

Heterobimetallische Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 14

Reaktionen mit kleinen Molekülen

Dissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Maximilian Auer
aus Stuttgart

Tübingen

2022

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

Tag der mündlichen Qualifikation: 28.04.2023

Dekan: Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Reiner Anwander

3. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas Müller

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2019 bis November 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich von Herzen für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und das Ermöglichen, diese Arbeit anzufertigen. Besonders das stets entgegengebrachte Vertrauen, die Übertragung des außerordentlich interessanten Themas, jedwede Unterstützung in Form fachlich wertvoller Diskussionen und Anregungen sowie die sehr angenehmen Arbeitsbedingungen vermag ich sehr zu schätzen.

Danksagung

Meiner Familie

„Auf Veränderung zu hoffen, ohne selbst etwas dafür zu tun, ist wie am Bahnhof zu stehen und auf ein Schiff zu warten.“

ALBERT EINSTEIN

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Einleitung	3
2.1	Eigenschaften der Tetrele und ihrer Elementorganik	3
2.1.1	Tetrelane – Tetravalente Elementorganyle	5
2.1.2	Tetrylene/Tetrylidene – Carbene und deren höheren Homologe	6
2.1.3	Ditetrelene – Alkene und deren höheren Homologe	11
2.1.4	Ditetrelene – Alkine und deren höheren Homologe	11
2.2	Organotetrelhydride	14
2.2.1	Tetravalente Hydridverbindungen der Gruppe 14	14
2.2.2	Divalente Hydridverbindungen der Gruppe 14	16
2.3	Organotetrelkationen	19
2.3.1	Schwach koordinierende Anionen (WCAs)	21
2.4	Organotetrelanionen	23
2.5	PSnP-basierte Pincersysteme	26
2.6	Übergangsmetall-Koordinationschemie der Tetrele – Metalltetryle, -tetrylidene, -tetryldine und Metallotetrylene	28
2.6.1	Metalltetryle	28
2.6.2	Metalltetrylidene	29
2.6.3	Metalltetryldine	30
2.6.4	Metallotetrylene	34
2.6.5	Übergangsmetall-Tetrel-Hydride	36
2.7	Kooperativer Ligandeneinfluss auf Übergangsmetalle	38
2.8	NMR-Spektroskopie in der Gruppe der Tetrele	40
2.8.1	^{119}Sn -NMR-Spektroskopie	41
2.8.2	^{207}Pb -NMR-Spektroskopie	43
3	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation	46
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Organoelement(IV)-trihydride der Gruppe 14 (E = Ge, Sn)	51
4.1.1	Niedervalente Tetrylidene	52
4.1.1.1	Digermen $[\text{TbbGeX}]_2$ (X = Cl, Br)	52
4.1.1.2	Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (E = Sn, Pb)	53
4.1.2	Oxidation von $[\text{TbbGeX}]_2$	57
4.1.2.1	Brom (Br_2) als Oxidationsmittel	57
4.1.2.2	Hexachlorethan (C_2Cl_6) als Oxidationsmittel: TbbGeX_3	58

4.1.3	Oxidation von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$	60
4.1.3.1	HgCl_2 als Oxidationsmittel: $[\text{TbbSnCl}_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$	60
4.1.3.2	Brom (Br_2) als Oxidationsmittel: TbbSnBr_3	62
4.1.4	Darstellung der Trihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)	64
4.2	Reaktivität der Organoelementtrihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)	67
4.2.1	Deprotonierung	67
4.2.1.1	Deprotonierung mittels Lithiumbasen	67
4.2.1.2	Deprotonierung mittels Benzylkalium	72
4.2.1.3	[18]Krone-6-basierte Kaliumtetrylverbindungen	74
4.2.2	Hydrid-Abstraktion	77
4.2.2.1	Hydrid-Abstraktionsversuche am TbbGeH_3	77
4.2.2.2	Hydrid-Abstraktion am TbbSnH_3	80
4.2.2.3	Stabilisierung von $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ mit Tetrahydrofuran	81
4.2.2.4	Reaktivitätsuntersuchungen zu $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$	83
4.2.3	Reduktive Dehydrogenierung	85
4.2.3.1	Diethylmethylamin: $[\text{TbbSnH}_2]_2$	85
4.2.3.2	<i>N</i> -heterocyclische Carbene: $\text{TbbEH}(\text{R}^{\text{NHC}})$	89
4.3	Darstellungsversuche der donor-freien Organoelement(II)-hydride der Gruppe 14 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)	92
4.4	Reduktionsversuche der niedervalenten Tetrylidenate	97
4.5	Koordinationschemie der Gruppe 14 an Übergangsmetallen M	100
4.5.1	Gruppe 6 ($\text{M} = \text{W}$)	100
4.5.2	Gruppe 9 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)	103
4.5.2.1	CO-Substitution am $\text{CpCo}(\text{CO})_2$	103
4.5.2.2	Tetrylidenium-Kationen am $\text{CpCo}(\text{CO})_2$	105
4.5.2.3	Cobalthydridotetrylidene	108
4.5.2.4	Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen	114
4.5.2.5	Cobalttetrylidine	120
4.5.2.6	Dihydridotetrylrhodium-Komplexe	128
4.5.2.7	Hydroidridiumtetrylidene des Germaniums und Zinns	130
4.5.2.8	Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)	139
4.5.2.9	Tetrylideniumkationen ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$	152
4.5.2.10	Kationisches PEt_3 -basiertes Hydroidridoplumbylen	156
4.6	Aktivierung kleiner Moleküle – Metall-Ligand-Kooperativität	160
4.6.1	Aktivierung kleiner Moleküle – Warum?	160
4.6.2	Überblick der kooperativen Reaktionen	161
4.6.3	Einordnung in die Literatur	162
4.6.4	Aktivierung von Wasserstoff	164

4.6.5	Aktivierung von Ammoniak und Hydrazin	169
4.6.6	Aktivierung von Wasser und Chlorwasserstoff	175
4.6.7	Schlussfolgerung	179
4.7	Weitere Untersuchungen zu den Iridiumtetrelavinyl- und Iridoplumbylen-	
	kationen	180
4.7.1	Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid – 1,2-H-Wanderung	180
4.7.2	Reaktivität gegenüber Lachgas	186
4.7.3	Reaktivität gegenüber Trimethylsilylazid	188
4.7.4	Hydrid-Addition und 1,2-H-Wanderung	193
4.7.4.1	Reaktivität von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ gegenüber H_2 . . .	205
4.7.4.2	Reaktivität von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ gegenüber CO . . .	208
4.7.4.3	Reaktivität der PEt_3 -basierten Iridostannylene gegenüber	
	LEWIS-Säuren	214
4.7.4.4	Weitere Umsetzungen von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$. . .	217
4.7.5	Erfolglose oder ungewisse Umsetzungen	217
4.7.5.1	Deprotonierungsversuche	217
4.7.5.2	Erwärmen oder UV-Licht	218
4.7.5.3	Reaktivität gegenüber weiteren E–H-Bindungen und un-	
	gesättigten Kohlenwasserstoffen	219
4.7.5.4	Weitere Untersuchungen	220
4.8	Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$)	221
4.9	PEP-Pincersysteme	224
4.9.1	Darstellung der PEP-Pincer-Vorstufen	224
4.9.1.1	Monoanionische PEP-Pincer-Vorstufen	224
4.9.1.2	Neutrale PSn(H)P -Pincer-Vorstufen	229
4.9.1.3	Kationische PSnP -Pincer-Vorstufe	231
4.9.2	Koordinationschemie an Übergangsmetallen	233
4.9.2.1	Gruppe 8 ($\text{M} = \text{Fe}$) – Halogenide	233
4.9.2.2	Gruppe 8 ($\text{M} = \text{Fe}$) – Eisen(II)-Kation	243
4.9.2.3	Gruppe 8 ($\text{M} = \text{Fe}$) – Eisen(I)	247
4.9.2.4	Gruppe 9 ($\text{M} = \text{Rh}$)	251
4.9.2.5	Gruppe 10 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) – Hydrid-Komplexe	256
4.9.2.6	Gruppe 10 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) – Aktivierung von CS_2	263
4.9.2.7	Gruppe 10 ($\text{M} = \text{Pd}$) – Hydrid-Abstraktion	266
4.9.2.8	Gruppe 11 ($\text{M} = (\text{Cu}), \text{Ag}, \text{Au}$)	268
4.9.2.9	Umsetzungen mit weiteren d-Metallen ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Co}, \text{Ir},$	
	$\text{Ni}, \text{Pt}, \text{Au}$)	272
4.9.3	Koordinationschemie mit Hauptgruppenelementen	274
4.9.3.1	Darstellungsversuche zu den Gruppen 2 und 13	274

4.9.3.2	Gruppe 14-Metalle – Bromide	274
4.9.3.3	Gruppe 14-Metalle – Hydride	276
4.9.3.4	Gruppe 14-Metalle – Reaktivitätsübersicht	281
4.9.3.5	Gruppe 14-Metalle – Aktivierung von CO ₂	282
4.9.3.6	Gruppe 14-Metalle – Hydrid-Abstraktion am Stannyli- denformiat	284
5	Zusammenfassung	286
6	Experimenteller Teil	294
6.1	Allgemeines	294
6.1.1	Reaktionsbedingungen und Arbeitstechniken	294
6.1.2	Verwendete Lösemittel und Chemikalien	296
6.1.3	Kristallstrukturanalyse	298
6.1.4	Kernresonanz-Spektroskopie	299
6.1.4.1	NMR-Spektroskopie in Lösung	299
6.1.4.2	EVANS-Methode	301
6.1.4.3	NMR-Spektroskopie im Festkörper	302
6.1.5	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	303
6.1.6	Magnetische Messungen mittels SQUID	303
6.1.7	MÖßBAUER-Spektroskopie	305
6.1.8	IR-Spektroskopie	305
6.1.9	UV/Vis-Spektroskopie	305
6.1.10	Elementaranalyse	306
6.1.11	Massenspektrometrie	306
6.1.12	DFT-Rechnungen	306
6.1.13	Sonstiges	307
6.2	Synthesen	308
6.2.1	[TbbGeX] ₂ (X = Cl, Br) (1)	308
6.2.2	[TbbSnBr ₂][Li(thf) ₂] (2)	309
6.2.3	[TbbPbBr ₂][Li(thf) ₂] (3)	310
6.2.4	TbbGeX ₃ (X = Cl, Br, C ₂ Cl ₅) (4)	311
6.2.5	[TbbSnCl ₄][Li(thf) ₄] (5)	312
6.2.6	TbbSnBr ₃ (6)	313
6.2.7	TbbGeH ₃ (7)	314
6.2.8	TbbSnH ₃ (8)	315
6.2.9	([TbbGeH ₂][Li{thf} _{1.5}]) ₂ (9)	316
6.2.10	[TbbSnH ₂][Li(thf) _x] (10)	317
6.2.11	([TbbGeH ₂][K{thf} _{0.5}]) ₄ (11)	318

6.2.12	$[\text{TbbSnH}_2][\text{K}(\text{thf})_x]$ (12)	319
6.2.13	$[\text{TbbGeH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ (13)	320
6.2.14	$[\text{TbbSnH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ (14)	320
6.2.15	$[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (15)	321
6.2.16	$[\text{TbbSnH}_2(\text{thf})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (16)	322
6.2.17	$[\text{TbbSnH}_2]_2$ (17)	324
6.2.18	$\text{TbbGeH}(\text{MeNHC})$ (18)	325
6.2.19	$\text{TbbSnH}(\text{}^i\text{PrNHC})$ (19)	325
6.2.20	$\text{TbbSn}-\text{WHCp}_2$ (20)	326
6.2.21	$\text{TbbPb}-\text{WHCp}_2$ (21)	327
6.2.22	$(\text{TbbGeBr})=\text{CoCp}(\text{CO})$ (22)	328
6.2.23	$[(\text{Ar}^*\text{Sn})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (23a)	329
6.2.24	$[(\text{Ar}^*\text{Pb})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (23b)	330
6.2.25	$(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (24)	331
6.2.26	$(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (25)	331
6.2.27	$[(\text{Ar}^*\text{Ge})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (26)	332
6.2.28	$[(\text{Ar}^*\text{Sn})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (27)	333
6.2.29	$\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (28a : E = Sn, 28b : E = Pb)	334
6.2.30	$(\text{TbbGeH}_2)-\text{Rh}(\text{dmpe})_2$ (29)	336
6.2.31	$(\text{TbbSnH}_2)-\text{Rh}(\text{dmpe})_2$ (30)	337
6.2.32	$(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$	338
6.2.33	$(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (31a)	339
6.2.34	$(\text{TbbSnBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (32a)	340
6.2.35	$[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (33)	341
6.2.36	$[\text{Ar}^*\text{Ge}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (34)	342
6.2.37	$[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (35)	343
6.2.38	$[\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (36)	345
6.2.39	$[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (37)	347
6.2.40	$[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (38b)	348
6.2.41	$[\text{TbbSn}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (39)	349
6.2.42	$[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (40)	350
6.2.43	$[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (41)	351
6.2.44	$[(\text{TbbSnH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (42)	352
6.2.45	$[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (43)	354
6.2.46	$[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}] + \text{NH}_3$ (44)	355
6.2.47	$[(\text{TbbGe}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (45)	357
6.2.48	$[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (46)	358
6.2.49	$[(\text{TbbGeOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (47)	359
6.2.50	$[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (48)	360

6.2.51	$[(\text{TbbGeX})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{X} = \text{Cl/Br}$) (49a/49b)	362
6.2.52	$[(\text{TbbSnX})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{X} = \text{Cl/Br}$) (50a/50b)	363
6.2.53	$[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (51)	365
6.2.54	$[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (52)	366
6.2.55	$[(\text{TbbSn})-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (53)	367
6.2.56	$[\text{TbbGe}(\text{O})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (54)	369
6.2.57	$[\text{TbbGe}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (55)	370
6.2.58	$[\text{TbbSn}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (56)	371
6.2.59	$(\text{TbbGeH})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (57)	372
6.2.60	$\text{TbbGe}-\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (58)	373
6.2.61	$\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (59)	374
6.2.62	$\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (60)	376
6.2.63	$\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (61)	377
6.2.64	$\text{TbbSnH}_2-\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (62)	378
6.2.65	$(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (63)	380
6.2.66	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2]$ (64)	381
6.2.67	$\text{TbbPb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (65)	382
6.2.68	$\text{TbbGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{OEt}_2)$ (66)	383
6.2.69	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (67)	384
6.2.70	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (68)	386
6.2.71	$\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (69)	387
6.2.72	$\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]$ (70)	388
6.2.73	$[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (71)	389
6.2.74	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{Br/I}$) (72a/72b)	390
6.2.75	Tripodale, tetradentate Gruppe 14-Pincer von Eisen(II)-halogeniden $(^{\text{R}}\text{P}_3\text{E})\text{FeX}$ ($\text{E} = \text{Ge, Sn}$; $\text{R} = \text{Ph, Cy, } ^i\text{Pr}$; $\text{X} = \text{Br, I}$) (73a–f)	392
6.2.76	$[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{L})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_7\text{H}_8$) (74a/74b)	392
6.2.77	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (75)	394
6.2.78	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ (76)	395
6.2.79	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiH}(\text{PPh}_3)$ (77)	396
6.2.80	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (78)	397
6.2.81	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PtH}(\text{PPh}_3)$ (79)	398
6.2.82	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiS}(\text{CH})\text{S}$ (80)	399
6.2.83	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdS}(\text{CH})\text{S}$ (81)	400
6.2.84	$[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (82)	401
6.2.85	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ag}(\text{PPh}_3)$ (83)	403
6.2.86	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (84)	404
6.2.87	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnBr}$ (85)	405
6.2.88	$\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbBr}$ (86)	406

6.2.89	TbbSn[(C ₆ H ₄)PPh ₂] ₂ SnH (87)	407
6.2.90	TbbSn[(C ₆ H ₄)PPh ₂] ₂ PbH (88)	409
6.2.91	TbbSn[(C ₆ H ₄)PPh ₂] ₂ SnO(CH)O (89)	411
6.2.92	[TbbSn({C ₆ H ₄ }PPh ₂) ₂ SnCO ₂][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (90)	412
7	Anhang	414
7.1	Verzeichnisse	414
7.1.1	Molekülverzeichnis	414
7.1.2	Abkürzungen	417
7.1.3	Variablen, Konstanten und Symbole	420
7.1.4	Präfixe	421
7.1.5	Einheiten	421
7.2	Kristallographie	422
8	Literatur	442
9	Lebenslauf	478

1 Vorbemerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, weshalb Inhalte und graphische Materialien in ähnlicher Form schon in den jeweiligen Veröffentlichungen (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, WILEY-VCH) verwendet wurden.

1. » η^3 -Allyl Coordination at Pb(II)«
Sebastian Weiß, Maximilian Auer, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann, *Organometallics* **2019**, *38*, 417–423.^[1]
2. »Hydridotetrylene [Ar*EH] (E = Ge, Sn, Pb) coordination at tantalum, tungsten, and zirconium«
Max Widemann, Sebastian Jeggle, Maximilian Auer, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann, *Chemical Science* **2022**, *13*, 3999–4009.^[2]
3. »Reactivity of organogermanium and organotin trihydrides«
Maximilian Auer, Fatima Diab, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 5950–5961.^[3]
4. »Heavy metall vinyl-cations show metal–Lewis acid cooperativity in reaction with small molecules (NH₃, N₂H₄, H₂O, H₂)«
Maximilian Auer, Janina Bolten, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann, *Chemical Science* **2023**, *14*, 514–524.^[4]
5. »Synthesis of Cobalt-Tin and -Lead Tetrylidynes – Reactivity Study of the Triple Bond«
Maximilian Auer, Kathrin Zwettler, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, e202305951.^[5]

»Synthese von Cobalt-Zinn- und -Blei-Tetrylidinen – Reaktivitätsuntersuchungen der Dreifachbindung«
Maximilian Auer, Kathrin Zwettler, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann, *Angewandte Chemie* **2023**, e202305951.^[6]

Die vorliegende Arbeit baut auf den Dissertationen von CHRISTIAN P. SINDLINGER (2015),^[7] KILIAN M. KREBS (2016),^[8] JULIA SCHNEIDER (2017),^[9] FREDERIK S. W. AICHER (2018),^[10] JAKOB-JONATHAN MAUDRICH (2019),^[11] FATIMA DIAB (2019),^[12] SEBASTIAN P. WEIß (JEGGLE) (2020),^[13] DOMINIK RAISER (2020)^[14] und MAX WIDEMANN (2021),^[15] sowie der Bachelorarbeit (2017)^[16] und Masterarbeit (2019)^[17] von MAXIMILIAN AUER im Arbeitskreis von Prof. Dr. LARS WESEMANN auf.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Bachelorarbeiten von JANNIK BARTH (2019),^[18] JONAS CASPERS (2020),^[19] JANINA BOLTEN (2021)^[20] und KATHRIN ZWETTLER (2022)^[21] unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen der genannten Bachelorarbeiten ebenfalls Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der elementorganischen Chemie der Gruppe 14 des Periodensystems. Zu Beginn wird deshalb ein Überblick über jene Chemie gegeben. Hierbei soll der Fokus vor allem auf den, im Vergleich zum Kohlenstoff und Silicium weniger erforschten,^[22] aber dennoch sehr interessanten, Elementen Germanium, Zinn und Blei liegen. Auf die Elemente Kohlenstoff, dem Grundbaustein der organischen Chemie, und Silicium, dem dritthäufigsten Element auf der Erde, wird nur in geringem Maße eingegangen.^[22]

Anmerkung: Zur besseren Abgrenzung neutraler Komplexe zu oligomeren oder ionischen Komplexen werden die neutralen Spezies vom Autor in dieser Arbeit nicht in eckige Klammern gesetzt.

2.1 Eigenschaften der Tetrele und ihrer Elementorganik

In der Gruppe 14 bzw. IV. Hauptgruppe des Periodensystems befindet sich die Kohlenstoffgruppe. Sie beinhaltet die Elemente (E) Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb) und das radioaktive Flerovium (Fl*). Die Elemente der Gruppe 14 werden gängigerweise als Tetrele bezeichnet.^[22] In der Erdhülle (Erdrinde, Wasser- und Lufthülle) betragen die Massenanteile 0.02 % (C), 26.3 % (Si), $1.4 \cdot 10^{-4}$ % (Ge), $2 \cdot 10^{-4}$ % (Sn) und $12 \cdot 10^{-4}$ % (Pb).^[22] Ein Überblick über die Tetrele und ihre wichtigsten Eigenschaften bezüglich der elementorganischen Chemie sind in Tabelle 1 zusammengefasst.^[22–25]

Tabelle 1: Ein Überblick über die Gruppe 14-Elemente (E) des Periodensystems nach ELSCHENBROICH, HOLLEMAN, WIBERG und RIEDEL.^[22–26]

E	Bindungsenergien		Bindungs- länge d_{E-C}	EN _{AR} ^a	Bindungs- polarität $E^{\delta+} \leftarrow C^{\delta-}$	Thermische Stabilität E–C	Stabilität Oxidations- stufe +II	Metall- charakter
	D_{E-E} [kJ/mol]	D_{E-C} [kJ/mol]	[pm]					
₆ C	348	348	154	2.50				
₁₄ Si	226	301	188	1.74				
₃₂ Ge	163	255	195	2.02				
₅₀ Sn	146 ^b	225	217	1.72				
₈₂ Pb	100	130	224	1.55				
₁₁₄ Fl*								

a: nach ALLRED-ROCHOW;^[26] b: α -Zinn.

In keiner Gruppe des Periodensystems unterscheiden sich die Elemente so sehr voneinander wie in der Gruppe 14. Dies wird vor allem am Anfangs- und am chemisch relevanten Endglied, dem Kohlenstoff und dem Blei, deutlich (Flerovium besitzt keine Relevanz im chemischen Alltag). Sie ähneln sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum. Dies hängt vor allem mit dem Übergang von den Nichtmetallen (vgl. Tabelle 1) zu den Metallen zusammen, was in der IV. Hauptgruppe am stärksten ausgeprägt ist.^[22] Folglich ist auch eine Abnahme der Elektronegativität (EN) vom Kohlenstoff hin zum Blei zu beobachten, weshalb die Bindungspolarität $E^{\delta+} \leftarrow C^{\delta-}$ zunimmt. Die Bindungsenergien D_{E-E} und D_{E-C} nehmen von oben nach unten hin ab, während die Bindungslängen d_{E-C} stark zunehmen. Hierbei ist eine deutliche Korrelation zu erkennen. Die Elemente der Tetrele kommen in Verbindungen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II und +IV vor. Dabei ist eine weitere wichtige Beobachtung die Zunahme der Stabilität der Oxidationsstufe +II und eine damit einhergehende Abnahme der Stabilität der Oxidationsstufe +IV vom Kohlenstoff hin zum Blei.^[22–25] Ein sehr schönes Beispiel zur Veranschaulichung sind die zwei- und vierwertigen Chloridverbindungen der Gruppe 14: Während die donorfreen Dichloride $PbCl_2$ und $SnCl_2$ thermodynamisch stabil sind, zeigt das Germaniumdichlorid $GeCl_2$ ab etwa 150 °C eine Disproportionierung unter Bildung von Germaniumtetrachlorid $GeCl_4$ und elementarem Germanium $Ge(0)$.^[22, 25] Das Dichlorsilylen $SiCl_2$ ist bereits so reaktiv, dass es *in situ* erzeugt^[27–29] oder durch ein sterisch anspruchsvolles *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) stabilisiert werden muss.^[30] Der leichteste Vertreter, das Dichlorcarben CCl_2 , tritt nur noch als sehr reaktive, nicht isolierbare Zwischenstufe in organischen Reaktionen auf.^[31–33] Umgekehrt ist Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 eine thermodynamisch stabile Verbindung, wohingegen sich die analoge Bleiverbindung $PbCl_4$ ab 50 °C zu $PbCl_2$ und Chlorgas Cl_2 zersetzt.^[22] Generell kann also für die höheren Homologe des Kohlenstoffs gezeigt werden, dass:

- die Siliciumchemie durch Si(IV) dominiert wird,
- Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen ähnliche Stabilitäten aufweisen und
- einfache Pb(IV)-Verbindungen, mit Ausnahme der Blei(IV)-alkyle, instabil sind.^[34]

Das Phänomen der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Destabilisierung der maximalen Wertigkeit der Hauptgruppenelemente liegt im „*Effekt des inerten Elektronenpaares*“ (*Inert-Pair-Effekt*, engl. „*inert-pair effect*“) begründet. Dabei kommt es durch relativistische Effekte zu einer stärkeren Kontraktion der s-Orbitale (vor allem 6s) im Vergleich zu den p-Orbitalen.^[35–38] Daraus resultieren Hybridisierungsdefekte, wodurch die s-Elektronen weniger für eine Bindungsbildung zur Verfügung stehen.^[22, 34] Durch elektronegativere Substituenten, beispielsweise Halogenide, verstärkt das partial positiver geladene Zentralatom die s-Orbital-Kontraktion und die damit einhergehenden

Hybridisierungsdefekte, wohingegen weniger elektronegative Substituenten, wie beispielsweise Alkyle, die Kontraktion abschwächen. Durch eine zunehmende Substitution von Halogenid- mit Alkylresten steigt sukzessive die Stabilität von Blei(IV)-Verbindungen, was KAUPP und SCHLEYER mit quantenchemischen Rechnungen untermauerten.^[34, 38] Dies trifft ebenfalls für Zinn(IV)-Verbindungen zu.^[34]

Auf die tetravalenten Element(IV)-organyle der Gruppe 14 wird im Folgenden genauer eingegangen.

