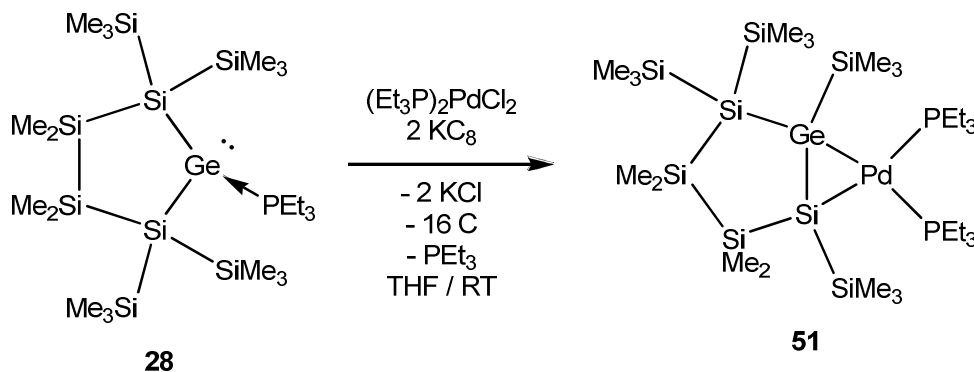
Die Umsetzung eines cyclischen disilylierten Stannylens mit Gold(I)cyanid führte zur Insertion des Gold-Atoms in die Stannylen-Phosphan Bindung begleitet von Migration des Cyanid-Liganden zum Zinn (Gleichung 38).<sup>44</sup> Die dabei erhaltene Verbindung kann ob der Substituenten am Sn-Atom als Stannyl-Gold(I) Komplex wie auch als potentielles Stannylen, einem Stannylenoid, angesehen werden.



Gleichung 38: Darstellung eines Stannyl-Gold(I) Komplexes<sup>44</sup>

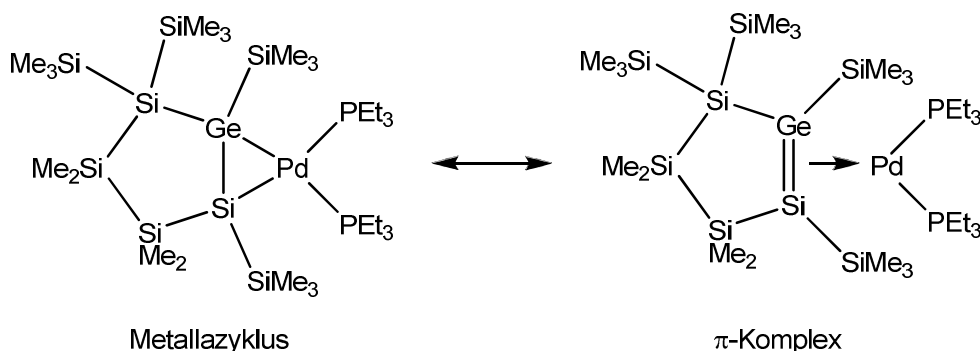
### 2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von **28** mit  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  in Gegenwart von zwei Äquivalenten Kaliumgraphit führte zur Bildung einer metallabicyclischen Verbindung **51** (Gleichung 39).



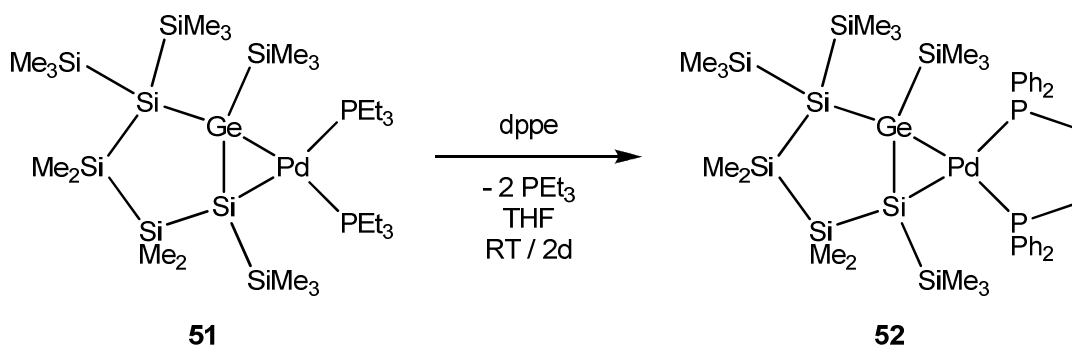
Gleichung 39: Darstellung von **51**

Die Bindungssituation die hier als dreigliedriger Metallacyclus dargestellt wurde, kann grundsätzlich auch als  $\eta$ -Komplex formuliert werden (Gleichung 40).<sup>88-90</sup> Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebung des im dreigliedrigen Ring von **51** befindlichen Si-Atoms von -40,5 ppm ist im Vergleich mit dem freien Silagerman (+146,9 ppm), welches nach der Abstraktion des  $\text{PEt}_3$  von **28** NMR spektroskopisch nachgewiesen wurde, um nahezu 190 ppm zu höherem Feld verschoben.



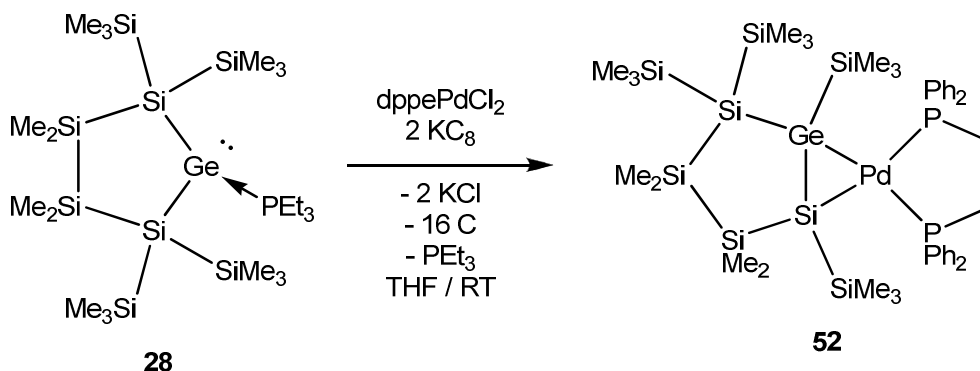
Gleichung 40: Formulierung von **51** als Metallacyclus bzw.  $\eta$ -Komplex

Die Triethylphosphan-Liganden am Palladium konnten durch Reaktion mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) in THF binnen 2 d ausgetauscht werden (Gleichung 41). Die Veränderung des Phosphan-Liganden erlaubte in weiterer Folge die Kristallisation des entsprechenden Pd-Komplexes in Form roter Parallelepipede.



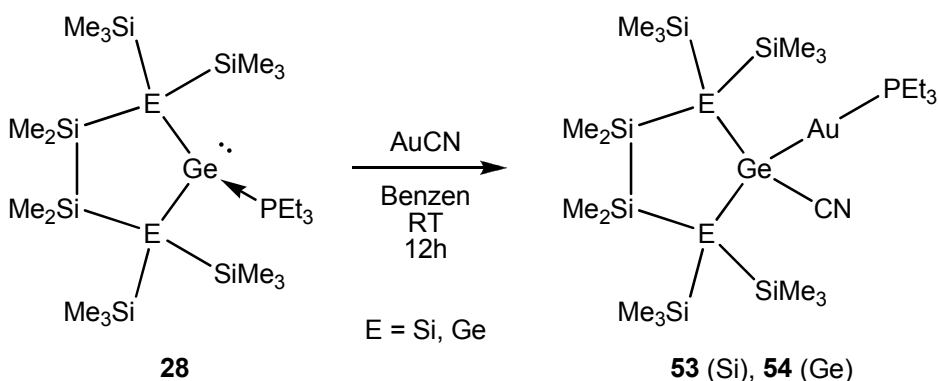
Gleichung 41: Darstellung von **52**

Alternativ wurde die Darstellung von **52** auch durch Verwendung von  $\text{dppePdCl}_2$  durchgeführt, welches ebenfalls *in situ* mit Kaliumgraphit reduziert wurde.



Gleichung 42: Alternative Darstellungsmethode von **52**

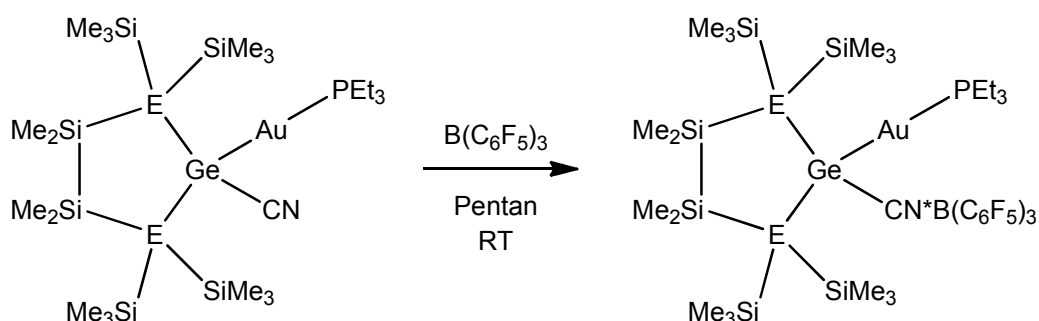
Die Umsetzungen der beiden  $\text{PEt}_3$ -stabilisierten Germylene **28** bzw. **29** mit Gold(I)cyanid in Benzen ergab die entsprechenden Germyl-Gold-Komplexe, Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I) (**53**) bzw. Triethylphosphano[2-cyano-1,2,3-trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I) (**54**) (Gleichung 43). Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Übergangsmetall-Komplexen findet bei dieser Reaktion neben der Addition des Germylen-Phosphan-Adduktes an das Metall auch die Verschiebung eines Liganden, hier ein Cyanid, vom Metall- zum Ge-Atom statt. Die Ausbildung einer neuen Ge-C Bindung hat zur Folge, dass die Natur des Ge-Liganden nicht der eines neutralen Germylen-,  $\text{R}_2\text{Ge}$ :, sondern eines anionischen Germyl-Liganden,  $\text{R}_3\text{Ge}^-$ , entspricht. Dadurch fungiert der Germyl-Substituent hierbei als typischer  $\sigma$ -Donor ohne Tendenz zur Ausbildung einer Mehrfachbindung. Nichtsdestotrotz kann die Verbindung auch als ein Germylenoid betrachtet werden, also das formale Addukt des freien Germylens an den Gold-Komplex  $\text{Et}_3\text{PAuCN}$ . Die elektronische Bilanz am Gold-Atom hat sich im Zuge der Umsetzung von  $12e^-$  im  $\text{AuCN}$  auf  $14e^-$  verändert.



Gleichung 43: Darstellung von **53** bzw. **54**

Die Umsetzung der beiden Gold(I) Derivate **53** bzw. **54** mit einer starken Lewis-Säure, Tris(pentafluorophenyl)boran, führte zur Bildung der entsprechenden Isonitril-Boran-Addukte (**55** bzw. **56**) ohne die weiteren Bindungsverhältnisse der Germyl-Gold-

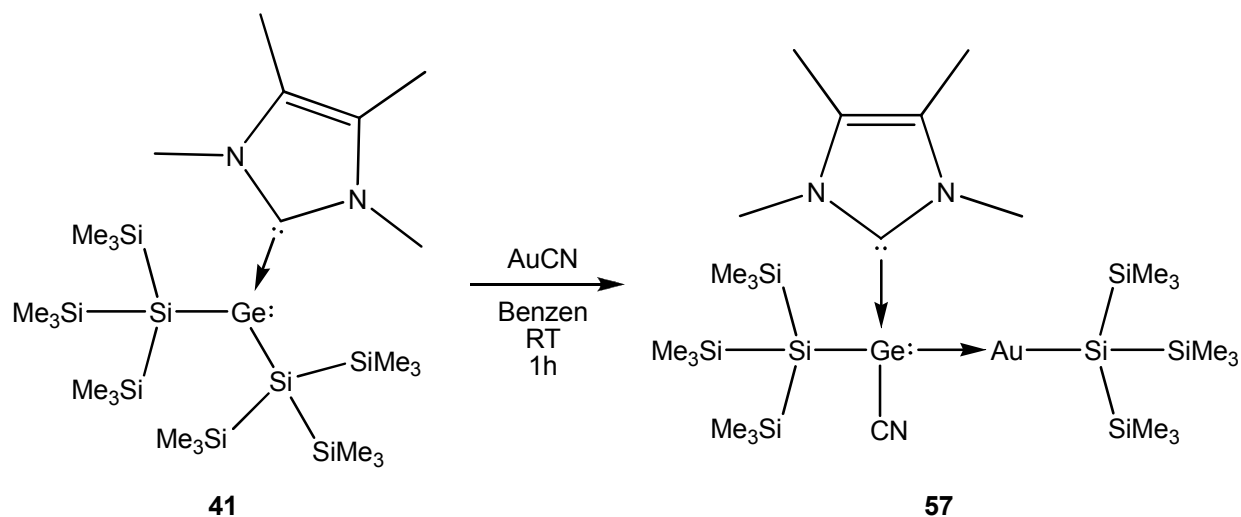
Komplexe wesentlich zu beeinflussen. Die Gegenwart des Triarylborans scheint die Lichtempfindlichkeit der Gold(I) Komplexe zu verringern, sodass selbst nach mehrwöchigem Einfluss von Tageslicht keine derartige Zersetzung mehr zu beobachten war. Es kann hierbei nicht ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen in den entsprechenden Germyl-Gold-Komplexen die Zersetzung begünstigen und der stabilisierende Effekt lediglich auf einer Reinigung durch die Umsetzung mit dem Triarylboran beruht.



Gleichung 44: Umsetzung von **53** bzw. **54** mit  $B(C_6F_5)_3$  unter Bildung von **55** bzw. **56**

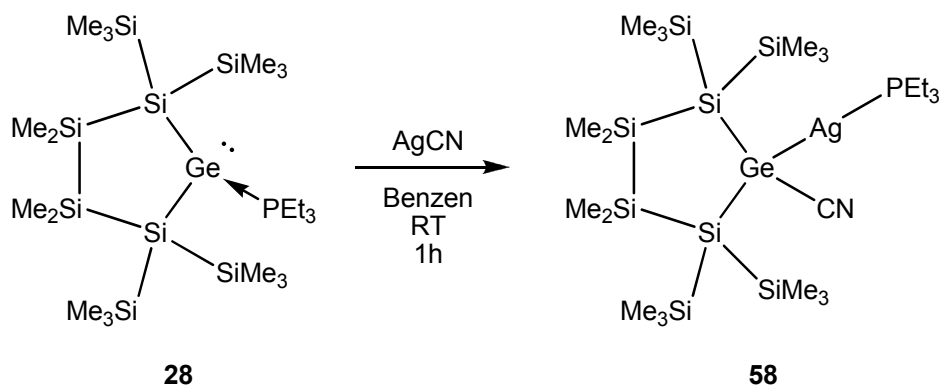
Die Zugabe eines weiteren Äquivalents Tris(pentafluorophenyl)boran zeigt bei Raumtemperatur keine weitere Reaktion mit **55**. Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  für 18h nach Wechsel des Lösungsmittels auf Toluol zeigt ebenfalls keine Veränderung. Die Au-P-Bindung bleibt laut NMR-Spektroskopie der Lösung intakt, die Bildung geringer Mengen braunen unlöslichen Niederschlags weist auf teilweise Zersetzung hin.

Die analoge Umsetzung des acyclischen Derivats, dem  $\text{Ime}_4\text{NHC}$  stabilisierten Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen **41**, mit  $\text{AuCN}$  zeigt dagegen eine etwas andere Reaktion (Gleichung 45). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigt die saubere Konversion zu einer Verbindung mit zwei elektronisch unterschiedlichen Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppen. Die spektroskopischen Hinweise, dass das N-heterocyclische Carben wie auch das Nitril an das Germanium gebunden sind und eine der beiden Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppen zum Gold-Atom koordiniert wurde durch eine röntgenkristallographische Untersuchung bestätigt. Beim Produkt, Tris(trimethylsilyl)silyl{cyano[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen\* $\text{ImMe}_4\text{NHC}$ }gold(I) (**57**), handelt es sich um ein asymmetrisch substituiertes Germylen, welches gleichzeitig als Lewis-Säure gegenüber dem N-heterocyclischen Carben und als Lewis-Base gegenüber dem Gold fungiert. Mit den zuvor besprochenen Reaktionen hat diese die Verschiebung des Cyanids vom Gold zum Germanium gleich, jedoch wurde im Gegenzug statt des Neutralliganden die Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe zum Gold transferiert und auf diese Weise eine Si-Au-Bindung ausgebildet. Die Verbindung ist ebenso wie zuvor behandelten Gold-Verbindungen farblos und kristallisiert in Form von Nadeln.



Gleichung 45: Darstellung von **57**

Die Reaktion von **28** mit Silber(I)triflat,  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ , in Benzen bzw. Dichlormethan zeigte Bildung von metallischem Silber und eine Anzahl verschiedener nicht trennbarer und untersuchter Verbindungen. Hingegen erwies sich Silber(I)cyanid,  $\text{AgCN}$ , als ebenso zuverlässig wie die entsprechende Gold-Verbindung (Gleichung 46). Durch die Umsetzung von **28** mit  $\text{AgCN}$  wurde ein farbloser kristalliner Feststoff, Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]silber(I) (**58**), erhalten.



Gleichung 46: Darstellung des Silber(I) Komplexes **58**

Der erhaltene Germyl-Silber-Komplex vom Typ L-Ag-X zeigte eine weit höhere Empfindlichkeit gegenüber Tageslicht als die vergleichbare Gold-Verbindung **53**. Die bräunlichen Zersetzungsprodukte konnten durch Filtration über Glasswolle mit Celite zwar abgetrennt werden, doch zeigte sich bereits wenige Minuten später wieder eine leicht bräunliche Färbung durch Zersetzungsprodukte.

Die Kristallstruktur der Silber-Verbindung **58** zeigte, als hervorstechenden Unterschied zum entsprechenden Gold-Komplex **53**, eine Dimerisierung zweier Moleküle durch



intermolekulare Koordination der Nitril-Stickstoffe zu den Silber-Atomen des benachbarten Moleküls (Abbildung 53). Dadurch wurde formal ein binuclearer Silber-Komplex in Form eines achtgliedrigen Ringes erhalten.

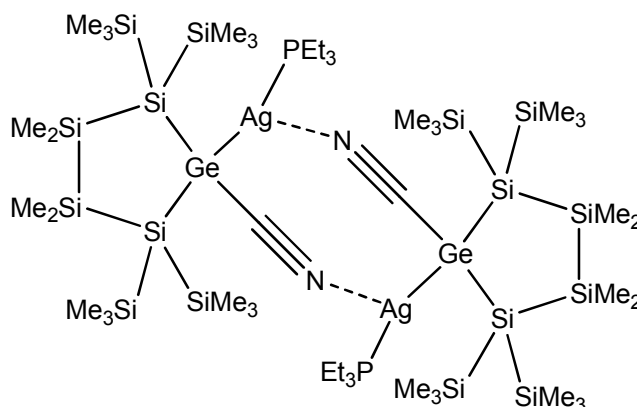
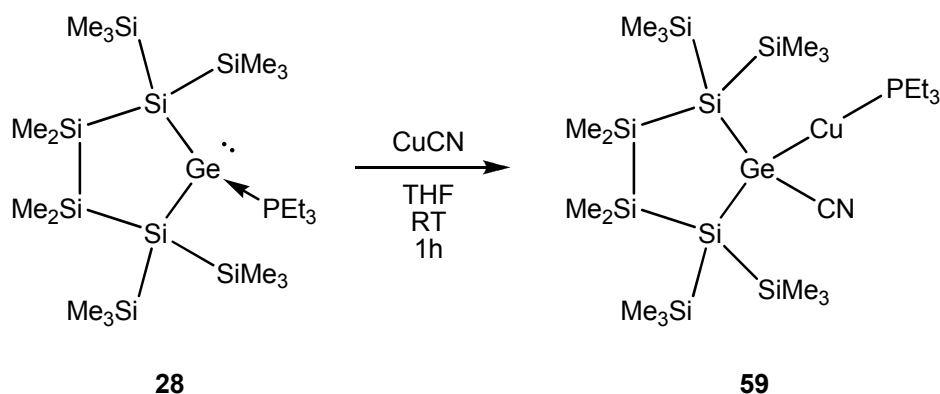


Abbildung 53: Dimeres Strukturelement im Kristall von **58** bzw. **59**

Der Schritt in die obere Periode der Übergangmetalle, zum Element Kupfer, zeigte ein etwas anderes Reaktionsverhalten wie die Silber(I)- und Gold(I)-Derivate. Die Umsetzung von **28** mit Kupfer(I)cyanid führte zwar zur Bildung des entsprechenden Germyl-Kupfer(I) Komplexes (**59**) (Gleichung 47). Im Gegensatz zu den anderen Beispielen wurden bei der Umsetzung in Benzen verschiedene nicht näher untersuchte Nebenprodukte erhalten. Anstatt des aromatischen Lösungsmittels erwies sich THF als probate Alternative zur Bildung des Kupfer(I)-Komplexes. Die Darstellung des Cu-Derivats erfolgte auch hierbei wiederum unter Ausschluss von Tageslicht. Der Triethylphosphan-Ligand wurde im Zuge der Reaktion an das Kupfer-Atom gebunden und das Cyanid zum Germanium verschoben. Die Reaktionsmischung ist im Unterschied zu den Umsetzungen der schwereren Vertreter der Gruppe 11 grün gefärbt. Dieser Umstand könnte auf die Bildung von Cu(II)-Ionen hinweisen. Der Germyl-Kupfer(I) Komplex selbst ist wie die Silber(I)- und Gold(I)-Derivate nicht gefärbt. Der Kupfer-Komplex erwies sich als äußerst empfindlich gegenüber Tageslicht. Unter Lichteinwirkung veränderte sich die grüne Farbe der Reaktionsmischung binnen weniger Minuten von grün zu braun. Nach längerer Einwirkung wurde die Bildung eines Kupfer-Spiegels an der Innenwand des Reaktionsgefäßes beobachtet. Ebenso wie die Silber Verbindung zeigte auch der Kupfer Komplex eine dimere Struktur im Festkörper.



Gleichung 47: Darstellung des Kupfer(I)-Germyl Komplexes **59**

### 2.3.3 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die Phosphan-Liganden am Palladium zeigen  $^{31}\text{P}$ - $^{29}\text{Si}$  Kopplungen zu den Silicium-Atomen der beiden Verbindungen **51** bzw. **52** (Abbildung 54). Die aufgesplante Resonanz des Palladium-gebunden Si Atoms befindet sich für **51** bei -40,4 ppm (dd,  $\text{cis-}^2J_{\text{PSi}} = 19,9$  Hz,  $\text{trans-}^2J_{\text{PSi}} = 90,0$  Hz) bzw. **52** bei -27,5 ppm (dd,  $\text{cis-}^2J_{\text{PSi}} = 14,3$  Hz,  $\text{trans-}^2J_{\text{PSi}} = 77,8$  Hz). Diese Werte sind jenen die von Arp über die entsprechenden Palladium-Silastannen Komplex berichtet hat ausgesprochen ähnlich.<sup>44</sup>

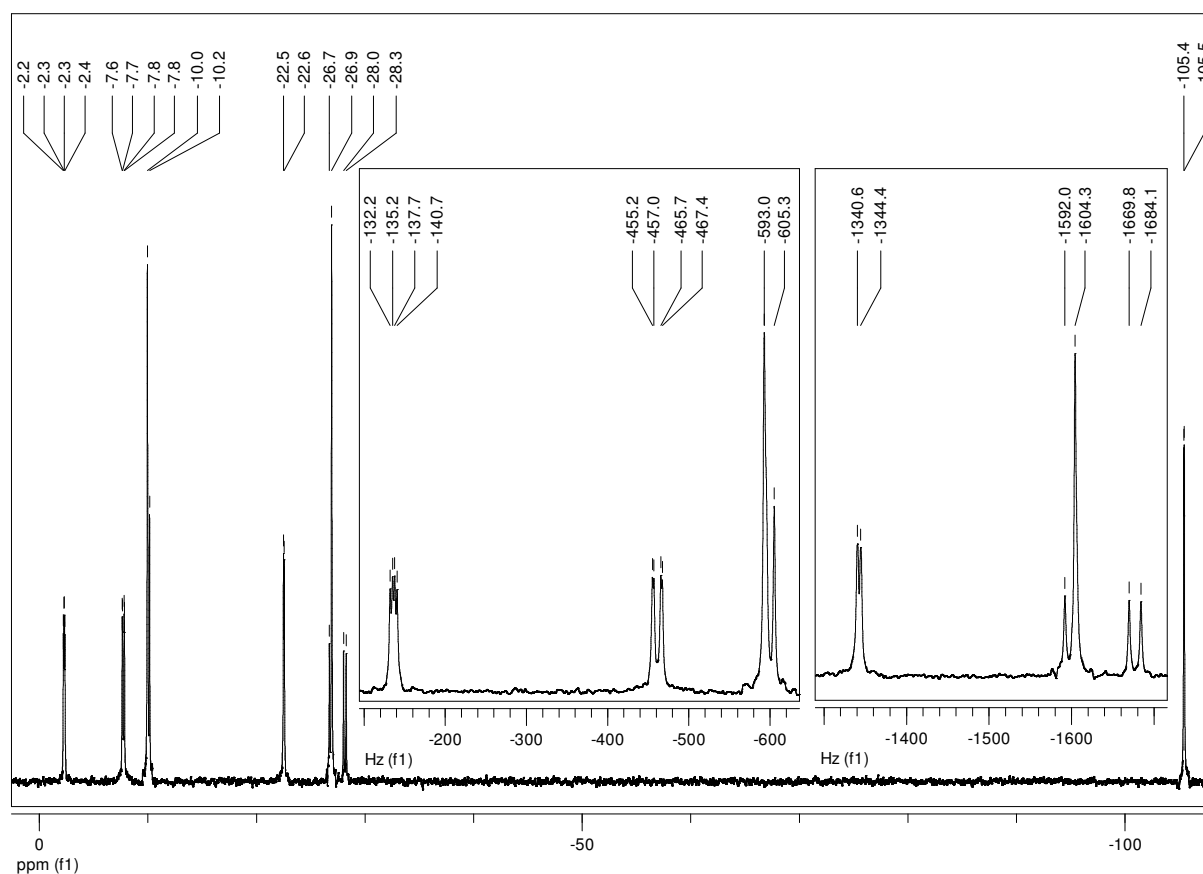


Abbildung 54:  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des Palladium Komplexes **52**

Der Vergleich von nicht-komplexierten Silagermenen bzw. dem NMR spektroskopisch gefundenen Silagermens (Abbildung 28) zeigt, dass die Resonanz des Palladium-koordinierten Silagermens stark zu hohem Feld verschoben ist.<sup>91,92</sup> Die <sup>31</sup>P NMR Signale der Phosphan-Liganden der beiden Komplexe befinden sich bei 4,2 ppm ( $d, {}^2J_{PP} = 16,2$  Hz) und 6,9 ppm ( $d, {}^2J_{PP} = 16,3$  Hz) für **51** bzw. bei 33,0 ppm ( $d, {}^2J_{PP} = 9,9$  Hz) und 36,0 ppm ( $d, {}^2J_{PP} = 9,9$  Hz) für **52**.

Die <sup>29</sup>Si NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden Germyl-Gold(I) Verbindungen **53** und **54** zeigt <sup>31</sup>P-<sup>29</sup>Si-NMR Kopplungen für sämtliche Si-Atome im Cyclus. Hingegen weisen die beiden Signale, welche den Me<sub>3</sub>Si-Gruppen zugeordnet werden, keine Kopplungen zum Phosphor auf. Die quartäre Silicium Resonanz von **54** befinden sich bei -110,4 ppm. Die <sup>31</sup>P NMR Verschiebungen des Phosphan-Liganden am Gold(I) unterscheiden sich in den beiden Derivaten mit 48,8 ppm (**53**) bzw. 49,0 ppm (**53**) nur minimal. Die Differenz zwischen den <sup>13</sup>C Resonanzen der Nitril-Kohlenstoffe, 132,1 ppm bei **53** bzw. 133,6 ppm bei **54**, der beiden Komplexe ist ebenfalls nur gering.

Die entsprechenden Tris(pentafluorophenyl)boran Addukte **55** und **56** zeigen nur eine geringen Veränderung der <sup>29</sup>Si NMR Resonanzen im Vergleich mit **53** bzw. **54**. Die <sup>31</sup>P NMR Verschiebungen finden sich nunmehr bei 47,5 ppm (**55**) bzw. 47,6 ppm (**56**).