2.1.1 Tetrelane – Tetravalente Elementorganyle

Die Anfänge der elementorganischen Chemie des Germaniums, Zinns und Bleis sind im 19. Jahrhundert datiert, wobei diese von den tetravalenten Elementorganyle, den Tetrelanen,^[22] geprägt sind. 1849 entdeckte E. FRANKLAND das Diethylzinndiodid (Et_2SnI_2),^[39, 40] gefolgt von der Entdeckung des Hexaethyldiplumbans ($\text{Et}_3\text{Pb}-\text{PbEt}_3$)^[41] 1853 von C. J. LÖWIG und der Entdeckung des Tetraethylgermaniums (GeEt_4)^[42] von C. WINKLER im Jahr 1887.^[22] Unabhängig von E. FRANKLAND stellte C. J. LÖWIG 1852 das Polydiethylstannylene ($[\text{SnEt}_2]_x$) her.^[22]

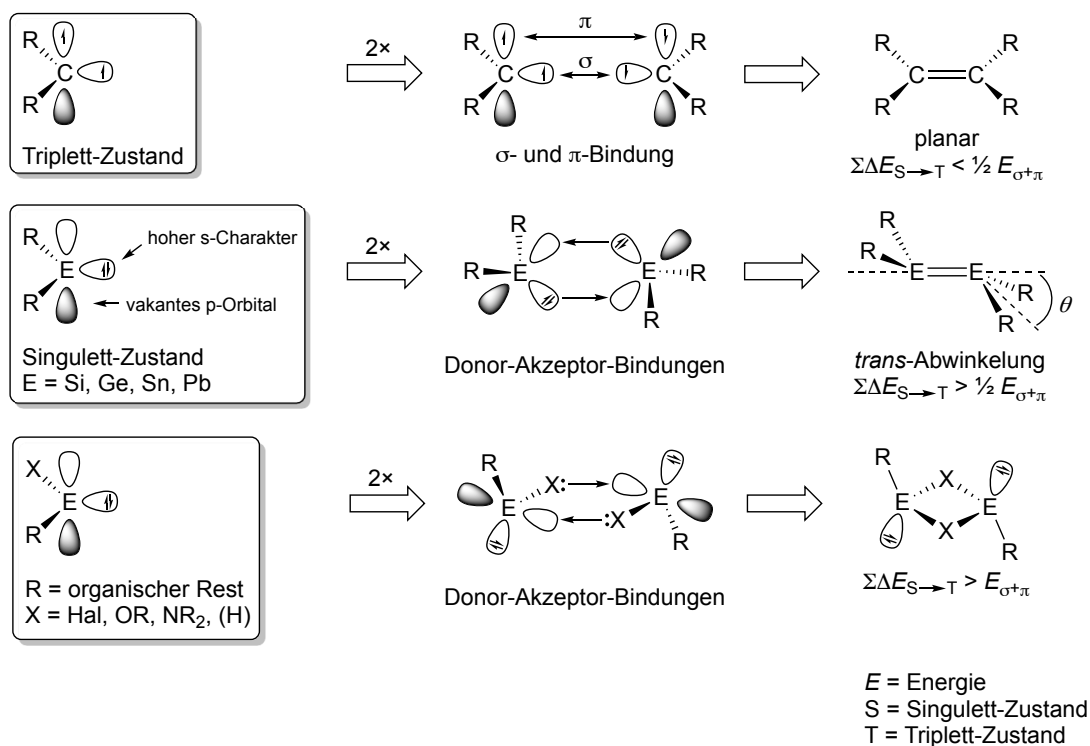
Generell können tetravalente Tetrel(IV)-organyle ausgehend von den Tetrel(IV)-tetrahalogeniden EX_4 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Halogenid}$) oder vom Blei(II)-chlorid PbCl_2 über Metathesereaktionen mit metallorganischen Nukleophilen dargestellt werden. Zu nennen wären hier vor allem Alkalimetallorganyle, GRIGNARD-Reagenzien, Aluminium-, Zink- oder auch Quecksilberorganyle. Direktsynthesen aus den Elementen oder WURTZ-analoge Reaktionen sind ebenfalls bekannt.^[22, 23, 43–47]

Germaniumorganyle werden industriell vor allem in der Halbleiterindustrie zur Abscheidung von dünnen Germanium-Schichten verwendet.^[48] Zinnorganyle finden im 50-Kilotonnenmaßstab unter anderem Anwendung in PVC-Stabilisatoren oder als Biozide.^[22, 43, 49] In der Verwendung als Biozide haben diese den Vorteil gegenüber Organoblei- oder Organoquecksilberverbindungen, dass die Endprodukte nicht oder nur schwach toxisch sind. Dennoch sind die Toxizität der Zinnorganyle und die daraus resultierenden Umwelteinflüsse nicht zu unterschätzen.^[50] Germaniumorganyle sind bis auf wenige Ausnahmen nicht toxisch.^[22, 50] Das lange Zeit als Antiklopfmittel in Kraftstoffen verwendete Tetraethylblei PbEt_4 wurde aufgrund seiner Toxizität mittlerweile verboten.^[22, 49–51]

2.1.2 Tetrylene/Tetrylidene – Carbene und deren höheren Homologe

Die Tetrylene bzw. Tetrylidene bezeichnen die niedervalenten, zweiwertigen Tetravelbindungen der Form ER_2 (E = Gruppe 14-Element, R = organischer Rest, Halogenid, etc.), wozu die Carbene und deren höheren Homologe gehören. Nach IUPAC werden die Kohlenstoffverbindungen Carbene ($E = C$) und die Siliciumverbindungen Silylene ($E = Si$) genannt. Die analogen Bezeichnungen Germylen ($E = Ge$), Stannylen ($E = Sn$) und Plumbylen ($E = Pb$) werden nicht mehr empfohlen, weshalb hier die Bezeichnungen Germyliden, Stannyliden und Plumbyliden lauten.^[52] In der Literatur sind vor allem die älteren Bezeichnungen geläufig, in dieser Arbeit wird jedoch die neuere Nomenklatur verwendet.

Charakteristisch für die Tetrylene bzw. Tetrylidene ist ihr Elektronensextett, wodurch sie eine hohe Reaktivität aufweisen. Sie besitzen die Oxidationsstufe +II und ihre Stabilität nimmt mit steigender Ordnungszahl ab.^[53] Entgegen des *Inert-Pair-Effektes*^[22,34] besitzen die Dialkylplumbylidene PbR_2 verglichen mit den Plumbanen PbR_4 eine geringere Stabilität.^[46,47] Während die Carbene bevorzugt im Triplett-Zustand vorliegen, kann bei den schweren Homologen vorzugsweise der Singulett-Zustand beobachtet werden, was auf den, bereits im Kapitel 2.1 *Eigenschaften der Tetrele und ihrer Elementorganik* behandelten, *Inert-Pair-Effekt*^[22,34] zurückzuführen ist. Hierdurch liegt eine geringere Fähigkeit zur Ausbildung von Hybridorbitalen vor, woraus folgt, dass sie die Valenzelektronenkonfiguration $(ns)^2(np)^2$ bevorzugen (n stellt hier die Hauptquantenzahl dar).^[53–56] Aus dieser elektronischen Situation resultiert ein LEWIS-amphoterer Charakter. Tetrylidene können somit sowohl als LEWIS-Säure als auch als LEWIS-Base fungieren. Dies zeichnet sie als interessante reaktive Spezies aus, die, je nach sterischem Einfluss der Substituenten, zur Ausbildung von Di- oder Oligomeren neigen.^[22,23] Bei der Dimerisierung der höheren Carben-Homologe bilden sich sogenannte „nicht-klassische Doppelbindungen“ aus. Dieses Phänomen wurde unter anderem von LAPPERT, welcher Pionierarbeiten auf dem Bereich der Tetrylidene leistete, theoretisch beleuchtet.^[57–59] Ein anschauliches Modell zur Betrachtung der nicht-klassischen Doppelbindungen lieferten CARTER, GODDARD, MALRIEU und TRINQUIER in dem nach ihnen benannten CGMT-Modell, welches in Schema 1 gezeigt ist.^[60–64]



Schema 1: CGMT-Modell nach CARTER, GODDARD, MALRIEU und TRINQUIER zur energetischen Betrachtung der klassischen Doppelbindung ($\text{E} = \text{C}$) und den nicht-klassischen Doppelbindungen ($\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$).^[60–63] Dabei wird die Dimerisierung zweier Tetrylen- bzw. Tetrylidenfragmente ausgehend vom Triplett-Zustand ($\text{E} = \text{C}$) und Singulett-Zustand ($\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$) betrachtet. Für $\text{X} = \text{H}$ erfolgt eine Dimerisierung über 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen.^[22, 23, 53, 64]

Wichtige Anmerkung: In dieser Arbeit wird aus ästhetischen bzw. vereinfachenden Gründen für s-Orbitale bzw. Orbitale mit hohem s-Charakter die Darstellung als Halbhan- tel bevorzugt, obwohl eine kugelsymmetrische Beschreibung die Richtige wäre.^[53, 60–64]

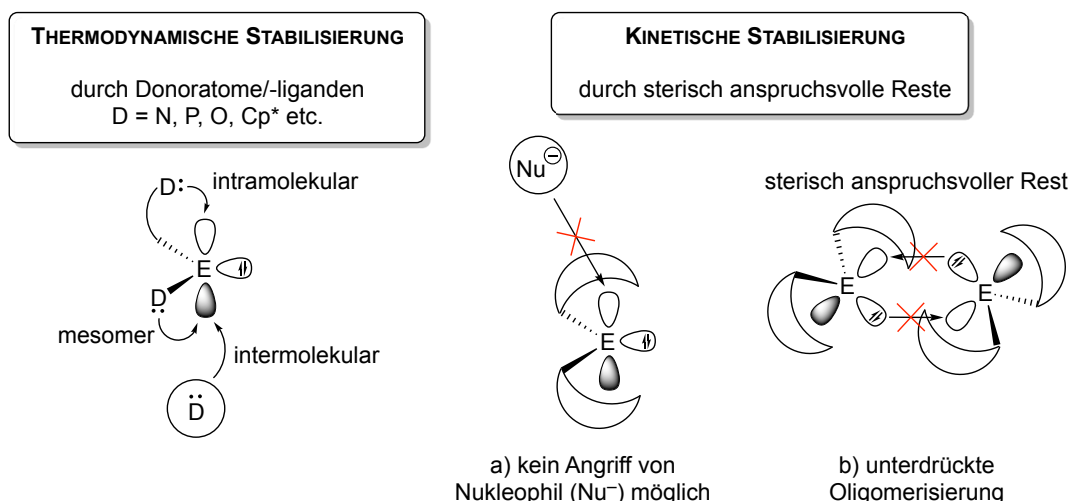
Das CGMT-Modell baut auf der homolytischen Spaltung einer Doppelbindung in zwei Tetrylen- bzw. Tetrylidenfragmente auf. Nun können drei energetische Betrachtungen der Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen $\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T}$, bezogen auf die potentielle Energie der Doppelbindung $E_{\sigma+\pi}$, angestellt werden:^[22, 49, 60–65]

- $\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} < \frac{1}{2} E_{\sigma+\pi}$: Dieser Fall ist bei Carbenen CR_2 im Triplett-Zustand ($\Sigma \Delta E_{S \rightarrow T} < 0$), welche thermodynamisch stabile Doppelbindungen ($\frac{1}{2} E_{\sigma+\pi} \gg 0$) ausbilden, zu beobachten. Die Folge ist ein System mit einer klassischen, planaren Doppelbindung (Schema 1, oben).^[64]

- $\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > 1/2 E_{\sigma+\pi}$: Für Silylene und die schweren Tetrylidene ($E = \text{Si} - \text{Pb}$), welche im Singulett-Zustand ($\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > 0$) vorliegen und thermodynamisch weniger stabile Doppelbindungen ausbilden, ist dieses Phänomen zu beobachten. Dies hat nicht-klassische, *trans*-gewinkelte Doppelbindungen, um den Winkel θ , zur Folge (Schema 1, Mitte).^[64]
- $\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > E_{\sigma+\pi}$: Trifft diese Bedingung zu, so wird keine Element-Element-Doppelbindung ausgebildet. Dies wird vor allem für die schwereren Stannylidene und Plumbylidene beobachtet, welche nur kleine potentielle Doppelbindungsenergien und große Singulett-Triplett-Energiedifferenzen ($\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T}$) aufweisen. Diese Dimerisierung wird beobachtet, wenn sich LEWIS-basische Substituenten am Tetrelatom befinden (wie z.B. Halogenide (Hal), Amide oder Alkoxide). Bevorzugt werden dann schwächere Wechselwirkungen, wobei ein freies Elektronenpaar des Substituenten in das vakante p-Orbital am Tetryliden doniert. Bei Hydriden erfolgt die Dimerisierung über 3-Zentren-2-Elektronenbindungen. Es resultieren ebenfalls gewinkelte, substituenten-verbrückte Strukturen (Schema 1, unten).^[22,49,60–63,65]

2015 konnten POWER und NAGASE in quantenchemischen Rechnungen zudem zeigen, dass attraktive Dispersionswechselwirkungen der sterisch anspruchsvollen Reste ebenso dimere Strukturen stabilisieren können.^[66]

Nachdem vorgestellt wurde, dass Tetrylidene mit kleinen Substituenten zur Dimerisierung und der entsprechenden Bildung von Ditetrelenen, den höheren Alken-Homologen, neigen, soll im Folgenden gezeigt werden, wie monomere Tetrylidene ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) isoliert werden können. Hierzu muss vor allem eine Stabilisierung des reaktiven, vakanten p-Orbitals erfolgen. Dies ist grundsätzlich über zwei Wege möglich: Die thermodynamische und die kinetische Stabilisierung (Schema 2).^[53]

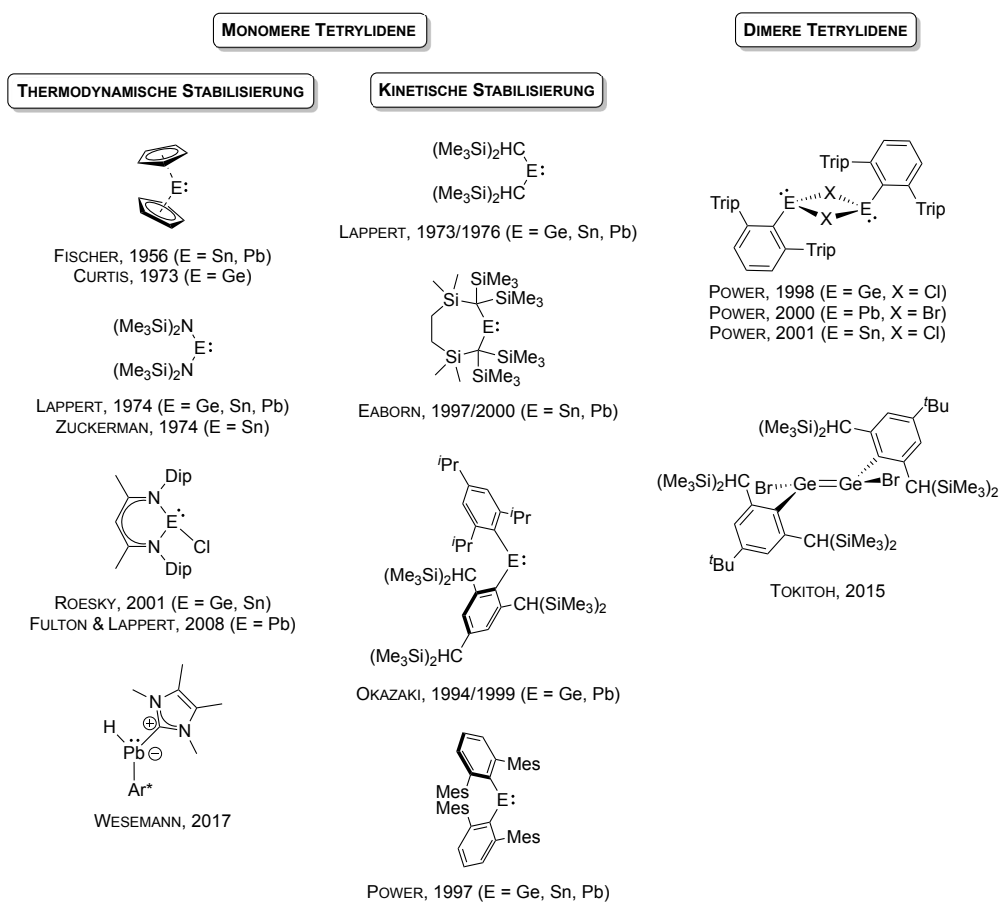


Schema 2: Zwei Möglichkeiten zur Stabilisierung von monomeren Tetrylidenen: Thermodynamisch (links) oder kinetisch (rechts).^[53]

Die thermodynamische Stabilisierung (Schema 2, links) wird durch eine elektronische Sättigung des vakanten p-Orbitals erreicht. Hierzu eignen sich entsprechende Donoratome oder -liganden (wie z.B. N, P, O, Cp^* etc.). Diese können über mesomere Effekte, intramolekular oder auch intermolekular Elektronendichte in das vakante p-Orbital donieren, wodurch die Reaktivität gesenkt und ebenfalls eine Dimerisierung verhindert wird.^[53]

Die kinetische Stabilisierung (Schema 2, rechts) erfolgt durch sterisch anspruchsvolle Liganden, welche das p-Orbital des Tetrylidens derart abschirmen, dass eine Oligomerisierung oder ein Angriff durch ein Nukleophil (Nu^-) nicht mehr möglich ist. Tetrylidene können demnach auch zugleich thermodynamisch und kinetisch stabilisiert werden.^[53]

Die Tetrylidene können über Metathesereaktionen von Gruppe 14-Elektrophilen, wie $GeX_2 \cdot$ Dioxan oder EX_2 ($E = Sn, Pb$; $X =$ Halogenid), mit z.B. Alkalimetallorganylen, dargestellt werden. Aber auch ausgehend von Elementtetrahalogeniden mittels Reduktion sind Tetrylidene zugänglich.^[22, 53] Im Folgenden sollen literaturbekannte Beispiele für thermodynamisch und kinetisch stabilisierte monomere sowie dimere Tetrylidene gezeigt werden (Schema 3).^[57, 67–85]



Schema 3: Literaturbeispiele für thermodynamisch und kinetisch stabilisierte monomere sowie dimere Tetrylidene (Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl, Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl).^[57, 67–85]

Auf der linken Seite von Schema 3 sind thermodynamisch stabilisierte monomere Tetrylidene zu sehen. Über die ersten zweiwertigen Tetrelorganyle, das Stannocen und das Plumbocen, wurde 1956 von FISCHER berichtet.^[67, 68] 1973 folgte schließlich das Germanocen von CURTIS.^[69] Hierbei werden die zweiwertigen Tetrelatome thermodynamisch über die Zehnfachkoordination der zwei Cyclopentadienylreste stabilisiert, was sie nur bedingt zu höheren Carben-Analoga macht.^[65] Weitere durch Stickstoff-Donoren thermodynamisch stabilisierte Tetrylidene wurden von LAPPERT, ZUCKERMAN, ROESKY und FULTON vorgestellt.^[70–74] Im Arbeitskreis WESEMANN wurde 2017 das monomere NHC-stabilisierte Organoblei(II)-hydrid isoliert.^[75] Die ersten schweren Homologe der Carbene wurden jedoch bereits 1973 von LAPPERT nicht durch thermodynamische, sondern durch kinetische Stabilisierung mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden dargestellt (Schema 3, Mitte).^[57] Während die Derivate des Germaniums und des Zinns im Festkörper als Dimer vorliegen,^[57, 86] zeigt das Bleiderivat ein Strukturmotiv mit einer nur sehr schwachen Blei-Blei-Wechselwirkung.^[87] Für das Germanium- und Zinnderivat kann in

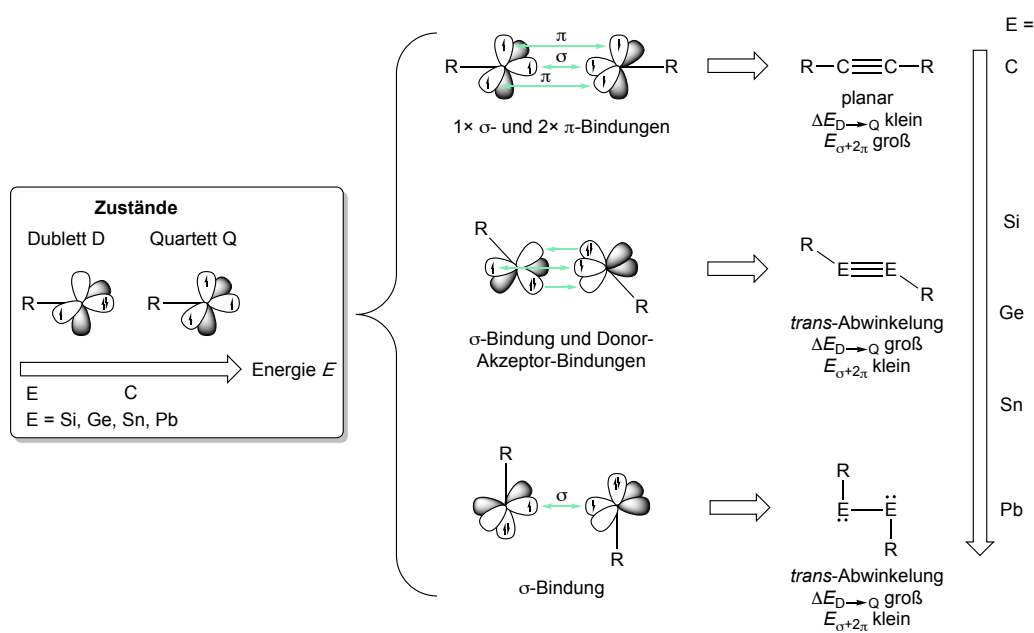
verdünnten Lösungen das Monomer beobachtet werden, wohingegen in der Gasphase ausschließlich Monomere vorliegen.^[57, 58, 76, 88, 89] Für das Zinnderivat konnte unter anderem gezeigt werden, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer vorherrscht.^[89] Den monomeren cyclischen und acyclischen kinetisch stabilisierten Tetrylidenen von EABORN, OKAZAKI und POWER^[77–81] folgten die überwiegend dimeren halogenid-verbrückten Organoelement(II)-halogenide von POWER und ein Organogermanium(II)-bromid von der Arbeitsgruppe um TOKITOH, welches eine nicht-klassische Element-Element-Doppelbindung aufweist.^[82–85]

2.1.3 Ditetrelene – Alkene und deren höheren Homologe

Das Organogermanium(II)-bromid von der Arbeitsgruppe um TOKITOH (Schema 3) ist aufgrund der Bindungssituation ein Digermen und zählt damit zu den höheren Homologen der Alkene, den Ditetrelenen.^[85] Die Ditetrelene, können als dimere Formen der Tetrylidene verstanden werden. Dies wurde bereits im vorigen Kapitel *2.1.2 Tetrylene/Tetrylidene – Carbene und deren höheren Homologe* anhand des CGMT-Modells in Schema 1 gezeigt.^[22, 23, 53, 64] Da auf den Ditetrelenen kein starker Fokus lag, werden diese nicht intensiver behandelt, sondern nun die höheren Homologe der Alkine, die Ditetrelene, und deren Bindungssituation vorgestellt.