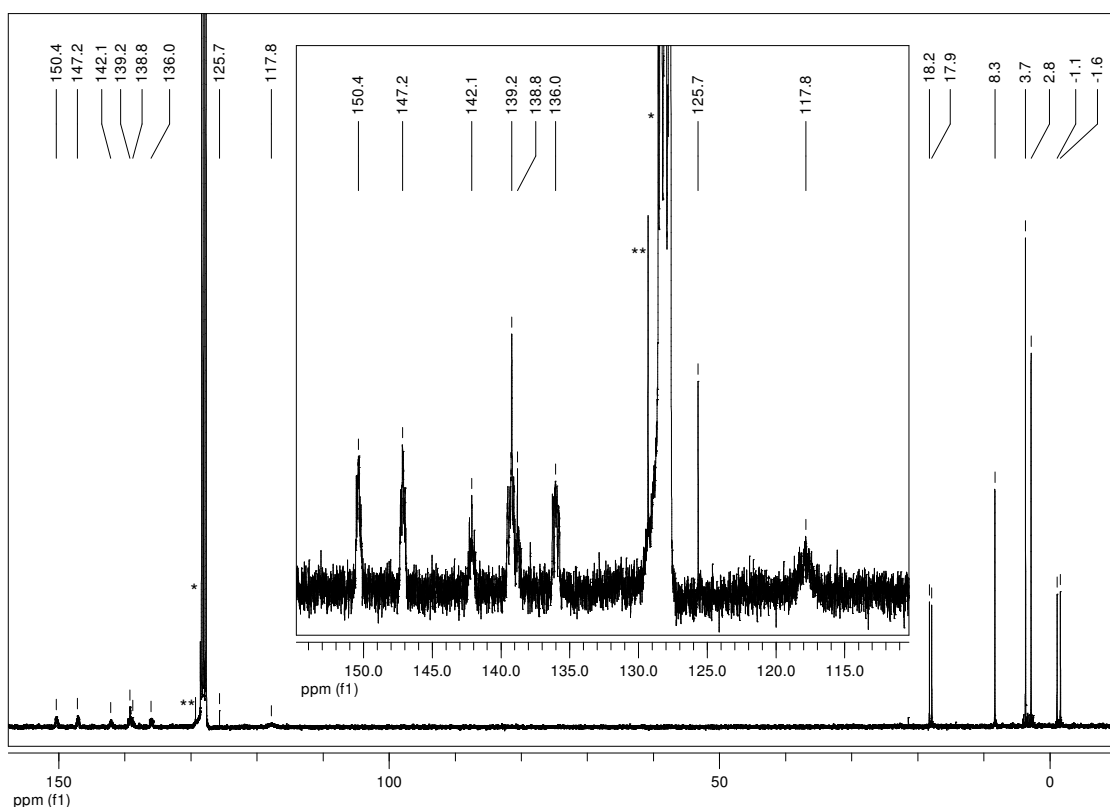


Abbildung 55: <sup>13</sup>C NMR Spektrum von **55** mit hervorgehobenem Tieffeld-Bereich (\* C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / \*\* Artefakt)

Die <sup>19</sup>F NMR Spektren der beiden Verbindungen zeigen je drei Resonanzen (**55**: -132,3 ppm; -158,0 ppm; -164,3 ppm; **56**: -132,3 ppm; -158,2 ppm; -164,4 ppm;) und somit

keine Anzeichen von Wechselwirkung eines Fluor-Atoms mit dem Gold-Atom. Das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zeigt die Kopplung der Aryl-Kohlenstoffe mit den Fluor-Substituenten (Abbildung 53). Die  $^{13}\text{C}$  NMR Resonanzen des Oligosilagerman-Gerüsts zeigen nur eine recht geringe Veränderung durch das Triarylboran. Das  $^{11}\text{B}$  NMR Signal des N-gebundenen Tris(pentafluorophenyl)borans zeigt sich in beiden Verbindungen stark verbreitert bei -11,5 ppm (**55**) bzw. -11,9 ppm (**56**). Im Vergleich dazu liegt die  $^{11}\text{B}$  NMR Verschiebung des freien Borans mit 65 ppm.

Der acyclische Gold(I) Komplex **57** zeigt bezüglich des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns für die Gold-gebundene Tris(trimethylsilyl)-Gruppe mit -4,7 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) und -95,7 ppm ( $\text{SiAu}$ ) ähnliche Werte wie sie bereits für ähnliche  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAu}$ -Verbindungen berichtet wurden.<sup>93</sup> Die Tris(trimethylsilyl)-Einheit am Germanium-Atom erfährt angesichts der Veränderungen am Selbigen eine positive Verschiebung zu -8,1 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) und -108,4 ppm ( $\text{SiGe}$ ) im Vergleich zur Ausgangsverbindung.

Im Bezug auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten sind vor allem jene des N-heterozyklischen Carbens bzw. des Nitrils von Interesse. Die Verschiebung des Carben-Kohlenstoffs des NHCs veränderte sich von 174,2 ppm im Ausgangsmaterial auf 162,4 ppm. Daneben zeigt die Lewis-Base im Gegensatz zum Substrat nur mehr zwei Resonanzen für die Methyl-Gruppen und ein Signal für die beiden Kohlenstoffe der Doppelbindung, somit besteht keine Seitendifferenzierung mehr. Die nunmehr freie Drehbarkeit des NHCs bei Raumtemperatur um die Ge-C-Bindung geht vermutlich aus dem vergrößerten Abstand zwischen den beiden Tris(trimethylsilyl)-Gruppen hervor. Die Resonanz der Nitril-Kohlenstoffs bei 131,5 ppm ist vergleichbar mit der entsprechenden Verschiebung für  $\text{Me}_3\text{GeCN}$  mit 125,6 ppm.<sup>94</sup>

Die beiden Derivate mit Silber(I) (**58**) bzw. Kupfer(I) (**58**) unterscheiden sich NMR spektroskopisch nicht sehr von der entsprechenden Gold(I) Verbindung (**53**). Lediglich die  $^{31}\text{P}$  Resonanzen der direkt an die Gruppe 11 Metalle gebundenen Phosphan-Liganden, 4,7 ppm (**58**) bzw. -16,5 ppm (**59**), zeigen einen ausgeprägten Unterschied.

### 2.3.4 Diskussion der Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalyse des Palladium Komplexes **52** zeigt einen dreigliedrigen Metallacyclus mit den Bindungslängen 252,1 (Ge-Pd), 241,0 (Si-Pd) bzw. 231,5 pm (Ge-Si). Die Ge-Si Bindung ist damit, im Vergleich mit entsprechenden Einfachbindungen von gesättigten Organosilagermanen (siehe Kapitel 1.1.4 bzw. 1.2.4 für verschiedene Beispiele), wesentlich kürzer.<sup>17</sup> Das Palladium-Atom ist, leicht verzerrt, quadratisch planar von den Liganden umgeben. Die Struktur unterscheidet sich kaum von der des entsprechenden Zinn-Derivats von Arp.<sup>44</sup> Die Ebene des Silagerman-Ringes und jene die von den Substituenten am Palladium aufgespannt wird liegen nahezu orthogonal zu

einander. Die Trimethylsilyl-Gruppen an Ge(1) und Si(5) befinden sich nur wenig außerhalb der Ebene des Silagerman-Cyclus.

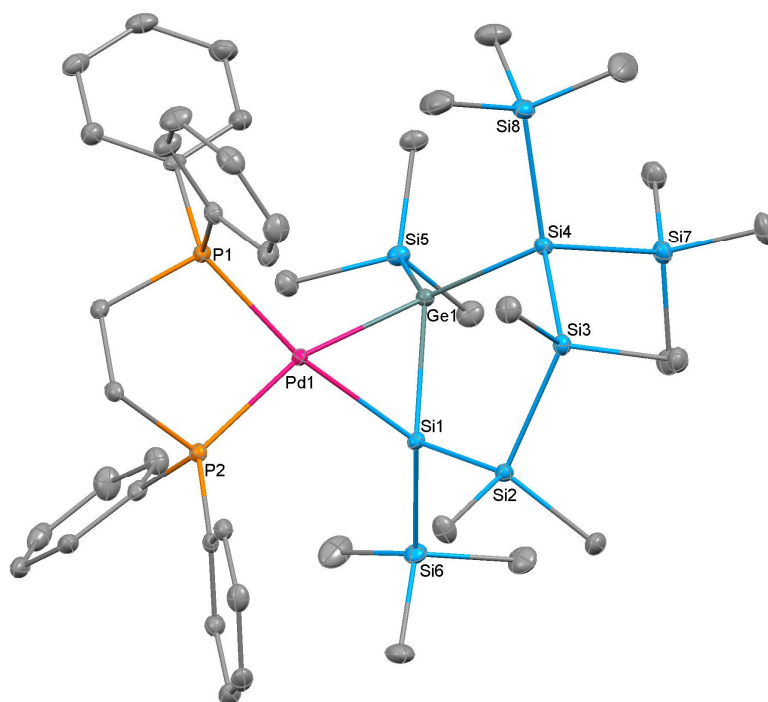


Abbildung 56: Kristallstruktur von **52**

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **52**

| Zuordnung         | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------|---|
| Ge(1)-Pd(1)       | 252,05(8)   |
| Ge(1)-Si(1)       | 231,50(9)   |
| Pd(1)-P(1)        | 232,96(10)  |
| Pd(1)-P(2)        | 230,49(8)   |
| Pd(1)-Si(1)       | 240,96(10)  |
| Ge(1)-Si(4)       | 238,89(9)   |
| Ge(1)-Si(5)       | 238,09(8)   |
| Si(1)-Si(2)       | 232,63(11)  |
| Si(1)-Si(6)       | 233,18(15)  |
| Ge(1)-Pd(1)-Si(1) | 55,96(3)  |
| Pd(1)-Ge(1)-Si(1) | 59,60(3)  |
| P(1)-Pd(1)-P(2)   | 86,05(4)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4) | 106,97(3)   |
| Si(4)-Ge(1)-Si(5) | 121,89(3)   |
| Si(4)-Ge(1)-Pd(1) | 119,61(3)   |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| Si(4)-Ge(1)-Si(1)-Si(2) | 12,40(4)  |
| Si(5)-Ge(1)-Si(1)-Si(6) | 15,77(5)  |
| Pd(1)-Ge(1)-Si(4)-Si(3) | 41,33(4)  |
| Pd(1)-Si(1)-Si(2)-Si(3) | -65,35(5) |

Das Triarylboran-Addukt **55** zeigt für die Gold-Germanium Bindung einen Abstand von 241,7 pm und ist damit etwas geringer als es die Summe der Kovalenzradien (256 pm).<sup>17</sup>

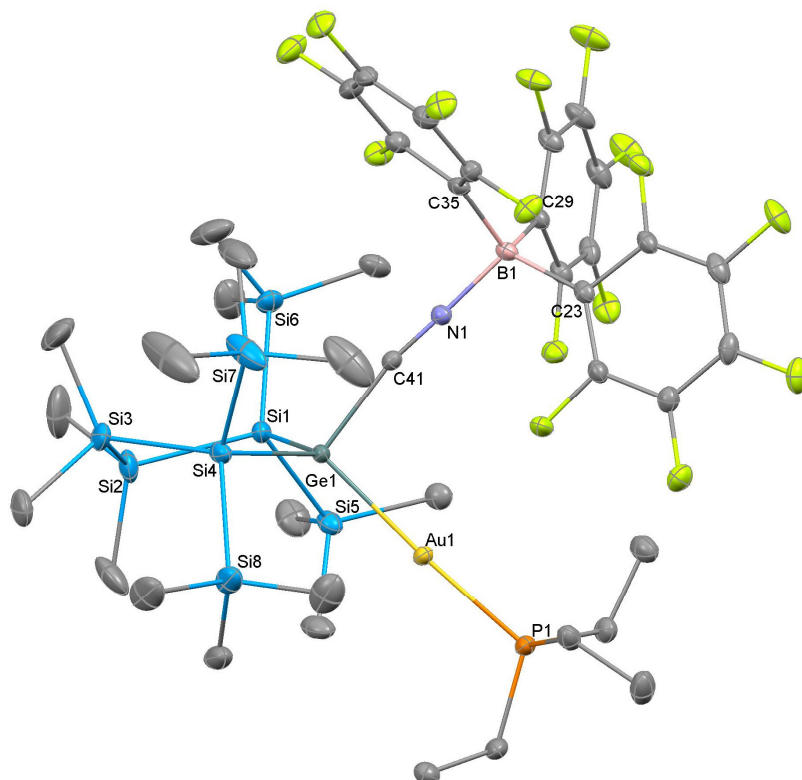


Abbildung 57: Kristallstruktur von **55**

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **55**

| Zuordnung   | Bindungslänge [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] |
|-------------|--|
| Au(1)-P(1)  | 229,80(9)  |
| Au(1)-Ge(1) | 241,66(5)  |
| Ge(1)-C(41) | 200,6(3)   |
| Ge(1)-Si(4) | 240,65(11)   |
| Ge(1)-Si(1) | 241,05(11)   |
| N(1)-B(1)   | 156,3(4)   |
| N(1)-C(41)  | 114,7(4)   |
| Si(1)-Si(2) | 234,05(14)   |
| Si(1)-Si(6) | 234,82(14)   |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| P(1)-Au(1)-Ge(1)        | 176,51(2) |
| Si(4)-Ge(1)-Si(1)       | 110,29(4) |
| C(41)-Ge(1)-Au(1)       | 97,09(9)  |
| C(41)-N(1)-B(1)         | 178,5(3)  |
| N(1)-C(41)-Ge(1)        | 169,8(3)  |
| Si(1)-Ge(1)-Si(4)-Si(3) | 2,74(5)   |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | -30,06(8) |

Das Gold-gebundene Triethylphosphan weist eine Au-P Bindungslänge von 229,8 pm auf. Der Nitril-Kohlenstoff zeigt einen Bindungsabstand von 200,6 pm zum Germanium. Der Au-Ge-C<sub>Nitril</sub> Winkel beläuft sich auf 97,1°. Die nahezu linearen Bindungen über das Nitril hinweg bzw. das divalente Gold(I)-Atom verringern die Wechselwirkungen zwischen Triarylboran, Oligosilagerman-Gerüst und Triethylphosphan. Der Gold(I)-Komplex an sich ist mit 14 Elektronen zwar unterbesetzt, scheint aber kein Fluor-Atom der perfluorierten Aromaten zu binden. Der kürzeste Abstand eines Fluorids zum Gold beträgt 330,9 pm und ist größer als die Summe der Van der Waals Radien der beiden Elemente (313 pm).<sup>95</sup> Die Si-Ge Bindungen im Silagerman-Ring sind 240,7 bzw. 241,1 pm lang und schließen einen Winkel von 110,3° ein.

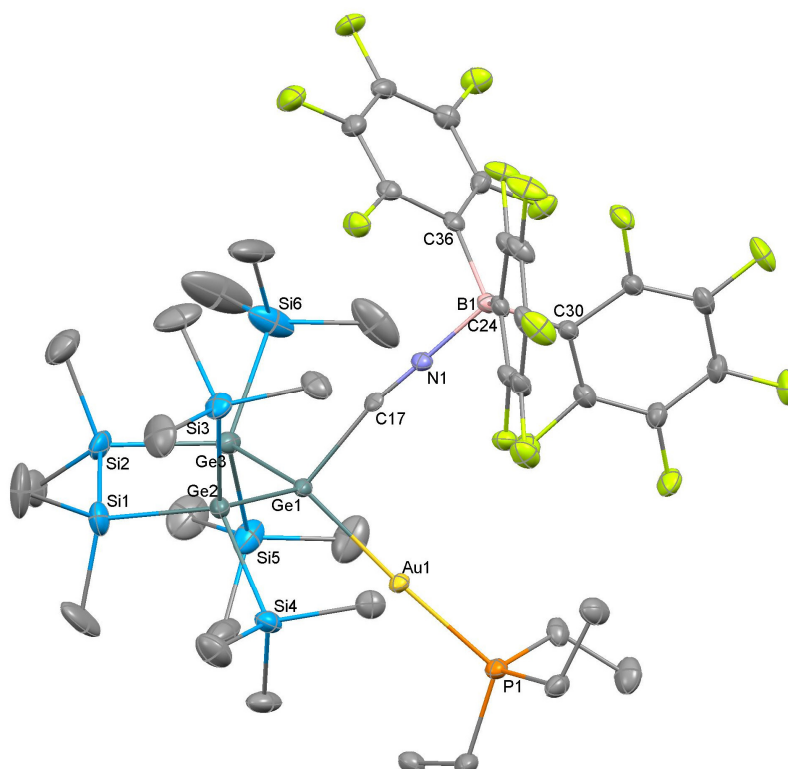


Abbildung 58: Kristallstruktur von **56**

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **56**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Au(1)-P(1)              | 230,25(17)  |
| Au(1)-Ge(1)             | 241,45(7)   |
| Ge(1)-C(17)             | 201,8(5)  |
| Ge(1)-Ge(3)             | 244,75(11)  |
| Ge(1)-Ge(2)             | 244,98(10)  |
| N(1)-B(1)               | 158,2(4)  |
| N(1)-C(17)              | 113,4(6)  |
| Si(1)-Ge(2)             | 237,33(19)  |
| Si(3)-Ge(2)             | 238,3(24)   |
| P(1)-Au(1)-Ge(1)        | 176,61(4)   |
| Ge(3)-Ge(1)-Ge(2)       | 110,08(3)   |
| C(17)-Ge(1)-Au(1)       | 97,12(15)   |
| C(17)-N(1)-B(1)         | 179,2(6)  |
| N(1)-C(17)-Ge(1)        | 170,3(5)  |
| Ge(2)-Ge(1)-Ge(3)-Si(2) | -3,40(6)  |
| Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4) | 30,12(13)   |

Das Germanium-reichere Derivat **56** zeigt strukturell keine gravierenden Unterschiede zu **55**. Die Ge-Ge Bindungen sind 244,8 bzw. 245,0 pm lang und der Winkel des Trigerman-Segments ist mit 110,1° nahezu ident mit dem analogen Si<sub>2</sub>Ge Strukturelement in **55**. Die Germyl-Gold Bindung weist einen Abstand von 241,5 pm auf und die Au-P Bindungslänge beträgt 230,3 pm. Die Germanium-Kohlenstoff Bindung ist 201,8 pm und die Bor-Stickstoff 158,2 pm lang. Auch dieses Derivat zeigt keine Wechselwirkung zwischen Gold und einem Fluorid.

Die Struktur von Verbindung **57** nunmehr neben einer Germanium-Gold Bindung mit 244,8 pm, diese ist damit länger als jene in **55** bzw. **56**, eine Silyl-Gold Bindung von 235,9 pm Länge auf. Letztere ist damit etwa kürzer als die Si-Au Bindungslängen, über welche von Klinkhammer und Wilfling berichtet wurde.<sup>96</sup> Die Ge-Si Bindung ist mit 243,1 pm vergleichsweise lang. Die Bindungen vom Germanium zu den verschiedenen Kohlenstoff-Substituenten belaufen sich auf 198,0 (Ge-C<sub>Nitril</sub>) bzw. 200,8 pm (Ge-C<sub>Carben</sub>). Der Bindungswinkel zwischen den beiden Liganden am Gold beträgt 177,2°. Ein Vergleich der beiden Tris(trimethylsilyl)-Gruppen zeigt, dass die Si-Si Bindungen der Germanium-gebundenen durchwegs etwas länger sind als in der Gold-gebundenen.



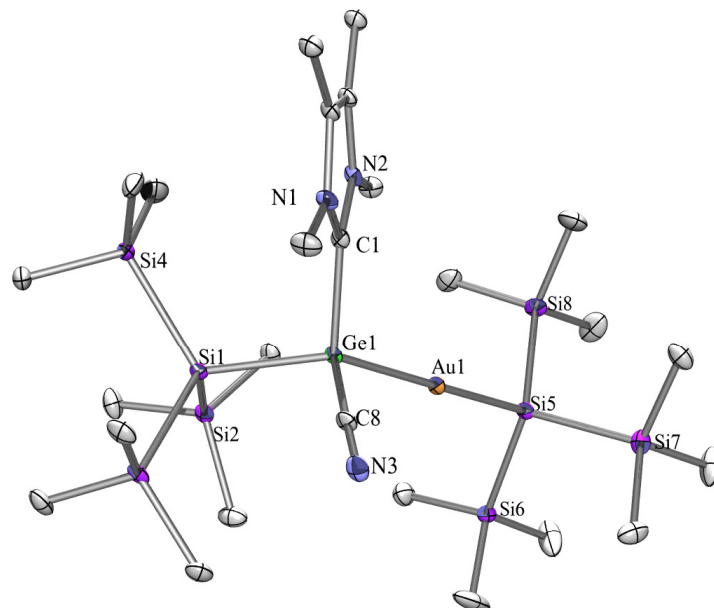


Abbildung 59: Kristallstruktur von **57**

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zu **57**

| Zuordnung               | Bindungslänge [pm], -winkel [°]<br>und Torsionswinkel [°] |
|-------------------------|---|
| Au(1)-Si(5)             | 235,86(14)  |
| Au(1)-Ge(1)             | 244,83(9)   |
| Ge(1)-Si(1)             | 243,06(16)  |
| Ge(1)-C(8)              | 198,0(4)  |
| Ge(1)-C(1)              | 200,8(4)  |
| Si(1)-Si(2)             | 234,54(18)  |
| Si(5)-Si(8)             | 233,70(19)  |
| N(3)-C(8)               | 114,1(6)  |
| Si(5)-Au(1)-Ge(1)       | 177,17(3)   |
| C(8)-Ge(1)-C(1)         | 100,00(18)  |
| C(8)-Ge(1)-Si(1)        | 103,83(14)  |
| C(1)-Ge(1)-Au(1)        | 112,13(12)  |
| Si(1)-Ge(1)-Au(1)       | 124,38(4)   |
| Si(2)-Si(1)-Si(3)       | 110,28(7)   |
| Si(6)-Si(5)-Si(7)       | 108,16(7)   |
| Si(5)-Au(1)-Ge(1)-C(8)  | 157,3(6)  |
| Si(5)-Au(1)-Ge(1)-C(1)  | -92,4(6)  |
| Si(5)-Au(1)-Ge(1)-Si(1) | 33,7(6)   |

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Handhabung von Luft- und Hydrolyse-empfindlicher Substanzen wie auch Umsetzungen derselben wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Hierfür wurden Stickstoff-gefüllte Glove-Boxen der Hersteller Innovative Technology und MBraun sowie Schlenk-Techniken verwendet.

Der verwendete Stickstoff wurde durch verdampfen von flüssigem Stickstoff generiert und vor Gebrauch durch einen Phosphor-pentaoxid-gefüllten Trockenturm geleitet.

Die absoluten Lösungsmittel wurden mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Innovative Technology bzw. durch Verwendung entsprechender Trocknungsmittel getrocknet.<sup>97</sup>

Kalium-*tert*-butanolat, Trifluormethansulfonsäure, Zirkonocendichlorid Selen und Tellur wurden bei Merck bezogen. Brom, Trimethylphosphan, Triethylphosphan, Chlortrimethylsilan, Dichlordimethylgerman, Pentacarbonylmangan(I)bromid, Kupfer(I)cyanid, Silber(I)cyanid und Lithium (Draht mit 3,2 mm Durchmesser und ca. 0,5 % Na-Gehalt) wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Hafnocendichlorid, Gold(I)cyanid und 18-Krone-6 wurden bei Fluka erworben. Germanium (als feines Pulver) wurde bei Haines&Maassen bzw. PPM Pure Metals bezogen. Magnesium (in Spänen) wurde bei Acros Organics erworben.

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden,<sup>83</sup> Germanium(II)chlorid\*Dioxan,<sup>98</sup> Chlortrimethylgerman,<sup>99</sup> 1,2-Dichlortetramethyldisilan,<sup>100</sup> 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan,<sup>7</sup> 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan,<sup>7</sup> 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan,<sup>7</sup> Tris(trimethylsilyl)silylkalium,<sup>101</sup> Tris(trimethylsilyl)germylkalium,<sup>15</sup> 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium,<sup>13</sup> 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium,<sup>13</sup> 2-Magnesa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan,<sup>11</sup> 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium,<sup>15</sup> Bis(trimethylsilylacetylen)titanocen<sup>80,81</sup>, Tris(pentafluorophenyl)boran<sup>102</sup> und Magnesiumbromid-Diethyletherat<sup>103</sup> wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften dargestellt. Germanium(II)bromid\*Dioxan wurde entsprechend der Vorschrift für Germanium(II)chlorid\*Dioxan dargestellt.<sup>98</sup>

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 Nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der NMR Spektren wurde ein Spektrometer des Typs *VARIAN UNITY INOVA 300* ( $^1\text{H}$ : 299,949 MHz;  $^{11}\text{B}$ : 96,233 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 75,4294 MHz;  $^{19}\text{F}$ : 282,194 MHz;  $^{29}\text{Si}$ : 59,5866 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 121,420 MHz) verwendet. Die NOE Messungen wurden an einem Spektrometer vom Typ *VARIAN UNITY INOVA 500* ( $^1\text{H}$ : 499,82 MHz) aufgenommen. Die Messungen wurden unter Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt und die Deuteriumresonanz zur Frequenzstabilisierung verwendet. Die gemessenen Spektren wurden anhand der deuterierten Lösungsmittel referenziert und die Messwerte relativ zu Tetramethylsilan in ppm angegeben. Bei Verwendung von nicht-deuterierten Lösungsmitteln erfolgte die Referenzierung mittels  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillaren. Zur Verringerung der Messzeit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen wurde eine INEPT Pulssequenz verwendet.<sup>104,105</sup>

### 3.2.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Gaschromatographen des Typs AGILENT 7890A GC ausgerüstet mit einem Massenspektrometer des Typs 5975 VL MSD durchgeführt.

### 3.2.3 Einkristall Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs *BRUKER-AXS SMART APEX CCD* mit Graphit-monochromierter *Mo-K $\alpha$* -Strahlung (0,71073 Å). Die erhaltenen Daten wurden mit  $F^2_o$  reduziert. Die Korrektur der Absorptionseffekte erfolgte mit *SAINT*<sup>106</sup> und *SADABS*<sup>107</sup>. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst und durch *full-matrix least-squares* Methode verfeinert.<sup>108</sup>

### 3.2.4 UV/Vis Spektroskopie

Die UV/Vis Spektren wurden auf Spektrometern folgender Typen aufgenommen: *Perkin-Elmer Lambda 35* bzw. *Shimadzu UV1800*. Zur Probenvorbereitung wurden die Verbindungen in Pentan gelöst. Der hierbei verwendeten Konzentrationen waren im Bereich von 0,01 bis 0,03 g/ml. Weiters wurden Quarzküvetten des Typs QS mit 10 mm

Schichtdicke eingesetzt, welche mittels NS Stopfen bzw. Schraubgewinde dicht verschlossen werden konnten.

### **3.2.5 Elementaranalysen**

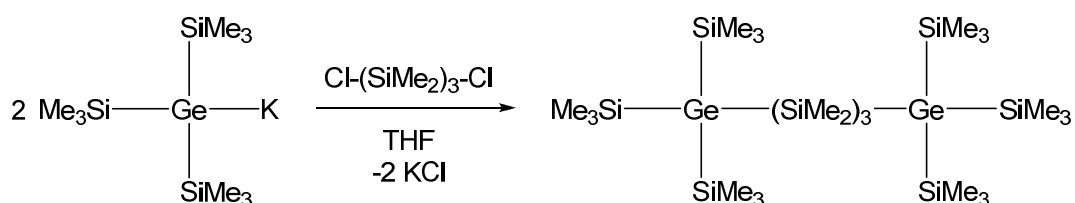
Die Elementaranalysen wurden unter Verwendung eines Gerätes vom Typ *Heraeus VARIO ELEMENTER EL* durchgeführt.

### **3.2.6 Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurde mit Geräten folgender Typen bestimmt: *Stuart Scientific Schmelzpunkt SMP10-Instrument* bzw. *Müller Optronics SMP*.

## 3.3 Synthesen

### 3.3.1 1,5-Digerma-1,1,1,5,5,5-hexakis(trimethylsilyl)hexamethylpentasilan (1)



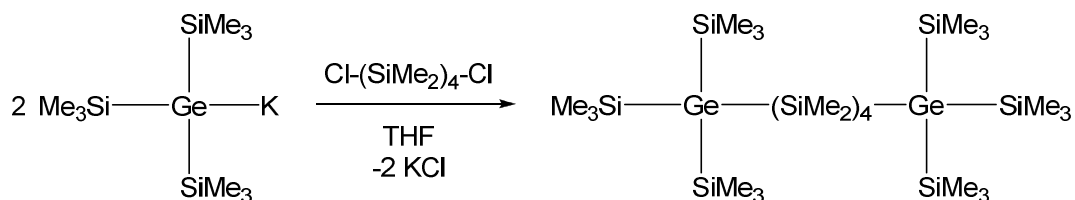
Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 0,547 mmol

1,3-Dichlorhexamethyltrisilan: 1,05 äq.; 0,287 mmol; 71 mg

Eine Lösung von 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan in ca. 4 ml THF wurde eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in ca. 3 ml THF bei Raumtemperatur binnen etwa 3 min. zugetropft. Die farblose und etwas trübe Reaktionsmischung wurde weiter über Nacht gerührt. Die Lösung wurde dann mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Diethylether dreimal extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Dabei wurde **1** in Form eines weißen, kristallinen Feststoffs (150 mg, 72 %) erhalten.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,36 (s, 54H, TMS); 0,50 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,55 (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): -2,0 ( $\text{GeSiMe}_2\text{Ge}$ ); 1,7 ( $\text{GeSiMe}_2\text{SiMe}_2$ ); 4,2 (TMS).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -5,0 (TMS); -24,6 (2 x  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -38,1 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

### 3.3.2 1,6-Digerma-1,1,1,6,6,6-hexakis(trimethylsilyl)octamethylhexasilan (2)



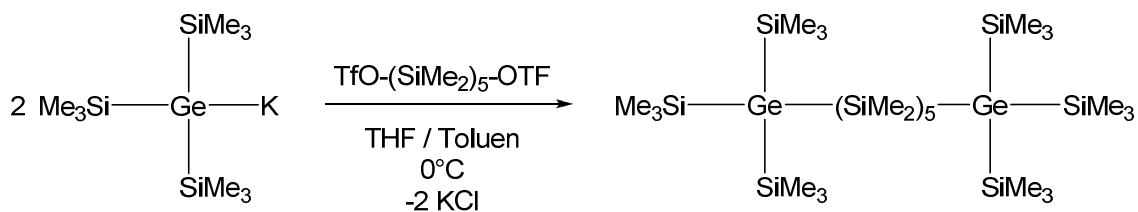
Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 0,547 mmol

1,4-Dichloroctamethyltetrasilan: 1,05 äq.; 0,287 mmol; 87 mg

Eine Lösung von 1,4-Dichlorhexamethyltrisilan in ca. 4 ml THF wurde eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in ca. 3 ml THF bei Raumtemperatur binnen weniger Minuten zugetropft. Die farblose und etwas trübe Reaktionsmischung wurde weiter über Nacht gerührt. Die Lösung wurde dann mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck vollständig abgezogen und ein weißer Feststoff erhalten. Dieser wurde anschließend aus Pentan / Aceton kristallisiert und **2** als feinkristalliner Feststoff (192 mg, 82 %) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,53 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,55 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,36 (s, 54H, TMS). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -2,7 (Me<sub>2</sub>Si); 1,8 (Me<sub>2</sub>Si); 4,2 (TMS). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,1 (TMS); -25,5 (Me<sub>2</sub>Si); -36,9 (Me<sub>2</sub>Si).