2.1.4 Ditetrelene – Alkine und deren höheren Homologe

Die Ditetrelene umfassen die Alkine ($E = C$) und deren höheren Homologe ($E = Si - Pb$). Wie auch bei den Ditetrelenen lässt sich für die höheren Homologe im Vergleich zum Kohlenstoff eine andere Bindungssituation beobachten. Während die Alkine lineare klassische Dreifachbindungen ausbilden, zeigen die höheren Ditetrelene gewinkelte Geometrien. Die Bindungssituation der Ditetrelene kann, ähnlich zum CGMT-Modell für Ditetrelene (Kapitel *2.1.2 Tetrylene/Tetrylidene – Carbene und deren höheren Homologe*, Schema 1^[22, 23, 53, 64]), anhand des folgenden Schemas 4 beschrieben werden.^[90–94]



Schema 4: Bindungsbeschreibung der Ditetreline.^[90–94]

Nach homolytischer Spaltung der Ditetreline in zwei Fragmente sind zwei energetische Zustände möglich: Der energetisch niedriger liegende Dublett-Zustand und der energetisch höher liegende Quartett-Zustand.^[90] Die Dublett-Quartett-Energiedifferenz $\Delta E_{D \rightarrow Q}$ (vgl. CGMT-Modell) ist für den Kohlenstoff vergleichsweise sehr klein und wird für die höheren Homologe mit steigender Ordnungszahl zunehmend größer. Für den Kohlenstoff ist die potentielle Bindungsenergie $E_{\sigma+2\pi}$ aus der Quartett-Quartett-Kombination vergleichsweise groß und wird für die höheren Homologe mit steigender Ordnungszahl kleiner. Aus diesen Tatsachen ergeben sich, unter zusätzlicher Berücksichtigung des *Inert-Pair-Effektes*,^[22, 34] drei mögliche Bindungssituationen:^[91, 93]

- $\Delta E_{D \rightarrow Q}$ klein, $E_{\sigma+2\pi}$ groß: Dieser Fall trifft für den Kohlenstoff zu. Hierbei resultiert aus einer Quartett-Quartett-Kombination zweier $[R-C]$ -Fragmente eine lineare klassische Dreifachbindung, ein Alkin (Schema 4, oben).^[91, 93]
- $\Delta E_{D \rightarrow Q}$ groß, $E_{\sigma+2\pi}$ klein: Dieser Fall trifft für die höheren Homologe des Kohlenstoffs zu. Eine Quartett-Quartett-Kombination zweier $[R-E]$ -Fragmente ist weniger begünstigt, weshalb eine Dublett-Dublett-Kombination eine σ - und zwei Donor-Akzeptor-Bindungen zur Folge hat. Es bildet sich eine nicht-klassische *trans*-gewinkelte Dreifachbindung aus (Schema 4, Mitte).^[91]

- $\Delta E_{D \rightarrow Q}$ groß, $E_{\sigma+2\pi}$ klein, hohe Ordnungszahl: Dieser Fall trifft vor allem für das Blei zu. Durch den *Inert-Pair-Effekt* stehen die 6s-Elektronen, relativistisch bedingt, zunehmend nicht mehr für eine Bindung zur Verfügung.^[22,34] Dies hat zur Folge, dass die Dublett-Dublett-Kombination nur noch eine σ -Bindung zulässt. Es resultiert eine stark *trans*-gewinkelte Einfachbindung, wobei jedes Tetrelatom jeweils ein freies Elektronenpaar trägt (Schema 4, unten).^[90,91,93] Diese Bindungen sind, da rein p-Orbital-basiert, deutlich länger als klassische Blei-Blei-Einfachbindungen (Ar_2^*Pb_2 : $\text{Pb}-\text{Pb} = 3.188 \text{ \AA}$ ^[95] und Ph_6Pb_2 : $\text{Pb}-\text{Pb} = 2.844 \text{ \AA}$;^[96] $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-tri-iso-propylphenyl})\text{phenyl}$).

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die *trans*-Abwinkelung ist ein JAHN-TELLER-Effekt 2. Ordnung,^[93] auf welchen hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Generell können die höheren Ditetreline über die Reduktion der Organoelement(II)-halogenide dargestellt werden. 2000 gelang POWER die Synthese des Diplumbins Ar_2^*Pb_2 , dem ersten stabilen höheren Alkin-Homologen.^[95] Darauf folgend wurde ebenfalls von POWER das erste Digermin (Ar_2^*Ge_2) und Distannin (Ar_2^*Sn_2) publiziert ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{phenyl}$).^[97,98] Die schweren Ditetreline zeigen, im Gegensatz zu den Alkinen, aufgrund ihrer besonderen Orbitalsituation bei Raumtemperatur, Reaktivitäten, die sonst nur von Übergangsmetall-Komplexen bekannt sind, was sie zu einem äußerst interessanten Forschungsgebiet macht.^[94,99,100] So können Distannine bei Raumtemperatur mit Wasserstoff^[101] oder sogar reversibel mit Ethen^[102] reagieren. Die Arbeitsgruppe um TOKITOH zeigte ebenfalls, dass mit Digerminen eine katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen möglich ist.^[103]

2019 konnte die Arbeitsgruppe um POWER bei erhöhter Temperatur für das Distannin (Ar_2^*Sn_2)^[98] die Existenz monomerer Radikale nachweisen,^[104] weshalb bei den höheren Ditetrelinen grundsätzlich eine Dissoziation in die Monomere nicht zwangsläufig ausgeschlossen ist.

Nachdem die schweren Ditetreline, ihre Bindungssituation und ihre besondere Reaktivität vorgestellt wurden, sollen im folgenden Kapitel die Hydridverbindungen der Gruppe 14-Elemente behandelt werden, welche eine zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit spielen.

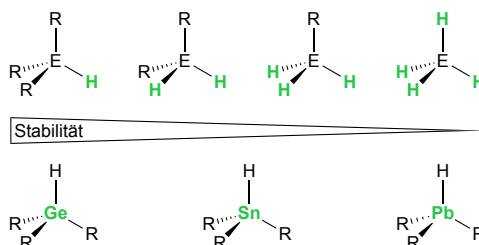
2.2 Organotetrelhydride

In diesem Kapitel werden die zwei verschiedenen Arten von Organotetrelhydriden, die tetravalenten und die niedervalenten Hydridverbindungen, vorgestellt. Im Folgenden soll auf die tetravalenten Hydridverbindungen der Gruppe 14 näher eingegangen werden.

2.2.1 Tetravalente Hydridverbindungen der Gruppe 14

Die Chemie der schweren Organoelement(IV)-hydride ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) begann 1922 mit der Darstellung des Trimethylstannans (Me_3SnH) von KRAUS und GREER.^[105] Daraufhin folgte, ebenfalls von KRAUS und FOSTER, 1927 das Triphenylgerman (Ph_3GeH)^[106] und 1961 schließlich das sehr empfindliche Trimethylplumban (Me_3PbH).^[107] Die gängigste Methode zur Darstellung von Organoelement(IV)-hydriden ist die Umsetzung von entsprechenden Organoelement(IV)-halogenid-Vorstufen mit Metallhydriden wie Lithiumaluminiumhydrid, Dialkylaluminiumhydriden, Lithiumhydrid oder Natriumborhydrid,^[43,49] was 1947 bereits von SCHLESINGER berichtet wurde.^[108]

Die Stabilität von Organoelement(IV)-hydriden hängt vom Substitutionsgrad organischer Liganden und vom zentralen Gruppe 14-Element ab. Dies äußert sich in einer abnehmenden Stabilität, einhergehend mit einem niedrigeren Substitutionsgrad organischer Liganden und mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elementes (Schema 5).^[22,23]

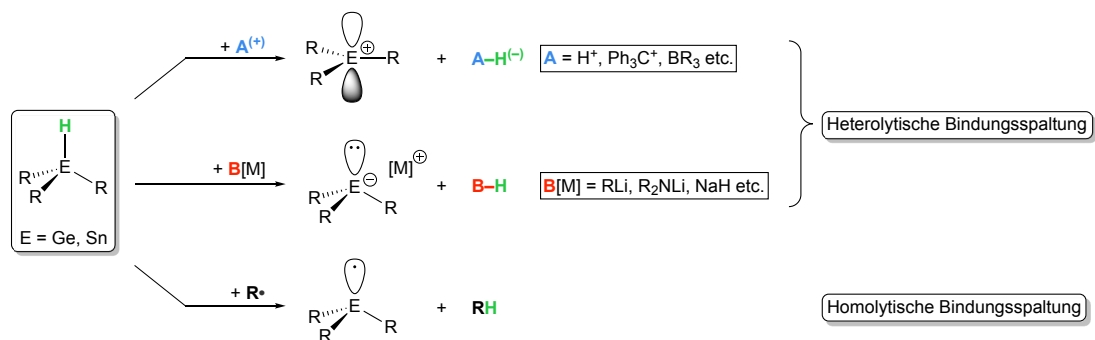


Schema 5: Stabilitäten der Organoelement(IV)-hydride in Abhängigkeit der Substituenten und der Gruppe 14-Elemente.^[22,23]

Schema 5 verdeutlicht, weshalb die Anzahl höherer Alkan-Analoga ($\text{E}_n\text{H}_{2n+2}$, mit $n \in \mathbb{N}$) mit steigender Ordnungszahl drastisch abnimmt. Für das Germanium sind bis $n = 9$ alle Germane bekannt, für das Zinn lediglich das Mono- und Distannan und für das Blei das Monoplumban.^[22]

Während das Monogerman und Monostannan isoliert werden konnten, wurde das Monoplumban lediglich in einer festen Wasserstoff-Matrix Infrarot-spektroskopisch nachgewiesen.^[22,109,110] Diese Beobachtungen sind vor allem auf die sinkende Stabilität der E–E- und E–H-Bindungen mit steigender Ordnungszahl zurückzuführen,^[110] was zur Folge hat, dass die höheren Methan-Analoga, entgegen des Methans (CH₄), endotherme Verbindungen sind.^[22]

Da in dieser Arbeit unter anderem die Reaktivität von Organoelement(IV)-trihydriden (E = Ge, Sn) untersucht wurde, soll nun ein Blick auf die Reaktivität der Element-Wasserstoff-Bindungen geworfen werden. Durch Betrachtung der Elektronegativitäten nach ALLRED-ROCHOW wird deutlich, weshalb sich die Hydrid-Nomenklatur durchgesetzt hat: Wasserstoff (EN_{AR}(H) = 2.20) ist elektronegativer als Germanium (EN_{AR}(Ge) = 2.02), Zinn (EN_{AR}(Sn) = 1.72) und Blei (EN_{AR}(Pb) = 1.55).^[22,26] Die Hydrid-Nomenklatur entspricht jedoch nur bedingt der realen Reaktivität. Neben der Reaktivität als Hydrid besitzt die Element-Wasserstoff-Bindung auch einen protischen Charakter.^[23,43] Die Polarität der Element-Wasserstoff-Bindung hängt maßgeblich von den Substituenten am Gruppe 14-Element ab. So wird die Reaktivität des Wasserstoffatoms, vor allem beim Germanium, durch die Substituenten manipuliert.^[23] Neben der heterolytischen Spaltung der Element-Wasserstoff-Bindung ist ebenfalls eine homolytische Spaltung möglich (Schema 6).^[23,43]



Schema 6: Heterolytische und homolytische Spaltung der E–H-Bindung von Organoelement(IV)-hydriden.^[23,43]

Die heterolytische Spaltung ist entweder durch eine Hydrid-Abstraktion über den Einsatz von Elektrophilen A (H⁺, Trityl-Kation [Ph₃C]⁺, Borane BR₃ etc.; Schema 6, oben) oder durch Deprotonierung mit Metallbasen [M]B (Lithiumorganyle, Lithiumamide, Natriumhydrid etc.; Schema 6, Mitte) zugänglich.^[23,43,111] Homolytisch kann die Element-Wasserstoff-Bindung durch das Verwenden von Radikalstartern (Schema 6, unten) oder auch UV-Licht gespalten werden.^[23,43]

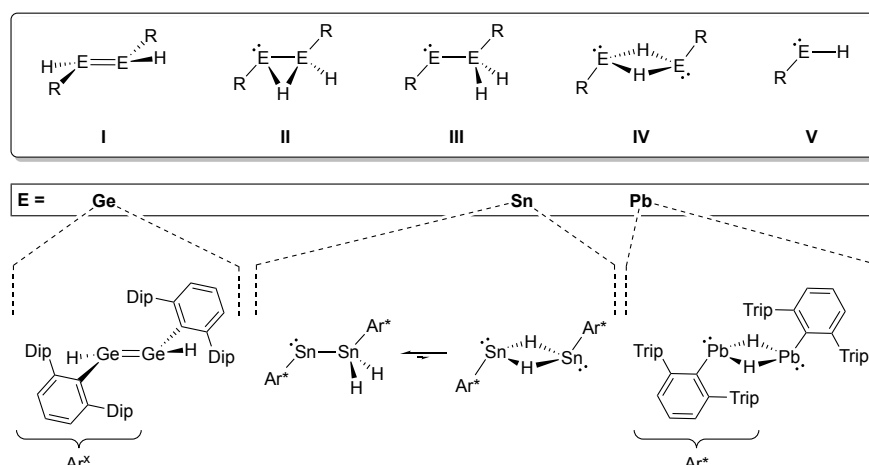
Ein weiterer wichtiger Reaktionstyp der Organoelement(IV)-hydride ist die Hydroelementierung.^[23] Außerdem werden vor allem bei Zinnderivaten Hydrostannolysen, dehydrierende Kupplungen unter der Anwesenheit von geeigneten Katalysatoren oder die oxidative Addition an Metallen beobachtet.^[23,43]

Eine elementare Rolle in der vorliegenden Arbeit spielt die heterolytische Bindungsspaltung von Element-Wasserstoff-Bindungen. Auf diese wird in den Kapiteln 2.3 *Organotetrelkationen* und 2.4 *Organotetrelanionen* genauer eingegangen. Vorerst sollen im folgenden Kapitel jedoch die Organoelement(II)-hydride der schweren Gruppe 14-Elemente Germanium, Zinn und Blei behandelt werden.

2.2.2 Divalente Hydridverbindungen der Gruppe 14

Die Element(II)-dihydride des Germaniums, Zinns und Bleis konnten bis dato nur in einer Wasserstoff-Matrix bei 3.5 Kelvin nachgewiesen werden.^[109] Durch die Substitution eines Hydrids mit einem kinetisch stabilisierenden Liganden ist die Isolierung von Organoelement(II)-hydriden der Gruppe 14 möglich.^[75,112–114] Auch für die niedervalenten Hydridverbindungen eignen sich die entsprechenden Organoelement(II)-halogenide hervorragend als Vorstufen.^[114] So gelang es POWER im Jahr 2000 das terphenyl-basierte Organozinn(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ aus dem entsprechenden -halogenid $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ darzustellen.^[112] Daraufhin folgte 2003, von der Arbeitsgruppe um POWER, das verwandte Organogermanium(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$.^[113] Ein Blei-Analogon wurde bereits von POWER im Jahr 2000 als Zwischenstufe bei der Bildung des Diplumbins Ar_2^*Pb_2 , ausgehend vom Organoblei(II)-bromid $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ und Lithiumaluminiumhydrid, postuliert.^[95] 2017 gelang es schließlich der Arbeitsgruppe WESEMANN das postulierte, thermisch extrem sensitive Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ zu isolieren.^[75] Mittlerweile erwies sich die synthetische Zugänglichkeit über die Halogenidvorstufe $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ als die Praktikabelste.^[115]

Bei TRINQUIERS theoretischen Betrachtungen der EH_2 -Verbindungen als schwere Ethen-Homologe,^[63,116] lassen sich die isomeren Formen auf die organyl-substituierten Derivate übertragen (Schema 7).^[114]



Schema 7: Mögliche isomere Formen der Organoelement(II)-hydride ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) mit den beobachteten Strukturen der terphenyl-basierten Verbindungen $[\text{Ar}^x\text{GeH}]_2$,^[113] $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ^[112] und $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ^[75] im Festkörper und in Lösung (Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl, Ar^x = 2,6-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)phenyl, Ar^* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl). **II** und **V** stellen weitere theoretisch mögliche Formen dar.

Während das Germanium bevorzugt in der *trans*-gefalteten Digermen-Struktur (**I**) vorliegt, zeigen vor allem das Zinn aber auch das Blei nur noch geringe energetische Unterschiede zwischen den isomeren Formen **III** und **IV**. So bestimmen letztlich äußere Einflüsse wie beispielsweise das Ligandensystem oder die Temperatur die tatsächliche isomere Geometrie.^[63,114,117] Bei der Untersuchung der bekannten, vergleichbaren, terphenyl-basierten Organoelement(II)-hydride (Schema 7, unten) wird deutlich, dass das Germaniumderivat $[\text{Ar}^x\text{GeH}]_2$ im Festkörper und in Lösung als Digermen (**I**) und das Bleiderivat $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ als hydrid-verbrückte Spezies (**IV**) vorliegt.^[75,113] Nach ersten Untersuchungen des Zinnderivates $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ konnte im Festkörper die hydrid-verbrückte Form (**IV**) gefunden werden.^[112] In Lösung zeigte sich bei weiteren Studien ein Gleichgewicht zwischen dem Stannylstannylen (**III**) und der hydrid-verbrückten Spezies (**IV**), wobei ersteres im Gleichgewicht bevorzugt wird.^[117] Bei sterisch weniger anspruchsvollen Organozinn(II)-hydriden, wie für das $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$, kann ein schlecht lösliches Tetramer beobachtet werden ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$).^[118]

Bei der Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums des Bleihydrides $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ fällt die außergewöhnlich stark ins Tieffeld verschobene Resonanz des bleigebundenen Hydrides bei $\delta = 35.61$ ppm auf.^[75] Dies liegt im sogenannten SO-HALA-Effekt (engl. spin-orbit heavy-atom effect on the light-atom) begründet.^[119–121] Hierbei kommt es durch Spin-Bahn-Kopplungen von Schweratomen (z.B. Blei(II) oder Thallium(I)) zu starken Entschirmungen der benachbarten Leichtatome, was sich in extremen Tieffeldverschiebungen der NMR-Signale äußert.^[119–121]

Neben den kinetisch stabilisierten Organoelement(II)-hydriden sind auch thermodynamisch stabilisierte Vertreter bekannt, wie z.B. die β -Diketiminat-basierten (NacNac) Germanium(II)- und Zinn(II)-hydride der Form $(^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{EH}$ von der Forschungsgruppe um ROESKY.^[122, 123]

Aufgrund der besonderen elektronischen Situation der Organoelement(II)-hydride (= Tetrylidene, siehe Kapitel 2.1.2 *Tetrylene/Tetrylidene – Carbene und deren höheren Homologe*) und ihrer diversen Reaktivität (siehe 2.2.1 *Tetravalente Hydridverbindungen der Gruppe 14*) zeigen diese vielfältige Reaktionen. Hierzu zählen die Aktivierung kleiner Moleküle in Form von Hydroelementierungen,^[124, 125] Reaktionen mit nicht-aktivierten Olefinen^[126] aber auch katalytische Einsatzmöglichkeiten.^[127]

Neben den Organoelement(IV)- und Organoelement(II)-hydriden der Gruppe 14 spielen Organotetrelkationen in dieser Arbeit ebenfalls eine wichtige Rolle. Hierbei können die vorgestellten Hydridverbindungen als Edukte für ebendiese dienen. Auf die Organotetrelkationen wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

2.3 Organotetrelkationen

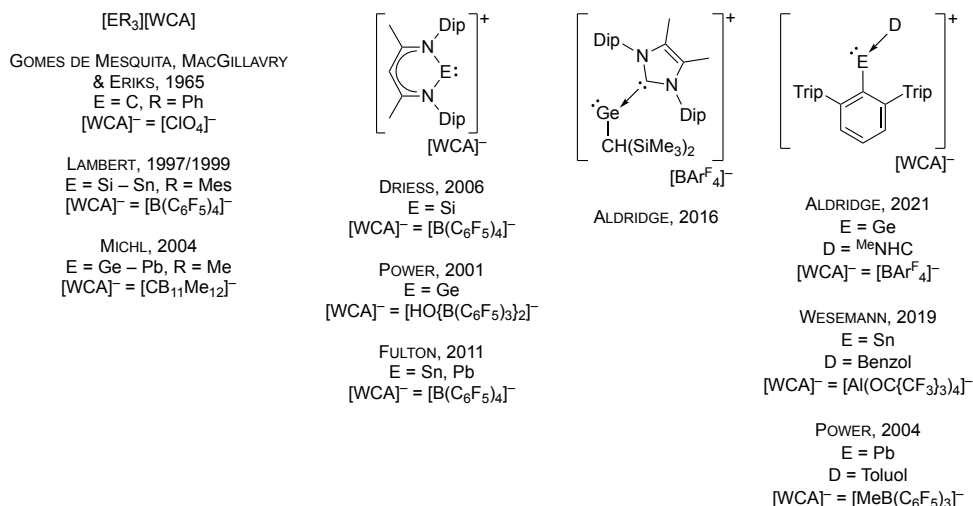
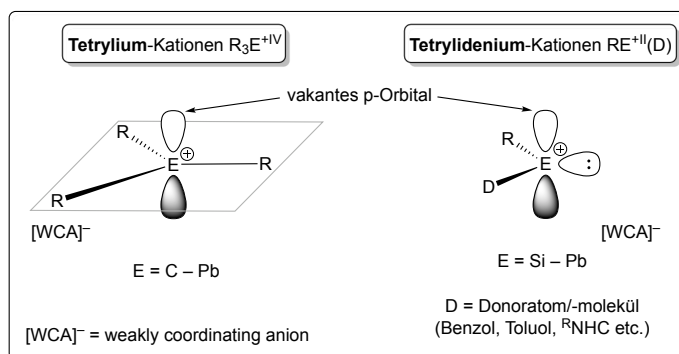
Die einfachsten Vertreter der Organotetrelkationen sind die dreifach koordinierten Carbeniumionen ($E = C$) der Form R_3C^+ (Koordinationszahl ≥ 5 = Carboniumionen). Sie besitzen ein positiv geladenes zentrales sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom mit einer planaren Geometrie. Das p-Orbital des Zentralatoms, welches orthogonal zur Substituenten-Ebene (R) steht, ist vakant. Dieser intrinsische Elektronenmangel, aufgrund des Elektronensextetts, manifestiert sich in einer hohen Elektrophilie und LEWIS-Acidität.^[65]

Für die höheren Homologe der Gruppe 14 sind ebenfalls solche Verbindungen bekannt, wobei die Vertreter mit der Oxidationsstufe +IV als Tetrylium-Ionen bezeichnet werden. Des Weiteren gibt es für $E = Si - Pb$ auch Vertreter in der Oxidationsstufe +II, wobei hier (analog zu den Tetrylidenen) die Nomenklatur der Tetrylidenium-Ionen verwendet werden kann. Diese zeichnen sich durch ein freies Elektronenpaar am elektrophilen Gruppe 14-Element aus, weshalb diese, trotz ihrer LEWIS-Acidität, auch eine nicht zu vernachlässigende LEWIS-Basizität besitzen. Aufgrund der genannten Charakteristika stellen die Organotetrelkationen ein interessantes Forschungsthema dar, wobei speziell die LEWIS-amphotere Beschaffenheit der Organotetrel(II)-kationen für Katalysen von großem Interesse ist.^[128]

Die zwei vorgestellten kationischen Verbindungsklassen mit ausgewählten Verbindungen aus der Literatur sind in Schema 8 dargestellt.^[65, 129–139] Das Triphenylmethyl-Kation (auch Trityl-Kation oder Tritylium-Ion genannt) wurde bereits 1901 von NORRIS und WENTZEL beobachtet,^[65] jedoch strukturell erst 1965 als Perchlorat-Salz charakterisiert.^[129] Daran wird deutlich, dass Carbeniumionen aufgrund ihrer Reaktivität lange Zeit nur als kurzlebige, reaktive Intermediate in klassischen elektrophilen Reaktionen, wie elektrophile Aromatensubstitutionen (S_EAr), elektrophile Additionen an Alkene oder nukleophile Substitutionsreaktionen (S_N1), betrachtet wurden.^[65]

Durch die Wahl geeigneter Substituenten lassen sich nicht nur Carbeniumionen, sondern auch höhere Tetrylium-Kationen darstellen, wie LAMBERT und MICHL zeigten.^[130–132] Eine kinetische Stabilisierung ist hierbei unabdingbar. Neben der kinetischen Stabilisierung ist vor allem für die noch elektrophileren und reaktiveren Tetrylidenium-Ionen oft auch eine thermodynamische Stabilisierung durch Donoratome oder -moleküle nötig. Ein Beispiel hierfür sind die β -Diketiminat-basierten Tetrylidenium-Kationen von DRIESS, POWER und FULTON, in welchen die thermodynamische Stabilisierung intramolekular bewerkstelligt wird.^[133–135] Beispiele für intermolekular thermodynamisch stabilisierte Tetrylidenium-Kationen lieferten unter anderem die Arbeitsgruppen um ALDRIDGE, WESEMANN und POWER.^[136–139] Bemerkenswert am Stannylidenium-

und Plumbyleniumkation von WESEMANN und POWER ist die thermodynamische Stabilisierung durch eine Arenkoordination des Lösemittels Benzol bzw. Toluol oder auch *o*-Difluorbenzol.^[10, 12, 138, 139] Das Stannylidenium-Kation wird zusätzlich über einen der *ortho*-ständigen Aromaten des Ligandenrückgrats stabilisiert.^[138]



Schema 8: Tetrylium- ($E^{+IV} = C - Pb$) und Tetrylidenium-Ionen ($E^{+II} = Si - Pb$) mit schwach koordinierenden Anionen (WCAs, engl. weakly coordinating anions). Hierfür wurden einige ausgewählte Beispiele aus der Literatur abgebildet (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl, $[BAR^F_4]^-$ = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat, ^{Me}NHC = 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden, $[Al(OC\{CF_3\}_3)_4]^- = [Al(O^tBu^F)_4]^-$ = Tetrakis(nonafluor-*tert*-butoxy)aluminat).^[65, 129–139] Anmerkung: Nicht alle gezeigten kationischen Verbindungen wurden strukturell charakterisiert.

Hervorragend zur Darstellung solcher kationischen Gruppe 14-Element-Verbindungen eignen sich neben anderen Methoden (wie z.B. Allyl-Abgangsgruppen^[131]) die Hydrid-Abstraktion, mittels $[Ph_3C][WCA]$ an E–H-Bindungen (WCA: *vide infra*), und die Halogenid-Abstraktion, mittels $[AM][WCA]$ (AM = Alkalimetall) oder $Ag[WCA]$ an E–X-Bindungen (X = Halogenid).^[65, 140]

All diese vorgestellten kationischen Gruppe 14-Verbindungen gehen mit einer Gemeinsamkeit einher: Zur Stabilisierung ebendieser spielen nicht nur die Substituenten eine zentrale Rolle, sondern insbesondere auch das schwach koordinierende Anion (WCA) und ein für das jeweilige System geeignetes, chemisch inertes, nicht-LEWIS-basisches oder -nukleophiles, aber dennoch polares Lösemittel.^[140] Auf die schwach koordinierenden Anionen soll im anschließenden Kapitel genauer eingegangen werden.

2.3.1 Schwach koordinierende Anionen (WCAs)

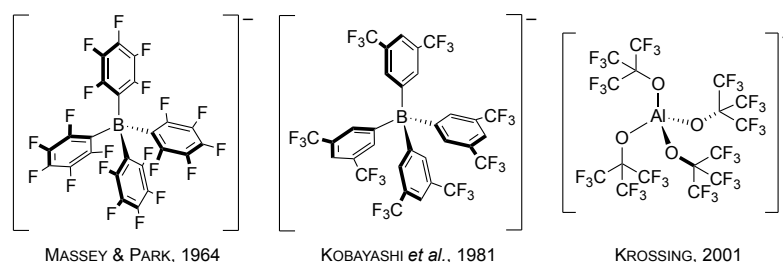
Schwach koordinierende Anionen (WCAs – engl. weakly coordinating anions) bezeichnen im Allgemeinen weitestgehend chemisch inerte Anionen, welche nur schwach mit kationischen Spezies wechselwirken. Dies wird ermöglicht, indem starke, elektrostatische COULOMBSche Wechselwirkungen effektiv herabgesetzt werden.^[141,142]

In den 1970ern wurde ursprünglich von „nicht koordinierenden Anionen“ gesprochen. Dieser Ausdruck wurde allerdings mittlerweile durch Kristallstrukturanalysen revidiert, da komplexe Anionen, wie beispielsweise BF_4^- , ClO_4^- oder SbCl_6^- , im Festkörper durchaus an Kationen koordinieren können.^[141–143] Obwohl eine „Nicht-Koordination“ im Festkörper bis dato nicht realisiert werden konnte, gibt es heutzutage anionische Spezies, deren Eigenschaften denen eines nicht koordinierenden Anions sehr nahe kommen.^[141,142]

Zur Herabsetzung der COULOMBSchen Wechselwirkungen sollte ein schwach koordinierendes Anion:

- möglichst groß und kugelförmig sein,
- eine geringe elektrische Ladung besitzen,
- welche über das gesamte Anion delokalisiert sein sollte, sowie
- gering polarisierbar sein.^[144,145]

Durch diese Eigenschaften ist teilweise auch eine Löslichkeit in weniger polaren Lösemitteln möglich. Außerdem besitzt das WCA weder basische noch nukleophile Angriffstellen, was diese thermodynamisch stabil und kinetisch inert macht. Umgesetzt wird dies indem WCAs aus chemisch inerten, nicht nukleophilen funktionellen Gruppen bestehen, über welche die negative Ladung delokalisiert ist.^[141,142,144,145] In der Literatur haben sich hierbei vor allem fluorierte Gruppen etabliert. Gängige WCAs sind fluorierte Borate der Art $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[146] und $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ ^[147–149] (mit $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) und fluorierte Alkoxyaluminate wie das $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ -Anion^[150] (mit $^t\text{Bu}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$), nach KROSSING, welche in Schema 9 zu sehen sind.



Schema 9: Übersicht gängiger WCAs.^[141, 142, 146–150]

Mit den gezeigten WCAs ist es möglich, reaktive, labile, elektrophile oder oxidierende Kationen zu isolieren und stabilisieren. Die Wahl des WCAs hängt dabei jedoch maßgeblich von der Stabilität, Elektrophilie und Oxidationskraft des zu stabilisierenden Kations ab.^[144] So finden die WCAs Anwendung in der chemischen Grundlagenforschung und in der angewandten chemischen Forschung. Zu nennen wären hierbei vor allem die Koordinationspolymerisation von Olefinen, die organische Katalyse oder die Verwendung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren und ionischen Flüssigkeiten.^[144, 145, 151, 152] Neben den bereits gezeigten Boraten und Alkoxyaluminaten sind auch noch viele weitere WCAs, wie z.B. Carborate, in der Literatur zu finden,^[141, 142] auf welche in dieser Arbeit aber nicht weiter eingegangen wird, da lediglich das $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ -Anion und das $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion verwendet wurden.

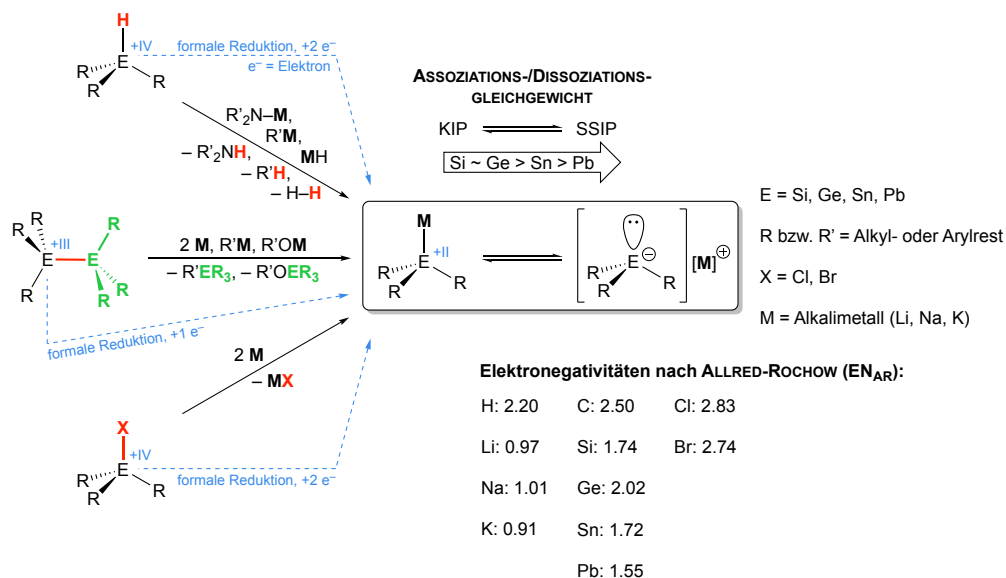
Nachdem nun die Organotetrelkationen und die dafür essentiellen schwach koordinierenden Anionen präsentiert wurden, soll eine weitere, für diese Arbeit elementare, Verbindungsklasse vorgestellt werden, die Organotetrelanionen.

2.4 Organotetrelanionen

Die Kohlenstoff-Vertreter der Organotetrelanionen sind die Carbanionen. Sie sind negativ geladene, dreifach substituierte Kohlenstoffatome und besitzen damit ein Elektronenoktett.^[65] Aufgrund des freien Elektronenpaares sind sie elektronenreich und stark nukleophile LEWIS-Basen und weisen demnach eine hohe Reaktivität auf.^[65] In Form von Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen, wie Lithiumorganyle oder GRIGNARD-Reagenzien, lassen sich diese unter Schutzgas-Atmosphäre (Stickstoff oder Argon) isolieren und sind als solche in der organischen, element- sowie metallorganischen Chemie nicht wegzudenken.^[23, 65] Aufgrund der starken Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen, insbesondere die der Lithium-Kohlenstoff-Bindungen, sind diese vornehmlich ionischen Charakters, mit jedoch beträchtlichem Kovalenz-Anteil.^[23, 153]

Die schweren Homologe der Tetrylanionen ($E = \text{Si} - \text{Pb}$), die Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyanionen, sind ebenfalls bekannt,^[65] wobei auf die Silylanionen im Folgenden nicht eingegangen wird. Die entsprechenden Tetryl-Alkalimetall-Verbindungen liegen in einem Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht zwischen einem Kontaktionenpaar (KIP, Assoziation, Schema 10, Gleichgewicht links) und einem solvens-separierten Ionenpaar (SSIP, Dissoziation, Schema 10, Gleichgewicht rechts) vor.^[23] Die Lage des Gleichgewichtes ist dabei maßgeblich abhängig vom Lösemittel, von Komplexbildnern, sowie von den Substituenten am Gruppe 14-Element und dem Gruppe 14-Element selbst.^[23, 65, 154, 155] So ist die Assoziation in das Kontaktionenpaar bei den leichteren Homologen eher zu beobachten als bei den schwereren Homologen der Gruppe 14, bei welchen tendenziell die Dissoziation in das solvens-separierte Ionenpaar beobachtet wird (abnehmende Assoziation in der Reihe: $\text{R}_3\text{Si}^- \approx \text{R}_3\text{Ge}^- > \text{R}_3\text{Sn}^- > \text{R}_3\text{Pb}^-$).^[156] Besonders für die Organostannylanionen sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper beide Arten von Ionenpaaren (KIP & SSIP) bekannt.^[157–159] Des Weiteren sinkt mit zunehmender Ordnungszahl die BRØNSTED-Basizität ebenfalls in der Reihe: $\text{R}_3\text{Si}^- > \text{R}_3\text{Ge}^- > \text{R}_3\text{Sn}^- > \text{R}_3\text{Pb}^-$.^[22] Auch wenn es sich bei den Arbeiten von APELOIG um ein Silenyl-Anion handelt, welches in Benzol als Kontaktionenpaar und in Tetrahydrofuran als solvens-separiertes Ionenpaar vorliegt, wird die Lösemittel-Abhängigkeit solcher Gleichgewichte sehr deutlich.^[160]

Neben dem Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht sind in Schema 10 die gängigsten Darstellungsmöglichkeiten der schweren Tetrylanionen graphisch dargestellt, wobei mit allen Reaktionen formal eine Reduktion des Gruppe 14-Elementes einhergeht (blau hervorgehoben).^[23, 65, 161]



Schema 10: Möglichkeiten zur Darstellung der Tetrylanionen $[R_3E][M]$ und deren Gleichgewicht zwischen Assoziation und Dissoziation ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$; $X = \text{Cl, Br}$; $M = \text{Alkalimetall}$).^[23, 65, 156] Die Elektronegativitäten sind nach ALLRED-ROCHOW angegeben.^[22, 26]

Organoelementhydride, welche in dieser Arbeit ebenso eingesetzt werden, können mit starken Basen wie Alkalimetallhydriden,^[162] -amiden,^[163] oder -organylen^[164, 165] deprotoniert werden (Schema 10, oben). Des Weiteren können mittels Alkalimetallen, Alkalimetallorganylen oder -alkoxiden Element-Element-Bindungen reaktiv gespalten werden,^[166, 167] wobei sich diese Methode, neben den niederen Homologen, vor allem für die Synthese von Plumbylanionen bewährt hat (Schema 10, Mitte).^[167, 168] Zudem ist sowohl für die Plumbylanionen als auch für die Germyl- und Stannylanionen, die Reduktion der entsprechenden Organoelementhalogenide gängig (Schema 10, unten).^[169]

Die vorgestellten Tetrylanionen sind aufgrund ihrer hohen Nukleophilie bzw. LEWIS-Basizität als Ausgangsmaterialien für eine diverse elementorganische Chemie prädestiniert, da sie vielfältige Substitutions- und Additionsreaktionen sowohl an Hauptgruppen- als auch an Übergangsmetall-Elektrophilen zeigen.^[22, 49, 161, 170–173] Hierzu sollte erwähnt werden, dass bei den Substitutions- und Additionsreaktionen unter anderem Einelektronen-Transfer-Reaktionen beobachtet und diskutiert werden.^[49] Neben diesen Reaktionen lassen sich außerdem, ausgehend von den Tetrylanionen, durch Hydrolyse die entsprechenden Hydridverbindungen darstellen ($E = \text{Si} - \text{Sn}$).^[170, 171]

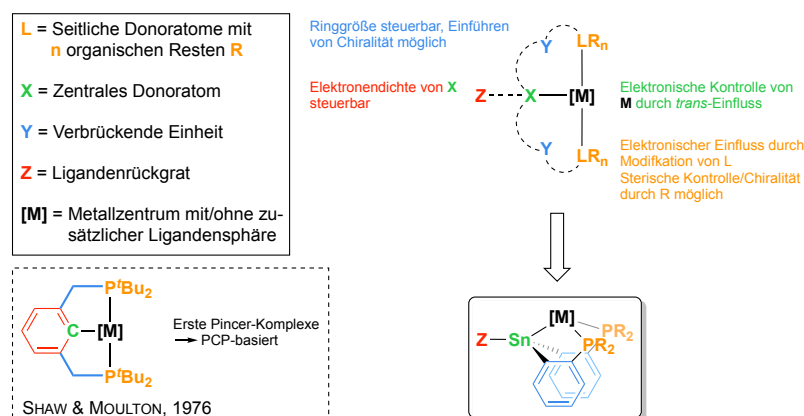
Zusätzlich können organische Moleküle, wie beispielsweise Carbonylverbindungen, mithilfe solcher Tetrylanionen tetryliert werden, wobei vor allem die Stannylanionen hilfreiche Reagenzien für die organische Synthese darstellen.^[49,174]

Aufgrund dieser vorgestellten Reaktivitäten bieten die Organotetrelanionen vielfältige Möglichkeiten zum Aufbau von Bindungen zwischen Gruppe 14-Elementen und anderen Elementen des Periodensystems. Dies wurde sich in dieser Arbeit unter anderem für die Darstellung von P_{Sn}P-Pincersystemen zunutze gemacht. Auf diese wird im hier anschließenden Kapitel genauer eingegangen.

2.5 PSnP-basierte Pincersysteme

Da die Arbeit sich im Bezug auf PEP-Pincersysteme ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$) fast ausschließlich mit dem Element Zinn ($E = \text{Sn}$) beschäftigt, soll hier lediglich ein Überblick über PSnP-basierte Pincersysteme gegeben werden. Die PGeP-Pincersysteme werden teilweise erwähnt, auf die PSiP-Pincersysteme wird nicht genauer eingegangen, da diese in der Literatur bereits sehr gut untersucht sind.^[175]

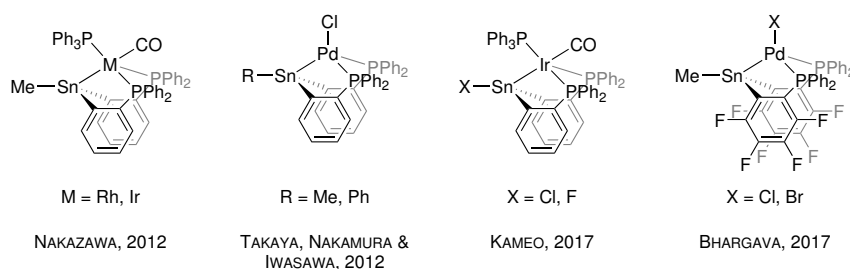
Pincersysteme sind tridentate Liganden, die meist eine *meridionale* (*mer*) Geometrie bevorzugen, welche jedoch maßgeblich von den Substituenten abhängt, weshalb auch *faciale* (*fac*) Anordnungen möglich sind. Sie umschließen das koordinierte Metallatom wie eine Zange (engl. pincer) und bilden dabei meist thermodynamisch stabile, robuste Verbindungen aus.^[176,177] In Schema 11 ist der schematische Aufbau eines Pincerkomplexes dargestellt.^[176] Im linken unteren Eck sind die ersten literaturbekannten Pincerkomplexe, über welche 1976 SHAW und MOULTON erstmals berichteten, zu sehen.^[178] Jene sind PCP-basiert.



Schema 11: Schematische Darstellung des allgemeinen Aufbaus von Pincersystemen, orientiert an der Visualisierung von CRABTREE.^[176]

Pincerliganden bestehen aus einem Ligandenrückgrat **Z**, über welches mithilfe von geeigneten Substituenten die Elektronendichte des zentralen Donoratoms **X** gesteuert werden kann (Schema 11). Dieses hat einen maßgeblichen elektronischen (*trans*-)Einfluss auf das oft sehr starr komplexierte Metallatom **M**.^[176] Auf solche kooperativen Ligandeneffekte soll im Kapitel 2.7 *Kooperativer Ligandeneinfluss auf Übergangsmetalle* detaillierter eingegangen werden. Über zwei verbrückende Einheiten **Y**, über welche die Ringgröße des gebildeten Metallkomplexes gesteuert werden kann und welche das Einführen von Chiralität ermöglichen, ist das zentrale Donoratom **X** mit den seitlichen Donoratomen **L** verknüpft.^[176] Über die daran gebundenen organischen Reste **R** können sowohl die elektronischen Eigenschaften von **L** und damit die des Metallzentrums **M** beeinflusst als

auch eine sterische Abschirmung ermöglicht werden.^[176] Des Weiteren kann über diese ebenfalls Chiralität eingebracht werden.^[176,179] Das Zusammenspiel all dieser Faktoren ermöglicht eine gezielte Modifizierung dieser Pincersysteme. Aufgrund ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften sind Pincer-Metall-Komplexe für homogene Katalysen von Bedeutung und hohem Interesse.^[176,177,179] Die Donoratome sind für die entsprechenden Pincerliganden namensgebend, welche schematisch entsprechend LXL-Pincer genannt werden. Die in der Arbeit verwendeten PSnP-Pincersysteme besitzen somit als zentralen Donor ein Zinnatom, die seitlichen Donoren sind Phosphoratome. Die Literatur zeigt eine Bandbreite an palindromischen PEP-basierten Pincersystemen ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$).^[180–183] Im Folgenden ist lediglich eine Auswahl an PSnP-Pincersystemen geschaffen (Schema 11, unten). Hierbei entsprechen die verbrückenden Einheiten Y jeweils einem Phenylring, an welchem das Zinn- und das Phosphoratom zueinander *ortho*-ständig gebunden sind. Diese Pincersysteme besitzen aufgrund der tetraedrischen Umgebung des Zinnatoms in der Regel eine *faciale* Geometrie am Metallzentrum, was an den Beispielen in Schema 12 deutlich wird.^[184–187]



Schema 12: Literaturbekannte palindromische PSnP-basierte Pincer-Metall-Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium, Iridium und Palladium.^[184–187]

In der Literatur sind bezüglich des in dieser Arbeit verwendeten Pincersystems nur wenige Beispiele zu finden. Diese beschränken sich auf die Übergangsmetalle Rhodium, Iridium und Palladium.^[184–187] Zugänglich sind sie über Zinn-Kohlenstoff-^[184] oder Zinn-Halogenid-Bindungsspaltungen^[186] sowie oxidative Additionen^[187] am Übergangsmetall. Die Route der oxidativen Addition spielt, neben einer anionischen PSnP-Pincervorstufe, auf welche im Kapitel 4.9.1 *Darstellung der PEP-Pincer-Vorstufen* eingegangen werden soll, in dieser Arbeit ebenfalls eine Rolle.

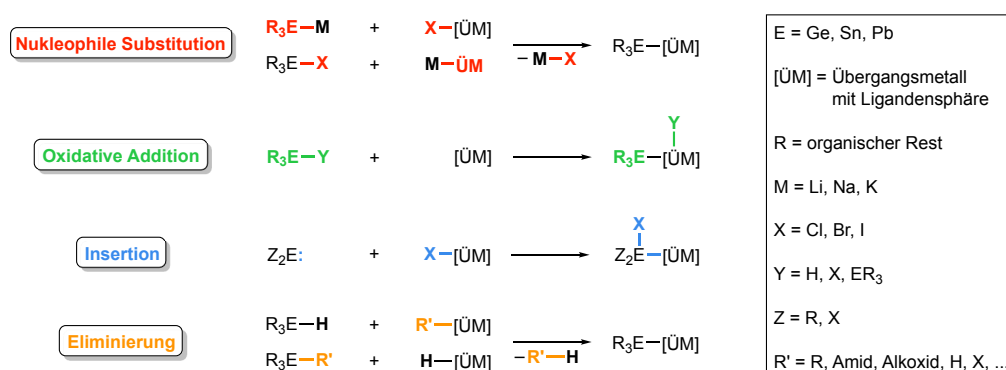
Nachdem ein kleiner Überblick über PSnP-Pincersysteme gegeben wurde, soll im nächsten Kapitel auf den größten Schwerpunkt der Arbeit eingegangen werden, auf die Übergangsmetall-Koordinationschemie der Tetrele.