### 3.3.3 1,7-Digerma-1,1,1,7,7,7-hexakis(trimethylsilyl)decamethylheptasilan (3)



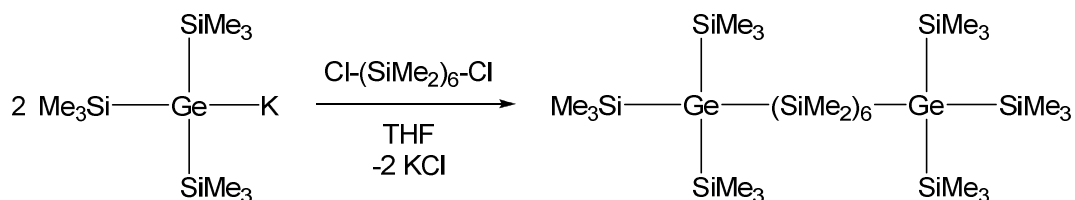
Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 2,00 mmol

1,5-Bis(trifluormethansulfoxy)decamethylpentasilan: 1,05 äq.; 1,05 mmol, 651 mg

Zu einer Lösung von 1,5-Bis(trifluormethansulfoxy)decamethylpentasilan (frisch dargestellt ausgehend von 1,05 mmol 1,5-Diphenyldecamethylpentasilan und 2,20 mmol Trifluormethansulfonsäure)<sup>8</sup> in Toluol (5 ml) wurde langsam bei 0°C eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in THF (4 ml) zugetropft. Die trübe leicht gelbliche Suspension wurde für weitere 14 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) und Diethylether transferiert. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockene angezogen. Durch Sublimation wurde das Nebenprodukt Tetrakis(trimethylsilyl)german entfernt und ein weißer Feststoff (210 mg, 23 %) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,36 (s, 54H, TMS); 0,39 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,42 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,53 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -3,3 (1 x Me<sub>2</sub>Si); -2,7 (2 x Me<sub>2</sub>Si); 1,7 (2 x Me<sub>2</sub>Si); 4,2 (TMS). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,1 (TMS); -25,7 (2 x Me<sub>2</sub>Si); -36,1 (1 x Me<sub>2</sub>Si) ; -37,2 (2 x Me<sub>2</sub>Si).

### 3.3.4 1,8-Digerma-1,1,1,8,8,8-hexakis(trimethylsilyl)dodecamethyloctasilan (4)



Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 1,07 mmol

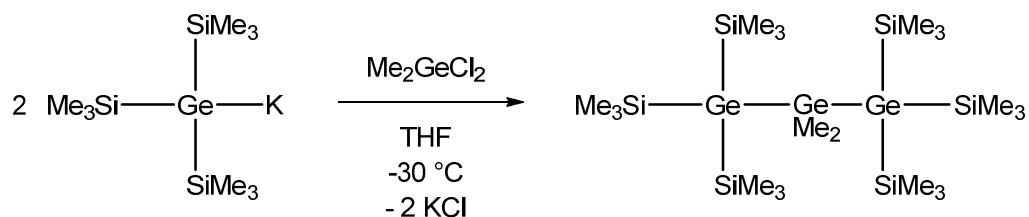
1,6-Dichlordodecamethylhexasilan: 1,05 äq.; 0,563 mmol; 236 mg

Eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in THF (2 ml) wurde bei RT zu einer Lösung von 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan in THF (5 ml) langsam zugetropft. Die trübe, farblose Suspension wurde für weiter 14 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) und Diethylether (1:1) transferiert. Die org. Phase wurde separiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und danach das Lösungsmittel bis zur Trockene entfernt. Der weiße Rückstand wurde abschließend aus Diethylether / Aceton kristallisiert und **4** als weißer, feinkristalliner Feststoff erhalten (326 mg, 65 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,37 (s, 54H, TMS); 0,39 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,43 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,54 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -3,3 (2 x Me<sub>2</sub>Si); -2,8 (2 x Me<sub>2</sub>Si); 1,7 (2 x Me<sub>2</sub>Si); 4,1 (TMS). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,1 (TMS); -26,0 (2 x Me<sub>2</sub>Si); -36,6 (2 x Me<sub>2</sub>Si); -37,3 (2 x Me<sub>2</sub>Si).



### 3.3.5 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrigerman (5)



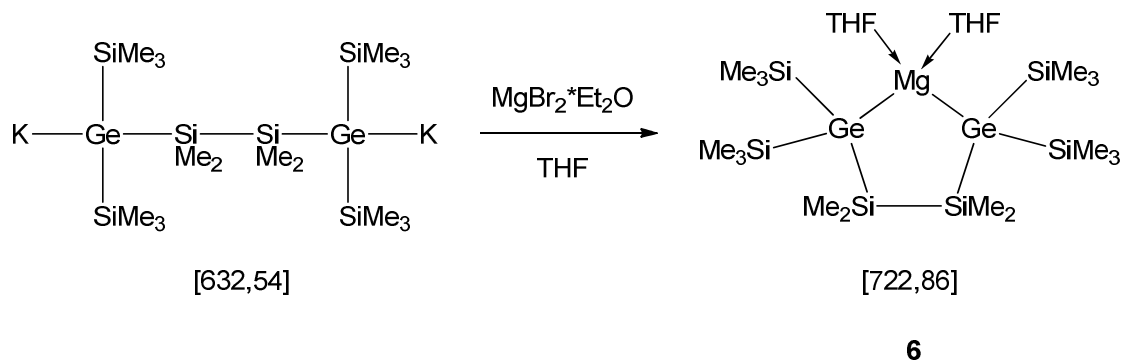
Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 21,1 mmol

Dichlordimethylgerman: 1,05 äq.; 11,1 mmol; 1,92 g

Zu einer Lösung von Me<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> in THF (20 ml) wurde eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in THF (15 ml) bei -70 °C langsam zugetropft. Die weiße Suspension wurde für weitere 16 h gerührt und langsam auf RT gebracht. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, die org. Ph. separiert und die wässr. Ph. mit Et<sub>2</sub>O (3 x 40 ml) extrahiert. Danach wurden die vereinigten org. Ph. über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen. Via Sublimation wurde das Nebenprodukt der Reaktion, Tetrakis(trimethylsilyl)german, entfernt und ein weißer Feststoff (4,16 g, 58 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,38 (s, 54H, TMS); 0,82 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Ge). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,5 (TMS); 7,7 (Me<sub>2</sub>Ge). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -4,1 (TMS).

### 3.3.6 1,3-Digerma-2-magnesa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan\*2THF (6)



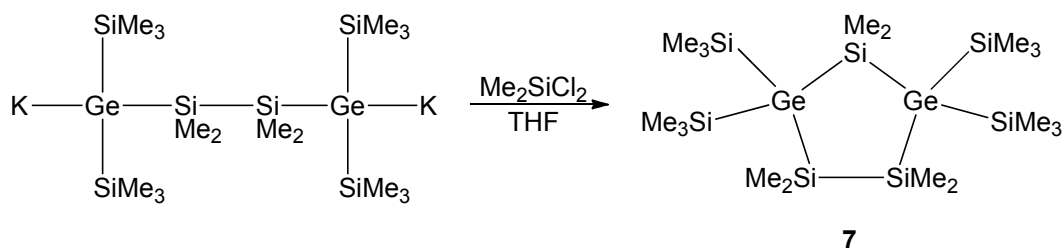
1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.; 0,285 mmol

Dichlordimethylsilan: 1,05 äq.; 0,300 mmol; 77 mg

Zu einer Lösung von  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in ca. 4 THF wurde eine Lösung von 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium in etwa 2 ml THF zügig zugetropft. Die erhaltene, weiße Suspension wurde für etwa 1 h weiter gerührt. Die Verbindung wurde direkt in dieser Form weiter verwendet. Zur Charakterisierung wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Das Volumen der erhaltenen Lösung wurde auf etwa 3 ml reduziert, selbige bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und farblose Kristalle (152 mg, 74 %) erhalten.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,51 (s, 36H, TMS); 0,71 (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 1,25 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,59 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,5 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 6,4 (TMS); 24,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 69,3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -3,4 (TMS); -23,7 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

### 3.3.7 1,3-Digerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)hexamethylcyclopentasilan (7)



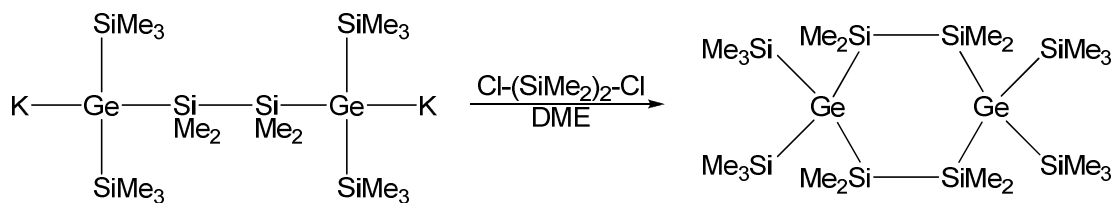
1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.; 0,285 mmol

Dichlordimethylsilan: 1,05 äq.; 0,300 mmol; 39 mg

Zu einer Lösung von Dichlordimethylsilan in ca. 4 ml THF wurde eine Lösung von 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-dikalium in 3 ml THF langsam unter Rühren binnen 3 min. zugetropft. Nach der Zugabe wurde weitere 2h gerührt, danach mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel via Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Pentan/Aceton kristallisiert (140 mg, 80 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,34 (s, 36H, TMS); 0,43 (s, 12H, GeSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>); 0,65 (s, 6H, GeSiMe<sub>2</sub>Ge). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,2 (GeSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>); 4,4 (TMS); 5,6 (GeSiMe<sub>2</sub>Ge). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -2,9 (TMS); -10,1 (GeSiMe<sub>2</sub>Ge), -18,7 (GeSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>). EA für C<sub>18</sub>H<sub>54</sub>Ge<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> (612.50): C 35,30; H 8,89. Gefunden: C 36,67; H 8,21.

### 3.3.8 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan (8)



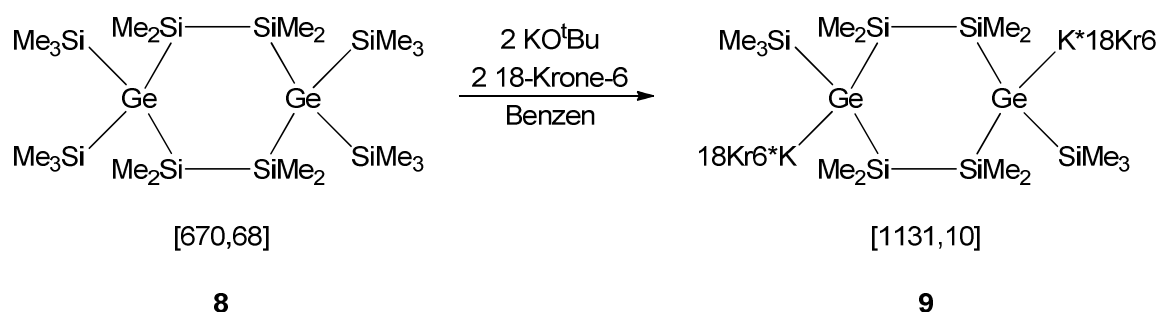
1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.; 0,285 mmol

1,2-Dichlortetramethylsilan: 1,05 äq.; 0,300 mmol; 39 mg

1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium, gelöst in ca. 4 ml DME, wurde langsam zu einer Lösung von 1,2-Dichlortetramethylsilan in etwa 5 ml DME zugetropft. Die farblose, leicht trübe Reaktionsmischung wurde für weitere 2h gerührt. Dann wurde mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) hydrolysiert, die org. Phase separiert und die wässr. Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Der feste weiße Rückstand wurde aus Pentan / Aceton kristallisiert und weißer kristalliner Feststoff (140 mg, 80 %) isoliert.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,36 (s, 36H, TMS); 0,44 (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): -0,3 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 4,4 (TMS).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -3,6 (TMS); -32,8 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ). EA für  $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{Ge}_2\text{Si}_8$  (670,65): C 35,82, H 9,02. Gefunden: C 36,07; H 7,56.

### 3.3.9 1,4-Digerma-1,4-bis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan-1,4-diyl-dikalium\*2(18-Krone-6) (9)



1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan (**8**): 1,00 äq.; 0,285 mmol

Kalium-*tert*-butanolat: 2,10 äq.; 0,313 mmol; 35 mg

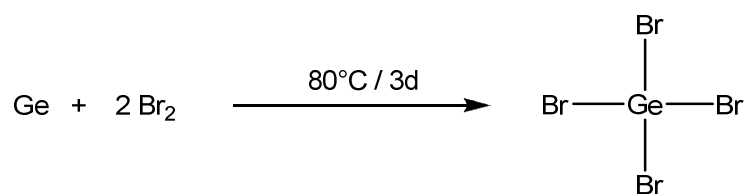
18-Krone-6: 2,10 äq.; 0,313 mmol; 83 mg

**8**, Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 wurden in etwa 4 ml Benzen suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde erst gelb und bald rot. Nach 14 h erfolgte Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie. **9** kann nach der Zugabe von etwas Lösungsmittel vollständig gelöst werden und direkt weiter verwendet werden.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,10 (s, 18H, TMS); 0,21 (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 3,39 (s, 48H, 18-Krone-6).

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -3,3 (TMS); -20,1 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

### 3.3.10 Germanium(IV)bromid (10)

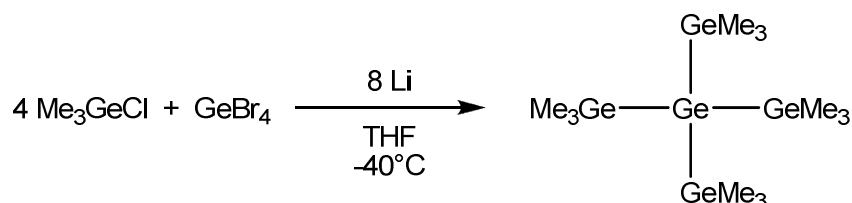


Germanium (Pulver): 1,00 äq.; 255 mmol; 18,5 g

Brom: 2,20 äq.; 561 mmol; 89,6 g

In einem Zwei-Hals-Kolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, wurde eine Mischung von Germaniumpulver und Brom auf 80°C erhitzt. Nach drei Tagen war jegliches Germaniumpulver verbraucht. Der Überschuss an Brom wurde unter reduziertem Druck abkondensiert. Im leicht orangen Rückstand begannen sich farblose Kristalle von Germanium(IV)bromid (96 g; 96 %; mp 26 °C) zu bilden.

### 3.3.11 Tetrakis(trimethylgermyl)german (11)



Chlortrimethylgerman: 4,00 äq.; 37,2 mmol; 5,70 g

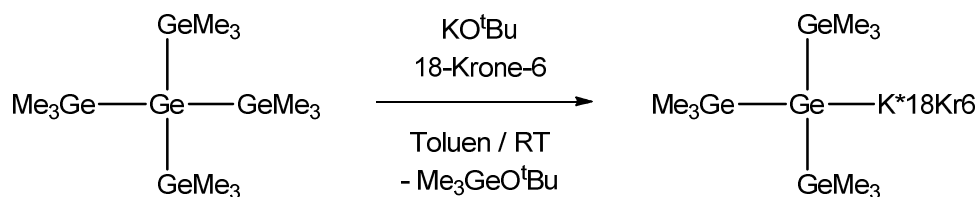
Germaniumtetrabromid (**10**): 1,00 äq.; 9,30 mmol; 3,65 g

Lithium (Draht  $\varnothing = 3,2$  mm): 9,29 äq.; 86,4 mmol; 600 mg

Zu einer Mischung bestehend aus geschnittenem Lithium in THF (100 ml) wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  Chlortrimethylgerman binnen 5 min zugetropft. Danach wurde Germaniumtetrabromid innerhalb von 7 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin gelb. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für weitere 14 h gerührt. Danach war in der nunmehr schwarzen Reaktionsmischung jegliches Lithium verbraucht. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie kontrolliert. Zur Hydrolyse wurde die schwarze Lösung durch eine mit Filterpapier versehenen Kanüle in eine Mischung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M), Diethylether und Eis eingeleitet. Die organische Phase wurde separiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend bis zur Trockene bei reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde aus Aceton kristallisiert und dabei farblose Kristalle erhalten (2,00 g, 40 %).

mp  $255 - 281^\circ\text{C}$  (subl.).  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,42 (s, 36H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 2,8. MS (70 eV):  $m/z$  (%) 529,0 (93) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ]; 426,9 (100) [ $\text{M}^+ - \text{GeMe}_3$ ]; 322,9 (83) [ $(\text{Me}_3\text{Ge})_2 - \text{MeGe}^+$ ]; 218,9 (64) [ $\text{Me}_5\text{Ge}_2^+$ ]; 119,0 (94) [ $\text{GeMe}_3^+$ ]. EA für  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ge}_5$  (543,46): Berechnet C 26,52; H 6,68. Gefunden: C 26,86; H 6,67. UV Absorption:  $\lambda = 212$  nm ( $\epsilon = 3,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.3.12 Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**)



Tetrakis(trimethylgermyl)german (**11**): 1,00 äq.; 0,276 mmol; 150 mg

Kalium-*tert*-butanolat: 1,05 äq.; 0,290 mmol; 33 mg

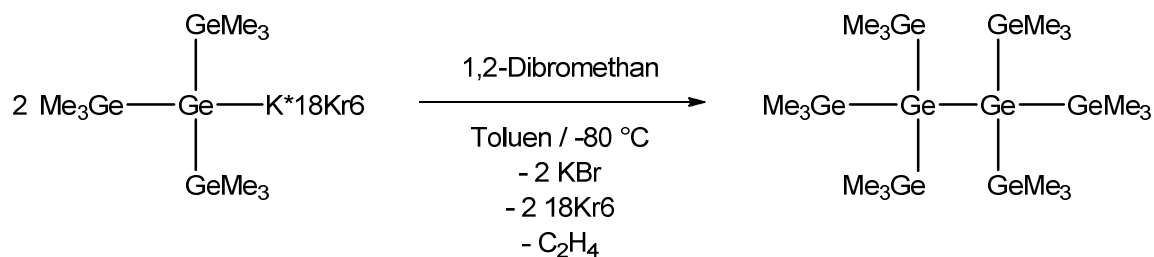
18-Krone-6: 1,05 äq.; 0,290 mmol; 77 mg

**11**, KO<sup>t</sup>Bu und 18-Krone-6 wurden in Toluol (3 ml) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde sofort pink. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie kontrolliert und nach 4 h vollständige Umsetzung beobachtet. Die Lösung des Produktes kann ohne weitere Aufarbeitung direkt weiterverwendet werden. Zur NMR spektroskopischen Charakterisierung wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 3,14 (s, 24H, 18-Krone-6); 0,79 (s, 27H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 70,0 (18-Krone-6); 7,0. MS (70 eV) (Bromethan Quench): *m/z* (%) 453,9 (46) [M<sup>+</sup>]; 334,9 (45) [M<sup>+</sup>-GeMe<sub>3</sub>]; 308,9 (100) [(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>-HGe<sup>+</sup>]; 119,0 (83) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].



### 3.3.13 Hexakis(trimethylgermyl)digerman (13)



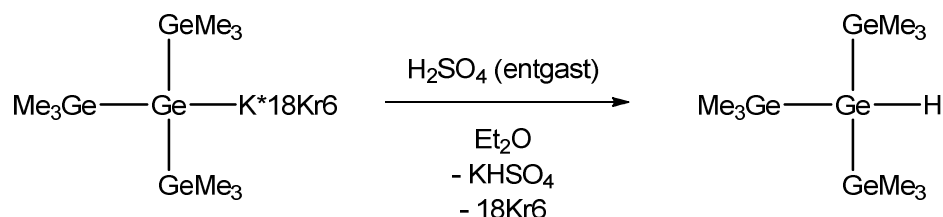
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,00 äq.; 1,84 mmol

1,2-Dibromethan: 1,00 äq.; 0,968 mmol; 182 mg

Zu einer Lösung von **12** in Toluol (20 ml) wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,2-Dibromethan in Toluol (2 ml) innerhalb von 5 min zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h wurde mit verd. Schwefelsäure (0,5 M) hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen. Verunreinigungen mit Tetrakis(trimethylgermyl)german wurden durch Sublimation abgetrennt und farblose Kristalle von **13** (547 mg, 70%) erhalten.

mp  $166 - 190^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,50 (s, 54H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 4,3. MS (70 eV):  $m/z$  (%) 528,9 (78)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{GeGeMe}_2^+]$ ; 427,0 (91)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{Ge}^+]$ ; 323,0 (70)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{MeGe}^+]$ ; 118,9 (100)  $[\text{GeMe}_3^+]$ . EA für  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Ge}_8$  (851,50): C 25,39; H 6,39. Gefunden: C 24,98; H 6,44. UV absorption:  $\lambda_1 = 213 \text{ nm}$  ( $\epsilon_1 = 5,6 \times 10^4 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ ),  $\lambda_2 = 221 \text{ nm}$  ( $\epsilon_2 = 5,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.3.14 Tris(trimethylgermyl)german (14)

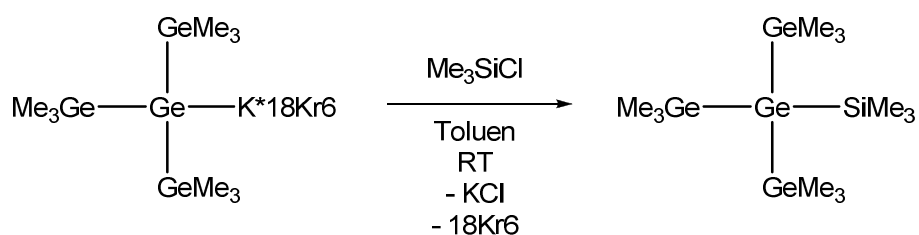


Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 1,00 äq.; 0,920 mmol

Eine Lösung von **12** wurde zu einer stark gerührten Mischung aus entgaster H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 ml, 0,5 M) und Diethylether (20 ml) zugetropft. Nach 30 min wurde die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase mehrmals mit Pentan extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen. Es wurde eine klare farblose Flüssigkeit erhalten (286 mg, 73 %).

<sup>1</sup>H NMR(δ ppm): 2,81 (s, 1H); 0,41 (s, 27H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 2,0. MS (70 eV): *m/z* (%): 427,9 (18) [M<sup>+</sup>]; 410,9 (23) [M<sup>+</sup>-Me]; 307,9 (98) [(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>HGe<sup>+</sup>]; 220,9 (54) [Me<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 118,9 (100) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]. EA für C<sub>9</sub>H<sub>28</sub>Ge<sub>4</sub> (426,76): C 25,33; H6,61. Gefunden: C 25,44; H6,54. UV Absorption: λ = 198 nm (ε = 5,0 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### 3.3.15 Tris(trimethylgermyl)trimethylsilylgerman (15)



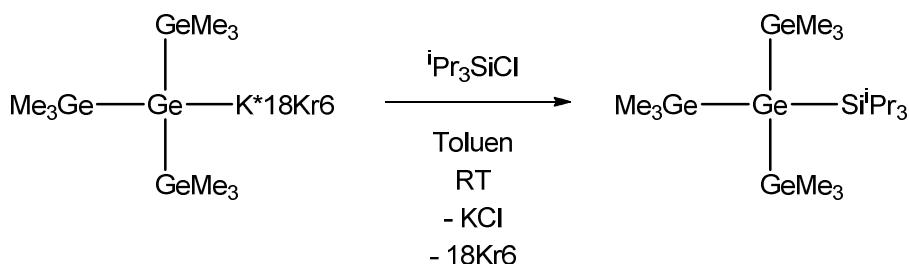
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 1,00 äq.; 0,386 mmol

Chlortrimethylsilan: 1,00 äq.; 0,386 mmol; 42 mg

Zu einer Lösung von Chlortrimethylsilan in Toluol (5 ml) wurde eine Lösung von **12** binnen 5 min zugetropft. Nach 14h wurde die Lösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert, die org. Phase separiert und die wässr. Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und ein weißer kristalliner Feststoff isoliert (180 mg, 98 %).

mp 214-217 °C. <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,28 (s, 9H); 0,35 (s, 27H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 2,8; 3,2. <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -3,3. MS (70 eV): *m/z* (%) 483,0 (93) [M<sup>+</sup>-Me]; 381,0 (100) [(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Si)Ge<sup>+</sup>]; 279 (83) [(Me<sub>3</sub>Ge)(Me<sub>3</sub>Si)MeGe<sup>+</sup>]; 177,0 (59) [Me<sub>5</sub>SiGe<sup>+</sup>]; 118,9 (63) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 73,1 (67) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]. EA für C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Ge<sub>4</sub>Si (498,94): C 28,89; H 7,27. Gefunden: C 29,11; H 7,32. UV Absorption: λ = 198 nm (ε = 5,6 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### 3.3.16 Triisopropylsilyltri(trimethylgermyl)german (**16**)



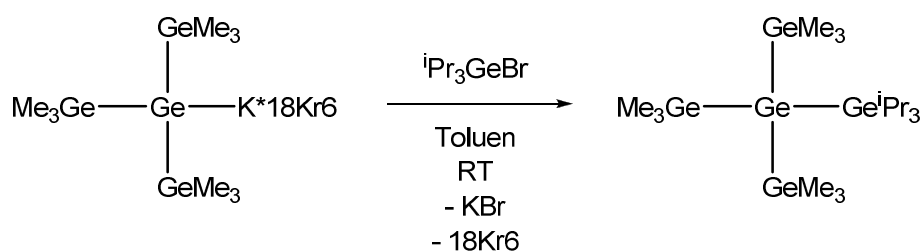
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 1,00 äq.; 0,184 mmol

Chlortriisopropylsilan: 1,05 äq.; 0,193 mmol; 38 mg

Chlortriisopropylsilan wurde in Toluol (5 ml) vorgelegt und eine Lösung von **12** langsam binnen 10 min zugetropft. Nach etwa 14h wurde die Reaktionsmischung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, die Toluol-Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen. Der Rückstand wurde aus Aceton kristallisiert und dabei farblose Kristalle (96 mg, 89 %) erhalten.

mp 260 °C. <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 1,18-1,27 (m, 3H); 1,14 (d, 18H); 0,50 (s, 27H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,3; 14,6; 20,3. <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): 22,6. MS (70 eV): *m/z* (%): 539,0 (2) [M<sup>+</sup>-iPr]; 409,0 (100) [M<sup>+</sup>-MeSi(iPr)<sub>3</sub>]; 157,1 (23) [iPr<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>]; 118,9 (21) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 115,0 (42) [iPr<sub>2</sub>HSi<sup>+</sup>]. EA für C<sub>18</sub>H<sub>48</sub>GeSi (583,10): C 7,08; H 8,30. Gefunden: C 36,96; H 7,90. UV Absorption: λ = 211 nm (ε = 3,3 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### 3.3.17 Triisopropylgermyltris(trimethylgermyl)german (17)



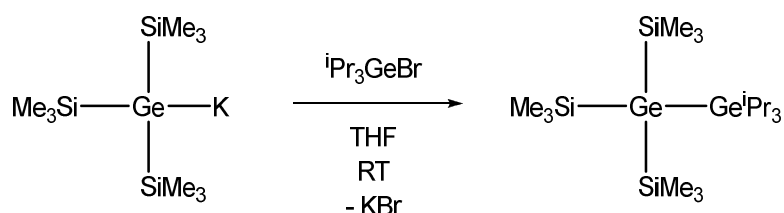
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 1,00 äq.; 1,00 mmol

Bromtriisopropylgerman: 1,05 äq.; 1,05 mmol; 296 mg

Bromtriisopropylgerman wurde in Toluol (5 ml) vorgelegt und eine Lösung von **12** in 10 ml Toluol langsam zugetropft. Die Reaktion wurde nach der Zugabe für weitere 2h gerührt. Dann wurde mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert, die org. Phase separiert und die wässr. Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wurde aus Et<sub>2</sub>O/Aceton umkristallisiert und als farblose, prismaförmige Kristalle (570 mg, 91%) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,50 (s, 27H, TMG); 1,22 (d, 18H, CHCH<sub>3</sub>), 1,51 (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,3 (TMG); 18,7 (CHCH<sub>3</sub>), 21,6 (CHCH<sub>3</sub>).

### 3.3.18 Triisopropylgermyltris(trimethylsilyl)german (18)



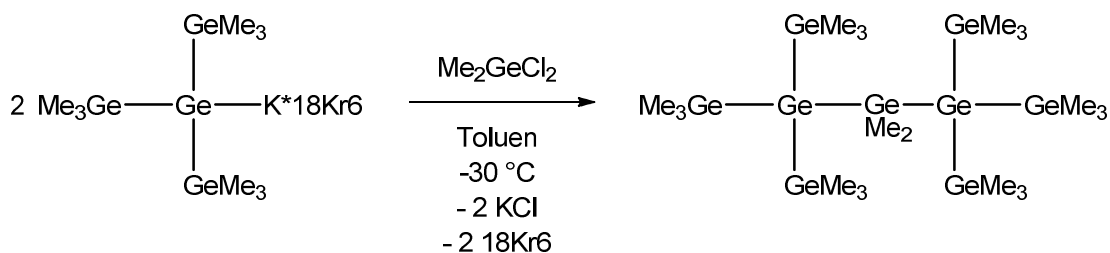
Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 1,00 äq.; 1,00 mmol

Bromtriisopropylgerman: 1,05 äq.; 1,05 mmol; 296 mg

Bromtriisopropylgerman wurde in THF (5 ml) vorgelegt und eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in 10 ml THF langsam zugetropft. Die Reaktion wurde nach der Zugabe für weitere 2h gerührt. Dann wurde mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert, die org. Phase separiert und die wässr. Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wurde aus Et<sub>2</sub>O/Aceton kristallisiert (440 mg, 89 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,37 (s, 27H, TMS); 1,26 (d, 18H, CHCH<sub>3</sub>), 1,55 (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,6 (TMS); 18,4 (CHCH<sub>3</sub>), 21,7 (CHCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,4.

### 3.3.19 Bis[hexakis(trimethylgermyl)germyl]dimethylgerman (19)



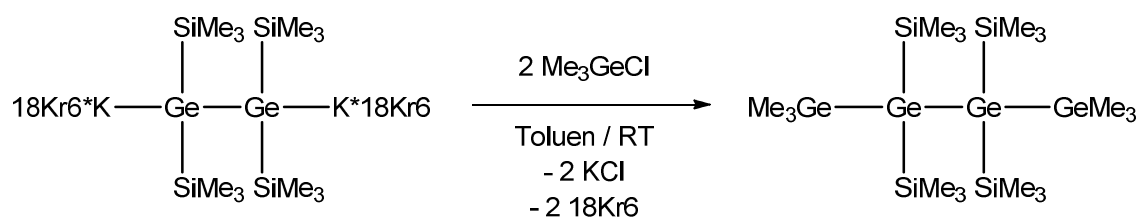
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,00 äq.; 0,460 mmol

Dichlordimethylgerman: 1,05 äq.; 0,241 mmol; 42 mg

Zu einer Lösung von Dichlordimethylgerman in Toluol (5 ml) wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von **12** in Toluol binnen 15 min zugetropft. Nach 14 h wurde die Reaktionsmischung mit verd. Schwefelsäure (0,5 M) hydrolysiert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Verunreinigungen mit Tetrakis(trimethylgermyl)german wurde durch Sublimation abgetrennt und farblose Kristalle von **18** (150 mg, 68 %) erhalten.

mp  $205\text{-}219\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,77 (s, 6H); 0,50 (s, 54H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 7,1; 4,1. MS (70 eV):  $m/z$  (%) 528,9 (89)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{GeGeMe}_2^+]$ ; 409,8 (100)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{GeGeMe}_2^+]$ ; 220,8 (44)  $[\text{Me}_5\text{Ge}_2^+]$ ; 118,9 (78)  $[\text{GeMe}_3^+]$ . EA für  $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{Ge}_9$  (954,18): C 25,17, H 6,34. Gefunden: C 25,37, H 6,42. UV Absorption:  $\lambda_1 = 202\text{ nm}$  ( $\epsilon_1 = 7,8 \times 10^4\text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ ),  $\lambda_2 = 252\text{ nm}$  ( $\epsilon_2 = 4,7 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.3.20 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)digerman (20)



1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)digermyl-1,2-dikalium: 1,00 äq.; 1,71 mmol

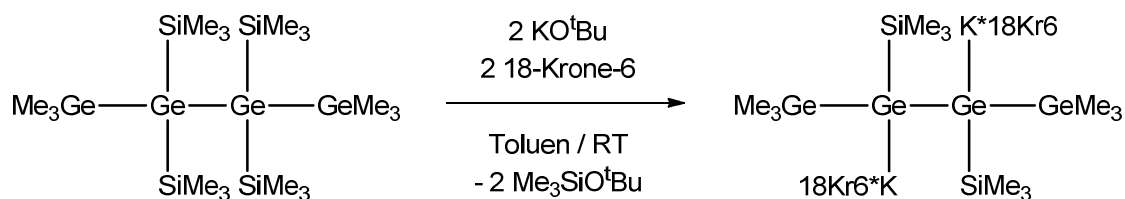
Chlortrimethylgerman: 2,10 äq.; 3,59 mmol; 550 mg

Eine Lösung von 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)digermyl-1,2-dikalium (dargestellt aus Hexakis(trimethylsilyl)digerman (1,00 g; 1,71 mmol),  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (403 mg; 3,59 mmol) und 18-Krone-6 (950 mg; 3,59 mmol) in 4 ml Toluol) wurde zu einer Lösung von Chlortrimethylgerman in Toluol (10 ml) langsam zugetropft. Nach 3 h wurde die Mischung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) hydrolysiert und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und ein weißer Feststoff erhalten (1,14 g; 99 %).

mp > 320 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,52 (s; 18H); 0,37 (s, 36H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 4,7 (6Me); 4,6 (12Me).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -4,0. MS (70 eV):  $m/z$  (%) 497,1 (7) [ $\text{M}^+ - 2\text{SiMe}_4$ ]; 395,0 (11) [ $\text{M}^+ - \text{Me}_5\text{SiGe}$ ]; 322,0 (100) [ $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{MeGe}^+$ ]; 235,0 (41) [ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeGe}^+$ ]; 118,9 (8) [ $\text{GeMe}_3^+$ ]; 73,1 (72) [ $\text{SiMe}_3^+$ ]. EA für  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Ge}_4\text{Si}_4$  (673,40): C 32,10; 8,08. Gefunden: C 31,97; H 8,05. UV Absorption:  $\lambda_1 = 211 \text{ nm}$  ( $\epsilon_1 = 6,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ );  $\lambda_2 = 217 \text{ nm}$  Schulter ( $\epsilon_2 = 5,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



### 3.3.21 1,2-Bis(trimethylgermyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)digermyl-1,2-dikalium\*2(18-Krone-6) (21)



**19**: 1,00 äq.; 0,742 mmol; 500 mg

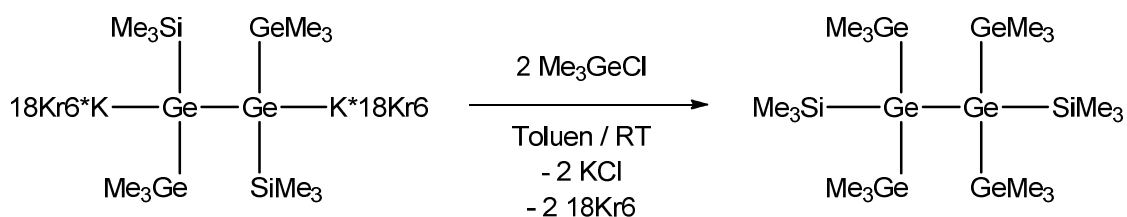
Kalium-*tert*-butanolat: 2,10 äq.; 1,56 mmol; 175 mg

18-Krone-6: 2,10 äq.; 1,56 mmol; 412 mg

**19**, KO<sup>t</sup>Bu und 18-Krone-6 wurden in Toluol (2 ml) gelöst und bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt in der orangenen Lösung wurde mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 4 h wurde vollständige Umsetzung beobachtet. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt weiterverwendet. Zur Charakterisierung durch NMR Spektroskopie wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 3,33 (s, 48H, 18-Krone-6); 0,81 (s, 9H); 0,80 (s, 9H); 0,77 (s, 9H); 0,75 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 70,1 (18-crown-6); 9,0; 8,9; 8,2; 8,1. <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -3,3; -3,5. MS (70 eV) (Derivatisierung mit Bromethan): *m/z* (%) 512,9 (3) [M<sup>+</sup>-SiMe<sub>3</sub>]; 467,0 (67) [M<sup>+</sup>-GeMe<sub>3</sub>]; 364,9 (29) [(Me<sub>3</sub>Ge)(Me<sub>3</sub>Si)EtGe<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 264,9 (61) [(Me<sub>3</sub>Ge)(Me<sub>3</sub>Si)He<sup>+</sup>]; 119,0 (27) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 73,1 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 3.3.22 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylgermyl-1,2-bis(trimethylsilyl)di-german (22)



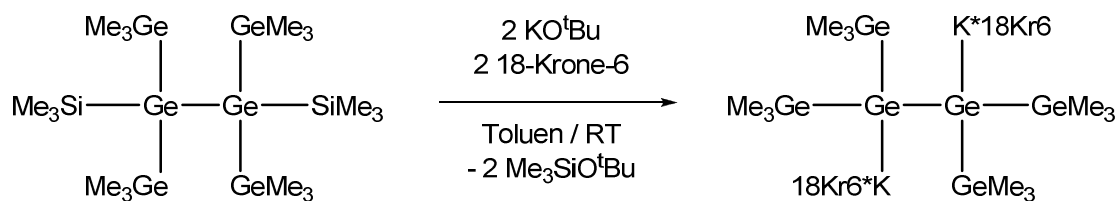
**20**: 1,00 äq.; 0,742 mmol

Chlortrimethylgerman: 2,10 äq.; 1,56 mmol; 239 mg

Eine Lösung von **20** in Toluol (2 ml) wurde zu einer Lösung von Chlortrimethylgerman in Toluol (5 ml) zugetropft. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung mit 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und die org. Phase separiert. Die wässr. Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend das Lösungsmittel am Vakuum bis zur Trockene entfernt und ein weißer, kristalliner Feststoff isoliert (470 mg, 83 %).

mp > 320 °C. <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,47 (s, 36H); 0,33 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,6 (12 Me); 4,5 (6 Me). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -3,0. MS (70 eV): *m/z* (%) 541,0 (7) [M<sup>+</sup>-Me<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>]; 439,0 (15) [(Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>GeSiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 365,9 (100) [(Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Ge)Me<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub><sup>+</sup>]; 278,9 (36) [(Me<sub>3</sub>Ge)(Me<sub>3</sub>Si)MeGe<sup>+</sup>]; 177,1 (38) [Me<sub>5</sub>SiGe<sup>+</sup>]; 119,0 (28) [GeMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 73,1 (44) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]. EA für C<sub>18</sub>H<sub>54</sub>Ge<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (762,45): C 28,35; H 7,14. Gefunden: C 28,02; H 6,96. UV Absorption: λ = 213 nm (ε = 6,3 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

### 3.3.23 Tetrakis(trimethylgermyl)digermyl-1,2-dikalium\*2(18-Krone-6) (23)



**21**: 1,00 äq.; 0,171 mmol; 130 mg

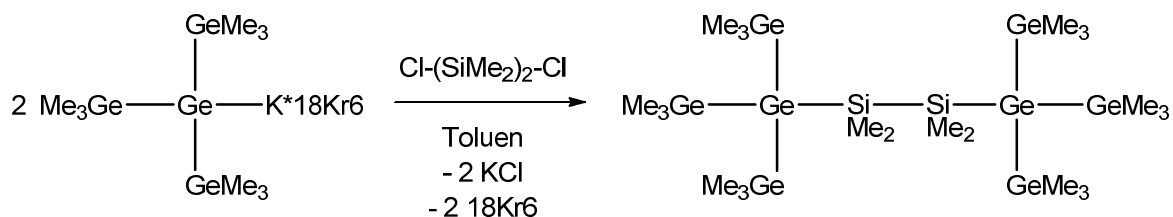
Kalium-*tert*-butanolat: 2,10 äq.; 0,358 mmol; 40 mg

18-Krone-6: 2,10 äq.; 0,358 mmol; 95 mg

**21**, Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 wurden in etwa 4 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde sofort gelb. Der mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie kontrollierte Reaktionsfortschritt zeigte nach 14h vollständige Umsetzung. Die Verbindung kann ohne weitere Aufarbeitung direkt weiterverwendet werden. Zur Charakterisierung wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen.

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  ppm): 3,35 (s, 48H, 18-Krone-6); 0,78 (s, 36H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$  ppm): 70,3 (18-crown-6); 7,1. MS (70 eV) (Bromethan Quench):  $m/z$  (%) 494,8 (40)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{Ge}_2^+]$ ; 306,9 (67)  $[(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{HGe}^+]$ ; 206,9 (38)  $[\text{Me}_4\text{HGe}_2^+]$ ; 119,0(100)  $[\text{GeMe}_3^+]$ .

### 3.3.24 1,2-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]tetramethyldisilan (24)



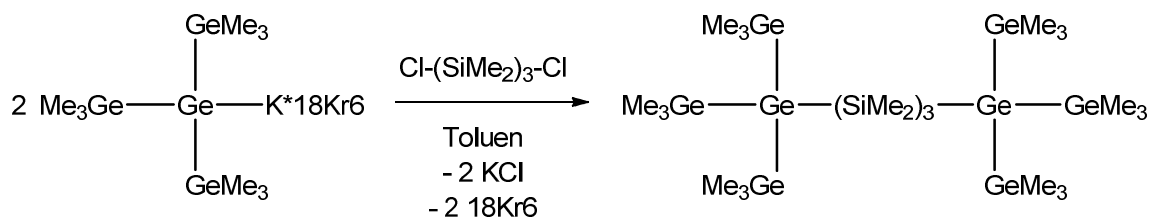
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,0 äq.; 0,28 mmol

1,2-Dichlortetramethyldisilan: 1,0 äq.; 0,14 mmol; 27 mg

Eine Lösung von **12** in Toluol (3 ml) wurde unter Rühren zu einer Lösung von 1,2-Dichlortetramethyldisilan in Toluol (4 ml) zugetropft. Die farblose Lösung wurde danach für weitere 2h gerührt. Zur Hydrolyse wurde die Reaktionslösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) gemischt, die organische Phase abgetrennt und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgezogen. Der dabei isolierte weiße Feststoff wurde auf Pentan / Aceton kristallisiert und **24** als weißer, kristalliner Feststoff (103 mg, 77 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,48 (s, 54H, TMG); 0,53 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 1,5 (Me<sub>2</sub>Si); 3,8 (TMG). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -23,0 (Me<sub>2</sub>Si). UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 211 nm (ε<sub>1</sub> = 6,0 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]); λ<sub>2</sub> = 259 nm (ε<sub>2</sub> = 4,7 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.25 1,3-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]hexamethyltrisilan (25)



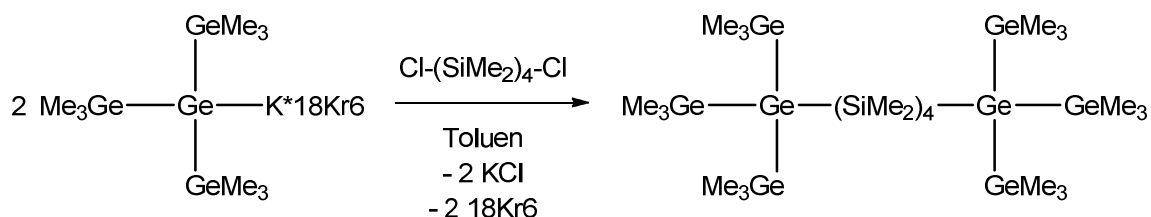
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,00 äq.; 0,28 mmol

1,3-Dichlorhexamethyltrisilan: 1,0 äq.; 0,14 mmol; 36 mg

Eine Lösung von **12** in Toluol (2 ml) wurde langsam zu einer Lösung von 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan in Toluol (6 ml) zugetropft. Nach 3 h wurde die leicht gelbliche Reaktionslösung auf eine Mischung aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) und Diethylether transferiert. Die org. Phase wurde separiert und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert, die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und danach das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der weiße Rückstand wurde aus Cyclohexan kristallisiert und in Form eines weißen, feinkristallinen Feststoffs (134 mg, 93 %) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,46 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,48 (s, 54H, TMG); 0,50 (s, 12H, Me<sub>2</sub>SiGe). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -2,7 (Me<sub>2</sub>Si); 1,4 (Me<sub>2</sub>SiGe), 3,7 (TMG). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -22,2 (Me<sub>2</sub>SiGe), -39,3 (Me<sub>2</sub>Si). UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 211 nm (ε<sub>1</sub> = 5,9 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]); λ<sub>2</sub> = 272 nm (ε<sub>2</sub> = 7,1 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.26 1,4-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]octamethyltetrasilan (26)



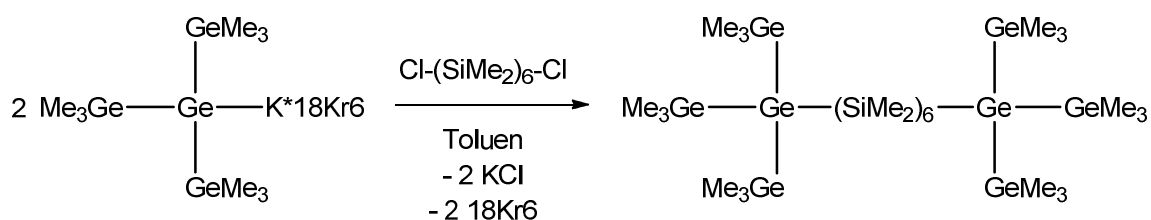
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,00 äq.; 0,368 mmol

1,4-Dichlorooctamethyltetrasilan: 1,05 äq.; 0,193 mmol; 59 mg

Eine Lösung von **12** in Toluol (2 ml) wurde unter heftigem Rühren zu einer Lösung von 1,4-Dichlorooctamethyltetrasilan in Toluol (3 ml) zugetropft. Die farblose Lösung wurde danach für weitere 2h gerührt. Zur Hydrolyse wurde die Reaktionslösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) gemischt, die organische Phase abgetrennt und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockene am Vakuum abgezogen. Der dabei erhaltene weiße Feststoff wurde auf Pentan / Aceton kristallisiert und **26** als weißer, kristalliner Feststoff (150 mg, 75 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,38 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,50 (s, 54H, TMG); 0,50 (s, 12H, Me<sub>2</sub>SiGe). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -3,2 (Me<sub>2</sub>Si); 1,4 (Me<sub>2</sub>SiGe), 3,7 (TMG). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -22,5 (Me<sub>2</sub>SiGe), -37,8 (Me<sub>2</sub>Si). UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 211 nm (ε<sub>1</sub> = 5,8 x 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]); λ<sub>2</sub> = 282 nm (ε<sub>2</sub> = 7,4 x 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.27 1,6-Bis[tris(trimethylgermyl)germyl]dodecamethylhexasilan (27)



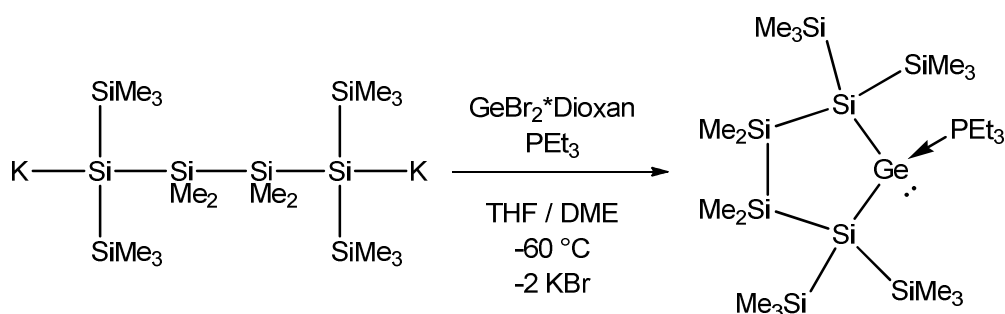
Tris(trimethylgermyl)germylkalium\*18-Krone-6 (**12**): 2,0 äq.; 0,28 mmol

1,6-Dichlordodecamethylhexasilan: 1,0 äq.; 0,14 mmol; 61 mg

Eine Lösung von **12** in Toluol (5 ml) wurde langsam zu einer Lösung von 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan in Toluol (5 ml) zugetropft. Nach 3 h wurde die leicht gelbliche Reaktionslösung auf eine Mischung aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) und Diethylether transferiert. Die org. Phase wurde separiert und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert, die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und danach das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wurde aus Cyclohexan kristallisiert und in Form eines weißen, feinkristallinen Feststoffs (167 mg, 99 %) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,36 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,40 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,50 (s, 54H, TMG); 0,52 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -3,5 (Me<sub>2</sub>Si); -3,2 (Me<sub>2</sub>Si); 1,4 (Me<sub>2</sub>Si); 3,7 (TMG). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -22,8 (Me<sub>2</sub>Si); -36,9 (Me<sub>2</sub>Si); -38,1 (Me<sub>2</sub>Si). UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 251 nm (ε<sub>1</sub> = 2,5 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]); λ<sub>2</sub> = 282 nm (ε<sub>2</sub> = 7,4 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter); λ<sub>3</sub> = 296 nm (ε<sub>3</sub> = 5,8 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.28 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yliden\*PEt<sub>3</sub> (28)



1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.; 3,03 mmol

Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,10 äq.; 3,33 mmol; 1,07 g

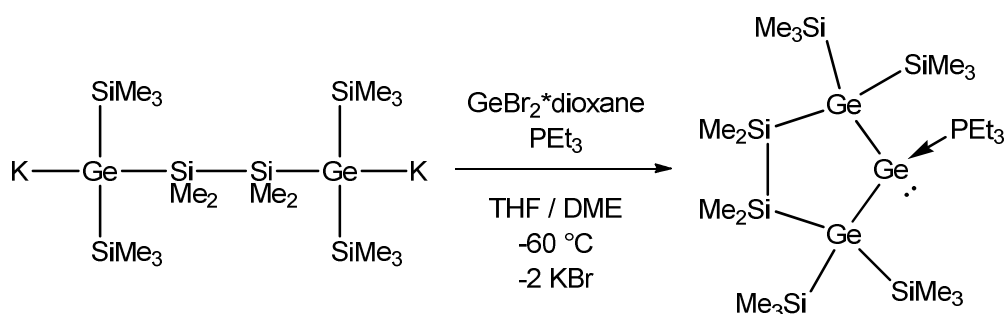
Triethylphosphan: 1,10 äq.; 3,33 mmol; 393 mg

Eine Lösung von Germanium(II)bromid\*Dioxan und Triethylphosphan in THF (20 ml) wurde auf -60 °C gekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium in DME (40 ml) langsam zutropft. Die trübe, orange Reaktionsmischung wurde für weitere 14 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wurde der orange Rückstand mit Pentan (4 x 20 ml) extrahiert. Der orange Extrakt wurde auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt und bei -20 °C gelagert. Dabei wurden gelbe Kristalle (1,42 g, 71 %) erhalten.

mp. 134-144 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,43 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>); 0,51 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); 0,82 (m, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,61 (m, 6H, CH<sub>2</sub>P). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,2 (SiMe<sub>2</sub>); 3,8 (breit, SiMe<sub>3</sub>); 8,3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,7 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 19,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 19,7 Hz, CH<sub>2</sub>P). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -7,9 (breit, s, SiMe<sub>3</sub>); -22,7 (d, <sup>3</sup>J<sub>Si,P</sub> = 9,7 Hz, SiMe<sub>2</sub>); -127,1 (d, <sup>2</sup>J<sub>Si,P</sub> = 15,2 Hz, SiSiMe<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 14,8. EA für C<sub>22</sub>H<sub>63</sub>GePSi<sub>8</sub> (656,03): C 40,28; H 9,68. Gefunden: C 39,36; H 9,48. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 253 nm (ε<sub>1</sub> = 2,6 x 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 360 nm (ε<sub>2</sub> = 3,7 x 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]), λ<sub>3</sub> = 415 nm (ε<sub>3</sub> = 1,9 x 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).



### 3.3.29 1,2,3-Trigerma-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yliden\*PEt<sub>3</sub> (29)



1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.; 2,00 mmol

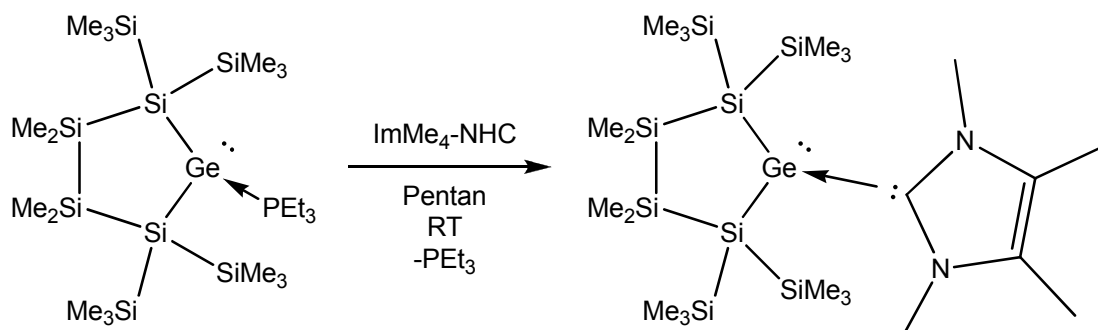
Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,10 äq.; 2,20 mmol; 705 mg

Triethylphosphan: 1,30 äq.; 2,60 mmol; 307 mg

Eine Lösung von Germanium(II)bromid-Dioxan-Komplex und Triethylphosphan in THF (10 ml) wurde auf -60 °C gekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von 1,4-Digerma-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan-1,4-diyldikalium in DME (20 ml) langsam zutropft. Die trübe, orange Reaktionsmischung wurde für weitere 14 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wurde der orange Rückstand mit Pentan (4 x 20 ml) extrahiert. Der orange Extrakt wurde auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt und bei -20 °C gelagert. Dabei wurden gelbe Kristalle (710 mg, 48 %) erhalten.

mp. 144-153 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,42 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,51 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,53 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 0,54 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 0,85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,61 (m, 6H, CH<sub>2</sub>P). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -0,5 (SiMe<sub>2</sub>); -0,1 (SiMe<sub>2</sub>); 4,0 (SiMe<sub>3</sub>); 5,4 (SiMe<sub>3</sub>); 8,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,3 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 20,1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 18,9 Hz, CH<sub>2</sub>P). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -2,0 (d, <sup>3</sup>J<sub>Si,P</sub> = 13,6 Hz, SiMe<sub>3</sub>); -4,1 (d, <sup>3</sup>J<sub>Si,P</sub> = 7,9 Hz, SiMe<sub>3</sub>); -16,9 (d, <sup>3</sup>J<sub>Si,P</sub> = 7,8 Hz, SiMe<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 15,0. EA für C<sub>22</sub>H<sub>63</sub>Ge<sub>3</sub>PSi<sub>6</sub> (745.14): C 35.46, H 8.52. Gefunden: C 35.30, H 8.36. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 256 nm (ε<sub>1</sub> = 2,2 x 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 290 nm (ε<sub>2</sub> = 1,2 x 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>3</sub> = 350 nm (ε<sub>3</sub> = 3,6 x 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]), λ<sub>4</sub> = 422 nm (ε<sub>4</sub> = 2,4 x 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.30 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yliden\*ImMe<sub>4</sub>NHC (30)



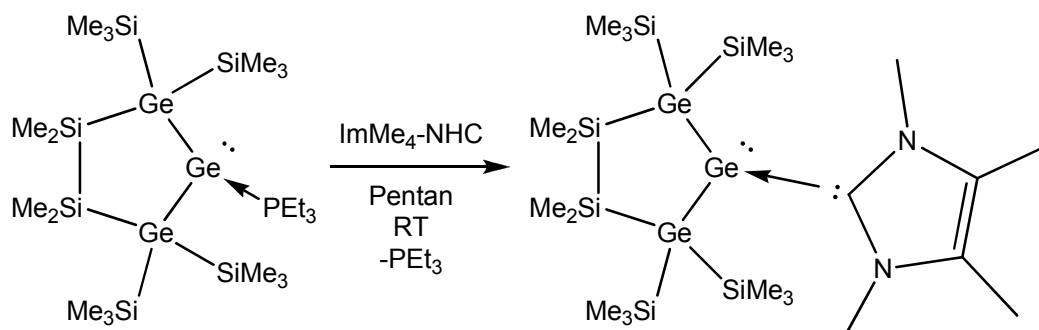
**28:** 1,0 äq.; 0,10 mmol; 66 mg

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 13 mg

Die beiden Addukte wurden vorgelegt und in etwa 4 ml Pentan aufgenommen. Die orange, leicht trübe Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels <sup>29</sup>Si- bzw. <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie wurden sämtlichen flüchtigen Bestandteile am Vakuum abgezogen. Danach wurde der gelbe Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und über Glaswolle/Celite filtriert. Die erhaltene Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 0,5 ml eingengt und bei -35 °C gelagert. Das NHC-Addukt wurde dabei in Form oranger, würfelförmiger Kristalle (60 mg, 90 %) erhalten.

mp. 103-153 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm, Toluene-d<sub>8</sub> bei 25°C): 0,38 (s, sehr breit, 36H, SiMe<sub>3</sub>); 0,59 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); 1,38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>C); 3,56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>N). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm, Toluene-d<sub>8</sub> bei 25°C): -0,6 (breit, SiMe<sub>2</sub>); 3,7 (breit, SiMe<sub>3</sub>); 8,0 (MeC); 36,4 (MeN); 105,0 (NCC); 174,0 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm, Toluene-d<sub>8</sub> bei 25°C): -18,8 (SiMe<sub>2</sub>); -120,0 (SiSiMe<sub>3</sub>). EA für C<sub>23</sub>H<sub>60</sub>GeN<sub>2</sub>Si<sub>8</sub> (662,06): C 41,73; H 9,13; N 4,23. Gefunden: C 41,41; H 8,88; N 5,24. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 266 nm (ε<sub>1</sub> = 2,6 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 378 nm (ε<sub>2</sub> = 3,4 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter).