2.6 Übergangsmetall-Koordinationschemie der Tetrele – Metalltetryle, -tetrylidene, -tetrelydine und Metallotetrylene

Die metallorganische Chemie der Nebengruppen-Elemente befasst sich mit der Kombination von Übergangsmetallen und organischen Fragmenten in einem Molekül.^[188] Durch den Wechsel vom Kohlenstoff, welcher den Grundbaustein der organischen Chemie darstellt, zu seinen höheren Homologen (Germanium, Zinn und Blei) in der Peripherie eines redoxaktiven Übergangsmetall-Zentrums können neue und interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Nicht zuletzt aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Befähigung der Gruppe 14-Elemente ihre Oxidationsstufen zu wechseln. Aus diesen Gründen sind solche heterobimetallische Komplexe ein interessantes Forschungsgebiet.^[189–191]

2.6.1 Metalltetryle

Der Aufbau von Bindungen zwischen den schweren Gruppe 14-Elementen (E = Ge, Sn und Pb) und Übergangsmetallen ist über viele verschiedene Synthesestrategien möglich. In Schema 13 ist eine Übersicht über vier gängige Methoden zur Darstellung solcher Bindungen, exemplarisch anhand von Metall-Tetryl-Komplexen, dargestellt.^[49]



Schema 13: Darstellungsmöglichkeiten von Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Bindungen anhand von Übergangsmetalltetryl-Komplexen.^[49]

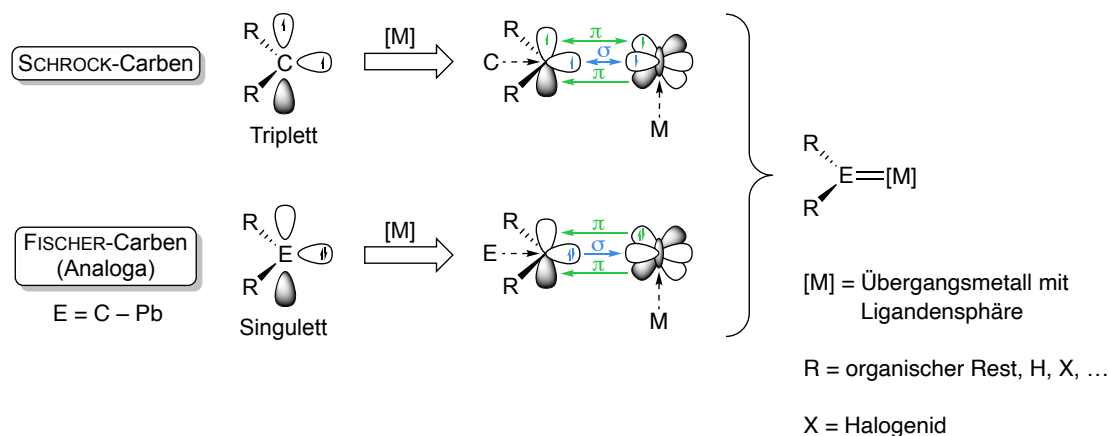
Ein Syntheseweg, welcher unter anderem auch in dieser Arbeit angewendet wird, ist die nukleophile Substitution (Schema 13, 1. Zeile). Dies gelingt sowohl durch Umsetzen eines Organotetrel-Nukleophils ($\text{R}_3\text{E}-\text{M}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) mit einem Übergangsmetall-Elektrophil ($\text{X}-[\text{ÜM}]$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als auch umgekehrt unter Eliminierung des entsprechenden Alkalimetallhalogenids.^[49] Eine weitere Möglichkeit ist die oxidative Addition eines Organoelementhydrids, -halogenids oder Ditetrelans ($\text{R}_3\text{E}-\text{Y}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{X}, \text{ER}_3$) an einem Übergangsmetall, welches zur Zwei-Elektronen-Oxidation imstande ist ($\text{M}^{(+)\text{n}} \rightarrow \text{M}^{(+)\text{n}+2}$, mit $\text{n} \in \mathbb{N}$) (Schema 13, 2. Zeile).^[49] Neben der Insertion von Tetrylidenen (Z_2E) in eine Übergangsmetall-Halogenid-Bindung ($\text{X}-[\text{ÜM}]$) (Schema 13, 3. Zeile) können über Eliminierungsreaktionen von Alkanen, Aminen, Alkoholen,

Wasserstoff oder auch Halogenwasserstoff-Verbindungen ($R'-H$; $R' = \text{Alkylrest, Amid, Alkoxid, H, X, ...}$) Übergangsmetalltetryl-Verbindungen dargestellt werden (Schema 13, 4. Zeile).^[49] Dies wird durch das Umsetzen von Organoelementhydriden (R_3E-H) mit entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen ($R'-[ÜM]$) erreicht.^[49] Darüber hinaus sind solche Eliminierungsreaktionen durch den Einsatz von Übergangsmetallhydriden ($[ÜM]-H$) mit den entsprechenden Organotetrelverbindungen (R_3E-R') ebenfalls zu bewerkstelligen.^[49]

Neben Einfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und Gruppe 14-Elementen sind für diese Arbeit vor allem die entsprechenden Mehrfachbindungen von besonderem Interesse. Aufgrund dessen wird im nächsten Kapitel auf die höheren Homologe der Übergangsmetall-Carbene, die Metalltetrylidene, eingegangen.

2.6.2 Metalltetrylidene

Die bekanntesten Vertreter der Metall-Tetrylene bzw. -Tetrylidene sind die Übergangsmetall-Carben-Komplexe. Dabei wird aufgrund der Reaktivität des Carbenkohlenstoffs zwischen zwei Betrachtungen unterschieden: Übergangsmetall-Carben-Komplexe mit einem nukleophilen Carbenkohlenstoff (Triplett-Carben) werden als SCHROCK-Carbene und jene mit einem elektrophilen Carbenkohlenstoff (Singulett-Carben) als FISCHER-Carbene bezeichnet (Schema 14).^[23, 192, 193]



Schema 14: Schematische Darstellung der Orbital-Wechselwirkungen in nukleophilen SCHROCK- und elektrophilen FISCHER-Carbenen bzw. FISCHER-Carben-Analoga.^[23, 193] Hierbei können die höheren Homologe ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$), aufgrund der Tatsache, dass diese bevorzugt im Singulett-Zustand vorliegen, als FISCHER-Carben-Analoga betrachtet werden.^[192–197] Beide Beschreibungen sind als Grenzfälle zu verstehen.^[23, 192]

Aufgrund der Tatsache, dass die höheren Homologe des Kohlenstoffs ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$) als Tetrylidene bevorzugt im Singulett-Zustand vorliegen, können diese als FISCHER-Carben-ähnliche Komplexe betrachtet werden.^[194–197] Beide Beschreibungen

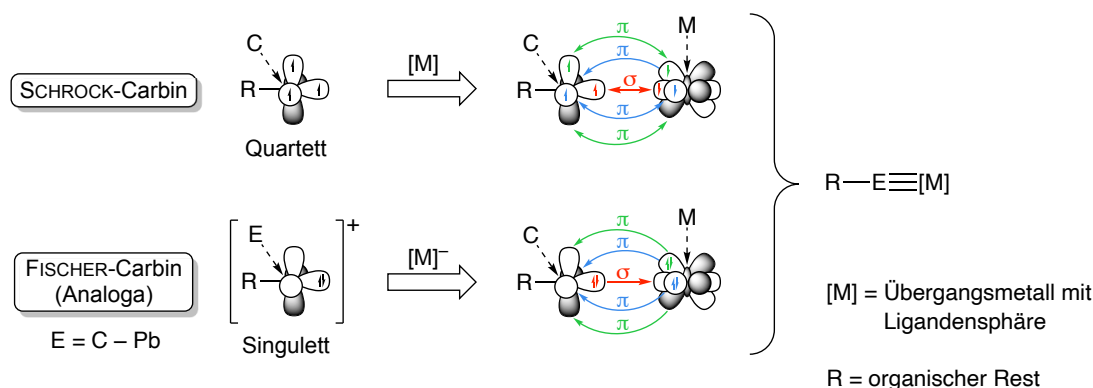
in Schema 14 sind als Grenzfälle zu verstehen, wobei diese in der Realität oftmals ineinander verschwimmen.^[23,192] Während in SCHROCK-Carbenen (Schema 14, oben) zwei überwiegend unpolare Wechselwirkungen vorliegen, kann bei FISCHER-Carbenen (Schema 14, unten) ein Wechselspiel zweier entgegengerichteter dativer Wechselwirkungen geschlossenschaliger Fragmente formuliert werden.^[23] SCHROCK-Carbene besitzen charakteristischerweise Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt am Carbenkohlenstoff und eine starke Metall-Kohlenstoff- π -Rückbindung, was eine Beschreibung als dianionisches Fragment $[\text{CR}_2]^{2-}$ nach SCHROCK ebenfalls berechtigt.^[23] FISCHER-Carbene hingegen werden durch low-spin-Übergangsmetallfragmente, resultierend aus π -Akzeptor-Liganden, wie beispielsweise Kohlenmonoxid, und π -Donor-Substituenten (z.B. OR, NR_2) am Carbenkohlenstoff begünstigt.^[23] Aufgrund des elektronenarmen Metallzentrums ist die π -Rückbindung tendenziell von geringer Natur.^[23] In quantenchemischen Rechnungen konnte zudem gezeigt werden, dass die ohnehin gering ausgeprägten π -Rückbindungen der höheren FISCHER-Carben-artigen Metalltettrylidene mit zunehmender Ordnungszahl weiter abgeschwächt sind.^[194,196,198,199] Die Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Bindungen sind jedoch auch abhängig von den Substituenten am Übergangsmetall- und am Gruppe 14-Fragment, weshalb eine Vielzahl diverser Bindungstypen möglich ist und eine Bindungsanalyse stets in Betracht gezogen werden sollte.^[194,197]

Neben den, erstmals von MARKS und LAPPERT beschriebenen, Übergangsmetalltettryliden-Komplexen ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[200–203] sind mittlerweile einige weitere Beispiele in der Literatur zu finden.^[189,197] Nachdem die Metall-Gruppe 14-Element-Doppelbindungen vorgestellt wurden, soll im folgenden Kapitel auf die entsprechenden Dreifachbindungen eingegangen werden, die Metalltettrylidine.

2.6.3 Metalltettrylidine

Analog zu den Übergangsmetall-Carben-Komplexen, mit der Unterscheidung in SCHROCK- und FISCHER-Carbene, wird ebenfalls zwischen SCHROCK- und FISCHER-Carbinen differenziert. Es wird also zwischen Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit einem nukleophilen (SCHROCK-Carbin) und einem elektrophilen (FISCHER-CARBIN) Carbin-Kohlenstoff unterschieden, obgleich die Unterschiede bei den Carbin-Komplexen weniger stark ausgeprägt sind.^[23,194] Die Bindungsverhältnisse können auf der Grundlage des DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modells beschrieben werden, wobei es für FISCHER-Carbene hilfreich ist, das Carbin bzw. Tettrylidin als kationisches $[\text{R-E}]^+$ und das Übergangsmetall als anionisches $[\text{M}]^-$ Fragment zu betrachten.^[23] Die Beschreibung der höheren Homologe als FISCHER-Carbin-Analoga ist zutreffend, da, wie in Kapitel 2.1.4 *Ditetreline – Alkine und deren höheren Homologe* bereits ge-

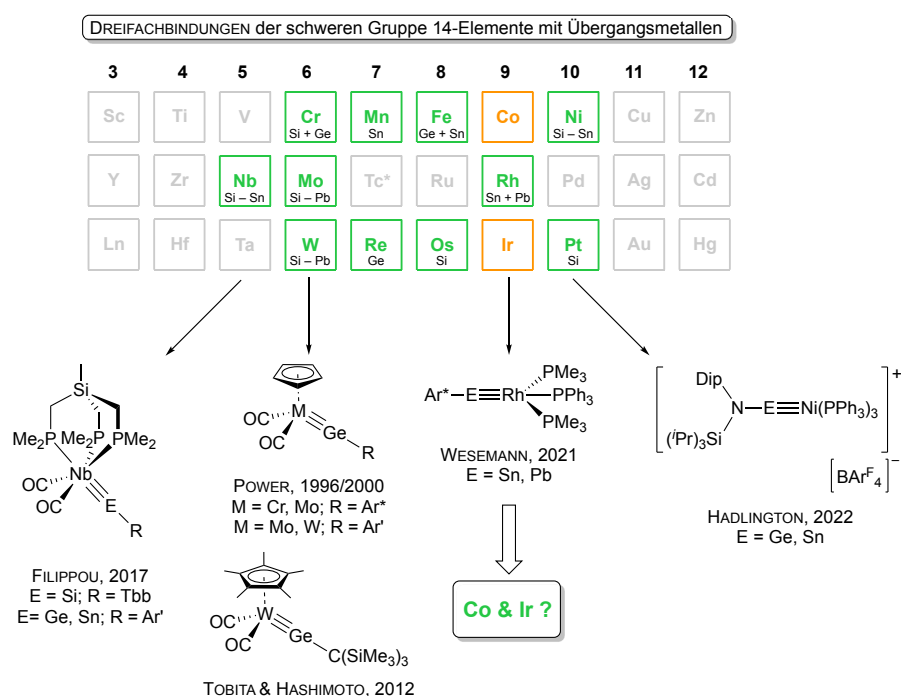
zeigt wurde, der Quartett-Zustand für die höheren Homologe energetisch ungünstig ist.^[90,91,93] So können für die SCHROCK-Carbide der Grenzfall aus der Bildung ausgehend vom Quartett-Zustand ($E = C$) und für die FISCHER-Carbide bzw. -Carbin-Analoga der Grenzfall aus der Bildung ausgehend vom Singulett-Zustand betrachtet werden (Schema 15).^[193,194,197,204–206] Anstelle des Quartett-Zustandes für die SCHROCK-Carbide ist alternativ auch eine Beschreibung ausgehend vom Dublett-Zustand möglich.^[207]



Schema 15: Schematische Darstellung der Orbital-Wechselwirkungen in nucleophilen SCHROCK- und elektrophilen FISCHER-Carbinen bzw. FISCHER-Carbin-Analoga. Hierbei können die höheren Homologen ($E = Ge, Sn, Pb$), aufgrund der Tatsache, dass diese bevorzugt im Singulett-Zustand vorliegen, als FISCHER-Carbin-Analoga betrachtet werden. Beide Beschreibungen sind als Grenzfälle zu verstehen.^[23,192,193,204–206]

Durch quantenchemische Rechnungen konnte von PANDEY, FRENKING und NAGASE gezeigt werden, dass die schweren Homologe der Carbide einen Mehrfachbindungscharakter aufweisen.^[204–207] Für ausgewählte Dreifachbindungen zwischen Gruppe 14-Elementen ($E = Si - Pb$) und den Elementen der Gruppe 6 ($M = Cr, Mo, W$) manifestierten sich für die σ -Hinbindungen deutlich geringere Beiträge als für die π -Rückbindungen.^[204,206]

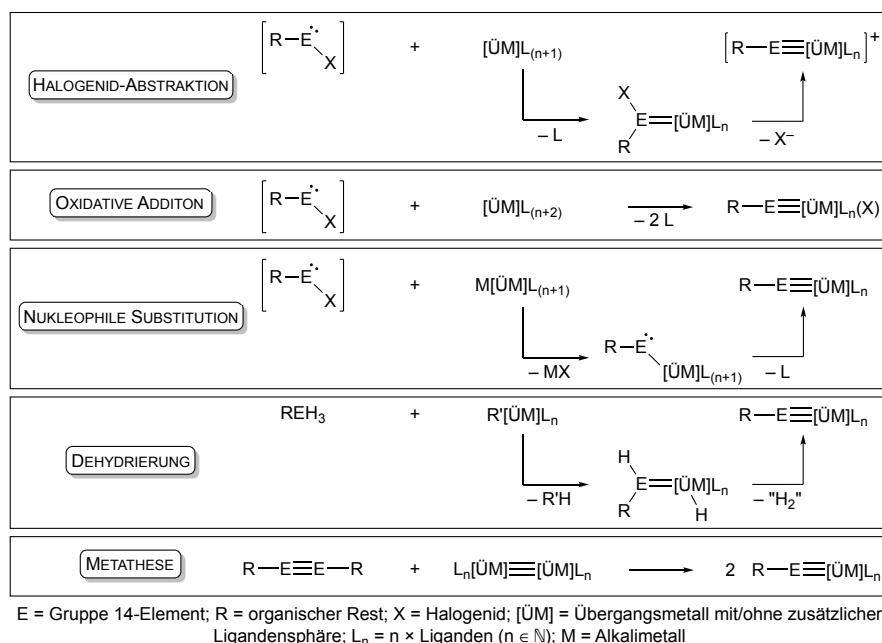
Dreifachbindungen zwischen den schweren Gruppe 14-Elementen ($E = Si - Pb$) und Übergangsmetallen (M) sind von hohem akademischen Interesse. So wurden beispielsweise von den Gruppen um POWER, TOBITA, HASHIMOTO, HADLINGTON, WESEMANN und vor allem FILIPPOU mittlerweile über einige $E \equiv M$ -Dreifachbindungen der Übergangsmetalle Niob,^[208,209] Chrom,^[210] Molybdän,^[209–219] Wolfram,^[209,210,212,214–216,220–225] Mangan,^[209,226] Rhenium,^[209,227] Eisen,^[228] Rhodium^[15,229] und Nickel^[230] berichtet.^[231] In Schema 16 ist eine Übersicht der bekannten Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-Dreifachbindungen mit ausgewählten Beispielen abgebildet.^[15,208–232]



Schema 16: Übersicht über bekannte Dreifachbindungen zwischen Gruppe 14-Elementen und Übergangsmetallen mit ausgewählten Beispielen (Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Ar' = 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, Tbb = 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl).^[15, 208–232]

MAX WIDEMANN konnte im Rahmen seiner Dissertation in der Arbeitsgruppe WESEMANN bereits ein Rhodiumstannylydin und -plumbylydin darstellen (Schema 16).^[15, 229] Im Rahmen dieser Arbeit soll der Fokus vor allem auf den zwei weiteren Elementen der Gruppe 9, mit der Fragestellung, ob die Synthese von Cobalt- und Iridiumtetrylidenen möglich ist, liegen.

Zur Darstellung von Übergangsmetalltetrylidenen eignen sich diverse Synthesestrategien, welche in Schema 17 abgebildet sind.^[209] Über die Synthese von an Übergangsmetallen koordinierten Halogenidotetrylidenen und anschließender Halogenid-Abstraktion unter der Bildung kationischer Übergangsmetalltetrylidene (**I**, Schema 17) können Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindungen dargestellt werden, was FILIPPOU zeigen konnte.^[209, 226] Des Weiteren stellt die oxidative Addition von Halogenidotetrylidenen an Übergangsmetalle unter Abspaltung von labil gebundenen Liganden, wie beispielsweise Stickstoff oder Trimethylphosphan, einen weiteren Darstellungsweg dar, welcher häufig von FILIPPOU angewendet wird (**II**).^[209, 212–214, 220–223, 227]



Schema 17: Mögliche Synthesestrategien für Übergangsmetalltetrylidine.^[209]

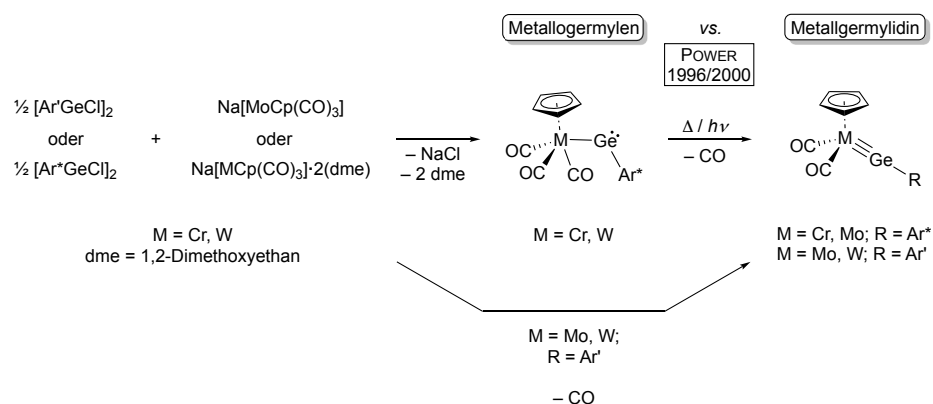
Zusätzlich können über die nukleophile Substitution an Tetryliden-Elektrophilen mit Übergangsmetall-Nukleophilen und darauffolgender Ligandenabspaltung Übergangsmetalltetrylidine dargestellt werden. (III).^[208–211, 217] Auch über die Dehydrierung von Übergangsmetallhydrid-Hydridotetryliden-Komplexen (IV) konnten von TOBITA und HASHIMOTO ebenfalls entsprechende Dreifachbindungen aufgebaut werden.^[209, 218, 224, 233] Eine jüngere Methode zur Synthese von Übergangsmetalltetrylidinen konnte durch die Metathese zwischen Ditetrelinen und Übergangsmetall-Übergangsmetall-Dreifachbindungen von POWER entwickelt werden (V).^[209, 219]

Eine Besonderheit der Übergangsmetalltetrylidine ist, dass diese abhängig von den elektronischen Gegebenheiten am Übergangsmetall nicht nur in einer linearen Dreifachbindung vorliegen, sondern auch eine stark gewinkelte Struktur einnehmen können.^[206] Diese Verbindungen werden als Metallotetrylene bezeichnet, auf welche im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden soll.

2.6.4 Metallotetrylene

Entgegen der Tetryliden-Nomenklatur^[52] für die divalenten schweren Gruppe 14-Vertreter, verwendet der Autor für die Metallotetrylene den, in der Literatur gängigen, Wortstamm „Tetrylen“, nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass von der IUPAC keine Empfehlung hierfür ausgesprochen wird.

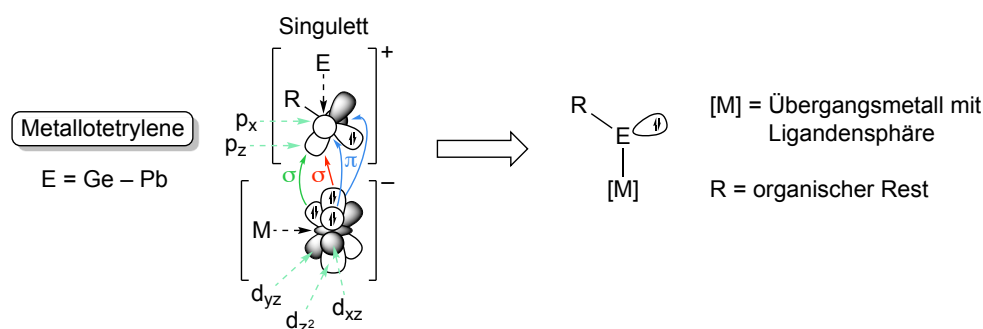
Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, können Übergangsmetalltetrylidine je nach elektronischer Situation am Übergangsmetall auch in einer stark gewinkelten Geometrie vorliegen.^[206] Ein hierfür sehr veranschaulichendes Beispiel sind die Metallogermylene und Metallgermylidine der Gruppe 6 von der Arbeitsgruppe um POWER (Schema 18).^[210,211] Bei der Umsetzung der Metallate $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ der Gruppe 6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den terphenyl-basierten Organogermanium(II)-chloriden $[\text{RGeCl}]_2$ ($\text{R} = \text{Ar}', \text{Ar}^*$) kann für den sterisch weniger anspruchsvollen Terphenyl-Liganden Ar' ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$) ausschließlich das Metallgermylidin beobachtet werden ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).^[210] Für den sterisch anspruchsvolleren Terphenyl-Liganden Ar^* ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-tri-}i\text{iso-propylphenyl})\text{phenyl}$) kann für das Chrom und Wolfram ebenfalls das Metallogermylen isoliert werden, wobei diese nach Abspaltung eines Kohlenmonoxid-Liganden in die entsprechenden Metallgermylidine überführt werden können.^[210] Für das Molybdän ist ausschließlich das Metallgermylidin zu beobachten.^[210,211]



Schema 18: Metallogermylene und Metallgermylidine der Gruppe 6 von der Forschungsgruppe um POWER (1996/2000).^[210,211]

Mit diesen Metallogermylenen und den analogen Verbindungen des Zinns und des Bleis leistete POWER auf diesem Gebiet Pionierarbeiten und veröffentlichte damit die ersten Metallotetrylene der Gruppe 6.^[210,234,235] Diese konnten durch die Umsetzung der Metallate $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ der Gruppe 6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den terphenyl-basierten Organoelement(II)-halogeniden REX der Gruppe 14 ($\text{R} = \text{Ar}', \text{Ar}^*$; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.^[210,234,235] Charakteristisch für Metallotetrylene ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ist das freie Elektronenpaar am

Tetrel-Atom und die daraus resultierenden starken Abwinkelungen, wobei von POWER M–E–C-Bindungswinkel im Bereich von $106.7^\circ - 117.8^\circ$ beobachtet wurden.^[210, 234, 235] Außerdem sind die Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Einfachbindungen vergleichsweise lang und vor allem für das Zinn und das Blei in der Regel länger als die erwarteten Bindungslängen basierend auf den Kovalenzradien (Cr–Sn 2.69 Å, Cr–Pb 2.76 Å, Mo–Sn 2.80 Å, Mo–Pb 2.87 Å, W–Sn 2.81 Å und W–Pb 2.88 Å).^[206] Generell kann mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elementes E eine Zunahme der M–E-Bindungslänge beobachtet werden.^[206] Im folgenden Schema 19 ist eine schematische Bindungsbeschreibung der Metallotetrylene nach PANDEY abgebildet.^[205, 206, 236, 237]



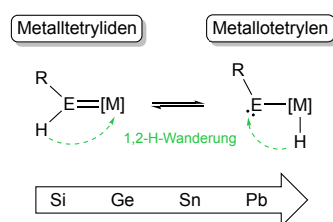
Schema 19: Bindungsbeschreibung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Metallotetrylenen, ausgehend von einer heterolytischen Bindungsspaltung in ein anionisches $[M]^-$ - und ein kationisches $[E-R]^+$ -Fragment nach PANDEY.^[205, 206, 236, 237]

Die Metallotetrylene können als ein Tetrylen bzw. Tetryliden mit einem σ -gebundenen Übergangsmetall-Fragment verstanden und die Bindungssituation kann nach PANDEY als Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von geschlossenschaligen Fragmenten beschrieben werden.^[205, 206, 236, 237] Hierbei doniert das anionische Übergangsmetall-Fragment $[M]^-$ über das besetzte d_{z^2} - und das d_{yz} -Orbital als σ -Bindungswechselwirkung in das leere p_z -Orbital des kationischen Tetryliden-Fragments $[R-E]^+$. Zudem kann gleichzeitig eine verhältnismäßig schwächere π -Rückbindung des d_{xz} -Orbitals in das p_z -Orbital des Tetryliden-Atoms formuliert werden.^[205, 206, 236, 237]

Neben den Gruppe 6-Metallotetrylenen^[210, 219, 225, 234–236, 238] der Elemente Germanium, Zinn und Blei sind mittlerweile auch Metallotetrylene des Mangans,^[239, 240] Rheniums,^[241] Eisens,^[237, 239, 242–244] Rutheniums,^[245, 246] Osmiums,^[247] Rhodiums^[229] und Iridiums^[15] bekannt. Dabei ist anzumerken, dass nicht für alle genannten Übergangsmetalle Metallotetrylene jedes schweren Tetrel-Elementes (E = Ge, Sn, Pb) bekannt sind.