### 3.3.31 1,2,3-Trigermä-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yliden\*ImMe<sub>4</sub>NHC (31)



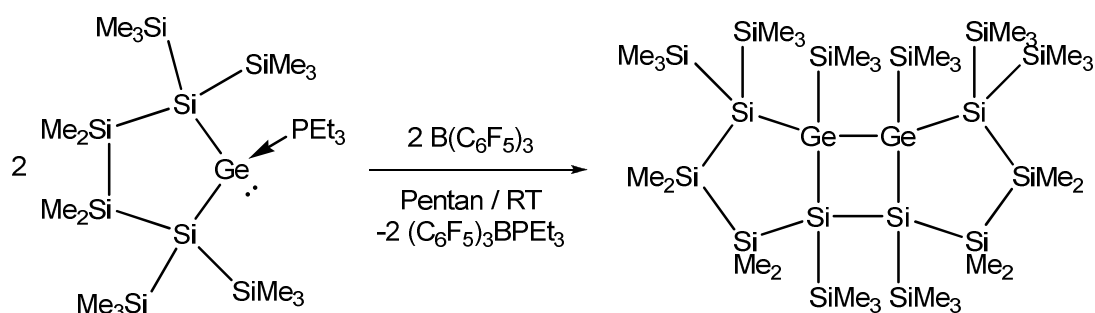
**29:** 1,0 äq.; 0,10 mmol; 75 mg

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 13 mg

Die beiden Addukte wurden vorgelegt und in etwa 2 ml Pentan aufgenommen. Die orange, leicht trübe Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels <sup>29</sup>Si- bzw. <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie wurden sämtlichen flüchtigen Bestandteile am Vakuum abgezogen. Danach wurde der gelbe Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und über Glaswolle/Celite filtriert. Die erhaltene Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 0,5 ml eingengt und bei -35 °C gelagert. Das NHC-Addukt wurde dabei in Form oranger, würfelförmiger Kristalle (66 mg, 88 %) erhalten.

mp. 130-184 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,19 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,56 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 0,60 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,62 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 1,27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>C); 3,46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>N). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 0,2 (SiMeSiMe); 0,8 (SiMeSiMe); 4,4 (SiMe<sub>3</sub>); 4,8 (SiMe<sub>3</sub>); 8,3 (MeC); 36,5 (MeN); 105,3 (MeC); 175,6 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -2,8 (SiMe<sub>3</sub>); -3,9 (SiMe<sub>3</sub>); -13,2 (SiMe<sub>2</sub>). EA für C<sub>23</sub>H<sub>60</sub>Ge<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (751,17): C 36,78, H 8,05, N 3,75. Gefunden: C 36,90, H 7,85, N 7,46. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 286 nm (ε<sub>1</sub> = 2,2 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 360 nm (ε<sub>2</sub> = 4,0 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter).

### 3.3.32 5,6-Digerma-1,4,4,5,6,7,7,10-Octakis(trimethylsilyl)octamethyltricyclo[4.3.0.0<sup>1,5</sup>]deasilane (32)



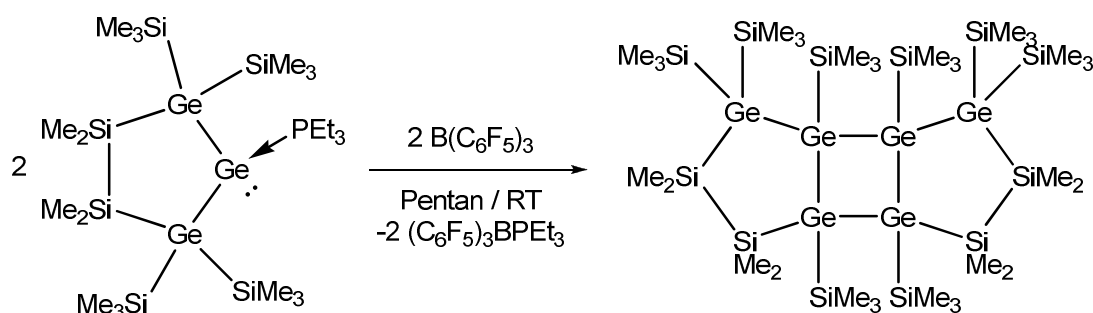
**28**: 1,00 äq.; 0,305 mmol; 200 mg

Tris(pentafluorophenyl)boran: 1,00 äq.; 0,305 mmol; 156 mg

Zu einer Lösung von **28** in Pentan (5 ml) wurde eine Lösung von Tris(pentafluorophenyl)boran in Pentan (5 ml) langsam zugetropft. Die nunmehr orange Reaktionsmischung bildete einen farblosen Niederschlag. Nach 2 h wurde die Suspension mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert. Die org. Phase wurde separiert und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und danach das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der gelbliche Rückstand wurde anschließend aus Hexan kristallisiert und dabei ein farbloser, kristalliner Feststoff (105 mg; 64 %) erhalten.

mp. 180-204 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,37 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,41 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,42 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,50 (s, 6H, SiMe); 0,57 (s, 6H, SiMe); 0,58 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,62 (s, 6H, SiMe); 0,74 (s, 6H, SiMe). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 1,0 (SiMe); 1,6 (SiMe); 2,3 (SiMe); 4,6 (SiMe); 5,1 (SiMe<sub>3</sub>); 5,3 (SiMe<sub>3</sub>); 6,1 (SiMe<sub>3</sub>); 7,1 (SiMe<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -1,5 (SiMe<sub>3</sub>); -6,7 (SiMe<sub>3</sub>); -6,9 (SiMe<sub>3</sub>); -8,7 (SiMe<sub>3</sub>); -17,2 (SiMe<sub>2</sub>); -25,1 (SiMe<sub>2</sub>); -69,7 (SiSiMe<sub>3</sub>); -94,1 (SiSiMe<sub>3</sub>). EA für C<sub>32</sub>H<sub>96</sub>Ge<sub>2</sub>Si<sub>16</sub> (1075,75): C 35,73; H 8,99. Gefunden: C 34,72; H 8,32. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 247 nm (ε<sub>1</sub> = 3,4 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 311 nm (ε<sub>2</sub> = 7,6 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>3</sub> = 347 nm (ε<sub>3</sub> = 4,0 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter).

### 3.3.33 1,4,5,6,7,10-Hexagerma-1,4,4,5,6,7,7,10-octakis(trimethylsilyl)octamethyltricyclo[4.3.0.0<sup>1,5</sup>]decasilane (33)



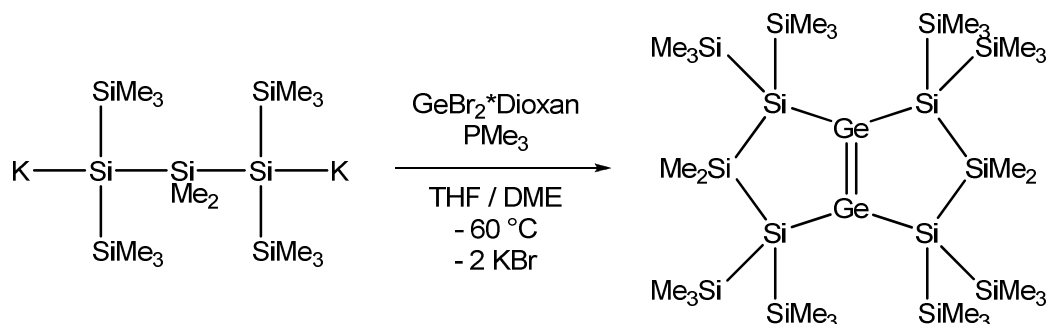
**29**: 1,00 äq.; 0,300 mmol; 224 mg

Tris(pentafluorophenyl)boran: 1,00 äq.; 0,300 mmol; 154 mg

Zu einer Lösung von **29** in Pentan (5 ml) wurde eine Lösung von Tris(pentafluorophenyl)boran in Pentan (5 ml) langsam zugetropft. Die nunmehr orange Reaktionsmischung bildete einen farblosen Niederschlag. Nach 2 h wurde die Suspension mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) hydrolysiert. Die org. Phase wurde separiert und die wässr. Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und danach das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der gelbliche Rückstand wurde anschließend aus Hexan kristallisiert und dabei ein gelblicher, kristalliner Feststoff (85 mg; 45 %) erhalten.

mp. 182-201°C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,40 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,44 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,45 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0,52 (s, 6H, SiMe); 0,58 (s, 24H, SiMe<sub>3</sub>/SiMe); 0,66 (s, 6H, SiMe); 0,82 (s, 6H, SiMe). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 1,2 (SiMe); 1,8 (SiMe); 2,6 (SiMe); 5,2 (SiMe); 5,2 (SiMe<sub>3</sub>); 5,6 (SiMe<sub>3</sub>); 6,4 (SiMe<sub>3</sub>); 6,8 (SiMe<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -0,7 (SiMe<sub>3</sub>); -1,0 (SiMe<sub>3</sub>); -1,3 (SiMe<sub>3</sub>); -1,8 (SiMe<sub>3</sub>); -11,6 (SiMe<sub>2</sub>) -21,0 (SiMe<sub>2</sub>). EA für C<sub>32</sub>H<sub>96</sub>Ge<sub>6</sub>Si<sub>12</sub> (1253,97): C 30,65; H 7,72. Gefunden: C 32,61; H 7,82. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 259 nm (ε<sub>1</sub> = 2,5 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>2</sub> = 289 nm (ε<sub>2</sub> = 1,7 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter), λ<sub>3</sub> = 342 nm (ε<sub>3</sub> = 4,2 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>], Schulter).

### 3.3.34 1,5-Digerma-2,2,4,4,6,6,8,8-octakis(trimethylsilyl)bicyclo-[3.3.0]octasil-9-en (35)

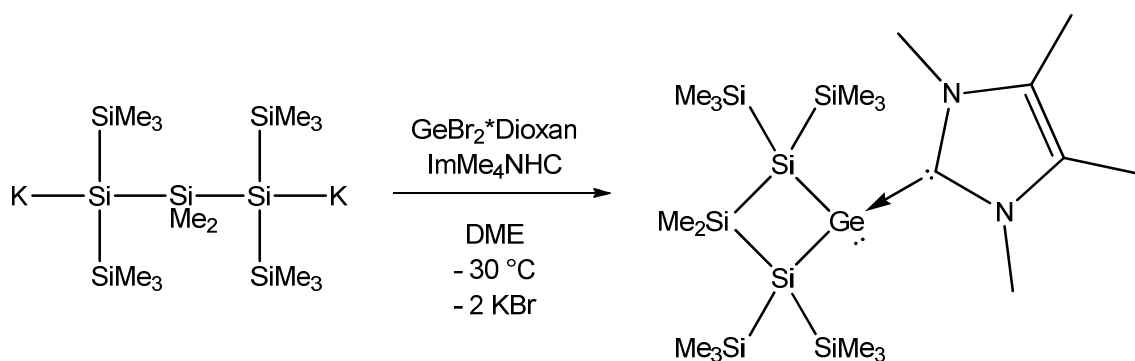


1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium: 1,00 äq.; 2,00 mmol  
 Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,10 äq.; 2,20 mmol; 705 mg  
 Trimethylphosphan: 1,10 äq.; 2,20 mmol; 167 mg

Eine Lösung von Germanium(II)bromid und Trimethylphosphan in THF (10 ml) wurde auf -60 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium in DME (10 ml) zugetropft. Die erhaltene orange-rote Suspension wurde nach der Zugabe des Dianions für weitere 3 h bei -60 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle zeigte das  $\text{PMe}_3$ -Addukt des Germylens ( $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $\text{D}_2\text{O}$ -Kap.): -7,7 (d,  $^3J_{\text{Si,P}} = 19$  Hz,  $\text{SiMe}_3$ ); -10,1 (d,  $^3J_{\text{Si,P}} = 15$  Hz,  $\text{SiMe}_3$ ); -106,3 (d,  $^2J_{\text{Si,P}} = 18$  Hz,  $\text{Si}_q$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $\text{D}_2\text{O}$ -Kap.): -19,1). Nach erwärmen auf etwa -20 °C wurde das Lösungsmittel abgezogen und ein dunkelroter Rückstand erhalten. Dieser wurde danach mehrmals mit Pentan extrahiert. Das Volumen des Extrakts wurde auf etwa 5 ml konzentriert und bei -20 °C gelagert. Dabei wurden intensiv orange nadelförmige Kristalle (327 mg, 17 %) erhalten.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,40 (s, 72H, TMS); 0,71 (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 3,5 (TMS); 3,9 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -9,7 (TMS); -10,5 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -92,7 ( $\text{Si}_q$ ).

### 3.3.35 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-4,4-dimethylcyclo-tetrasilan-2-ylen\*ImMe<sub>4</sub>NHC (36)

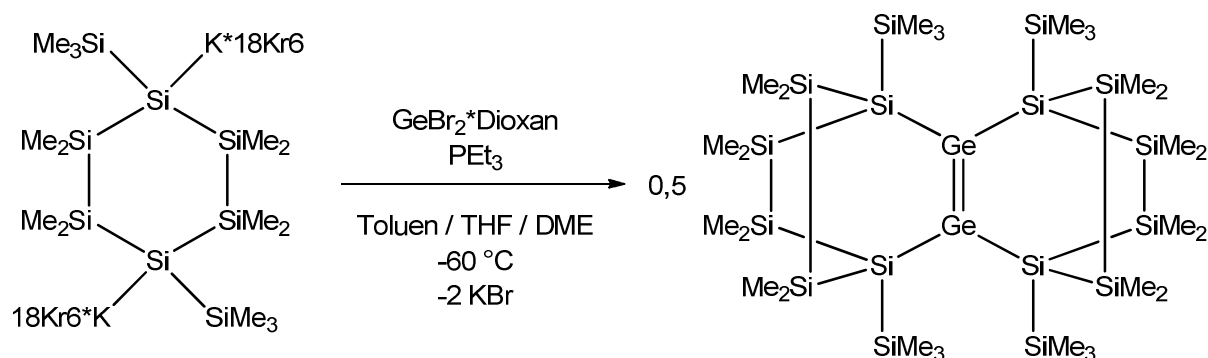


1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium: 1,00 äq.; 1,00 mmol  
 Germanium(II)bromid-Dioxan Komplex: 1,05 äq.; 1,05 mmol; 236 mg  
 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,05 äq.; 1,05 mmol; 130 mg

Eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diyldikalium in DME (10 ml) wurde langsam unter heftigem Rühren zu einer auf -30 °C gekühlten Suspension von Germanium(II)bromid-Dioxan Komplex und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in DME (10 ml) zugetropft. Die dunkelrote Reaktionsmischung wurde für weitere 14 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen und der orange-rote Rückstand mit Pentan mehrmals extrahiert. Das Extrakt wurde auf ein Volummen von etwa 5 ml konzentriert und bei -35 °C gelagert. Dabei wurden orange Kristalle (440 mg, 73 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,46 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si); 0,75 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 1,21 (s, 6H, MeC); 3,30 (s, 6H, MeN). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 3,7 (Me<sub>3</sub>Si); 5,6 (Me<sub>2</sub>Si); 8,2 (MeC); 34,8 (MeN); 124,8 (NCC); 177,4 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -17,8 (Me<sub>2</sub>Si); -103,5 (Si<sub>q</sub>). EA für C<sub>21</sub>H<sub>54</sub>GeN<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> (603,91): C 41,77; H 9,01; N 4,64. Gefunden: C 42,41; H 8,11; N 6,53.

### 3.3.36 Tetracyclisches Digermen (37)



1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexatsilan-1,4-diyldikalium\*2(18Kr6):

1,00 äq.; 2,00 mmol

Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,2 äq.; 2,40 mmol; 769 mg

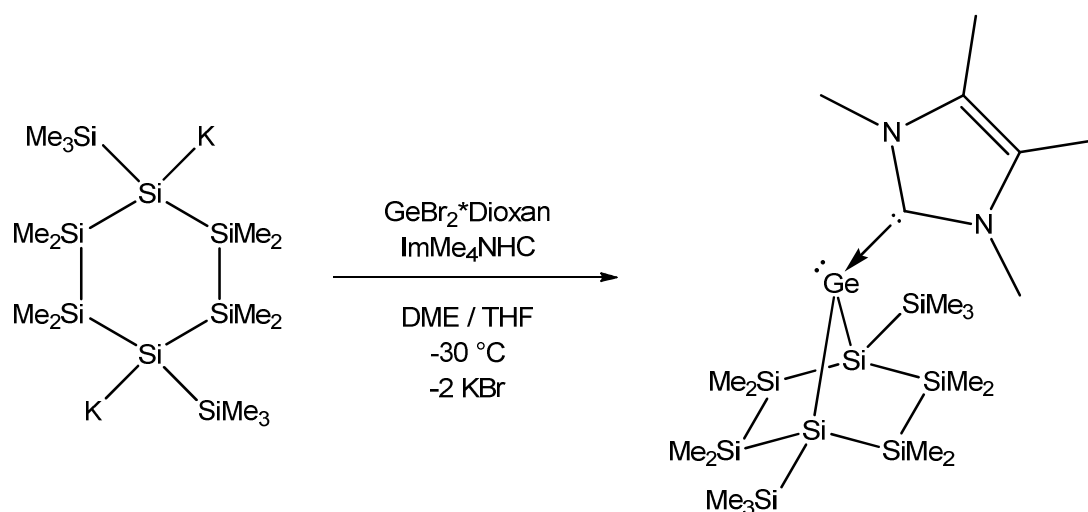
Triethylphosphan (1 M Lsg. in THF): 1,2 äq.; 2,40 mmol; 2,4 ml Lsg.

Germanium(II)bromid und Triethylphosphan wurde in einer Mischung aus DME und THF (ca. 15 ml) vorgelegt und auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Lösung von 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexatsilan-1,4-diyldikalium\*2(18Kr6) in Toluol (10 ml) wurde langsam zugetropft. Die orange Suspension wurde für weitere 3 h bei tiefer Temperatur gerührt und Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie durchgeführt. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene am Vakuum bei RT abgezogen und der orange-rote Rückstand mit Pentan / Toluol mehrmals extrahiert. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde **39** NMR spektroskopisch charakterisiert (**39**:  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,32 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,36 (s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,40 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,42 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,49 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,79 (m, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,79 (m, 9H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,40 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -6,4 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -28,7 (d,  $^3\text{J}_{\text{Si,P}} = 6,0$  Hz,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -33,1 (d,  $^3\text{J}_{\text{Si,P}} = 4,7$  Hz,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -105,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{Si,P}} = 14,8$  Hz,  $\text{Si}_q$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 11,3.). Nach Kristallisation bei RT aus einer Mischung von Toluol und Pentan wurde der intensiv orange Feststoff **37** (25 mg, 2 %) isoliert.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,39 (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,45 (s, 36H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,49 (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -6,2 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -41,0 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -83,9 ( $\text{Si}_q$ ).



### 3.3.37 7-Germa-1,4-bis(trimethylsilyl)-7-octamethylbicyclo[2.2.1]-heptasilan-7-yliden\*ImMe<sub>4</sub>NHC (40)



1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan-1,4-diyldikalium: 1,00 äq.;  
0,344 mmol

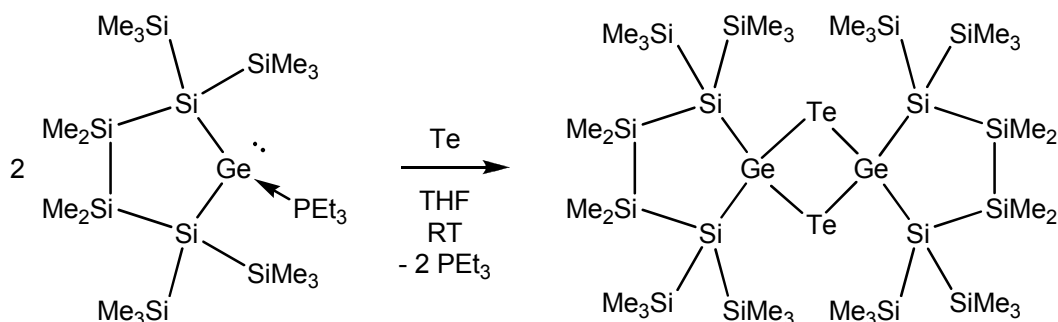
Germanium(II)bromid\*Dioxanx: 1,10 äq.; 0,378 mmol; 121 mg

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,1 äq.; 0,38 mmol; 47 mg

Eine gekühlte Lösung von 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclohexasilan-1,4-diyldikalium in 5 ml DME / THF (1:1) wurde bei -30 °C zu einer Lösung von GeBr<sub>2</sub>\*Dioxan und ImMe<sub>4</sub>NHC in 5 ml THF binnen 5 min zugetropft. Die erhaltene orange-rote Suspension wurde für etwa 30 min gerührt und anschließend bei -30 °C über Nacht gelagert. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen und der rote Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Das Extrakt wurde eingengt und der dunkelrote Rückstand aus Toluol / Pentan bei -30 °C kristallisiert. 116 mg (53 %) orange Kristalle.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,13 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,45 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,53 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,64 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 1,25 (s, 6H, MeC); 3,41 (s, 6H, MeN). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -2,1 (Me<sub>2</sub>Si); -0,6 (Me<sub>2</sub>Si); 0,9 (Me<sub>2</sub>Si); 4,3 (Me<sub>3</sub>Si); 8,4 (MeC); 32,1 (MeN); 36,0 (MeN); 125,2 (MeC); 175,6 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -6,0 (Me<sub>3</sub>Si); -29,6 (Me<sub>2</sub>Si); -34,3 (Me<sub>2</sub>Si); -105,7 (Si<sub>q</sub>).

### 3.3.38 5,7-Digerma-6,13-ditellura-1,1,4,4,8,8,11,11-octakis(trimethylsilyl)octamethyldispiro[4.1.4.1]dodecasilan (43)



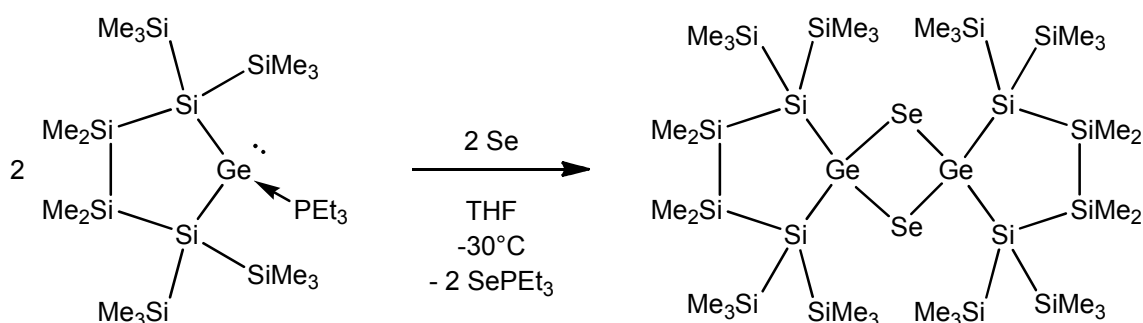
**28**: 1,00 äq.; 0,20 mmol; 131 mg

Tellur: 1,00 äq.; 0,20 mmol; 26 mg

**28** und Tellur wurden in THF (2 ml) aufgenommen und die orange Suspension bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und der orange Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Extrakt wurde über Glasswolle und Celite filtriert, auf etwa 2 ml Lösung eingengt und bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. Es wurde ein oranger kristalliner Feststoff (61 mg, 46 %) erhalten.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,35 (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0,57 (s, 72H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -3,2 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -30,4 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -99,4 ( $\text{Si}_q$ ).

### 3.3.1 5,7-Digerma-6,13-diselena-1,1,4,4,8,8,11,11-octakis(trimethylsilyl)octamethyldispiro[4.1.4.1]dodecasilan (43)



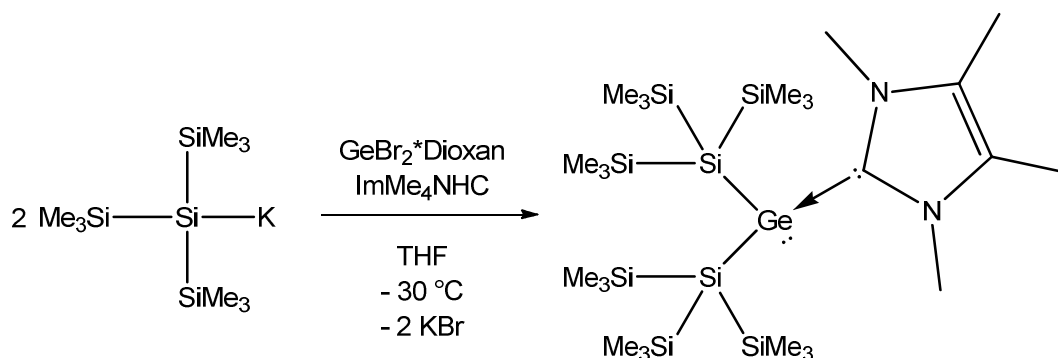
**28**: 1,00 äq.; 0,20 mmol; 131 mg

Selen: 2,00 äq.; 0,40 mmol; 32 mg

**28** und Selen wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in THF (2 ml) aufgenommen und die grünlich-gelbe Suspension bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und der orange Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Extrakt wurde über Glasswolle und Celite filtriert, auf etwa 6 ml Lösung eingengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Es wurde ein gelber kristalliner Feststoff (84 mg) erhalten welcher sich als Mischung von **43** und  $\text{SePEt}_3$  erwies.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,39 (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0,55 (s, 72H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -4,7 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -30,5 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -92,6 ( $\text{Si}_q$ ).

### 3.3.2 Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen\*ImMe<sub>4</sub>NHC



Tris(trimethylsilyl)silylkalium: 2,00 äq.; 5,78 mmol

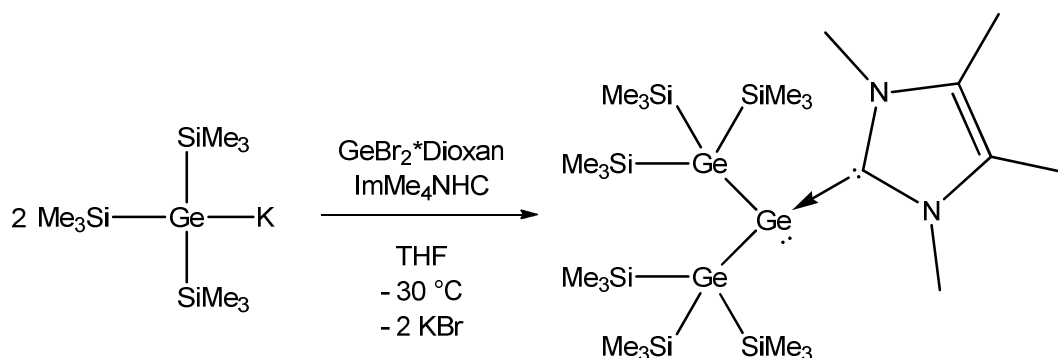
Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,10 äq.; 3,18 mmol; 1,02 g

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,10 äq.; 3,18 mmol; 395 mg

Bei -30°C wurde eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium in THF (10 ml) zu einer Lösung von Germanium(II)bromid\*Dioxan und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in THF (10 ml) langsam unter starkem rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde dabei tief orange und bildete Niederschlag. Nach der Zugabe wurde für weitere 14 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der rotbraune Rückstand mit Pentan mehrmals extrahiert. Das Extarkt wurde auf ein Volumen von etwa 3 ml reduziert und bei -35°C gelagert. Dabei wurden gelbe, nadelförmige Kristalle (530 mg, 27 %) erhalten.

mp. 132-160°C Zers.; <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,37 (s, 54H, Me<sub>3</sub>Si); 1,31 (s, 3H, MeC); 1,41 (s, 3H, MeC); 3,52 (s, 3H, MeN); 3,67 (s, 3H, MeN). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,1 (Me<sub>3</sub>Si); 8,2 (MeC); 8,5 (MeC); 35,2 (MeN); 39,0 (MeN); 125,6 (MeC); 125,9 (MeC); 174,2 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -8,6 (Me<sub>3</sub>SiSi); -125,5 (Me<sub>3</sub>SiSi).

### 3.3.3 Bis[tris(trimethylsilyl)germyl]germylen\*ImMe<sub>4</sub>NHC



Tris(trimethylsilyl)germylkalium: 2,00 äq.; 1,50 mmol

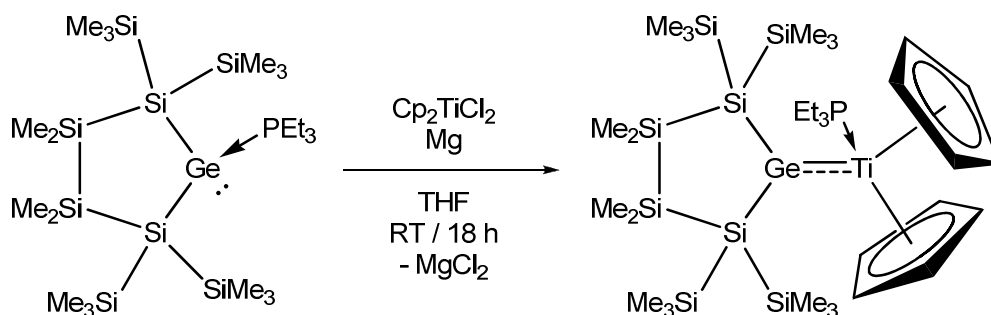
Germanium(II)bromid\*Dioxan: 1,05 äq.; 0,788 mmol; 252 mg

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,1 äq.; 0,79 mmol; 98 mg

Eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)germylkalium in THF (4 ml) wurde bei -30°C langsam zu einer Lösung von Germanium(II)bromid\*Dioxan und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in THF (3 ml) unter helftigem Rühren zugetropft. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung dunkelrot und bildete Niederschlag. Nach der Zugabe wurde für weitere 14 h gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockenheit abgezogen und der dunkelrote Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Der rote Extrakt wurde auf ein Volumen von etwa 1 ml konzentriert und bei -35°C gelagert. Dabei wurde ein gelber kristalliner Feststoff (374 mg, 32 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,40 (s, 54H, Me<sub>3</sub>Si); 1,32 (s, 3H, MeC); 1,43 (s, 3H, MeC); 3,48 (s, 3H, MeN); 3,68 (s, 3H, MeN). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 4,2 (Me<sub>3</sub>Si); 7,7 (MeC); 8,1 (MeC); 34,4 (MeN); 38,5 (MeN); 125,2 (MeC); 125,3 (MeC); 175,5 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -4,1 (Me<sub>3</sub>Si).

### 3.3.4 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilane-2-yliden-Titanocen-PEt<sub>3</sub> Komplex (Methode A) (45)



**28**: 1,00 äq.; 0,200 mmol; 131 mg

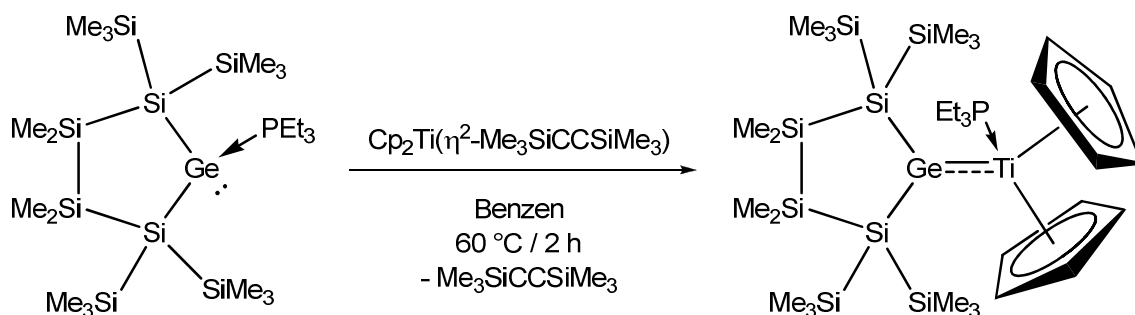
Titanocendichlorid: 1,1 äq.; 0,22 mmol; 55 mg

Magnesium: 4,4 äq.; 0,88 mmol; 20 mg

Eine Suspension von **28**, Titanocendichlorid und Magnesium in etwa 5 ml THF wurde für 3 h mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die tief violette Suspension für weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und der nahezu schwarze Rückstand mit Pentan mehrmals extrahiert. Der auf ca. 5 ml konzentrierte Extrakt wurde bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei wurden tief blaue Kristalle (65 mg, 39 %) erhalten.

mp.  $200\text{-}203^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm, RT): 0,56 (s, 57H,  $\text{Me}_3\text{Si}/\text{Me}_2\text{Si}/\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,11 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 5,26 (s, 10H, Cp).  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $50^{\circ}\text{C}$ ): 0,49 (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,54 (s, 36H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,65 (m, 9H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1,16 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 5,28 (s, 10H, Cp).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm, rt): -0,47 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 5,6 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 9,2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22,2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 98,5 (Cp).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $50^{\circ}\text{C}$ ): -0,43 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 5,7 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 9,2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22,2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 98,6 (Cp).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm, rt): -7,9 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -24,9 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -98,1 ( $\text{Si}_q$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $50^{\circ}\text{C}$ ): -6,2 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -24,8 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -97,1 ( $\text{Si}_q$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm, RT): 42,9.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm,  $50^{\circ}\text{C}$ ): 41,6. UV Absorption:  $\lambda_1 = 288\text{ nm}$  ( $\epsilon_1 = 1,2 \times 10^4\text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ ; Schulter);  $\lambda_2 = 340\text{ nm}$  ( $\epsilon_2 = 1,4 \times 10^4\text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ );  $\lambda_3 = 531\text{ nm}$  ( $\epsilon_3 = 1,3 \times 10^3\text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ ).

### 3.3.5 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilane-2-yliden-Titanocen-PEt<sub>3</sub> Komplex (Methode B) (45)



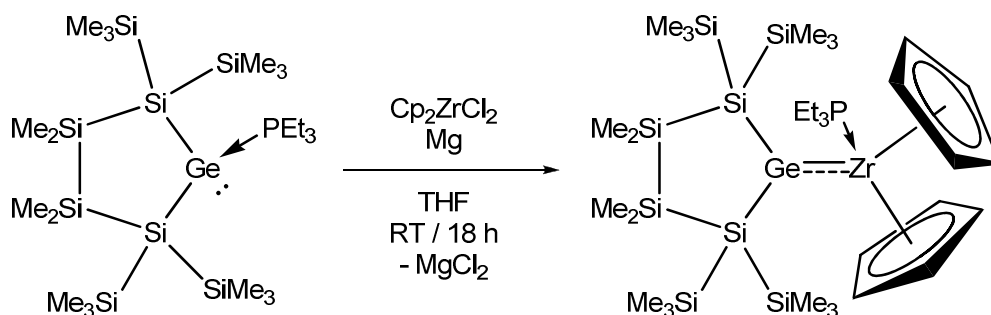
**28**: 1,00 äq.; 0,500 mmol; 328 mg

[η<sup>2</sup>-Bis(trimethylsilylacetylen)]titanocen: 1,00 äq.; 0,500 mmol; 174 mg

Eine Lösung von **28** und [η<sup>2</sup>-Bis(trimethylsilylacetylen)]titanocen wurde bei 60 °C für 2 h gerührt. Danach wurde die tief violette Lösung am Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der tief violette Rückstand wurde in wenig Benzen aufgenommen und bei RT kristallisiert. Dabei wurden dunkelviolette Kristalle (190 mg, 46 %) erhalten.

mp. 200-203 °C (Zers.); <sup>1</sup>H NMR (δ ppm, RT): 0,56 (s, 57H, Me<sub>3</sub>Si/Me<sub>2</sub>Si/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 5,26 (s, 10H, Cp). <sup>1</sup>H NMR (δ ppm, 50 °C): 0,49 (s, 12H, Me<sub>2</sub>Si); 0,54 (s, 36H, Me<sub>3</sub>Si); 0,65 (m, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,16 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 5,28 (s, 10H, Cp). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm, rt): -0,47 (Me<sub>2</sub>Si); 5,6 (Me<sub>3</sub>Si); 9,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 22,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 98,5 (Cp). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm, 50 °C): -0,43 (Me<sub>2</sub>Si); 5,7 (Me<sub>3</sub>Si); 9,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 22,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 98,6 (Cp). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm, rt): -7,9 (Me<sub>3</sub>Si); -24,9 (Me<sub>2</sub>Si); -98,1 (Si<sub>q</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm, 50 °C): -6,2 (Me<sub>3</sub>Si); -24,8 (Me<sub>2</sub>Si); -97,1 (Si<sub>q</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm, rt): 42,9. <sup>31</sup>P NMR (δ ppm, 50 °C): 41,6. UV Absorption: λ<sub>1</sub> = 288 nm (ε<sub>1</sub> = 1,2 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; Schulter); λ<sub>2</sub> = 340 nm (ε<sub>2</sub> = 1,4 × 10<sup>4</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]); λ<sub>3</sub> = 531 nm (ε<sub>3</sub> = 1,3 × 10<sup>3</sup> [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>])

### 3.3.6 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilane-2-yliden-Zirconocen-PEt<sub>3</sub> Komplex (46)



**28**: 1,00 äq.; 0,200 mmol; 131 mg

Zirconocendichlorid: 1,1 äq.; 0,22 mmol; 64 mg

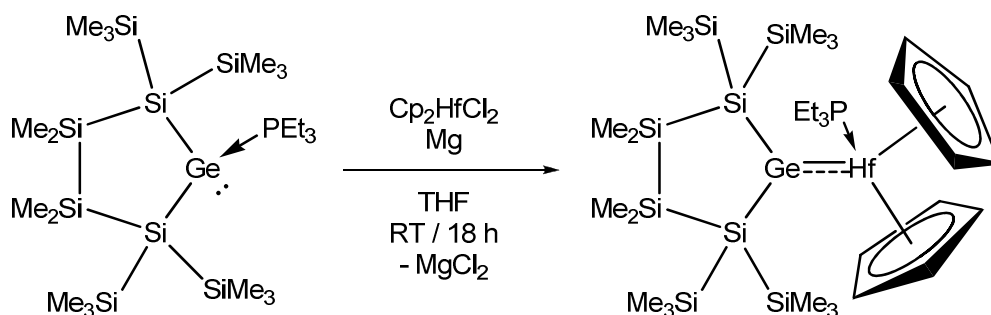
Magnesium: 4,4 äq.; 0,88 mmol; 20 mg

Eine Suspension von **28**, Zirconocendichlorid und Magnesium in etwa 5 ml THF wurde für 1 h mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die tief rote bis violette Suspension für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und der nahezu schwarze Rückstand mit Pentan mehrmals extrahiert. Der auf ca. 3 ml konzentrierte Extrakt wurde bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei wurden tief rote Kristalle (96 mg, 55 %) erhalten.

mp.  $171\text{-}176^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 5,43 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 1,2$  Hz, 10H, Cp); 1,07 (m, 6H,  $\text{PCH}_2$ ); 0,63 (m, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0,62 (s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,60 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,51 (s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,49 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 98,9 (Cp); 19,7 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 15,7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ); 8,1 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2,6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 5,0 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 4,8 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -0,9 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -1,1 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -6,6 (d,  $^4J_{\text{P,Si}} = 2,5$  Hz,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -7,7 (d,  $^4J_{\text{P,Si}} = 4,0$  Hz,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -23,9 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -100,7 (d,  $^3J_{\text{P,Si}} = 2,1$  Hz,  $\text{Si}_q$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 31,0. UV Absorption:  $\lambda_1 = 302$  nm ( $\epsilon_1 = 9,5 \times 10^3$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; Schulter);  $\lambda_2 = 400$  nm ( $\epsilon_2 = 2,3 \times 10^3$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]);  $\lambda_3 = 507$  nm ( $\epsilon_3 = 7,0 \times 10^3$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]).



### 3.3.7 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilane-2-yliden-Hafnocen-PEt<sub>3</sub> Komplex (47)



**28**: 1,00 äq.; 0,200 mmol; 131 mg

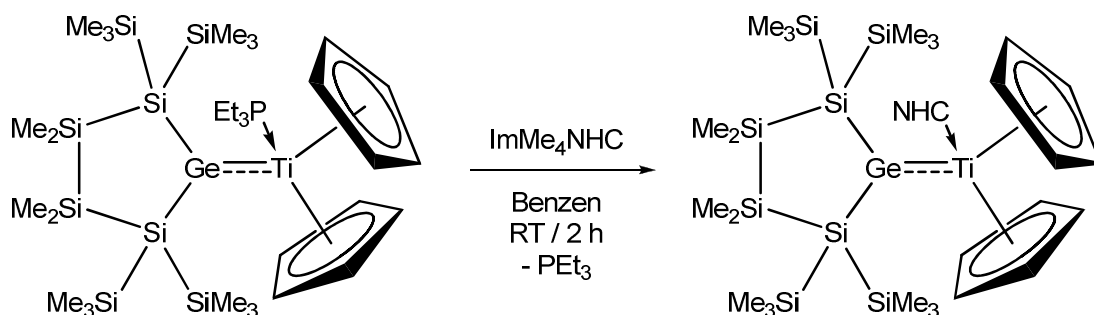
Hafnocendichlorid: 1,1 äq.; 0,22 mmol; 84 mg

Magnesium: 4,4 äq.; 0,88 mmol; 20 mg

Eine Suspension von **28**, Hafnocendichlorid und Magnesium in etwa 5 ml THF wurde für 1 h mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die tief rote bis violette Suspension für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und der nahezu schwarze Rückstand mit Pentan mehrmals extrahiert. Der auf ca. 3 ml konzentrierte Extrakt wurde bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei wurden rote Kristalle (103 mg, 53 %) erhalten.

mp.  $173\text{-}177^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 5,33 (s, 10H, Cp); 1,16 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>); 0,64 (m, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,63 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,51 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,51 (s, 24H, Me<sub>3</sub>Si/Me<sub>2</sub>Si).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): 97,8 (Cp); 21,7 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 18,9$  Hz, PCH<sub>2</sub>); 9,0 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2,8$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5,4 (Me<sub>3</sub>Si); 5,4 (Me<sub>3</sub>Si); -0,4 (Me<sub>2</sub>Si); -0,6 (Me<sub>2</sub>Si).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -6,0 (d,  $^4J_{\text{P,Si}} = 2,6$  Hz, Me<sub>3</sub>Si); -7,5 (d,  $^4J_{\text{P,Si}} = 3,8$  Hz, Me<sub>3</sub>Si); -23,1 (Me<sub>2</sub>Si); -101,8 (d,  $^3J_{\text{P,Si}} = 2,9$  Hz, Si<sub>q</sub>).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 28,4. UV Absorption:  $\lambda_1 = 294$  nm ( $\epsilon_1 = 1,5 \times 10^4$  [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; Schulter);  $\lambda_2 = 382$  nm ( $\epsilon_2 = 2,3 \times 10^3$  [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]);  $\lambda_3 = 502$  nm ( $\epsilon_3 = 1,5 \times 10^4$  [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]).

### 3.3.8 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilane-2-yliden-Titanocene-ImMe<sub>4</sub>NHC Komplex (48)



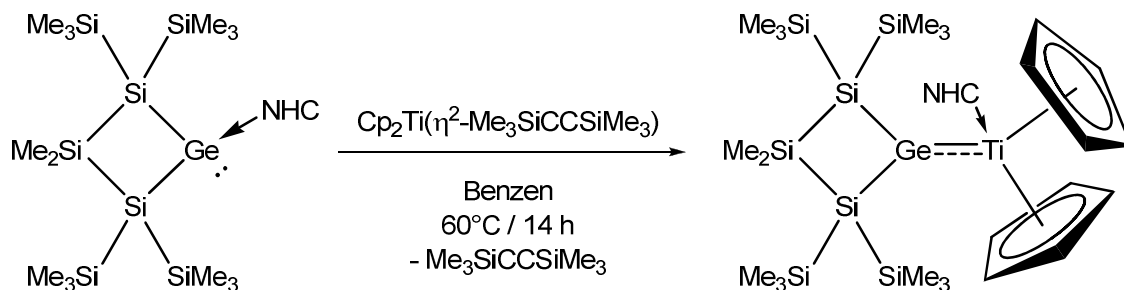
**45**: 1,00 äq.; 0,300 mmol; 250 mg

1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden: 1,0 äq.; 0,30 mmol; 37 mg

**45** und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden wurden in Benzen (2 ml) aufgenommen und die dunkelviolette Suspension bei RT für 2 h gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie wurden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum abgezogen. Der nahezu schwarze Rückstand wurde in einer Mischung aus Benzen und Pentan aufgenommen über Glaswolle filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen und ein dunkelvioletter Feststoff (65 mg, 39 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 5,39 (s, 10H, Cp); 3,60 (s, 3H, MeN); 2,41 (s, 3H, MeN); 1,36 (s, 3H, MeC); 1,25 (s, 3H, MeC); 0,65 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,61 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,54 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,51 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 198,2 (NCN); 125,5 (NCC); 124,8 (NCC); 99,4 (Cp); 42,2 (MeN); 34,2 (MeN); 9,5 (MeC); 8,7 (MeC); 5,4 (Me<sub>3</sub>Si); 5,0 (Me<sub>3</sub>Si); 4,6 (Me<sub>2</sub>Si); 4,3 (Me<sub>2</sub>Si). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,8 (Me<sub>3</sub>Si); -7,3 (Me<sub>3</sub>Si); -24,4 (Me<sub>2</sub>Si); -100,4 (Si<sub>q</sub>).

### 3.3.9 2-Germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)dimethylcyclo-tetra-silane-2-yliden-Titanocen-ImMe<sub>4</sub>NHC Komplex (49)



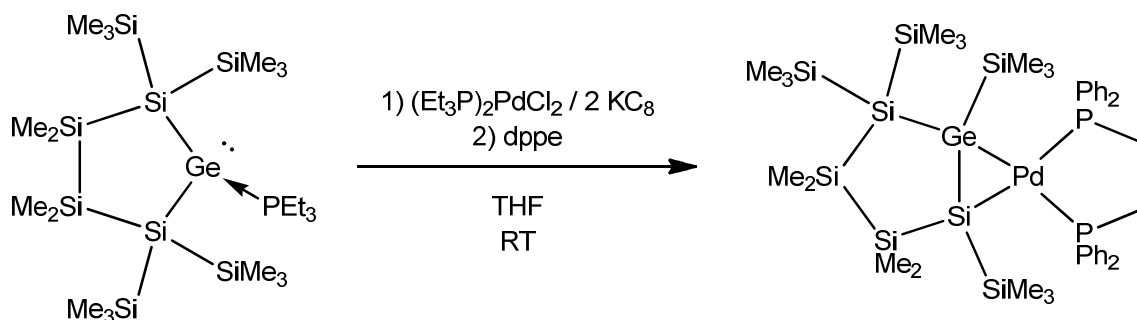
**36**: 1,00 äq.; 0,200 mmol; 121 mg

[ $\eta^2$ -Bis(trimethylsilylacetylen)]titanocen: 1,0 äq.; 0,20 mmol; 70 mg

**36** und [ $\eta^2$ -Bis(trimethylsilylacetylen)]titanocen wurden in Benzen (3 ml) aufgenommen. Die dunkelgrüne Suspension wurde danach für 14 h bei 60°C gerührt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung dunkelviolett. Danach wurde am Vakuum alle flüchtigen Bestandteile der tief blauen Lösung abgezogen. Der nahezu schwarze Rückstand wurde in Pentan (5 ml) aufgenommen und bei -35 °C gelagert. Dabei wurden dunkelviolette Kristalle (120 mg, 77 %) erhalten.

mp. 223-233 °C (Zers.). <sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 5,34 (s, 10H, Cp); 3,71 (s, 3H, MeN); 2,39 (s, 3H, MeN); 1,28 (s, 3H, MeC); 1,24 (s, 3H, MeC); 0,80 (s, 3H, Me<sub>2</sub>Si); 0,75 (s, 3H, Me<sub>2</sub>Si); 0,66 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,52 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 197,6 (NCN); 125,4 (NCC); 124,7 (NCC); 99,1 (Cp); 42,2 (MeN); 33,9 (MeN); 9,4 (MeC); 8,6 (MeC); 5,3 (Me<sub>2</sub>Si); 5,2 (Me<sub>2</sub>Si); 4,6 (Me<sub>3</sub>Si); 4,3 (Me<sub>3</sub>Si). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -8,4 (Me<sub>3</sub>Si); -8,7 (Me<sub>3</sub>Si); -18,0 (Me<sub>2</sub>Si); -68,7 (Si<sub>q</sub>).

### 3.3.10 $[\eta^2\text{-2-Germa-1,1,2,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasil-2-en}]$ bis(diphenylphosphino)ethanpalladium (**52**)



**28**: 1,0 äq.; 0,20 mmol; 131 mg

$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ : 1,0 äq.; 0,20 mmol; 82 mg

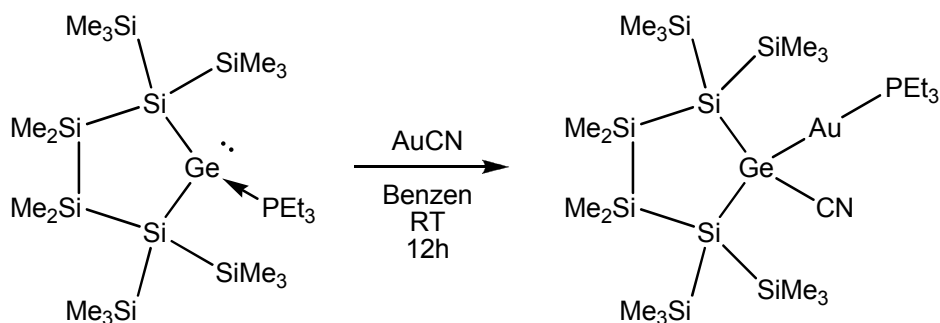
$\text{KC}_8$ : 2 äq.; 0,40 mmol; 54 mg

dppe: 1 äq.; 0,20 mmol; 80 mg

**28**, Bis(triethylphosphano)palladiumdichlorid und Kaliumgraphit wurden in THF (ca. 4 ml) suspendiert und bei RT für 18 h gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie wurde das Lösungsmittel der schwarzen Suspension bis zur Trockene am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert, der orangefarbene Extrakt über Glaswolle filtriert und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. (**51**:  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -3,6 (m,  $\text{Me}_3\text{SiGe}$ ); -8,6 (m,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -9,5 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -10,7 (d,  $^4J_{\text{PP}}$  = 14,1 Hz,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -25,7 (m,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -26,4 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -40,4 ppm (dd,  $\text{cis-}^2J_{\text{PSi}}$  = 19,9 Hz;  $\text{trans-}^2J_{\text{PSi}}$  = 90,0 Hz); -110,3 (m,  $\text{Si}_q$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 4,2 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 16,2 Hz); 6,9 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 16,3 Hz).) Für den Austausch des Liganden am Palladium wurde der dunkelrote Rückstand mit dppe in THF (2 ml) aufgenommen und für 2 d gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der dunkelrote Rückstand aus Benzen bei RT kristallisiert. **52** wurde in Form roter Parallelepipede (35 mg, 17 %) isoliert.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,19 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,20 (s, 6H, Me); 0,27 (s, 6H, Me); 0,35 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,43 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,47 (s, 3H, Me); 0,52 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,69 (s, 3H, Me); 1,68 – 1,96 (m, 4H, dppe- $\text{CH}_2$ ); 6,90 – 7,80 (m, 20H, dppe-Ph).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -2,3 (m,  $\text{Me}_3\text{SiGe}$ ); -7,8 (dd,  $\text{cis-}^3J_{\text{PSi}}$  = 1,8 Hz;  $\text{trans-}^3J_{\text{PSi}}$  = 10,5 Hz,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -10,0 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -10,1 (d,  $^3J_{\text{PSi}}$  = 12,3 Hz,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); -22,5 (d,  $^3J_{\text{PSi}}$  = 3,8 Hz,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -26,7 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ), -27,5 ppm (dd,  $\text{cis-}^2J_{\text{PSi}}$  = 14,3 Hz;  $\text{trans-}^2J_{\text{PSi}}$  = 77,8 Hz,  $\text{SiPd}$ ), -105,4 (d,  $^3J_{\text{PSi}}$  = 2,8 Hz).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 33,0 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 9,9 Hz); 36,0 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 9,9 Hz).

### 3.3.11 Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I) (53)



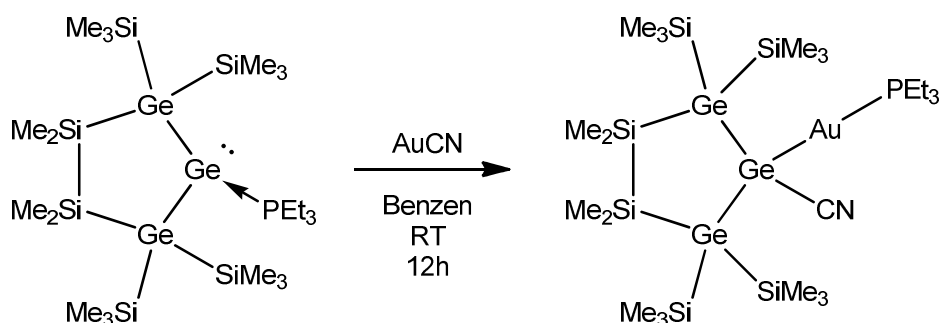
**28**: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 66 mg

Gold(I)cyanid: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 22 mg

**28** und Gold(I)cyanid wurden in Benzen (2 ml) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für weitere 12h gerührt. Nach Reaktionskontrolle der nun klaren hellbraunen Lösung mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der beige Rückstand wurde aus Toluol/Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert und farblose rechteckige Kristalle erhalten (37 mg, 43 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  ppm): 0,42 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,46 (s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,52 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 0,62 (s, 18H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,77 (m, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,10 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  ppm): -1,6 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); -1,4 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 3,1 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 3,5 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 8,7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 18,1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 26$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ); 132,1 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 1$  Hz, CN).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\delta$  ppm): -5,6, -8,4, -21,4 (d,  $^4J_{\text{Si,P}} = 5$  Hz), -110,4 (d,  $^3J_{\text{Si,P}} = 7$  Hz).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$  ppm): 49,0.

### 3.3.12 Triethylphosphano[2-cyano-1,2,3-trigermä-1,1,3,3-tetrakis-(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I) (54)



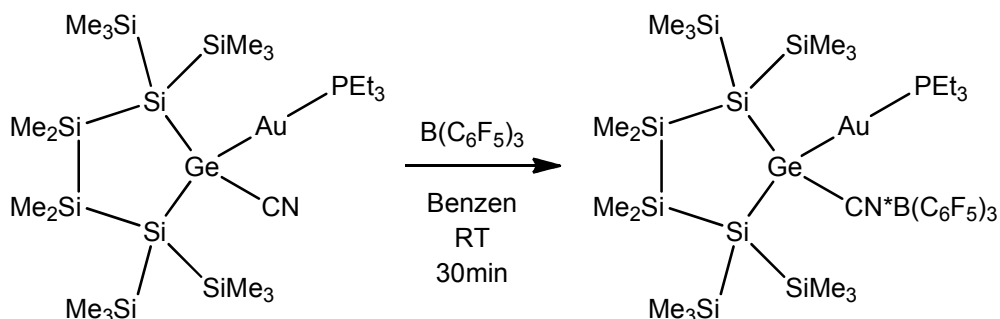
**29**: 1,0 äq.; 0,20 mmol; 149 mg

Gold(I)cyanid: 1,0 äq.; 0,20 mmol; 44 mg

**29** und Gold(I)cyanid wurden in Benzen (5 ml) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für weitere 12h gerührt. Nach Reaktionskontrolle der nun braunen Lösung mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der beige Rückstand wurde in etwas Toluol aufgenommen, über Glaswolle filtriert, aus Toluol/Pentan bei -30°C kristallisiert und dabei ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten (121 mg, 63 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,44 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,49 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,54 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,64 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,78 (m, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,11 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,0 (Me<sub>2</sub>Si); -0,8 (Me<sub>2</sub>Si); 3,7 (Me<sub>3</sub>Si); 4,1 (Me<sub>3</sub>Si); 8,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18,2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 26 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 133,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz, CN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): 0,2 (Me<sub>3</sub>Si); -3,7 (Me<sub>3</sub>Si); -15,3 (d, <sup>4</sup>J<sub>Si,P</sub> = 5,1 Hz, Me<sub>2</sub>Si). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 48,8.