2.6.5 Übergangsmetall-Tetrel-Hydride

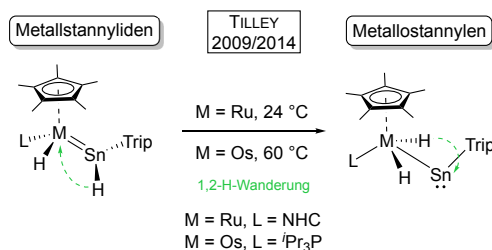
Nach der Vorstellung der Metallotetrylene werden zu guter Letzt die, für diese Arbeit ebenfalls wichtigen, Übergangsmetall-Tetrel-Hydride, vorgestellt. Die niedervalenten Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen in Kapitel 2.6.2 *Metalltetrylidene* und 2.6.4 *Metallotetrylene* bilden die Schnittstelle der Übergangsmetall-Tetrel-Hydride, da beide isomere Struktur motive ($[M]=E(H)R$ und $H-[M]-\ddot{E}R$) in diesen Verbindungen auftreten und theoretisch über eine formale 1,2-H-Wanderung ineinander überführt werden können. TILLEY formulierte für die Ruthenium-Tetrel-Hydrid-Verbindungen der Form $Cp^*(L)(H)Ru=E(H)R$ / $Cp^*(L)(H)_2Ru-\ddot{E}R$ ein Gleichgewicht und spezifiziert dabei die Lage dessen anhand des Tetrel-Elementes ($E = Si, Ge, Sn$).^[246] Die Arbeiten mit Wolfram-Tetrel-Hydriden ($E = Ge, Sn, Pb$) von MAX WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN bestätigen diese Befunde, wobei vor allem das Blei eine klare Tendenz in Richtung Metalloplumbylen zeigt. Das von TILLEY postulierte und experimentell bestimmte Gleichgewicht ist, angelehnt an WIDEMANN, in Schema 20 verallgemeinert abgebildet.^[15, 246]



Schema 20: Isomerie-Gleichgewicht zwischen Metall-Hydridotetrylidenen $[M]=E(H)R$ und Hydridometallotetrylenen $H-[M]-\ddot{E}R$, wobei der Stabilitätsverlauf für die Metalle Ruthenium und Osmium von TILLEY berichtet wurde.^[246] Die isomeren Formen können formal über eine 1,2-H-Wanderung ineinander überführt werden. Hierbei handelt es sich um ein verallgemeinertes Schema nach WIDEMANN.^[15] Neben den Arbeiten von TILLEY^[245–248] sind im Arbeitskreis WESEMANN auch für das Wolfram ähnliche Tendenzen gefunden worden.^[2]

Während das Silicium und das Germanium bevorzugt die Metall-Hydridotetryliden-Form (Schema 20, links) annehmen, zeigt das Zinn und vor allem das Blei bevorzugt die Hydridometallotetrylen-Form (Schema 20, rechts) (bekannt für Wolfram, Ruthenium, Osmium).^[2, 15, 245–248] Dies liegt wahrscheinlich im relativistischen *Effekt des inerten Elektronenpaares* begründet, welcher in Kapitel 2.1 *Eigenschaften der Tetrele und ihrer Elementorganik* bereits behandelt wurde. Dieser bedingt, dass das freie Elektronenpaar am Tetryliden bei den schweren Tetrelen zunehmend weniger zur Bindungsbildung zur Verfügung steht.^[22, 34–38] Ein weiterer Grund ist die Abnahme der E–H-Bindungsenergien mit steigender Ordnungszahl, was bereits in Kapitel 2.2.1 *Tetravalente Hydridverbindungen der Gruppe 14* beleuchtet wurde.^[22, 110]

In den Arbeiten von TILLEY über Ruthenium- und Osmium-Zinn-Hydride konnte tatsächlich über eine 1,2-Wasserstoff-Wanderung ein Ruthenium- bzw. Osmium-Hydridostannylen (Schema 21, links) bei 24 °C bzw. 60 °C in ein Hydridorutheno- bzw. Hydridoosmostannylen (Schema 21, rechts) überführt werden, wobei im Falle des Osmiums ein radikalischer Mechanismus vermutet wird.^[245, 247]



Schema 21: 1,2-H-Wanderung bzw. α -H-Wanderung der Metall-Hydridostannylidene von TILLEY. Im Falle des Osmiums wird ein radikalischer Mechanismus vermutet (Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl; NHC = *N*-heterocyclisches Carben).^[245, 247]

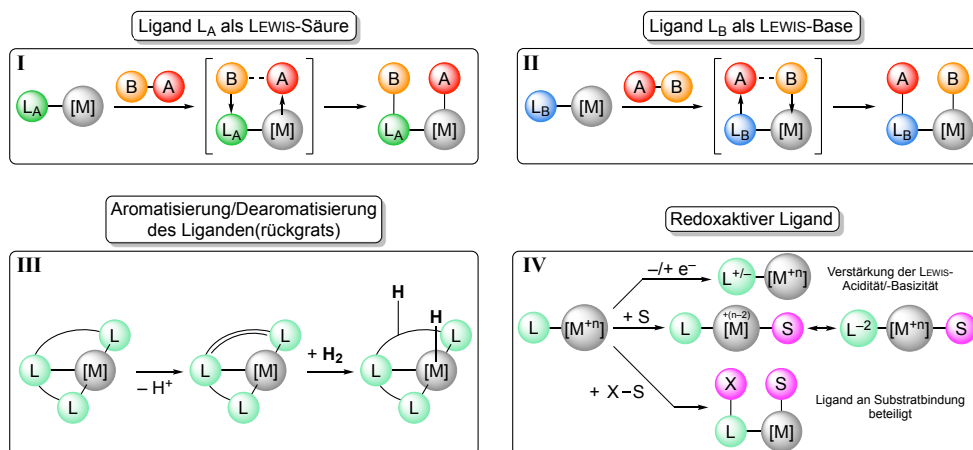
Die beobachteten 1,2-Wasserstoff-Wanderungen sind wegweisend, da in katalytischen Prozessen von Übergangsmetall-Alkyl-Verbindungen ebensolche mechanistisch eine essentielle Rolle spielen sollen.^[249–253]

Die Chemie der Übergangsmetall-Tetrel-Hydride ist vor allem durch die Arbeitsgruppen TILLEY und TOBITA etabliert worden, aber auch in der Gruppe um WESEMANN sind mittlerweile einige Beispiele bekannt. So finden sich in der Literatur derartige bzw. ähnliche Hydridverbindungen für die Übergangsmetalle Titan,^[254] Zirkonium,^[254] Hafnium,^[254] Tantal,^[2] Molybdän,^[218, 255] Wolfram,^[256] Ruthenium,^[245, 246, 248, 257] Osmium,^[247] Rhodium,^[15, 229] Iridium,^[15] und Platin^[258] wieder. Hierbei ist, wie bei den Metallotetrylenen, anzumerken, dass nicht für alle genannten Übergangsmetalle Hydridverbindungen von jedem schweren Tetrel-Element ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bekannt sind. Des Weiteren handelt es sich bei den genannten Verbindungen um Beispiele und nicht um eine vollständige Übersicht der heutigen Literatur.

Nachdem nun alle für diese Arbeit relevanten Übergangsmetall-Tetrel-Spezies vorgestellt worden sind, wird im folgenden Kapitel auf den kooperativen Einfluss von Liganden auf Übergangsmetalle eingegangen.

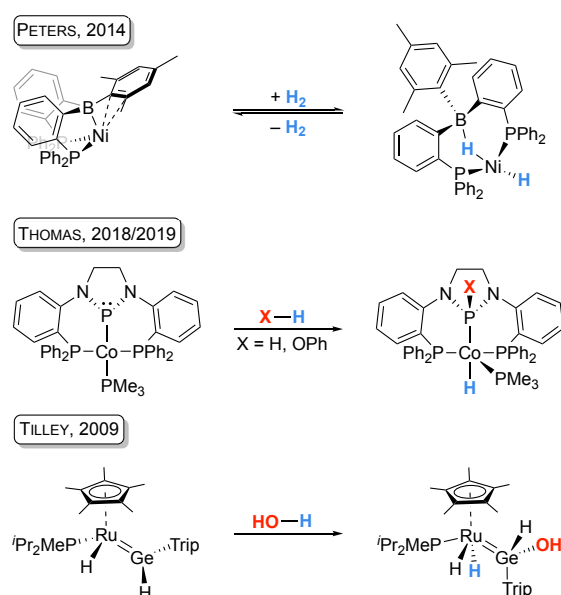
2.7 Kooperativer Ligandeneinfluss auf Übergangsmetalle

In katalytischen Zyklen werden für die Aktivierung von Bindungen vier verschiedene Liganden-Kooperativitäten diskutiert. In Schema 22 sind diese graphisch nach ELSBY und BAKER dargestellt.^[259]



Schema 22: Kooperative Ligandeneinflüsse des Liganden L auf das Übergangsmetall M nach ELSBY und BAKER dargestellt.^[259] L = Ligand, L_A = LEWIS-saurer Ligand, L_B = LEWIS-basischer Ligand, $A-B$ = Substrat mit LEWIS-saurer (A) und LEWIS-basischer (B) Komponente, $[M]$ = Übergangsmetall mit Ligandensphäre, $S-X$ = Substrat S mit funktioneller Gruppe X.

Der Ligand kann als LEWIS-Säure fungieren und synergistisch mit dem Übergangsmetall-Zentrum M ein Substrat $A-B$ heterolytisch spalten, wobei die nukleophile Komponente des Substrates B am Liganden und die elektrophile Komponente am Übergangsmetall sitzt (I, Schema 22).^[259] Eine solche Kooperativität wird hauptsächlich bei Gruppe 13-Liganden, allen voran Boranen, aber auch bei phosphor-basierten Liganden beobachtet.^[259–263] Im folgenden Schema 23 sind zwei ausgewählte Beispiele von PETERS und THOMAS gezeigt.^[261–263] Darüber hinaus ist auch ein Beispiel von TILLEY für eine solche LEWIS-saure Kooperativität des Germaniums gezeigt.^[248] PETERS konnte 2014 eine reversible Wasserstoffaddition an einer Bor-Nickel-Bindung beobachten (Schema 23, oben).^[261] 2018 bzw. 2019 zeigte die Gruppe um THOMAS die heterolytische Spaltung von Wasserstoff und Phenol an einer Phosphor-Cobalt-Bindung.^[262, 263] TILLEY fand bereits 2009 die Aktivierung von Wasser an einem Rutheniumgermyliden, wobei das Germaniumatom als LEWIS-saures Zentrum kooperiert.^[248]



Schema 23: Ausgewählte Beispiele für kooperative Substrat-Aktivierungen mittels bor- und phosphor-basierten Liganden von der Gruppe um PETERS (2014) und THOMAS (2018/2019) in Gegenüberstellung mit einem germanium-basierten Liganden von TILLEY (2009).^[248, 261–263]

Umgekehrt ist die Spaltung des Substrates mit einem LEWIS-basischen Liganden ebenfalls möglich. Dabei findet eine Bindungsbildung der LEWIS-Base mit der elektrophilen Komponente A des Substrates statt (**II**, Schema 22).^[259] Dies ist vor allem für stickstoff-, sauerstoff-, schwefel- oder carben-basierte Ligandensysteme bekannt,^[259] wobei auf diese nicht im Detail eingegangen werden soll, da diese nur das Gegenstück der in dieser Arbeit beobachteten LEWIS-sauren Liganden darstellen. Weiter sind auch Bindungsaktivierungen möglich, indem ein aromatisches, chelatisierendes Ligandengerüst deprotoniert und dearomatisiert wird, wodurch dieses bei der Bindungsaktivierung kooperieren kann (**III**, Schema 22).^[259] Auch können redoxaktive Ligandensysteme als Elektronenreservoir dienen, wobei gewisse Oxidationszustände des Metalls aufrechterhalten oder stabilisiert und somit Bindungsaktivierungen ermöglicht werden (**IV**, Schema 22).^[259] Derartige Liganden werden auch als „*non-innocent ligands*“ (dt. nicht-unschuldige Liganden) bezeichnet.^[259] Auf die kooperativen Einflüsse **III** und **IV** soll nicht genauer eingegangen werden, da diese für die vorliegende Arbeit nicht relevant sind.

2.8 NMR-Spektroskopie in der Gruppe der Tetrele

Die Elemente der Gruppe 14 besitzen alle mindestens ein NMR-aktives Isotop (NMR = nuclear magnetic resonance, dt. Kernspinresonanz), was einen potentiellen Mehrwert für die strukturelle Charakterisierung der elementorganischen Verbindungen bietet. In der folgenden Tabelle sind die NMR-aktiven Isotope der Gruppe 14 mit ihren wichtigsten Eigenschaften nach RAPPOPORT aufgeführt.^[49]

Tabelle 2: Eigenschaften NMR-aktiver Gruppe 14-Isotope nach RAPPOPORT und IUPAC.^[49, 264]

E	Natürliche	Magnetisches	Sensitivität		Empfänglichkeit
	Häufigkeit [%] (Kernspin I)	Moment μ^a	relativ ^b	absolut ^c	relativ zu ^{13}C
^{13}C	1.108 (1/2)	0.7024118(14)	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	1
^{29}Si	4.7 (1/2)	−0.55529(3)	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$	2.1
^{73}Ge	7.76 (9/2)	−0.8794677(2)	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$	0.61
^{115}Sn	0.35 (1/2)	−0.91883(7)	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.69
^{117}Sn	7.61 (1/2)	−1.00104(7)	$4.52 \cdot 10^{-2}$	$3.44 \cdot 10^{-3}$	19.5
^{119}Sn	8.58 (1/2)	−1.04728(7)	$5.18 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	25.2
^{207}Pb	22.6 (1/2)	0.592583(9)	$9.16 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	11.8

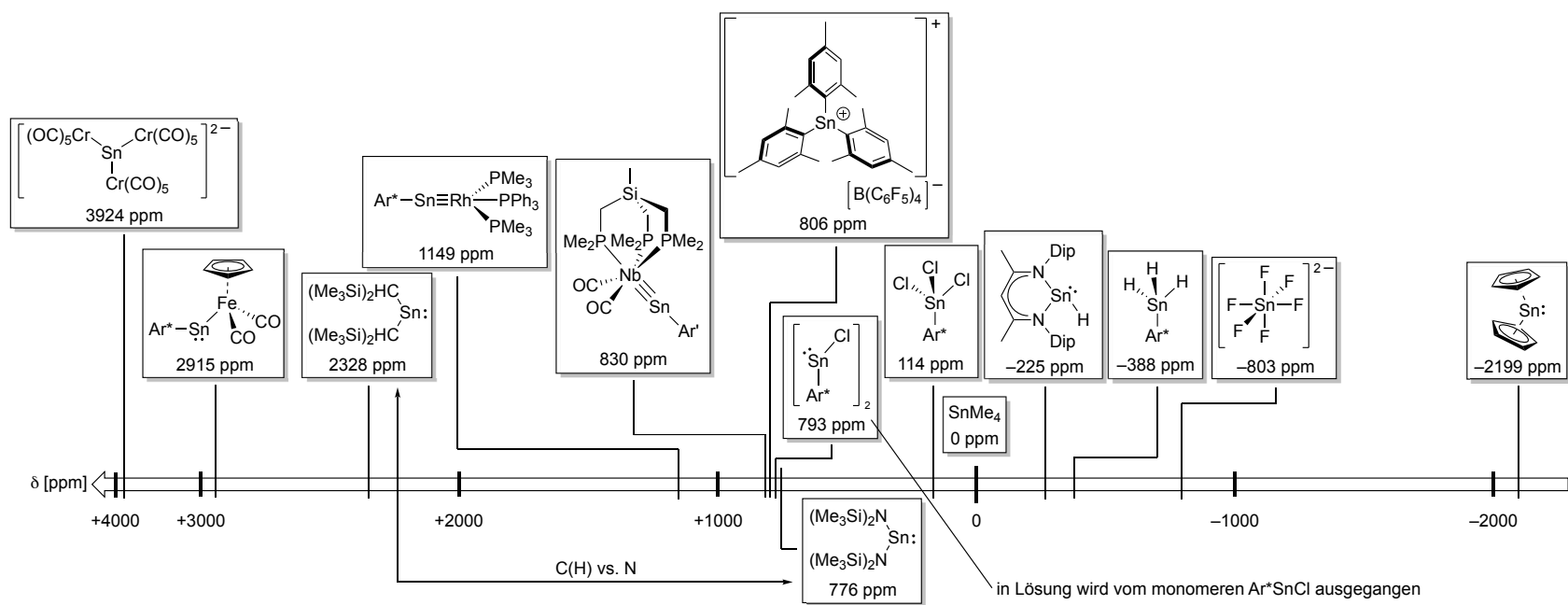
a: in Kernmagneton $\mu_N (= 5.05078324(13) \cdot 10^{-27} \text{ J/T}^{[264]})$; b: bezogen auf die gleiche Anzahl an Kernen bei konstantem Feld; c: Produkt der relativen Sensitivität und natürlichen Häufigkeit.

Zur NMR-Spektroskopie der Elemente der Gruppe 14, mit der Ausnahme von Germanium, ist in der Literatur eine gute bis sehr gute Datenlage zu finden. Auf die leichten Homologe Kohlenstoff und Silicium soll aufgrund der hier sehr breit angewandten Routine nicht genauer eingegangen werden. Der ^{73}Ge -NMR-Spektroskopie liegt die schlechteste Datenlage zugrunde.^[49] Sie wird am seltensten angewandt.^[265, 266] Dies ist nicht zuletzt auf die Eigenschaften des Kerns (Tabelle 2) zurückzuführen. Hierbei ist vor allem der große Kernspin (9/2) bei einem Quadrupolmoment von $-17.0(30) \text{ fm}^2$ ^[264] und das niedrige gyromagnetische Verhältnis ($-0.9332 \cdot 10^7 \text{ rad/sT}$) zu erwähnen. Außerdem wird der ^{73}Ge -Kern bei sehr niedrigen Resonanzfrequenzen beobachtet.^[49] Nicht nur aufgrund der genannten Gründe, sondern auch weil in dieser Arbeit keine ^{73}Ge -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde, wird nicht weiter auf das Germanium eingegangen. Im Folgenden sollen vielmehr die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie und deren Vorteile bei der Charakterisierung elementorganischer Verbindungen herausgearbeitet werden.

2.8.1 ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie

Das Element Zinn verfügt über eine große Anzahl an Isotopen, von denen, wie bereits in Tabelle 2 erwähnt, drei Kerne mit Spin $I = 1/2$ NMR-aktiv sind. Durch die natürliche Häufigkeit und die relativ gute NMR-Empfänglichkeit hat sich vor allem die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie etabliert. So ist diese ein wertvolles Routinewerkzeug für die Charakterisierung zinnorganischer Verbindungen und das vor allem auch durch die immens große Datenlage.^[267,268] Des Weiteren bieten die Kopplungen der Zinnisotope zu anderen NMR-aktiven Kernen, in dieser Arbeit vor allem zum ^1H - und ^{31}P -Kern, weitere wertvolle Informationen bezüglich der Struktur. Dies wird in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren durch die charakteristischen Zinnsatelliten mit teilweise sehr charakteristischen Kopplungskonstanten deutlich.^[268] Der chemische Verschiebungsbereich des ^{119}Sn -Kerns erstreckt sich über etwa 6500 ppm von rund +4000 ppm bis –2500 ppm.^[267] Zur Verdeutlichung wurde in Schema 24 eine Übersicht ausgewählter Zinnverbindungen und deren chemischen Verschiebungen dargestellt.^[84, 89, 123, 131, 208, 229, 243, 267, 269–271]

Die chemische Verschiebung hängt nicht nur von der elektronischen Situation des Zinnkerns, sondern vor allem auch von der Koordinationszahl ab.^[267] Generell sind die chemischen Verschiebungen von Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen eher im Tieffeld und mit hohen eher im Hochfeld anzutreffen. Dies wird vor allem an der Zweifachkoordination des Zinnkerns der Metallostannylene und Stannylidene bei >2000 ppm und an der Zehnfachkoordination im Stannocen bei –2199 ppm deutlich.^[89, 243, 271] Die Resonanzen von Übergangsmetall-Stannylidin-Komplexen mit Metall-Zinn-Dreifachbindungen sind deutlich weiter im Hochfeld, im Vergleich zu den Metallostannylene, anzutreffen.^[208, 229] Dreifach-, Vierfach- oder gar Sechsfachkoordinationen, wie zum Beispiel das $[\text{Mes}_3\text{Sn}]^+$, das Ar^*SnH_3 oder das $[\text{SnF}_6]^{2-}$, zeigen vor allem im Bereich von 1000 bis –1000 ppm NMR-Resonanzen.^[84, 123, 131, 267, 269, 270] Nichtsdestotrotz ist auch der Einfluss der Elektronegativität der Bindungspartner zu erwähnen, wie am Wechsel vom direkten Bindungspartner C auf N am Beispiel $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Sn}$ *vs.* $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (2328 ppm *vs.* 776 ppm) deutlich wird.^[89, 267] Ein extremes Beispiel mit der formalen Oxidationsstufe –II am äußeren Rand des Tieffeldes stellt die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung des $[(\{\text{OC}\}_5\text{Cr})_3\text{Sn}]^{2-}$ mit 3924 ppm dar, wobei die starke Abschirmung in dem energetisch niedrig liegenden π^* -Orbital, dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), bedingt durch die Kohlenmonoxid-Liganden begründet ist.^[267, 272] Eine weitere Besonderheit und Nützlichkeit zur Analyse von direkt gebundenen Zinnhydriden sind die charakteristisch großen ^{119}Sn - ^1H -Kopplungen bei Zinnkernen der Oxidationsstufe +IV. So können beispielsweise für Alkylstannane der Form $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ (mit $n = 0 - 3$ und $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}$) $^1J_{^{119}\text{Sn}-\text{H}}$ -Kopplungen von 1505 – 1930 Hz gefunden werden.^[268]



Schema 24: Eine Übersicht ausgewählter Zinnverbindungen mit deren chemischen Verschiebungen der ^{119}Sn -Kerne (Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, $\text{Ar}' = 2,6$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, $\text{Ar}^* = 2,6$ -Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl).^[84, 89, 123, 131, 208, 229, 243, 267, 269–272]