### 3.3.13 Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]gold(I)\*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**53**)



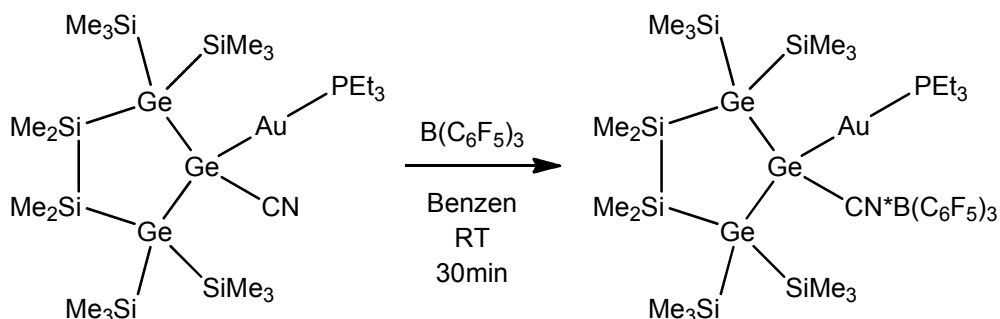
**53**: 1,0 äq.; 0,050 mmol; 44 mg

Tris(pentafluorophenyl)boran: 1,0 äq.; 0,050 mmol; 25 mg

**53** und Tris(pentafluorophenyl)boran (25 mg, 0,050 mmol) wurden in Benzen (2 ml) gelöst. Die klare farblose Lösung wurde für 30min gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der farblose feste Rückstand wurde Toluol aufgenommen über Glaswolle filtriert und unter Zusatz von wenig Pentan bei -30°C kristallisiert (23 mg, 33 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,17 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,26 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,31 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,39 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,83 (m, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,22 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR (δ ppm): -11,5. <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,0 (Me<sub>2</sub>Si); -0,8 (Me<sub>2</sub>Si); 3,7 (Me<sub>3</sub>Si); 4,1 (Me<sub>3</sub>Si); 8,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18,2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 26 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 133,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz, CN). <sup>19</sup>F NMR (δ ppm): -132,3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz, *o*-ArF); -158,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21 Hz, *p*-ArF); -164,3 (dt, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 9 Hz, *m*-ArF). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,5 (d, <sup>4</sup>J<sub>Si,P</sub> = 2,3 Hz, Me<sub>3</sub>Si); -7,9 (Me<sub>3</sub>Si); -23,2 (d, <sup>4</sup>J<sub>Si,P</sub> = 3,2 Hz, Me<sub>2</sub>Si); -110,0 (d, <sup>3</sup>J<sub>Si,P</sub> = 5,9 Hz, Si<sub>q</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 47,5.

### 3.3.14 Triethylphosphano[2-cyano-1,2,3-trigerma-1,1,3,3-tetrakis-(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]-gold(I)\*B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**56**)



**54**: 1,0 äq.; 0,050 mmol; 48 mg

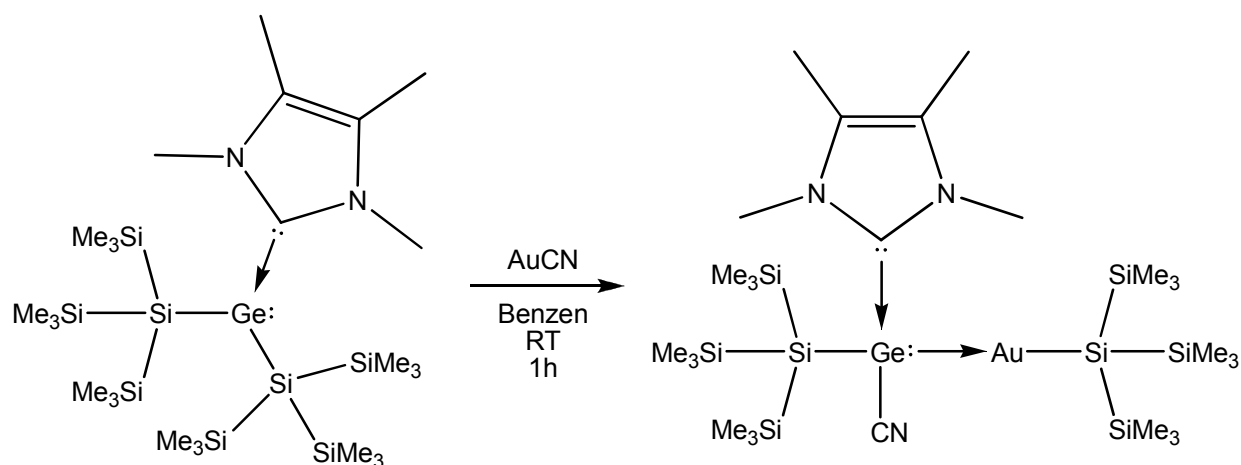
Tris(pentafluorophenyl)boran: 1,0 äq.; 0,050 mmol; 26 mg

**54** und Tris(pentafluorophenyl)boran wurden in Benzen (2 ml) gelöst. Die klare farblose Lösung wurde für 30min gerührt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der farblose feste Rückstand wurde aus Benzen bei Raumtemperatur kristallisiert (36 mg, 52 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,19 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,27 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,32 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,40 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,81 (m, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,20 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR (δ ppm): -11,9. <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,6 (Me<sub>2</sub>Si); -1,1 (Me<sub>2</sub>Si); 2,8 (Me<sub>3</sub>Si); 3,7 (Me<sub>3</sub>Si); 8,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18,1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 26 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 117,8; 125,7; 136,0 (m); 138,8 (m); 139,2 (m); 142,1 (m); 147,2 (m); 150,4 (m). <sup>19</sup>F NMR (δ ppm): -132,3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz, o-ArF); -158,2 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21 Hz, p-ArF); -164,4 (dt, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 9 Hz, m-ArF). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): 0,8 (d, <sup>4</sup>J<sub>Si,P</sub> = 3 Hz); -2,6; -16,3 (d, <sup>4</sup>J<sub>Si,P</sub> = 3 Hz). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 47,6.



### 3.3.15 Tris(trimethylsilyl)silyl{cyano[tris(trimethylsilyl)silyl]germylen \*ImMe<sub>4</sub>NHC}gold(I) (57)



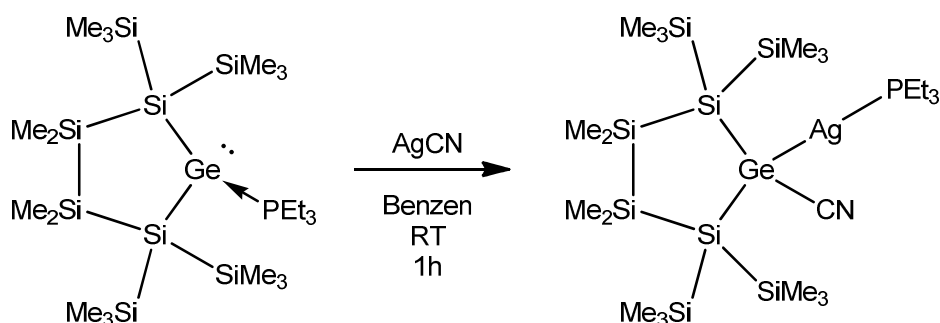
**41**: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 70 mg

Gold(I)cyanid: 1,0 äq.; 0,10 mmol; 23 mg

**41** und Gold(I)cyanid wurden in Benzen (2 ml) aufgenommen und die gelbe Suspension für etwa 1 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen. Der beige Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und über Glaswolle filtriert und nach Konzentration des Volumens auf etwa 0,5 ml bei -35 °C gelagert. Dabei wurde ein feinkristalliner, farbloser Feststoff (51 mg, 70 %) erhalten, welcher sich als sehr lichtempfindlich erwies.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,33 (s, 27H, Me<sub>3</sub>SiSiGe); 0,60 (s, 27H, Me<sub>3</sub>SiSiAu); 1,00 (s, 6H, MeC); 3,51 (s, 6H, MeN). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): 3,0 (Me<sub>3</sub>SiSiGe); 5,0 (Me<sub>3</sub>SiSiAu); 8,0 (MeC); 35,7 (MeN); 127,5 (MeC); 131,5 (C≡N); 162,4 (NCN). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -4,7 (Me<sub>3</sub>SiSiAu); -8,1 (Me<sub>3</sub>SiSiGe); -95,7 (SiAu); -108,4 (SiGe).

### 3.3.16 Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]silber(I) (58)



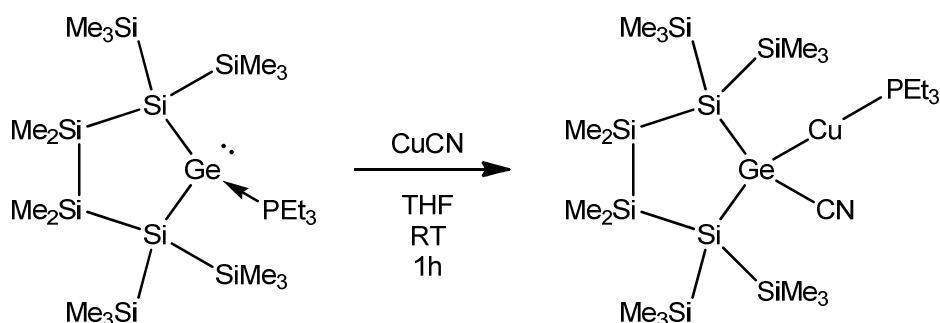
**28**: 1 äq.; 0,10 mmol; 66 mg

Silber(I)cyanid: 1 äq.; 0,10 mmol; 13 mg

**28** und Silber(I)cyanid wurden in Benzen (2 ml) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für weitere 1h gerührt. Danach wurde das Toluol (3 ml) zur hellbraunen Lösung zugegeben und das Volumen auf ca. 2 ml bei reduziertem Druck verkleinert. Lagerung bei -30°C erlaubte die Isolation von farblosen quaderförmigen Kristallen (57 mg, 72 %).

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,43 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,44 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,57 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,66 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,72 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,94 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (δ ppm): -1,6 (Me<sub>2</sub>Si); -1,4 (Me<sub>2</sub>Si); 3,2 (Me<sub>3</sub>Si); 3,2 (Me<sub>3</sub>Si); 9,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4 Hz); 16,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 17 Hz); 131,5. <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -5,8 (Me<sub>3</sub>Si); -9,0 (Me<sub>3</sub>Si); -21,4 (Me<sub>2</sub>Si); -114,2 (Si<sub>q</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): 4,7.

### 3.3.17 Triethylphosphano[2-cyano-2-germa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan-2-yl]kupfer(I) (59)



**28**: 1 äq.; 0,10 mmol; 66 mg

Kupfer(I)cyanid: 1 äq.; 0,10 mmol; 10 mg

**28** und Kupfer(I)cyanid wurden in THF (2 ml) suspendiert und bei RT für 1 h gerührt. Dabei wurde das Reaktionsgefäß zum Schutz vor Tageslicht in Aluminiumfolie eingewickelt. Nach Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie wurde das Lösungsmittel der grünen Reaktionsmischung vollständig abgezogen. Der dunkelgrüne Rückstand wurde danach in Pentan aufgenommen und über Glaswolle filtriert. Die grünliche Lösung wurde danach konzentriert und bei -35 °C unter weitgehendem Ausschluss von Tageslicht gelagert. Dabei wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff (35 mg, 46 %) erhalten, welcher sich als sehr empfindlich gegenüber Tageslicht erwies.

<sup>1</sup>H NMR (δ ppm): 0,42 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,47 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,57 (s, 6H, Me<sub>2</sub>Si); 0,58 (s, 18H, Me<sub>3</sub>Si); 0,97 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,47 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (δ ppm): -6,6 (Me<sub>3</sub>Si); -8,8 (Me<sub>3</sub>Si); -22,1 (Me<sub>2</sub>Si); -115,6 (Si<sub>q</sub>). <sup>31</sup>P NMR (δ ppm): -16,5.

### 3.4 Strukturparameter zu den Kristallstrukturen

Tabelle 43: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **1** und **2**

| Parameter                         | <b>1</b>  | <b>2</b>  |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>9</sub>   | C <sub>26</sub> H <sub>78</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>10</sub>  |
| Formula weight                    | 758.81  | 816.96  |
| Temperature                       | 100(2) K  | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, C2/c  | Triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 15.585(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.899(2) Å<br>beta = 96.19(3) deg.<br>c = 58.109(12) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 8.9902(18) Å<br>alpha = 82.10(3) deg.<br>b = 9.1616(18) Å<br>beta = 75.60(3) deg.<br>c = 16.368(3) Å<br>gamma = 66.72(3) deg. |
| Volume                            | 8913(3) Å <sup>3</sup>  | 1198.4(4) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 8, 1.131 Mg/m <sup>3</sup>  | 1, 1.132 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.604 mm <sup>-1</sup>  | 1.519 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 3248  | 438   |
| Crystal size                      | 0.38 x 0.25 x 0.18 mm   | 0.38 x 0.28 x 0.12 mm   |
| Theta range for data collection   | 0.70 to 25.00 deg.  | 1.29 to 26.36 deg.  |
| Limiting indices                  | -18<=h<=18<br>-11<=k<=11<br>-68<=l<=68  | -11<=h<=11<br>-11<=k<=11<br>-20<=l<=20  |
| Reflections collected / unique    | 30826 / 7812 [R(int) = 0.0731]  | 9571 / 4818 [R(int) = 0.0195]   |
| Theta / completeness to theta     | 25.00 deg. / 100.0%   | 26.36 deg. / 98.4%  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.7611 and 0.5808   | 0.8387 and 0.5959   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 7812 / 0 / 340  | 4818 / 0 / 185  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.343   | 1.064   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0930, wR2 = 0.1745   | R1 = 0.0301, wR2 = 0.0721   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1044, wR2 = 0.1788   | R1 = 0.0325, wR2 = 0.0732   |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.939 and -1.370 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.674 and -0.245 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 44: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 5 und 6

| Parameter                         | 5   | 6   |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | $C_{13.33}H_{40}Ge_2Si_4$   | $C_{24}H_{64}Ge_2MgO_2Si_6$   |
| Formula weight                    | 457.99  | 722.78  |
| Temperature                       | 100(2) K  | 233(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, C2/c  | orthorhombic, P2(1)2(1)2(1)   |
| Unit cell dimensions              | a = 16.971(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.1675(18) Å<br>beta = 106.44(3) deg.<br>c = 24.282(5) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 13.090(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 15.730(3) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 20.086(4) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 3623.6(13) Å <sup>3</sup>   | 4135.6(14) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 6, 1.259 Mg/m <sup>3</sup>  | 4, 1.161 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 2.679 mm <sup>-1</sup>  | 1.660 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1440  | 1536  |
| Crystal size                      | 0.34 x 0.30 x 0.15 mm   | 0.30 x 0.26 x 0.18 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.75 to 26.35 deg.  | 1.64 to 26.38 deg.  |
| Limiting indices                  | -20 ≤ h ≤ 18<br>-10 ≤ k ≤ 11<br>-30 ≤ l ≤ 29  | -16 ≤ h ≤ 16<br>-19 ≤ k ≤ 19<br>-25 ≤ l ≤ 24  |
| Reflections collected / unique    | 9481 / 3575 [R(int) = 0.0844]   | 33217 / 8459 [R(int) = 0.0823]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.35 deg. / 96.8 %   | 26.38 deg. / 100.0 %  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.6894 and 0.4628   | 0.7543 and 0.6357   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3575 / 0 / 167  | 8459 / 0 / 333  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.926   | 1.065   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0566, wR2 = 0.1166   | R1 = 0.0651, wR2 = 0.1205   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0944, wR2 = 0.1271   | R1 = 0.0976, wR2 = 0.1309   |
| Absolute structure parameter      | ---   | 0.000(13)   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.908 and -0.742 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.557 and -0.257 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 45: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 7 und 8

| Parameter                         | 7   | 8   |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>   | C <sub>30</sub> H <sub>90</sub> Ge <sub>3</sub> Si <sub>12</sub>  |
| Formula weight                    | 612.42  | 1005.87   |
| Temperature                       | 150(2) K  | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P2(1)/c   | Triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.2278(18) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 32.901(7) Å<br>beta = 117.97(2) deg.<br>c = 12.868(5) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 9.755(2) Å<br>alpha = 88.55(3) deg.<br>b = 9.882(2) Å<br>beta = 83.27(3) deg.<br>c = 33.400(7) Å<br>gamma = 66.97(3) deg. |
| Volume                            | 3450.4(17) Å <sup>3</sup>   | 2941.9(10) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.179 Mg/m <sup>3</sup>  | 2, 1.136 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.991 mm <sup>-1</sup>  | 1.785 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1296  | 1068  |
| Crystal size                      | 0.30 x 0.10 x 0.10 mm   | 0.25 x 0.22 x 0.01 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.90 to 25.00 deg.  | 1.23 to 26.36 deg.  |
| Limiting indices                  | -10<=h<=10<br>-39<=k<=38<br>-15<=l<=15  | -12<=h<=12<br>-12<=k<=12<br>-41<=l<=41  |
| Reflections collected / unique    | 24511 / 6052 [R(int) = 0.1332]  | 23717 / 11865 [R(int) = 0.0463]   |
| Theta / completeness to theta     | 25.00 deg. / 100.0 %  | 26.36 deg. / 98.6%  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.8258 and 0.5866   | 0.9824 and 0.6638   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 6052 / 24 / 286   | 11865 / 0 / 543   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.217   | 0.979   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.1158, wR2 = 0.2361   | R1 = 0.0582, wR2 = 0.1224   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1303, wR2 = 0.2435   | R1 = 0.0946, wR2 = 0.1358   |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.392 and -1.080 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.710 and -0.459 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 46: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **9** und **12**

| Parameter                         | <b>9</b>  | <b>12</b>   |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | C <sub>50</sub> H <sub>102</sub> Ge <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>6</sub>                                 | C <sub>21</sub> H <sub>51</sub> Ge <sub>4</sub> KO <sub>6</sub>   |
| Formula weight                    | 1287.24   | 729.08  |
| Temperature                       | 150(2) K  | 233(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  | Monoclinic, P2(1)/c   |
| Unit cell dimensions              | a = 13.675(3) Å<br>alpha = 85.73(3) deg.<br>b = 15.759(3) Å<br>beta = 68.54(3) deg.<br>c = 17.040(3) Å<br>gamma = 86.69(3) deg. | a = 9.984(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 17.401(4) Å<br>beta = 103.34(3) deg.<br>c = 20.229(4) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 3406.3(12) Å <sup>3</sup>   | 3419.8(12) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 2, 1.255 Mg/m <sup>3</sup>  | 4, 1.416 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.160 mm <sup>-1</sup>  | 3.630 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1368  | 1488  |
| Crystal size                      | 0.35 x 0.35 x 0.20 mm   | 0.36 x 0.28 x 0.24 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.29 to 26.37 deg.  | 1.56 to 26.37 deg.  |
| Limiting indices                  | -17<=h<=17<br>-19<=k<=19<br>-21<=l<=21  | -12<=h<=12<br>-21<=k<=21<br>-25<=l<=25  |
| Reflections collected / unique    | 26894 / 13608 [R(int) = 0.0340]   | 27183 / 6991 [R(int) = 0.0424]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.38 deg. / 97.7 %   | 26.37 deg. / 99.9%  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.8012 and 0.6870   | 0.4762 and 0.3548   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 13608 / 0 / 663   | 6991 / 0 / 309  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.989   | 0.990   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0557, wR2 = 0.1222   | R1 = 0.0365, wR2 = 0.0780   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0817, wR2 = 0.1336   | R1 = 0.0591, wR2 = 0.0855   |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.884 and -0.326 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.482 and -0.257 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 47: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **13** und **16**

| Parameter                         | <b>13</b>  | <b>16</b>  |
|-----------------------------------|--|--|
| Empirical formula                 | C <sub>13.50</sub> H <sub>40.5</sub> Ge <sub>6</sub>   | C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Ge <sub>4</sub> Si   |
| Formula weight                    | 638.50   | 583.01   |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | Rhombohedral, R-3  | Rhombohedral, R3   |
| Unit cell dimensions              | a = 15.968(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 15.968(2) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 11.190(2) Å<br>gamma = 120 deg. | a = 14.591(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 14.591(2) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 10.863(2) Å<br>gamma = 120 deg. |
| Volume                            | 2470.9(7) Å <sup>3</sup>   | 2002.7(6) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.716 Mg/m <sup>3</sup>   | 3, 1.450 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 7.197 mm <sup>-1</sup>   | 4.504 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1254   | 894  |
| Crystal size                      | 0.35 x 0.24 x 0.20 mm  | 0.34 x 0.32 x 0.28 mm  |
| Theta range for data collection   | 2.34 to 26.34 deg.   | 2.47 to 26.27 deg.   |
| Limiting indices                  | -19<=h<=19<br>-19<=k<=19<br>-13<=l<=13   | -18<=h<=18<br>-18<=k<=17<br>-13<=l<=13   |
| Reflections collected / unique    | 6662 / 1129 [R(int) = 0.0278]  | 5173 / 1784 [R(int) = 0.0632]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.34 deg. / 100.0 %   | 26.27 deg. / 100.0%  |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.3270 and 0.1873  | 0.3653 and 0.3097  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 1129 / 0 / 43  | 1784 / 1 / 74  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.057  | 0.887  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0179, wR2 = 0.0459  | R1 = 0.0224, wR2 = 0.0484  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0200, wR2 = 0.0466  | R1 = 0.0230, wR2 = 0.0486  |
| Absolute structure parameter      | ---  | 0.016(15)  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.463 and -0.248 e.Å <sup>-3</sup>   | 0.500 and -0.400 e.Å <sup>-3</sup>   |



Tabelle 48: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **17** und **18**

| Parameter                         | <b>17</b>  | <b>18</b>   |
|-----------------------------------|--|---|
| Empirical formula                 | C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Ge <sub>5</sub>  | C <sub>20</sub> H <sub>60</sub> Ge <sub>9</sub>   |
| Formula weight                    | 627.51   | 953.99  |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | Rhombohedral, R3   | monoclinic, C2/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 14.643(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 14.643(2) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 10.892(2) Å<br>gamma = 120 deg. | a = 17.164(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.2516(19) Å<br>beta = 106.31(3) deg.<br>c = 24.439(5) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 2022.5(6) Å <sup>3</sup>   | 3724.5(13) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 3, 1.546 Mg/m <sup>3</sup>   | 4, 1.701 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 5.509 mm <sup>-1</sup>   | 7.162 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 948  | 1872  |
| Crystal size                      | 0.35 x 0.28 x 0.16 mm  | 0.36 x 0.22 x 0.16 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.47 to 26.29 deg.   | 1.74 to 26.37 deg.  |
| Limiting indices                  | -14 ≤ h ≤ 18<br>-18 ≤ k ≤ 18<br>-13 ≤ l ≤ 13   | -21 ≤ h ≤ 21<br>-11 ≤ k ≤ 11<br>-30 ≤ l ≤ 28  |
| Reflections collected / unique    | 3950 / 1789 [R(int) = 0.0541]  | 12160 / 3776 [R(int) = 0.0434]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.29 deg. / 100.0 %   | 26.37 deg. / 99.1 %   |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.4727 and 0.2487  | 0.3937 and 0.1825   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 1789 / 1 / 76  | 3776 / 0 / 173  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.026  | 1.028   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0289, wR2 = 0.0702  | R1 = 0.0387, wR2 = 0.0882   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0295, wR2 = 0.0705  | R1 = 0.0528, wR2 = 0.0942   |
| Absolute structure parameter      | 0.02(2)  | ---   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.705 and -0.697 e.Å <sup>-3</sup>   | 0.996 and -0.691 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 49: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **22** und **23**

| Parameter                         | <b>22</b>   | <b>23</b>  |
|-----------------------------------|---|--|
| Empirical formula                 | $C_{61}H_{134}Ge_9K_3O_{18}$  | $C_{22}H_{66}Ge_8Si_2$   |
| Formula weight                    | 1926.29   | 967.65   |
| Temperature                       | 100(2) K  | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  | Monoclinic, C2/c   |
| Unit cell dimensions              | a = 11.989(2) Å<br>alpha = 114.57(3) deg.<br>b = 19.870(4) Å<br>beta = 91.94(3) deg.<br>c = 20.493(4) Å<br>gamma = 101.78(3) deg. | a = 16.022(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.915(2) Å<br>beta = 92.34(3) deg.<br>c = 26.387(5) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 4307.5(14) Å <sup>3</sup>   | 4188.3(15) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.485 Mg/m <sup>3</sup>  | 4, 1.535 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 3.294 mm <sup>-1</sup>  | 5.726 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1978  | 1928   |
| Crystal size                      | 0.05 x 0.05 x 0.04 mm   | 0.30 x 0.28 x 0.12 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.10 to 25.00 deg.  | 2.42 to 26.37 deg.   |
| Limiting indices                  | -14 ≤ h ≤ 14<br>-23 ≤ k ≤ 23<br>-24 ≤ l ≤ 24  | -19 ≤ h ≤ 20<br>-12 ≤ k ≤ 12<br>-32 ≤ l ≤ 32   |
| Reflections collected / unique    | 29964 / 14778 [R(int) = 0.1528]   | 16071 / 4269 [R(int) = 0.0614]   |
| Theta / completeness to theta     | 25.00 deg. / 97.4 %   | 26.37 deg. / 99.5%   |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.8795 and 0.8526   | 0.5466 and 0.2785  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 14778 / 0 / 779   | 4269 / 0 / 156   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.008   | 1.215  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.1113, wR2 = 0.1758   | R1 = 0.0593, wR2 = 0.1076  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.2210, wR2 = 0.2210   | R1 = 0.0755, wR2 = 0.1124  |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.157 and -1.007 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.800 and -0.733 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 50: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 25 und 27

| Parameter                         | 25  | 27   |
|-----------------------------------|---|--|
| Empirical formula                 | $C_{26}H_{78}Ge_8Si_4$  | $C_{30}H_{90}Ge_8Si_6$   |
| Formula weight                    | 1083.96   | 1200.28  |
| Temperature                       | 150(2) K  | 136(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  | monoclinic, P2(1)/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.0562(18) Å<br>alpha = 82.49(3) deg.<br>b = 9.2540(19) Å<br>beta = 76.48(3) deg.<br>c = 16.465(3) Å<br>gamma = 67.77(3) deg. | a = 14.566(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.7242(19) Å<br>beta = 94.27(3) deg.<br>c = 41.632(8) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 1240.5(4) Å <sup>3</sup>  | 5881(2) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 1, 1.451 Mg/m <sup>3</sup>  | 4, 1.356 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 4.887 mm <sup>-1</sup>  | 4.170 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 546   | 2440   |
| Crystal size                      | 0.42 x 0.36 x 0.30 mm   | 0.28 x 0.26 x 0.12 mm  |
| Theta range for data collection   | 2.38 to 26.29 deg.  | 1.40 to 25.00 deg.   |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 10<br>-11 ≤ k ≤ 11<br>-20 ≤ l ≤ 20  | -17 ≤ h ≤ 17<br>-11 ≤ k ≤ 11<br>-48 ≤ l ≤ 49   |
| Reflections collected / unique    | 9813 / 4940 [R(int) = 0.0348]   | 41131 / 10362 [R(int) = 0.1616]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.29 deg. / 98.3%  | 25.00 deg. / 99.9%   |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.3218 and 0.2333   | ---  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 4940 / 0 / 185  | 10362 / 0 / 427  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.022   | 1.081  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0421, wR2 = 0.1035   | R1 = 0.0961, wR2 = 0.1466  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0525, wR2 = 0.1085   | R1 = 0.1766, wR2 = 0.1732  |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.531 and -0.637 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.935 and -0.561 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 51: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 28 und 29

| Parameter                         | 28   | 29  |
|-----------------------------------|--|---|
| Empirical formula                 | C <sub>22</sub> H <sub>63</sub> GePSi <sub>8</sub>   | C <sub>22</sub> H <sub>63</sub> Ge <sub>3</sub> PSi <sub>6</sub>  |
| Formula weight                    | 656.00   | 745.00  |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, P2(1)/n  | Monoclinic, P2(1)/n   |
| Unit cell dimensions              | a = 13.039(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 23.653(5) Å<br>beta = 106.87(3) deg.<br>c = 13.088(3) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 9.7132(19) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 21.392(4) Å<br>beta = 102.59(3) deg.<br>c = 19.039(4) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 3862.7(13) Å <sup>3</sup>  | 3860.9(13) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.128 Mg/m <sup>3</sup>   | 4, 1.282 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.094 mm <sup>-1</sup>   | 2.559 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1416   | 1560  |
| Crystal size                      | 0.26 x 0.25 x 0.16 mm  | 0.35 x 0.28 x 0.22 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.72 to 26.36 deg.   | 1.45 to 25.00 deg.  |
| Limiting indices                  | -16<=h<=16<br>-29<=k<=29<br>-16<=l<=16   | -11<=h<=11<br>-25<=k<=25<br>-22<=l<=22  |
| Reflections collected / unique    | 30477 / 7875 [R(int) = 0.0504]   | 27252 / 6769 [R(int) = 0.0384]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.36 deg. / 99.6 %  | 25.00 deg. / 99.5 %   |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.8444 and 0.7641  | 0.6029 and 0.4678   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 7875 / 16 / 607  | 6769 / 0 / 308  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.060  | 1.165   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0483, wR2 = 0.1096  | R1 = 0.1034, wR2 = 0.2700   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0639, wR2 = 0.1170  | R1 = 0.1081, wR2 = 0.2720   |
| Absolute structure parameter      | ---  | ---   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.269 and -0.355 e.Å <sup>-3</sup>   | 5.069 and -1.918 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 52: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **30** und **31**