2.8.2 ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie

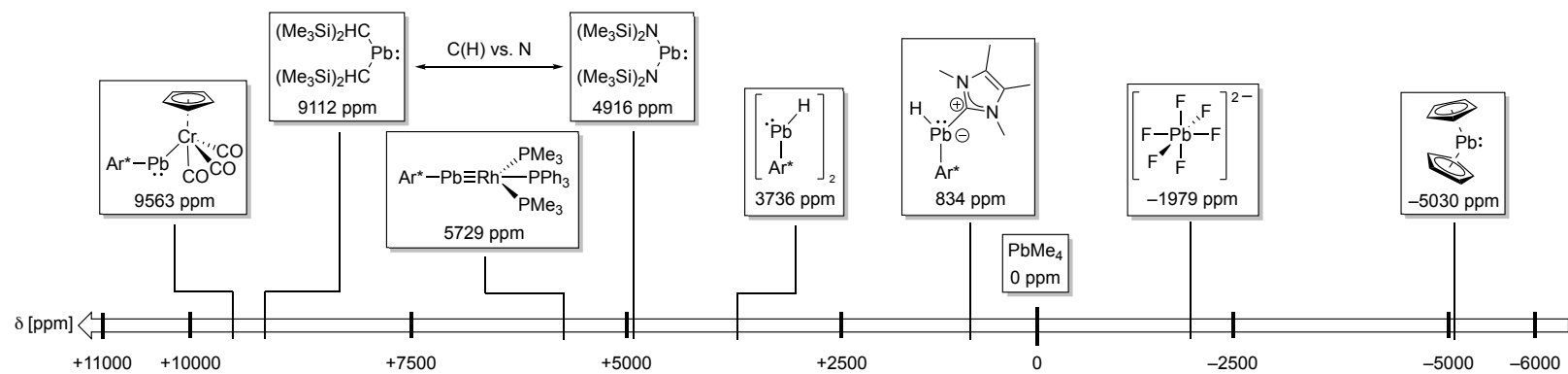
Eine weitere wichtige Sonde in der NMR-Spektroskopie der Tetrele ist die ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie, welche deutliche Parallelen zur ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie aufweist. In Tabelle 2 wurde bereits gezeigt, dass das Element Blei nur einen NMR-aktiven Kern (^{207}Pb) besitzt.^[49, 273, 274] Die ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie wird zwar seltener als die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie angewandt, besitzt aber durchaus eine gute Datenlage in der Literatur und bietet vor allem denselben Mehrwert zur strukturellen Charakterisierung.^[273, 274] Darüber hinaus zeigen die chemischen Verschiebungen der ^{207}Pb - und ^{119}Sn -Kerne bei vergleichbaren Strukturen grundsätzliche Korrelationen, wobei aber der Verschiebungsbereich des Bleis mit etwa 17000 ppm, von +11000 ppm bis –6000 ppm, deutlich größer ist. Diese Korrelationen analoger Verbindungen lassen sich, nach WRACKMEYER, in den folgenden zwei Gleichungen für zwei- und vierwertige Verbindungen ausdrücken:^[273]

$$\delta(^{207}\text{Pb}^{\text{II}}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}^{\text{II}}) + 2336 \quad (1)$$

$$\delta(^{207}\text{Pb}^{\text{IV}}) = 2.43 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}) + 34.1 \quad (2)$$

Die Abweichungen der Korrelationen werden aufgrund der Stellung des Bleis im Periodensystem mit relativistischen Effekten begründet.^[273, 275, 276] Im folgenden Schema 25 ist ebenfalls eine Übersicht ausgewählter Bleiverbindungen und deren chemischen Verschiebungen dargestellt.^[75, 229, 235, 273, 277]

Analog zum ^{119}Sn -Kern sind weit im Tieffeld die NMR-Resonanzen der Metalloplumbylene und Plumbylidene anzutreffen.^[235, 273] Von dort in Richtung Hochfeld können erwartungsgemäß die ^{207}Pb -NMR-Verschiebungen von Übergangsmetall-Plumbylidin-Komplexen gefunden werden.^[229] Gefolgt hiervon sind dann die chemischen Verschiebungen dreifach-, vierfach- oder gar sechsfach-kordinierter Bleiverbindungen zu finden, wie zum Beispiel das dimere $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$, das $\text{Ar}^*\text{PbH}(\text{MeNHC})$, das PbMe_4 oder das $[\text{PbF}_6]^{2-}$.^[75, 273] Auch das Signal des Plumbocens kann aufgrund der Zehnfachkoordination deutlich im Hochfeld bei –5030 ppm gefunden werden.^[277] Die elektronische Situation, z.B. durch elektronegative Bindungspartner, zeigt auch hier beim Übergang von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Pb}$ zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der ^{207}Pb -NMR-Resonanzen von 9112 ppm zu 4916 ppm.^[273]



Schema 25: Eine Übersicht ausgewählter Bleiverbindungen mit deren chemischen Verschiebungen der ^{207}Pb -Kerne ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-tri-}i\text{so-propylphenyl})\text{phenyl}$).^[75, 229, 235, 273, 277]

Nach Vorstellung der für diese Arbeit relevanten Literaturen wird nun auf die Vorarbeiten im Arbeitskreis WESEMANN und die Motivation hinter der zugrundeliegenden Dissertation eingegangen.

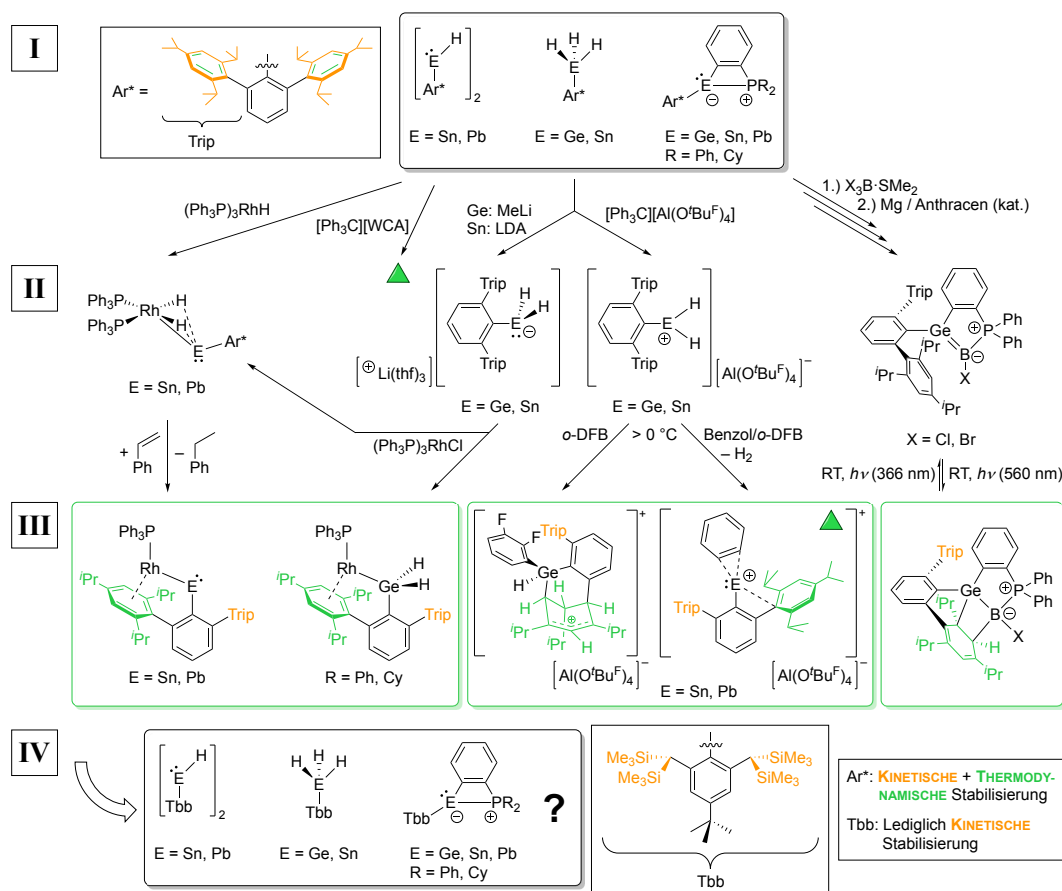
3 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

Die vorliegende Arbeit baut auf den Dissertationen von CHRISTIAN P. SINDLINGER »Reduktive Dehydrogenierung von Organozinnhydriden und Beiträge zur Chemie ihrer Derivate« (2015),^[7] KILIAN M. KREBS »Beiträge zur Chemie von Stannylene-Phosphor und Stannylene-Allyl Lewis-Paaren« (2016),^[8] JULIA SCHNEIDER »Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren« (2017),^[9] FREDERIK S. W. AICHER »Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannyllierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen« (2018),^[10] JAKOB-JONATHAN MAUDRICH »Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden – Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen« (2019),^[11] FATIMA DIAB »Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden – Untersuchungen zur heterolytischen Ge–H-Bindungsspaltung sowie Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen« (2019),^[12] SEBASTIAN P. WEIß »Beiträge zur Chemie von niedervalenten Bleiverbindungen – Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität sterisch abgeschirmter, niedervalenter Organobleihydride« (2020),^[13] DOMINIK RAISER »Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen – Doppelbindungen zwischen Germanium und Hauptgruppenelementen der Gruppen 13, 14 und 15« (2020),^[14] und MAX WIDEMANN »Koordinationschemie mit Germanium-, Zinn- und Bleihydriden – Untersuchungen zur Reaktivität von Metall-Wasserstoff-Bindungen« (2021),^[15] sowie der Bachelorarbeit »Darstellung eines arylsubstituierten Bleiallyls« (2017)^[16] und Masterarbeit »Reaktivitätsuntersuchung eines niedervalenten, arylstabilisierten Zinn-(II)-Kations« (2019)^[17] von MAXIMILIAN AUER im Arbeitskreis von Prof. Dr. LARS WESEMANN auf.

In der Arbeitsgruppe WESEMANN ist das sterische anspruchsvolle Ligandensystem Ar^* (2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl) von der Arbeitsgruppe POWER^[278] bereits vielfältig in der elementorganischen Chemie der Gruppe 14 des Periodensystems eingesetzt worden (Schema 26).^[2, 8–13, 15, 17, 75, 115, 138, 229, 279–283]

SINDLINGER beschäftigte sich in seiner Dissertation mit der Dehydrogenierung von Organozinnhydriden wie beispielsweise dem Ar^*SnH_3 von der Gruppe um SAITO (Schema 26, Reihe I, mittig).^[7, 270, 284]

KREBS gelang in seiner Dissertation die Darstellung der Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare (Schema 26, Reihe I, rechts),^[8, 279–281] von welchen ausgehend später von RAISER in seiner Dissertation ein Germaboren (Schema 26, Reihe II, rechts) dargestellt werden konnte, welches eine lichtinduzierte reversible [2+2]-Cycloaddition mit dem aromatischen Liganden eingeht.^[14, 283]



Schema 26: Vorarbeiten^[2, 8–13, 15, 17, 75, 115, 138, 229, 279–283] aus der Arbeitsgruppe WESEMANN im Bereich der Gruppe 14-Chemie mit dem terphenyl-basierten Ligandensystem Ar* (2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl) von POWER.^[278] Die Zielsetzung der Arbeit beinhaltet die Übertragung dieser Vorarbeiten auf das Ligandengerüst Tbb (4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl) nach der Gruppe um TOKITO.^[285] Der Tbb-Ligand wirkt lediglich kinetisch stabilisierend, während der Ar*-Ligand durch die *ortho*-ständigen Aromaten sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stabilisierend wirken kann. Dadurch wird sich eine erhöhte und andersartige Reaktivität für die Systeme basierend auf dem Tbb-Liganden erhofft. Anmerkung: [Ar*SnH]₂ und [Ar*Pb]⁺ wurden erstmals von der Gruppe um POWER und Ar*SnH₃ von der um SAITO dargestellt.^[112, 139, 284] WCA = schwach koordinierendes Anion (engl. weakly coordinating anion).

SCHNEIDER untersuchte in ihrer Dissertation ebenfalls Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare, wobei sie im Zuge dessen das erste niedervalente Blei(II)-hydrid (Schema 26, Reihe I, links) isolieren konnte,^[9, 75] welches vor allem WEIß^[13, 115] und später auch WIDEMANN^[15] in deren Dissertationen eingehend untersuchten.

AICHER und DIAB konnten in ihren Dissertationen zeigen, dass durch eine Hydrid-Abstraktion an den Trihydriden Ar*SnH₃^[10] und dem von DIAB synthetisierten Ar*GeH₃^[12] bei tiefen Temperaturen die Organoelement(IV)-dihydridokationen darge-

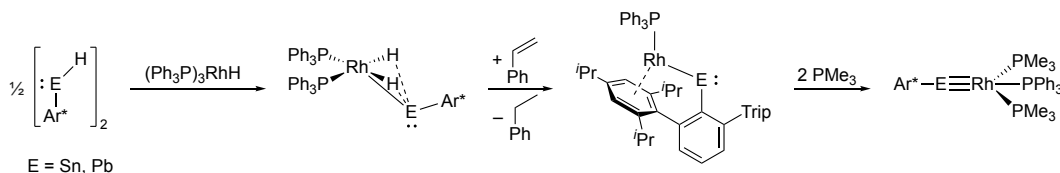
stellt werden können (Schema 26, Reihe **II**, Mitte).^[138] Während das entsprechende Germaniumkation ab 0°C intramolekular mit einem der *ortho*-ständigen Aromaten des Ligandenrückgrats reagiert, zeigt das Zinnkation eine reduktive Eliminierung von Wasserstoff unter Bildung des Zinn(II)-kations, welches über den *ortho*-ständigen Aromaten thermodynamisch stabilisiert wird. Das Zinn(II)-kation wurde im Nachgang von AUER in seiner Masterarbeit^[17] und auch von WIDEMANN^[2,15] eingehend auf seine Reaktivität untersucht. Dieses und das entsprechende Bleianalogon^[2,13] können auch über eine Hydrid-Abstraktion an den niedervalenten Organoelement(II)-hydriden des Zinns und des Bleis $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) dargestellt werden (Schema 26, grünes Dreieck).^[2,10,13,17]

Neben der Hydrid-Abstraktion an den Trihydriden konnten MAUDRICH^[11] und DIAB^[12] in ihren Dissertationen zeigen, dass mit starken Basen wie Lithium-di-*iso*-propylamid oder Methyllithium eine Deprotonierung der Trihydride Ar^*EH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) möglich ist (Schema 26, Reihe **II**, Mitte).^[282] Die dabei erhaltenen Nukleophile können durch die Umsetzung mit elektrophilen Übergangsmetallkomplexen verwendet werden, um Bindungen zwischen den Elementen Germanium und Zinn mit Übergangsmetallen aufzubauen, was vor allem WIDEMANN (Schema 26, Reihe **II** und **III**, links), aber auch MAUDRICH und DIAB in ihren Dissertationen untersuchten.^[11,12,15,229]

Des Weiteren beschäftigte sich WIDEMANN auch mit den niedervalenten Hydriden des Zinns und Bleis und stellte dabei ebenfalls Gruppe 14-Element-Rhodium-Komplexe dar (Schema 26, Reihe **II** und **III**, links). Diese werden durch die *ortho*-ständigen Aromaten des Ligandenrückgrats thermodynamisch stabilisiert.^[15]

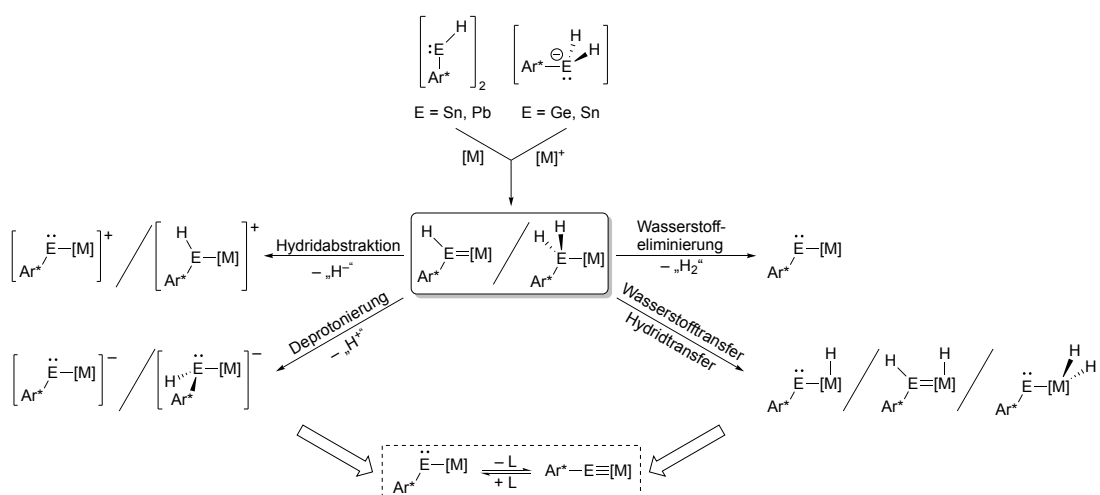
Die bereits mehrfach erwähnten intramolekularen Reaktionen oder thermodynamische Stabilisierungen mit oder durch den terphenyl-basierten Ar^* -Liganden sollten in dieser Arbeit verhindert werden, weshalb das Tbb-Ligandensystem (4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl) von der Gruppe um TOKITO^[285] zum Einsatz kommen wird. Aufgrund der *ortho*-ständigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen kann dieses lediglich kinetisch stabilisierend wirken, wodurch eine erhöhte Reaktivität erwartet wird. Ein Ziel dieser Arbeit ist demnach die Darstellung der bereits bekannten Organo-Gruppe 14-Element-Verbindungen des Ar^* -Liganden auf den Tbb-Liganden zu übertragen (Schema 26, Reihe **IV**) und vor allem die Integration dieser in die Übergangsmetall-Tetrel-Chemie der Arbeitsgruppe WESEMANN.

Hierzu sollte ein weiterer Blick auf die Arbeiten von WIDEMANN geworfen werden. Wie bereits in Schema 26 gezeigt, war es ihm im Zuge seiner Dissertation gelungen, über die Umsetzung der niedervalenten Organoelement(II)-hydride $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit einem Rhodium(I)-hydrid Dihydridorhodotetrylene darzustellen, welche mittels Styrol dehydriert und mit Trimethylphosphan in die Rhodiumtetrylidine (Dreifachbindung zwischen Rhodium und Tetrel-Element) überführt werden können (Schema 27).^[15, 229]



Schema 27: Syntheseroute der Rhodiumtetrylidine des Zinns und des Bleis von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN.^[15, 229]

In dieser Arbeit soll unter anderem versucht werden, Tetrylidin-Komplexe des Cobalts und Iridiums darzustellen, dem leichteren und schwereren Homologen des Rhodiums (Gruppe 9), da derartige Verbindungen bislang in der Literatur nicht bekannt sind. Im Falle des Iridiums konnte WIDEMANN in seiner Dissertation bereits erste Erfolge erzielen, bei denen er einen Konnektivitätsnachweis mittels Röntgenstrukturanalyse für eine kationische Spezies der Form $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{Ir}\equiv\text{SnAr}^*]^+$ erhalten konnte, welche, unter Berücksichtigung der Daten zu diesem Zeitpunkt, eine Zinn-Iridium-Dreifachbindung aufweist. Aufgrund starker Fehlordnungen waren genauere Aussagen zur Struktur allerdings nicht möglich.^[15] Dieses Thema soll weiter aufgegriffen werden, wobei vor allem Übergangsmetall-Tetrel-Hydrid-Verbindungen zur Synthese ebensolcher Verbindungen herangezogen werden sollen, da diese eine breite Auswahlmöglichkeit für Synthesestrategien solcher Komplexe bieten. Hierzu ist in Schema 28 anhand der Tetrelhydrid-Verbindungen des Ar^* -Liganden ein Überblick denkbarer Synthesestrategien abgebildet, angelehnt an die Dissertation von MAUDRICH und WIDEMANN.^[11, 15] So sind neben der Hydrid-Abstraktion und Deprotonierung an Übergangsmetall-Tetrel-Hydriden auch die Wasserstoffeliminierung oder Wasserstofftransfer-Reaktionen denkbare Reaktionspfade zur Darstellung von interessanten Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen, wobei je nach elektronischer Situation am Übergangsmetall-Fragment Metallotetrylene oder Metall-Tetrylidine vorliegen können. Dazu muss unter Umständen ein Ligand L aus der Ligandensphäre des Übergangsmetalls assoziieren oder dissoziieren (Schema 28).^[15, 229]



Schema 28: Denkbare Synthesestrategien zum Aufbau neuer Bindungsmodi zwischen Gruppe 14-Elementen (E) und Übergangsmetallen ([M]) nach MAUDRICH und WIDEMANN.^[11, 15, 229]

Zusammenfassend soll die Koordinationschemie der Gruppe 14-Elemente an Übergangsmetallen in dieser Arbeit eingehend untersucht und ausgebaut werden, wobei das Hauptaugenmerk vor allem auf dem Aufbau von neuen Bindungsmodi zwischen Gruppe 14-Elementen und Übergangsmetallen liegt. Bei allen dargestellten Übergangsmetall-Tetrel-Komplexen steht stets die Aktivierung kleiner Moleküle im Vordergrund.

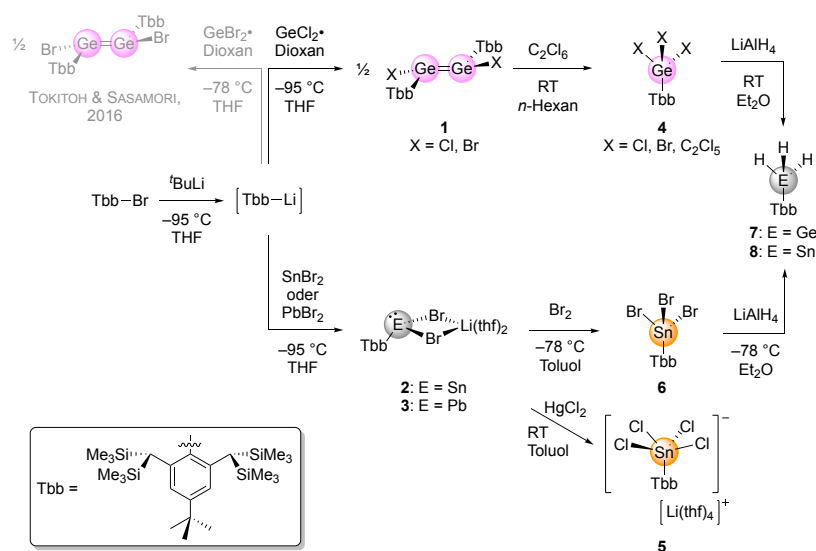
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Organoelement(IV)-trihydride der Gruppe 14 (E = Ge, Sn)

Der Großteil des zugrundeliegenden Kapitels wurde bereits im Journal *Dalton Transactions* der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY veröffentlicht, wobei hier vereinzelt das dort enthaltene Bildmaterial wiederverwendet wurde.^[3]

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Synthesepfade zur Darstellung neuer Organoelement(IV)-trihydride des Germaniums und des Zinns vorgestellt werden. Die einzelnen Schritte und die aufgetretenen Komplikationen werden in den Unterkapiteln genauer beleuchtet.

Grundlage dieser Trihydride ist die sterisch anspruchsvolle Ligandenvorstufe 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)brombenzol (TbbBr), erstmals synthetisiert von der Arbeitsgruppe um TOKITOH.^[285] Diese soll, angelehnt an die Arbeiten von SAITO (Ar*SnH₃; Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl)^[284] und den in der Arbeitsgruppe WESEMANN etablierten Syntheserouten der terphenyl-basierten Organoelement(IV)-trihydride Ar*EH₃ (E = Ge, Sn) von DIAB (E = Ge)^[12, 138] und SINDLINGER (E = Sn),^[7] wie in Schema 29 gezeigt, als Edukt eingesetzt werden. Zu Beginn soll auf die Darstellung der niedervalenten Tetrylidene **1**, **2** und **3** eingegangen werden.



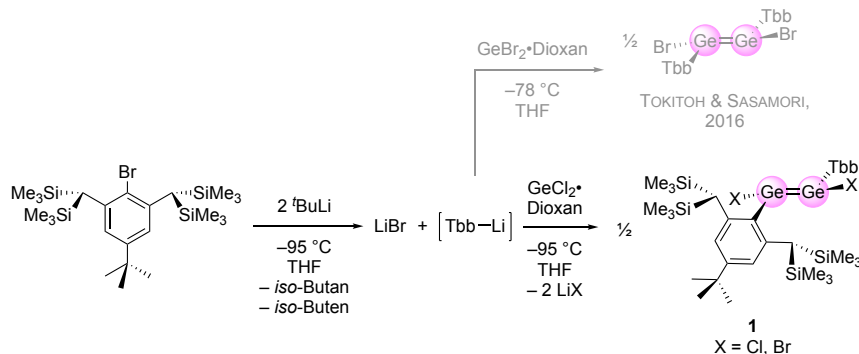
Schema 29: Dreistufige Synthese der Trihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$). Das Digermen $\text{Tbb}(\text{Br})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Br})\text{Tbb}$ ist bereits von der Arbeitsgruppe um TOKITO^h bekannt (ausgegraut).^[85]

4.1.1 Niedervalente Tetrylidene

4.1.1.1 Digermen [TbbGeX]₂ (X = Cl, Br)

Anmerkung: Für die Synthese des Digermens Tbb(Br)Ge=Ge(Br)Tbb wurde, anders als von der Arbeitsgruppe um TOKITO^H, das Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt anstatt des Germaniumdibromid-Dioxan-Addukts verwendet.^[85] Grund hierfür ist die zu diesem Zeitpunkt bessere Zugänglichkeit und dass es für die Folgechemie zum Organogermaniumtrihydrid nicht von Belang ist.