| Parameter                         | <b>30</b>  | <b>31</b>  |
|-----------------------------------|--|--|
| Empirical formula                 | C <sub>23</sub> H <sub>60</sub> GeN <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>   | C <sub>23</sub> H <sub>60</sub> Ge <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>                                       |
| Formula weight                    | 662.04   | 751.04   |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, P2(1)/c  | Monoclinic, P2(1)/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 11.388(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 20.813(4) Å<br>beta = 107.35(3) deg.<br>c = 16.958(3) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 11.436(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 20.832(4) Å<br>beta = 107.05(3) deg.<br>c = 17.000(3) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 3836.4(13) Å <sup>3</sup>  | 3871.7(13) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.146 Mg/m <sup>3</sup>   | 4, 1.288 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 1.064 mm <sup>-1</sup>   | 2.515 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1424   | 1568   |
| Crystal size                      | 0.31 x 0.27 x 0.16 mm  | 0.28 x 0.22 x 0.18 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.59 to 26.37 deg.   | 1.59 to 26.36 deg.   |
| Limiting indices                  | -14<=h<=14<br>-25<=k<=25<br>-21<=l<=21   | -14<=h<=14<br>-25<=k<=25<br>-21<=l<=21   |
| Reflections collected / unique    | 30500 / 7829 [R(int) = 0.0554]   | 30692 / 7892 [R(int) = 0.0342]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.37 deg. / 99.9 %  | 26.36 deg. / 99.8 %  |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.8483 and 0.7339  | 0.6603 and 0.5394  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 7829 / 0 / 327   | 7892 / 0 / 327   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.073  | 1.054  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0423, wR2 = 0.0912  | R1 = 0.0267, wR2 = 0.0648  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0552, wR2 = 0.0961  | R1 = 0.0316, wR2 = 0.0664  |
| Absolute structure parameter      | ---  | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.570 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>   | 0.507 and -0.288 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 53: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 32 und 33

| Parameter                         | 32   | 33   |
|-----------------------------------|--|--|
| Empirical formula                 | C <sub>32</sub> H <sub>96</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>   | C <sub>32</sub> H <sub>96</sub> Ge <sub>6</sub> Si <sub>12</sub>   |
| Formula weight                    | 1075.71  | 1253.71  |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, C2/c   | Monoclinic, C2/c   |
| Unit cell dimensions              | a = 27.464(6) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 12.362(3) Å<br>beta = 112.87(3) deg.<br>c = 20.086(4) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 27.672(6) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 12.496(3) Å<br>beta = 111.94(3) deg.<br>c = 20.276(4) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 6283(2) Å <sup>3</sup>   | 6503(2) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.137 Mg/m <sup>3</sup>   | 4, 1.280 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 1.283 mm <sup>-1</sup>   | 2.979 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 2304   | 2592   |
| Crystal size                      | 0.34 x 0.27 x 0.18 mm  | 0.38 x 0.28 x 0.22 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.61 to 26.35 deg.   | 1.81 to 26.76 deg.   |
| Limiting indices                  | -34<=h<=34<br>-15<=k<=15<br>-25<=l<=25   | -34<=h<=34<br>-15<=k<=15<br>-25<=l<=25   |
| Reflections collected / unique    | 24041 / 6391 [R(int) = 0.0866]   | 24786 / 6733 [R(int) = 0.1198]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.35 deg. / 99.6 %  | 26.76 deg. / 97.1 %  |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.8020 and 0.6696  | 0.5602 and 0.3973  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 6391 / 0 / 242   | 6733 / 0 / 242   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.241  | 0.903  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0966, wR2 = 0.1817  | R1 = 0.0527, wR2 = 0.1007  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1263, wR2 = 0.1921  | R1 = 0.0755, wR2 = 0.1087  |
| Absolute structure parameter      | ---  | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.550 and -0.733 e.Å <sup>-3</sup>   | 0.912 and -0.798 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 54: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 35 und 37

| Parameter                         | 35  | 37   |
|-----------------------------------|---|--|
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>84</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>14</sub>  | C <sub>28</sub> H <sub>84</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>   |
| Formula weight                    | 959.39  | 1015.57  |
| Temperature                       | 100(2) K  | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, C2/c  | monoclinic, P2(1)/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 23.456(5) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 9.880(2) Å<br>beta = 105.36(3) deg.<br>c = 24.839(5) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 17.398(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 14.120(3) Å<br>beta = 101.67(3) deg.<br>c = 24.251(5) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 5551.0(19) Å <sup>3</sup>   | 5834(2) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.148 Mg/m <sup>3</sup>  | 4, 1.156 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 1.403 mm <sup>-1</sup>  | 1.378 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 2048  | 2160   |
| Crystal size                      | 0.44 x 0.28 x 0.26 mm   | 0.32 x 0.30 x 0.20 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.70 to 26.38 deg.  | 1.20 to 24.50 deg.   |
| Limiting indices                  | -29<=h<=29<br>-12<=k<=12<br>-30<=l<=30  | -20<=h<=20<br>-16<=k<=16<br>-28<=l<=28   |
| Reflections collected / unique    | 19383 / 5654 [R(int) = 0.0541]  | 38882 / 9711 [R(int) = 0.1521]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.38 deg. / 99.5 %   | 24.50 deg. / 99.9 %  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.7117 and 0.5772   | 0.7702 and 0.6669  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 5654 / 0 / 213  | 9711 / 0 / 395   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.096   | 1.213  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0809, wR2 = 0.2074   | R1 = 0.1299, wR2 = 0.2203  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0913, wR2 = 0.2140   | R1 = 0.1759, wR2 = 0.2395  |
| Absolute structure parameter      | ---   | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.134 and -1.312 e.Å <sup>-3</sup>  | 1.134 and -1.312 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 55: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen **38** und **40**

| Parameter                         | <b>38</b>   | <b>40</b>   |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | $C_{18}H_{84}Cl_4Ge_4Si_{16}$   | $C_{21}H_{54}GeN_2Si_8$   |
| Formula weight                    | 1302.55   | 631.97  |
| Temperature                       | 150(2) K  | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | cubic, I23  | Tetragonal, P4(3)2(1)2  |
| Unit cell dimensions              | a = 22.137(3) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 22.137(3) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 22.137(3) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 13.814(2) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 13.814(2) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 37.337(8) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 10847(2) Å <sup>3</sup>   | 7125(2) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 6, 1.196 Mg/m <sup>3</sup>  | 8, 1.178 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 2.078 mm <sup>-1</sup>  | 1.142 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 4032  | 2704  |
| Crystal size                      | 0.40 x 0.40 x 0.10 mm   | 0.45 x 0.45 x 0.45 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.30 to 26.38 deg.  | 1.57 to 26.38 deg.  |
| Limiting indices                  | -27 ≤ h ≤ 27<br>-27 ≤ k ≤ 27<br>-27 ≤ l ≤ 27  | -17 ≤ h ≤ 17<br>-17 ≤ k ≤ 16<br>-46 ≤ l ≤ 46  |
| Reflections collected / unique    | 43031 / 3693 [R(int) = 0.0771]  | 57417/7302 [R(int)=0.0415]  |
| Theta / completeness to theta     | 26.38 deg. / 99.5 %   | 26.38 deg. / 100.0%   |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.8191 and 0.4903   | 0.6274 and 0.6274   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3693 / 0 / 129  | 7302 / 0 / 308  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.034   | 1.043   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0436, wR2 = 0.0955   | R1 = 0.0264, wR2 = 0.0630   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0504, wR2 = 0.0985   | R1 = 0.0282, wR2 = 0.0636   |
| Absolute structure parameter      | 0.00  | 0.987(5)  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.767 and -0.315 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.531 and -0.197 e.Å <sup>-3</sup>  |



Tabelle 56: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 43 und 45

| Parameter                         | 43   | 45  |
|-----------------------------------|--|---|
| Empirical formula                 | C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> GeSi <sub>8</sub> Te   | C <sub>32</sub> H <sub>73</sub> GePSi <sub>8</sub> Ti   |
| Formula weight                    | 665.45   | 834.08  |
| Temperature                       | 100(2) K   | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P-1   | Triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.7437(19) Å<br>alpha = 102.80(3) deg.<br>b = 12.745(3) Å<br>beta = 98.99(3) deg.<br>c = 14.836(3) Å<br>gamma = 109.42(3) deg. | a = 11.874(2) Å<br>alpha = 84.17(3) deg.<br>b = 12.293(3) Å<br>beta = 85.39(3) deg.<br>c = 19.195(4) Å<br>gamma = 66.11(3) deg. |
| Volume                            | 1640.5(6) Å <sup>3</sup>   | 2546.3(9) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.347 Mg/m <sup>3</sup>   | 2, 1.088 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 2.101 mm <sup>-1</sup>   | 0.985 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 680  | 892   |
| Crystal size                      | 0.35 x 0.26 x 0.18 mm  | 0.38 x 0.27 x 0.22 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.45 to 25.00 deg.   | 1.82 to 26.36 deg.  |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 11<br>-15 ≤ k ≤ 14<br>-17 ≤ l ≤ 17   | -14 ≤ h ≤ 14<br>-15 ≤ k ≤ 15<br>-23 ≤ l ≤ 23  |
| Reflections collected / unique    | 10502 / 56629 [R(int) = 0.0344]  | 18209 / 10014 [R(int) = 0.0347]   |
| Theta / completeness to theta     | 25.00 deg. / 97.3 %  | 26.36 deg. / 96.1 %   |
| Absorption correction             | SADABS   | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.7036 and 0.5267  | 0.8124 and 0.7059   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 5639 / 0 / 251   | 10014 / 0 / 407   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.355  | 1.099   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0746, wR2 = 0.1406  | R1 = 0.0607, wR2 = 0.1341   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0782, wR2 = 0.1422  | R1 = 0.0739, wR2 = 0.1401   |
| Absolute structure parameter      | 0.00   | 0.00  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.546 and -1.590 e.Å <sup>-3</sup>   | 1.260 and -0.466 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 57: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 46 und 47

| Parameter                         | 46  | 47  |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | C <sub>32</sub> H <sub>73</sub> GeHfPSi <sub>8</sub> Zr   | C <sub>32</sub> H <sub>73</sub> GeHfPSi <sub>8</sub>  |
| Formula weight                    | 1049.85   | 964.67  |
| Temperature                       | 100(2) K  | 110(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P-1  | Triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 11.914(2) Å<br>alpha = 83.87(3) deg.<br>b = 12.350(3) Å<br>beta = 84.48(3) deg.<br>c = 19.437(4) Å<br>gamma = 65.90(3) deg. | a = 11.885(2) Å<br>alpha = 83.91(3) deg.<br>b = 12.335(3) Å<br>beta = 84.47(3) deg.<br>c = 19.400(4) Å<br>gamma = 65.88(3) deg. |
| Volume                            | 2591.4(9) Å <sup>3</sup>  | 2576.8(9) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.345 Mg/m <sup>3</sup>  | 2, 1.243 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 3.006 mm <sup>-1</sup>  | 2.832 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1060  | 922   |
| Crystal size                      | 0.40 x 0.29 x 0.22 mm   | 0.34 x 0.22 x 0.22 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.81 to 25.00 deg.  | 1.81 to 26.37 deg.  |
| Limiting indices                  | -14 ≤ h ≤ 14<br>-14 ≤ k ≤ 14<br>-23 ≤ l ≤ 24  | -14 ≤ h ≤ 14<br>-15 ≤ k ≤ 15<br>-23 ≤ l ≤ 24  |
| Reflections collected / unique    | 18641 / 9044 [R(int) = 0.0604]  | 20554 / 10375 [R(int) = 0.0722]   |
| Theta / completeness to theta     | 25.00 deg. / 99.1 %   | 26.37 deg. / 98.2 %   |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.5576 and 0.3793   | 0.5747 and 0.4461   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 9044 / 12 / 441   | 10375 / 0 / 408   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.207   | 1.078   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0949, wR2 = 0.1932   | R1 = 0.0937, wR2 = 0.1886   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1197, wR2 = 0.2033   | R1 = 0.1188, wR2 = 0.2002   |
| Absolute structure parameter      | 0.00  | 0.00  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.299 and -1.377 e.Å <sup>-3</sup>  | 2.809 and -6.006 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 58: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 49 und 52

| Parameter                         | 49  | 52  |
|-----------------------------------|---|---|
| Empirical formula                 | C <sub>74</sub> H <sub>140</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>14</sub> Ti <sub>2</sub>                                | C <sub>98</sub> H <sub>159</sub> Ge <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>                                  |
| Formula weight                    | 1720.14   | 2268.55   |
| Temperature                       | 100(2) K  | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P-1  | Triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 14.964(3) Å<br>alpha = 85.49(3) deg.<br>b = 17.594(4) Å<br>beta = 87.54(3) deg.<br>c = 18.433(4) Å<br>gamma = 82.00(3) deg. | a = 17.175(3) Å<br>alpha = 101.53(3) deg.<br>b = 17.889(4) Å<br>beta = 111.09(3) deg.<br>c = 21.406(4) Å<br>gamma = 94.02(3) deg. |
| Volume                            | 4788.2(17) Å <sup>3</sup>   | 5939(2) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.193 Mg/m <sup>3</sup>  | 2, 1.268 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.996 mm <sup>-1</sup>  | 1.054 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1832  | 2374  |
| Crystal size                      | 0.36 x 0.30 x 0.22 mm   | 0.25 x 0.25 x 0.15 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.55 to 26.37 deg.  | 1.18 to 26.35 deg.  |
| Limiting indices                  | -18 ≤ h ≤ 18<br>-21 ≤ k ≤ 21<br>-22 ≤ l ≤ 23  | -21 ≤ h ≤ 21<br>-22 ≤ k ≤ 22<br>-26 ≤ l ≤ 26  |
| Reflections collected / unique    | 38466 / 19274 [R(int) = 0.0294]   | 47643 / 23887 [R(int) = 0.0249]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.37 deg. / 98.6 %   | 26.35 deg. / 98.6 %   |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS  |
| Max. and min. transmission        | 0.8107 and 0.7157   | 0.8579 and 0.7785   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 19274 / 0 / 901   | 23887 / 0 / 1133  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.045   | 1.001   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0383, wR2 = 0.094  | R1 = 0.0338, wR2 = 0.0823   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0477, wR2 = 0.0978   | R1 = 0.0422, wR2 = 0.0857   |
| Absolute structure parameter      | 0.00  | 0.00  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.930 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>  | 0.861 and -0.317 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 59: Strukturparameter zu den Kristallstrukturen 55 und 56

| Parameter                         | 55  | 56   |
|-----------------------------------|---|--|
| Empirical formula                 | C <sub>41</sub> H <sub>63</sub> AuBF <sub>15</sub> GeNPSi <sub>8</sub>  | C <sub>41</sub> H <sub>63</sub> AuBF <sub>15</sub> Ge <sub>3</sub> NPSi <sub>6</sub>                                 |
| Formula weight                    | 1390.98   | 1479.98  |
| Temperature                       | 100(2) K  | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | Orthorhombic, Pna2(1)   | Orthorhombic, Pna2(1)  |
| Unit cell dimensions              | a = 22.063(4) Å<br>alpha = 90 deg.<br>b = 13.469(3) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 20.265(4) Å<br>gamma = 90 deg. | a = 22.115(5) Å<br>alpha = 104.24(3) deg.<br>b = 16.014(3) Å<br>beta = 90 deg.<br>c = 20.317(4) Å<br>gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 6022(2) Å <sup>3</sup>  | 6062(2) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.534 Mg/m <sup>3</sup>  | 2, 1.622 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 3.193 mm <sup>-1</sup>  | 4.106 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 2776  | 2920   |
| Crystal size                      | 0.36 x 0.28 x 0.22 mm   | 0.45 x 0.30 x 0.20 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.77 to 26.36 deg.  | 1.77 to 26.37 deg.   |
| Limiting indices                  | -27<=h<=27<br>-16<=k<=16<br>-25<=l<=25  | -27<=h<=24<br>-16<=k<=16<br>-25<=l<=22   |
| Reflections collected / unique    | 46037 / 12171 [R(int) = 0.0316]   | 32732 / 9936 [R(int) = 0.0516]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.36 deg. / 99.9 %   | 26.37 deg. / 99.0 %  |
| Absorption correction             | SADABS  | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.5401 and 0.3927   | 0.4940 and 0.2595  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 12171 / 1 / 642   | 9936 / 0 / 642   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.825   | 0.993  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0233, wR2 = 0.0538   | R1 = 0.0352, wR2 = 0.0716  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0253, wR2 = 0.0544   | R1 = 0.0390, wR2 = 0.0727  |
| Absolute structure parameter      | 0.116(3)  | 0.058(5)   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.122 and -0.380 e.Å <sup>-3</sup>  | 2.077 and -1.057 e.Å <sup>-3</sup>   |

Tabelle 60: Strukturparameter zur Kristallstruktur 57

| Parameter                         | 57   |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | $C_{26}H_{66}AuGeN_3Si_8$  |
| Formula weight                    | 915.09   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P-1   |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5165(19)<br>alpha = 69.02(3) deg.<br>b = 14.041(3) Å<br>beta = 77.50(3) deg.<br>c = 18.242(4) Å<br>gamma = 76.37(3) deg. |
| Volume                            | 2188.2(8) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 2, 1.389 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 4.274 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 932  |
| Crystal size                      | 0.40 x 0.20 x 0.07 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.58 to 26.22 deg.   |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 11<br>-17 ≤ k ≤ 17<br>-22 ≤ l ≤ 22   |
| Reflections collected / unique    | 17069 / 8605 [R(int) = 0.0383]   |
| Theta / completeness to theta     | 26.22 deg. / 97.7 %  |
| Absorption correction             | SADABS   |
| Max. and min. transmission        | 0.7541 and 0.2797  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 8605 / 1 / 374   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.054  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0417, wR2 = 0.1079  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0445, wR2 = 0.1096  |
| Absolute structure parameter      | ---  |
| Largest diff. peak and hole       | 3.472 and -2.954 e.Å <sup>-3</sup>   |

## 4 Appendix

### 4.1 Literaturverzeichnis

- (1) Wiberg, N.; Hollemann, A. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Aufl.; Gruyter: Berlin [u.a.], 1995.
- (2) Gilman, H.; Smith, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253.
- (3) Brook, A. G.; Abdesaken, F.; Söllradl, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 9–13.
- (4) Fischer, J.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 1263–1268.
- (5) Fischer, R.; Frank, D.; Gaderbauer, W.; Kayser, C.; Mechtler, C.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2003**, 3723–3731.
- (6) Baumgartner, J.; Frank, D.; Kayser, C.; Marschner, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 750–761.
- (7) Gilman, H.; Inoue, S. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3418–3419.
- (8) Uhlig, W. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 733–739.
- (9) Gliman, H.; Atwell, W. H.; Schwebke, G. L. *Chem. Ind.* **1964**, *25*, 1063.
- (10) Zitz, R. Synthese neuer, germaniumhaltiger Organosiliciumverbindungen. Bachelorarbeit, Technische Universität Graz: Graz, 2012.
- (11) Gaderbauer, W.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- (12) Matioszek, D.; Katir, N.; Ladeira, S.; Castel, A. *Organometallics* **2011**, *30*, 2230–2235.
- (13) Kayser, C.; Kickelbick, G.; Marschner, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 989–992.
- (14) Fischer, R.; Konopa, T.; Ullly, S.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.
- (15) Fischer, J.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 1263–1268.
- (16) Blinka, T. A.; West, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 128–133.
- (17) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- (18) Amadoruge, M. L.; Weinert, C. S. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4253–4294.
- (19) Glockling, F.; Hooton, K. A.; Kotz, J. C.; Laubengayer, A. W. In *Inorg. Synth.*; Holtzlaw, H. F., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Vol. 8, pp. 31–34.

- (20) Weidenbruch, M.; Grimm, F.-T.; Herrndorf, M.; Schäfer, A.; Peters, K.; Von Schnering, H. G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 335–343.
- (21) Carberry, E.; Dombek, B. D.; Cohen, S. C. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 61–70.
- (22) Kitching, W.; Olszowy, H. A.; Harvey, K. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1893–1904.
- (23) Zaitsev, K. V.; Kapranov, A. A.; Oprunenko, Y. F.; Churakov, A. V.; Howard, J. A. K.; Tarasevich, B. N.; Karlov, S. S.; Zaitseva, G. S. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 207–213.
- (24) Anderson, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 814–816.
- (25) Baumgartner, J.; Fischer, R.; Fischer, J.; Wallner, A.; Marschner, C.; Flörke, U. *Organometallics* **2005**, *24*, 6450–6457.
- (26) Kaufmann, J.; Sahm, W.; Schwenk, A. *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 1384–1389.
- (27) Liepiņš, E.; Zicmane, I.; Lukevics, E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 315–333.
- (28) Liepiņš, E.; Zicmane, I.; Ignatovich, L. M.; Lukevics, E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 23–28.
- (29) Liepiņš, E.; Petrova, M. V.; Bogoradovsky, E. T.; Zavgorodny, V. S. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *410*, 287–291.
- (30) Takeuchi, Y.; Takayama, T. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **2004**, *54*, 155–200.
- (31) Brown, M. P.; Webster, D. E. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 698–699.
- (32) Glockling, F.; Light, J. R. C.; Walker, J. *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1052–1053.
- (33) Glockling, F.; Light, J. R. C.; Strafford, R. G. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 426–432.
- (34) Okano, M.; Mochida, K. *Chem. Lett.* **1990**, 701–704.
- (35) Michl, J.; West, R. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 821–823.
- (36) West, R. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 6–8.
- (37) Wallner, A. Spektroskopische Untersuchung der Konformationen neuartiger offenkettiger, cyclischer und bicyclischer Oligosilane. Dissertation, Technische Universität Graz: Graz, 2006.
- (38) Baumgartner, J.; Fischer, R.; Fischer, J.; Wallner, A.; Marschner, C.; Flörke, U. *Organometallics* **2005**, *24*, 6450–6457.
- (39) Wallner, A.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Rohm, H. W.; Köckerling, M.; Krempner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 5221–5229.
- (40) Mallela, S. P.; Hill, S.; Geanangel, R. A. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 6247–6250.
- (41) Heine, A.; Stalke, D. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121–123.
- (42) Katir, N.; Matioszek, D.; Ladeira, S.; Escudié, J.; Castel, A. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5464–5467.
- (43) Klinkhammer, K. W.; Schwarz, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334–1336.

- (44) Arp, H. Stabilisierung reaktiver Haupt- und nebensubstituentenverbindungen durch Oligosilanylsubstituenten. Dissertation, Technische Universität Graz: Graz, 2012.
- (45) Arp, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632–5635.
- (46) Arp, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Zark, P.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6409–6415.
- (47) Kira, M.; Iwamoto, T. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd; Vol. 3, pp. 853–947.
- (48) Kobayashi, H.; Iwamoto, T.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15376–15377.
- (49) Gilman, H.; Harrell, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199–200.
- (50) Westerhausen, M.; Schwarz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053–1063.
- (51) Mechtler, C.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3254–3261.
- (52) Sekiguchi, A.; Fukawa, T.; Nakamoto, M.; Lee, V. Y.; Ichinohe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9865–9869.
- (53) Cotton, J. D.; Cundy, C. S.; Harris, D. H.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Lednor, P. *W. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 651.
- (54) Hudson, A.; Lappert, M. F.; Lednor, P. *W. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2369.
- (55) Tsumuraya, T.; Sato, S.; Ando, W. *Organometallics* **1988**, *7*, 2015–2019.
- (56) Hitchcock, P. B.; Jasim, H. A.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P.; Rai, A. K.; Taylor, R. E. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1203–1213.
- (57) Matsumoto, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2418–2420.
- (58) Wegner, G. L.; Jockisch, A.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, *55*, 347–351.
- (59) Ramaker, G.; Saak, W.; Haase, D.; Weidenbruch, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 5212–5216.
- (60) Fischer, J. Synthesis of Complex Polysilanes. Dissertation, Technische Universität Graz: Graz, 2005.
- (61) Blinka, T. A.; West, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 133–139.
- (62) Chen, Y. S.; Gaspar, P. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 1410–1412.
- (63) Lee, V. Y.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034–9035.
- (64) Lee, V. Y.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4869–4869.
- (65) Iggo, J. A. *NMR spectroscopy in inorganic chemistry*; Oxford University Press: Oxford; New York, 1999.
- (66) Atkins, P. W.; Höpfner, A.; Schleitzer, A. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim [etc.], 2001.



- (67) Ruddy, A. J.; Rugar, P. A.; Bladek, K. J.; Allan, C. J.; Avery, J. C.; Baines, K. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 1362–1367.
- (68) Filippou, A. C.; Chernov, O.; Blom, B.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872.
- (69) Zirngast, M.; Flock, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952–15962.
- (70) Kira, M.; Iwamoto, T.; Maruyama, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3767–3769.
- (71) Lee, V. Y.; Yasuda, H.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6378–6381.
- (72) Lee, V. Y.; Takanashi, K.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6012–6013.
- (73) Marschner, C.; Baumgartner, J.; Wallner, A. *Dalton Trans.* **2006**, 5667.
- (74) Wallner, A.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Rohm, H. W.; Köckerling, M.; Krempner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 5221–5229.
- (75) Wallner, A.; Hlina, J.; Konopa, T.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Flörke, U. *Organometallics* **2010**, *29*, 2660–2675.
- (76) Kira, M.; Iwamoto, T.; Maruyama, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3767–3769.
- (77) Jutzi, P.; Schmidt, H.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 741–746.
- (78) Simons, R. S.; Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925.
- (79) Arp, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Zark, P.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10864–10875.
- (80) Burlakov, V. V.; Rosenthal, U.; Petrovskii, P. V.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E. *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 953–954.
- (81) Burlakov, V. V.; Polyakov, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E.; Rosenthal, U.; Görls, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *476*, 197–206.
- (82) Brintzinger, H.; Bercaw, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 6182–6185.
- (83) Kuhn, N.; Kratz, T. *Synthesis* **1993**, 561–562.
- (84) Glockling, F.; Hooton, K. A. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 2658.
- (85) Bauer, A.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, 2919.
- (86) Anandhi, U.; Sharp, P. R. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3521–3526.

- (87) Bauer, A.; Schmidbaur, H. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5324–5325.
- (88) Hashimoto, H.; Sekiguchi, Y.; Sekiguchi, Y.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1241–1245.
- (89) Kira, M.; Sekiguchi, Y.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12778–12779.
- (90) Iwamoto, T.; Sekiguchi, Y.; Yoshida, N.; Kabuto, C.; Kira, M. *Dalton Trans.* **2006**, 177.
- (91) Lee, V. Y.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12604–12605.
- (92) Lee, V. Y.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034–9035.
- (93) Wilfling, M.; Klinkhammer, K. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3219–3223.
- (94) Treichel, P. M.; Shaw, D. B. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 21–30.
- (95) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- (96) Wilfling, M.; Klinkhammer, K. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3219–3223.
- (97) Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520.
- (98) Leigh, W. J.; Harrington, C. R.; Vargas-Baca, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16105–16116.
- (99) Grobe, J.; Hendriock, J. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1975**, *5*, 393–401.
- (100) Fritz, G.; Grunert, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 59–79.
- (101) Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 221–226.
- (102) Pohlmann, J. L. W.; Brinckman, F. E. *Z. Naturforsch.* **1965**, *20b*, 5.
- (103) Pribula, C. D.; Brown, T. L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 415–425.
- (104) Morris, G. A.; Freeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760–762.
- (105) Helmer, B. J.; West, R. *Organometallics* **1982**, *1*, 877–879.
- (106) SAINTPLUS: Software Reference Manual, Version 6,45, Bruker AXS, Madison, WI, 1997-2003.
- (107) Blessing, R. H. *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33–38.
- (108) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2007**, *64*, 112–122.

## 4.2 Abkürzungen

|                       |  |
|-----------------------|--|
| DME                   | Dimethoxyethan                           |
| dppe                  | 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan          |
| GC                    | Gaschromatographie                       |
| ImMe <sub>4</sub> NHC | 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden     |
| KDA                   | Kaliumdiisopropylamid                    |
| KOtBu                 | Kalium- <i>tert</i> -butanolat           |
| MS                    | Massenspektrometrie                      |
| NHC                   | N-heterocyclisches Carben                |
| NOE                   | Nuclear Overhauser Effect                |
| NMR                   | Nuklearmagnetische Resonanz              |
| RT                    | Raumtemperatur                           |
| Si <sub>q</sub>       | Persilyliertes (quartäres) Silicium-Atom |
| T <sub>c</sub>        | Koaleszenztemperatur                     |
| THF                   | Tetrahydrofuran                          |
| TMEDA                 | N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin       |
| TMG                   | Trimethylgermyl                          |
| TMS                   | Trimethylsilyl                           |

### 4.3 Curriculum Vitae

Dipl.-Ing. Johann Andreas Hlina

Geboren am 19. Juni 1982 in Bruck an der Mur als Sohn des Werkmeisters und Landwirtes Johann Leonhard Hlina und seiner Gattin Margarete Hlina, geb. Miesebner.

|               |  |
|---------------|--|
| 1988 – 1992   | Besuch der Volksschule in Allerheiligen im Mürztal.  |
| 1992 – 2000   | Besuch des Bundesrealgymnasiums Kapfenberg mit abschließender Reifeprüfung.  |
| 2001          | Ableistung des Präsenzdienstes beim Jägerbattalion 18 in St. Michael an der Mur.   |
| 2001 – 2005   | Studium der Technischen Chemie (1. Studienabschnitt) an der Technischen Universität Graz.  |
| 2005 – 2008   | Fortsetzung des Studiums mit Spezialisierung im Studiengang Allgemeinen Technischen Chemie (2. Studienabschnitt) an der Technischen Universität Graz.  |
| März 2008     | Abschluss des Studiums; Diplomarbeit (Titel: „Reaktionen von Fluorsilanen mit Silylkalium-Verbindungen sowie UV-spektroskopische Untersuchung unterschiedlicher linearer Oligosilane“) am Institut für Anorganische Chemie unter der Betreuung von Ao.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christoph Marschner. |
| Seit Mai 2008 | Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz bei Ao.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christoph Marschner.  |