Die Synthese ist an die des Bromid-Derivates angelehnt.^[85] Hierzu wird das Arylbromid TbbBr *in situ* in einem Halogen-Metall-Austausch bei -95°C mit *tert*-Butyllithium und anschließend in einer Salzmetathese mit dem Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt zum Digermen [TbbGeX]₂ (**1**; X = Cl, Br) umgesetzt (Schema 30). Die Durchführung ist auch bei -78°C möglich, wobei sich tiefere Temperaturen als praktikabler herausstellten, da das nicht isolierbare, sehr temperatursensitive Lithiumaryl [TbbLi] in gelöster Form zum Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt überführt werden muss.



Schema 30: Synthese des Digermens [TbbGeX]₂ (**1**; X = Cl, Br) mit Gegenüberstellung des literaturbekannten [TbbGeBr]₂ von der Arbeitsgruppe um TOKITO^H.^[85]

Für den Halogen-Metall-Austausch werden, wie bereits von SEEBACH 1974 berichtet, zwei Äquivalente *tert*-Butyllithium benötigt.^[286] Aufgrund der Tatsache, dass das Lithiumaryl *in situ* erzeugt wird, sorgt das Nebenprodukt Lithiumbromid in der Reaktionsmischung, den Befunden des Autors nach, für einen Halogenid-Austausch, weshalb als Endprodukt nicht die reine Chlorid-Verbindung [TbbGeCl]₂, sondern das Halogenid-Gemisch **1** erhalten wird. Dies wurde durch Kristallisation röntgendiffraktometrisch und mittels abweichender Elementaranalyse bestätigt. Nach Aufarbeitung mit *n*-Hexan und anschließender Kristallisation bei -38°C aus ebendiesem wurde **1** als gelb-orangefarbene Kristalle in 53%iger Ausbeute erhalten. Später wurde aus praktikablen Gründen mit *n*-Pentan aufgearbeitet und aus diesem kristallisiert. Manchmal ist die Mutterlauge synthesebedingt, aufgrund von Verunreinigungen, intensiv-orange-rot gefärbt. Diese

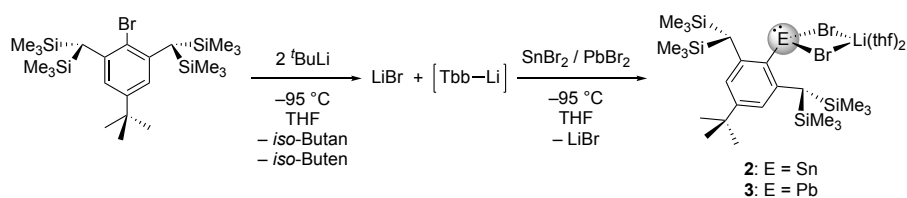
farbgebenden Verunreinigungen, lagern sich auch an den Kristallen ab. In diesem Fall muss mehrfach mit gekühltem *n*-Pentan gewaschen werden, bis ein gelb-orangefarbener Feststoff vorliegt.

Kristallstrukturanalyse: Aufgrund des Vorliegens eines Halogenid-Gemisches, welches röntgendiffraktometrisch bestätigt werden konnte, war eine genaue Strukturaufklärung nicht möglich. Jedoch konnte im Festkörper erwartungsgemäß, analog zum $[\text{TbbGeBr}]_2$, eine Digermen-Struktur beobachtet werden.^[85]

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopischen Daten für **1** liegen im ähnlichen chemischen Verschiebungsbereich wie das literaturbekannte $[\text{TbbGeBr}]_2$.^[85] Über das Vorliegen einer mono- oder dimeren Struktur in Lösung können keine Aussagen getroffen werden. Für die Trimethylsilylgruppen, die Methin-Protonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Reste und die *meta*-ständigen aromatischen Protonen kann jeweils nur eine Singulett-Resonanz beobachtet werden. Die chemische und magnetische Äquivalenz liegt in der hohen Symmetrie und in der ausgeprägten Moleküldynamik des Tbb-Liganden begründet.

4.1.1.2 Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (E = Sn, Pb)

Die Synthese der Tetrylidenate **2** und **3** erfolgt analog zum Digermen **1**, angelehnt an die Literaturvorschrift des $[\text{TbbGeBr}]_2$.^[85] Dazu wird das Arylbromid TbbBr *in situ* in einem Halogen-Metall-Austausch bei -95°C mit *tert*-Butyllithium und anschließend in einer Salzmetathese mit Zinn(II)- bzw. Blei(II)-dibromid umgesetzt (Schema 31). Auch hier ist die Durchführung bei -78°C möglich, wobei sich tiefere Temperaturen ebenfalls als praktikabler herausstellten, da das nicht isolierbare, sehr temperatursensitive Lithiumaryl $[\text{TbbLi}]$ in gelöster Form zum Dibromotetryliden überführt werden muss. Im Gegensatz zu **1** werden kein Distannen oder Diplumben erhalten, sondern Tetrylidenate, aufgrund der Komplexierung eines synthesebedingt anwesenden Äquivalentes Lithiumbromid.



Schema 31: Darstellung der Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb).

Zu Beginn wurde im Falle des Zinns vom Zinn(II)-dichlorid ausgegangen, wobei röntgendiffraktometrisch ebenfalls ein synthesebedingtes Halogenid-Gemisch festgestellt werden konnte. Deshalb wurde, nicht zuletzt auch aufgrund der guten Zugänglichkeiten, von den Dibromotetrylidenen ausgegangen.

Nach Aufarbeitung mit *n*-Hexan und anschließender Kristallisation bei -38°C aus ebendiesem wurde **2** als gelbe Kristalle in 49%iger Ausbeute erhalten. Später wurde analog zu **1** aus praktikablen Gründen mit *n*-Pentan aufgearbeitet und aus ebendiesem kristallisiert. Die analoge Bleiverbindung **3** wurde nach Aufarbeitung mit *n*-Pentan und anschließender Kristallisation aus demselben bei -38°C als gelbe Kristalle in 47%iger Ausbeute erhalten. Für beide Tetrylidenate ist die Mutterlauge analog zu **1** synthesebedingt aufgrund von Verunreinigungen intensiv-orange ($\text{E} = \text{Sn}$) oder intensiv-grün ($\text{E} = \text{Pb}$) gefärbt. Diese farbgebenden Verunreinigungen lagern sich auch an den Kristallen ab. In diesem Fall muss mehrfach mit gekühltem *n*-Pentan gewaschen werden, bis jeweils gelbe Feststoffe vorliegen. Im Falle des Bleis kann vor der Aufarbeitung auch das Ausfallen eines grauen Feststoffes (vermutlich elementares Blei) beobachtet werden. Dies ist auf die Temperatursensitivität von **3**, vor allem in Lösung, zurückzuführen, aufgrund derer dieses sogar als Feststoff bei -38°C gelagert werden sollte.

Kristallstrukturanalyse: Die Röntgenstrukturanalyse zur Bestimmung der Molekülstrukturen von **2** und **3** wurde an Einkristallen durchgeführt, die im Falle des Zinns aus *n*-Hexan und im Falle des Bleis aus *n*-Pentan erhalten wurden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 1 zu sehen.

Im Festkörper kann sowohl für **2** als auch für **3** ein At-Komplex gefunden werden, wobei die Bromide Br1 und Br2 verbrückend zwischen dem Tetrel-Atom und dem Lithiumkation vorliegen, die zu viert eine viergliedrige, planare Geometrie einnehmen. Deutlich zu erkennen ist die tetryliden-typische Abwinkelung^[83,84] am Tetrelatom mit 107.83° (C1-Sn-Li) und 107.69° (C1-Pb-Li), aufgrund des freien Elektronenpaares an ebendiesem. Ein ähnliches Strukturmotiv kann im Germylidenat $[\text{TbbGeBr}_2][\text{K}([2.2.2]\text{Kryptand})]$ von den Arbeitsgruppen um MATSUO und SASAMORI gefunden werden, wobei das Kaliumkation jedoch nicht bromid-verbrückt an das Germylidenat gebunden ist, sondern separiert von einem $[2.2.2]\text{Kryptanden}$ komplexiert vorliegt.^[287] Die Bindungswinkel C1-E-Br1 und C1-E-Br2 liegen im ähnlichen Bereich wie die im Germylidenat.^[287]

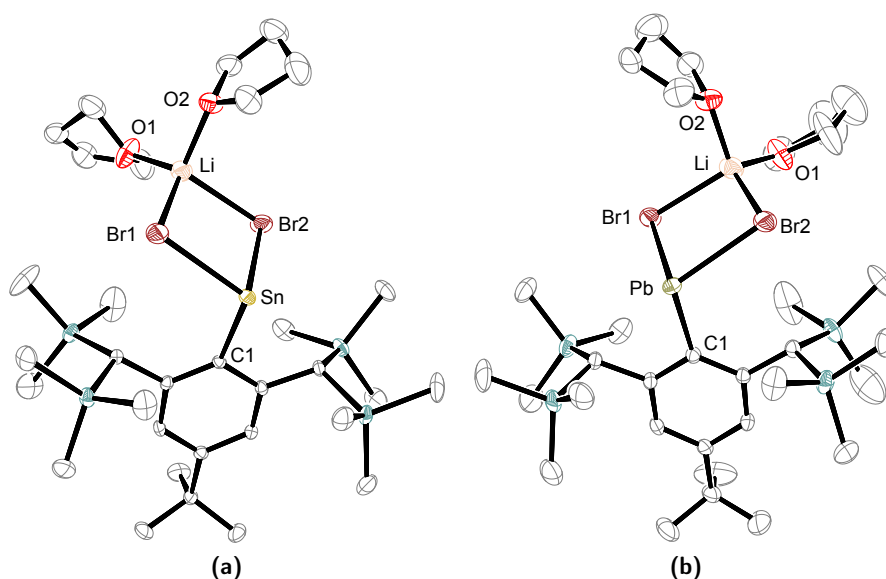


Abbildung 1: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) und (b) $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**3**), jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes *n*-Hexan bzw. *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **2**: C1–Sn 2.228(2), Sn–Br1 2.7566(3), Sn–Br2 2.7253(3), Li–Br1 2.509(5), Li–Br2 2.538(5), C1–Sn–Br1 110.30(6), C1–Sn–Br2 94.44(6), C1–Sn–Li 107.83, Br1–Sn–Br2 87.481(10), Br1–Li–Br2 97.36(17). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **3**: C1–Pb 2.321(3), Pb–Br1 2.8246(4), Pb–Br2 2.8502(4), Li–Br1 2.535(8), Li–Br2 2.522(8), C1–Pb–Br1 94.57(8), C1–Pb–Br2 110.37(8), C1–Pb–Li 107.69, Br1–Pb–Br2 86.740(13), Br1–Li–Br2 100.8(2).

Die Tetrylidenate unterscheiden sich hiermit von den verwandten terphenyl-basierten Tetrylidenen $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$ ($\text{E} = \text{Sn}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{E} = \text{Pb}$, $\text{X} = \text{Br}$), welche halogenid-verbrückte Dimere oder gar Monomere ausbilden.^[83,84] Selbst das etwas weniger anspruchsvolle $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$), welches der Autor in seiner Bachelorarbeit im Rahmen des Dissertationsprojektes von WEIß in der Arbeitsgruppe WESEMANN dargestellt hatte, zeigt im Festkörper ein halogenid-verbrücktes Dimer.^[1,13,16]

NMR-Spektroskopie: Aufgrund ausgeprägter Dynamiken und der hohen Symmetrie werden für **2** und **3** für die Protonen der Trimethylsilylgruppen und alle weiteren zueinander chemisch äquivalenten Protonen jeweils nur eine Singulett-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Zudem können nach Lösen der kristallinen Proben zwei Äquivalente Tetrahydrofuran im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden. In Benzol- d_6 können für **2** und **3** außerdem weder im ^7Li -NMR-Spektrum noch im ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektrum Kopplungen zwischen dem Lithium- und dem Zinn- bzw. Bleikern beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Tetrylidenate

$[\text{TbbEBr}_2]^-$ und das Lithiumkation in Benzol-Lösungen solvens-separiert vorliegen. Die Singulett-Resonanz im ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektrum liegt mit 489 ppm bzw. 4570 ppm etwa im ähnlichen Bereich wie die Signale des $\text{Ar}^*\text{SnCl}/[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ oder $\text{Ar}^*\text{SnCl}(\text{py})$ (py = Pyridin) bzw. des $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$, welche ebenfalls als zwei- (Ar^*SnCl) bis dreifach-koordinierte Spezies gelten.^[75,84] Aufgrund dessen kann in Lösung auch eine vollständige LiBr-Dissoziation nicht ausgeschlossen werden. Für die verwandten Plumbylidene $[\text{Ar}'\text{PbBr}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ konnten keine ^{207}Pb -NMR-Resonanzen gefunden werden.^[1,83]

Bemerkung: Bemerkenswerterweise beschrieb SASAMORI, dass das Bromostannyli- den $[\text{BbtSnBr}]$ mit dem zum Tbb verwandten, sterisch anspruchsvolleren Bbt-Liganden (Bbt = 2,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-(tris(trimethylsilyl)methyl)phenyl) über -40°C nicht stabil ist.^[94] Hierbei berichtet er auch nicht über die Bildung von At- Komplexen. Vermutlich ist die Bildung der Tetrylidenate **2** und **3** ein Resultat aus der Stabilisierung der entsprechenden Tetrylidene $[\text{TbbEBr}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$).

Abschließend sollte erwähnt werden, dass ein Entfernen der synthesebedingten Verun- reinigungen für die niedervalenten Tetrylidene **1**, **2** und **3** unabdingbar ist. In Abbildung 2 ist eine Foto-Aufnahme solcher Proben von **1**, **2** und **3** zu sehen, welche NMR-spektro- kopisch eine für präparative Zwecke notwendige Reinheit aufwiesen.

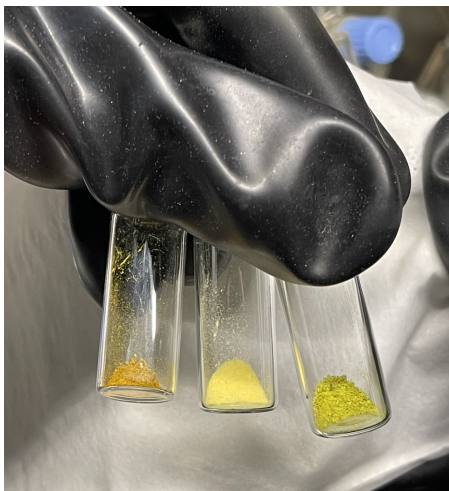


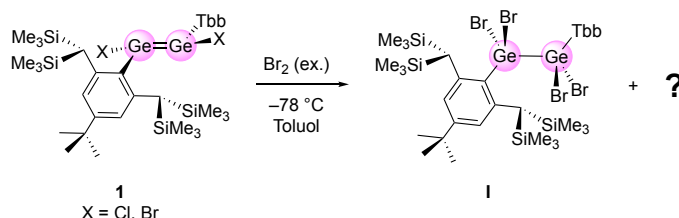
Abbildung 2: Foto-Aufnahme der dargestellten, niedervalenten Tetrylidene (v. l. n. r.): $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**), $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) und $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**3**). Diese Proben wiesen NMR-spektroskopisch eine für präparative Zwecke notwendige Reinheit auf.

4.1.2 Oxidation von $[\text{TbbGeX}]_2$

Vorbemerkung: Zur Darstellung des tetravalenten Trihaloorganogermans wurde aufgrund der Empfindlichkeit des *in situ* dargestellten Lithiumorganyls $[\text{TbbLi}]$ nicht die Syntheseroute über die Germanium(IV)-halogenide genommen, da die Verwendung des festen Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukts, im Vergleich zum flüssigen Germaniumtetrachlorid, deutlich praktikabler ist. Dennoch wurde diese Syntheseroute für den Ar^* -Liganden bereits bei der Darstellung des Ar^*GeCl_3 gezeigt.^[269] Nicht zuletzt wurde die Darstellung von $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**) bevorzugt, da dieses später auch weitere Anwendung in der Arbeit findet.

4.1.2.1 Brom (Br_2) als Oxidationsmittel

Bei der Verwendung von Brom als Oxidationsmittel wurde bei -78°C gearbeitet und dieses im Überschuss (zwei Äquivalente) eingesetzt (Schema 32).



Schema 32: Oxidation von $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**) mit Brom zum Tetrabromodigerman $\text{TbbBr}_2\text{Ge}-\text{GeBr}_2\text{Tbb}$ (**I**) und weiteren unbekannten Produkten.

Nach Extraktion mit *n*-Pentan kann ein farbloses bis blassgelbes Produktgemisch erhalten werden, wovon ein Produkt röntgendiffraktometrisch analysiert werden konnte. Das Tetrabromodigerman **I** ist das Produkt einer Oxidation des Germaniums, allerdings nicht auf die Oxidationsstufe +IV, sondern nur auf +III.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten blassgelben *n*-Pentan-Lösung können bei -38°C farblose Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von **I** ist in Abbildung 3 graphisch dargestellt.

Das Tetrabromodigerman **I** zeigt mit $2.4833 \text{ \AA}$ ($\text{Ge1}-\text{Ge2}$) eine Ge–Ge-Einfachbindung, die etwas länger ist als die vergleichbare Ge–Ge-Bindungslänge des Digermans $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Cl}_4$ mit $2.413 \text{ \AA}$.^[288]

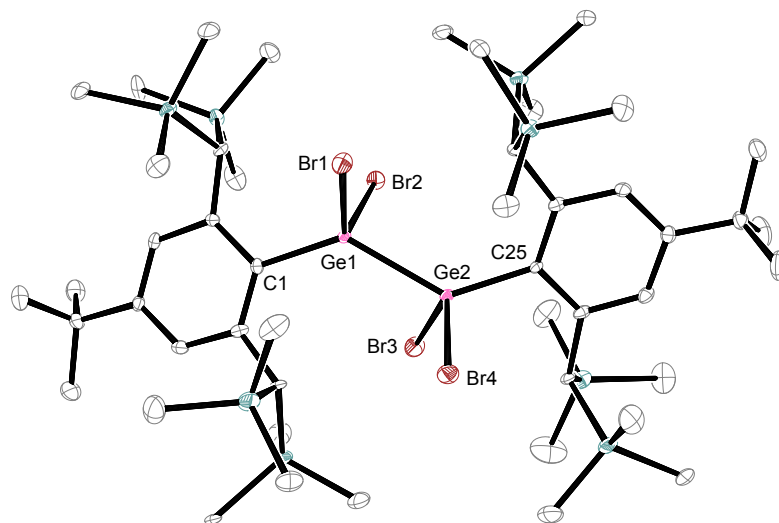
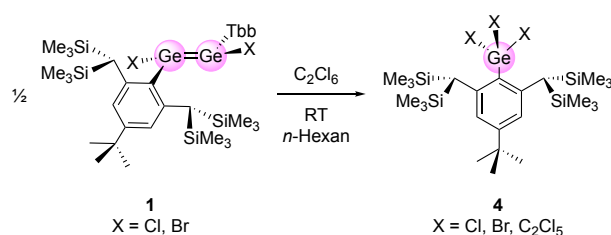


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TbbBr}_2\text{Ge}-\text{GeBr}_2\text{Tbb}$ (**I**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Ge1 1.976(3), Ge1–Br1 2.3072(5), Ge1–Br2 2.3379(5), Ge1–Ge2 2.4833(5), C25–Ge2 1.975(3), Ge2–Br4 2.3252(5), Ge2–Br3 2.3355(5), C1–Ge1–Br1 108.84(10), C1–Ge1–Br2 107.43(10), Br1–Ge1–Br2 106.618(18), C1–Ge1–Ge2 130.64(10), C25–Ge2–Br3 112.11(9), C25–Ge2–Br4 104.47(9), Br3–Ge2–Br4 106.623(18), C25–Ge2–Ge1 132.08(9).

NMR-Spektroskopie: Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der gelösten, farblosen Kristalle können zwei Hauptverbindungen und einige kleine Nebenprodukte beobachtet werden. Eine der Hauptkomponenten reagiert über etwa zwei Wochen größtenteils weiter, wobei die Anzahl der kleinen Nebenprodukte steigt und die zu Beginn farblose bis blassgelbe Lösung einen Farbumschlag zu Rosa und später zu Pink zeigt. Aufgrund des Produktgemisches wurde keine vollständige NMR-Charakterisierung durchgeführt.

4.1.2.2 Hexachlorethan (C_2Cl_6) als Oxidationsmittel: TbbGeX_3

DIAB in der Arbeitsgruppe WESEMANN zeigte bereits, dass durch die Verwendung von Hexachlorethan die Oxidation von $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ zum Aryltrichlorogerman Ar^*GeX_3 möglich ist.^[12, 138, 289] Dabei beobachtete sie ein Produktgemisch aus dem Ar^*GeCl_3 und dem Produkt der oxidativen Addition des Hexachlorethans am Germlyiden, dem Dichlorodiorganogerman $\text{Ar}^*\text{GeCl}_2(\text{C}_2\text{Cl}_5)$, welches mittels Massenspektrometrie bestimmt werden konnte.^[289] Die analoge Umsetzung von $[\text{TbbGeX}]_2$ mit Hexachlorethan in Toluol führt zu einem sehr unselektiven Reaktionsverlauf, unter anderem zu einer Nebenreaktion mit dem Lösemittel, unter Ausbildung einer Ge–C-Bindung, was röntgendiffraktometrisch festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Oxidation in *n*-Hexan als inertes Lösemittel, wie in Schema 33 abgebildet, durchgeführt.



Schema 33: Oxidation von $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**) mit Hexachlorethan zum Produktgemisch TbbGeX_3 (**4** mit $X = \text{Cl, Br, C}_2\text{Cl}_5$).

Analog zu den Arbeiten von DIAB^[289] kann nach Aufarbeitung ein farbloses Produktgemisch der Form TbbGeX_3 (**4** mit $X = \text{Cl, Br, C}_2\text{Cl}_5$) erhalten werden. Dieses unterscheidet sich zum Ar^*GeX_3 dahingehend, dass aufgrund des halogenid-gemischten Eduktes **1**, zusätzlich zum Gemisch aus Chlorid- und C_2Cl_5 -Resten auch Bromide im Produkt gefunden werden können. Das erhaltene Rohprodukt wurde für die weitere Umsetzung zum entsprechenden Organogermaniumtrihydrid nicht weiter aufgereinigt.

Massenspektrometrie: Mittels Elektronenstoß-Ionisation-Massenspektrometrie (EI-MS) wurden drei Verbindungen mit den folgenden m/z -Werten gefunden, welche den entsprechend angegebenen Verbindungen zugeordnet werden können: 628.2 ($[\text{M}]^+$, TbbGeCl_3), 674.1 ($[\text{M}]^+$, $\text{TbbGeCl}_2\text{Br}$), 797.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{TbbGeCl}_2(\text{C}_2\text{Cl}_5)$).

Kristallstrukturanalyse: Eine genaue Identifizierung eines Produktes mittels Röntgendiffraktometrie war nicht möglich, da bis dato keine Einkristalle für diese erhalten werden konnten.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der hohen Symmetrie und Dynamik ist im ^1H -NMR-Spektrum für alle chemisch äquivalenten Protonen jeweils nur eine Singulett-Resonanz zu beobachten. Des Weiteren können im ^1H -NMR-Spektrum drei Spezies mit jeweils ähnlichen chemischen Verschiebungen gefunden werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** ist in Abbildung 4 dargestellt. Die drei verschiedenen Verbindungen werden vor allem anhand der Singulett-Resonanzen der Methin-Protonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen deutlich, da diese bei etwa 3.00 ppm signifikant separiert vorliegen. Lediglich die Verschiebung der *tert*-Butylprotonen sind für alle drei Produkte identisch. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte eine NMR-Zusammensetzung von 2:1:1 bestimmt werden, wobei eine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Produktspezies nicht möglich ist. Der Befund, dass drei Produkte vorliegen, deckt sich ebenfalls mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

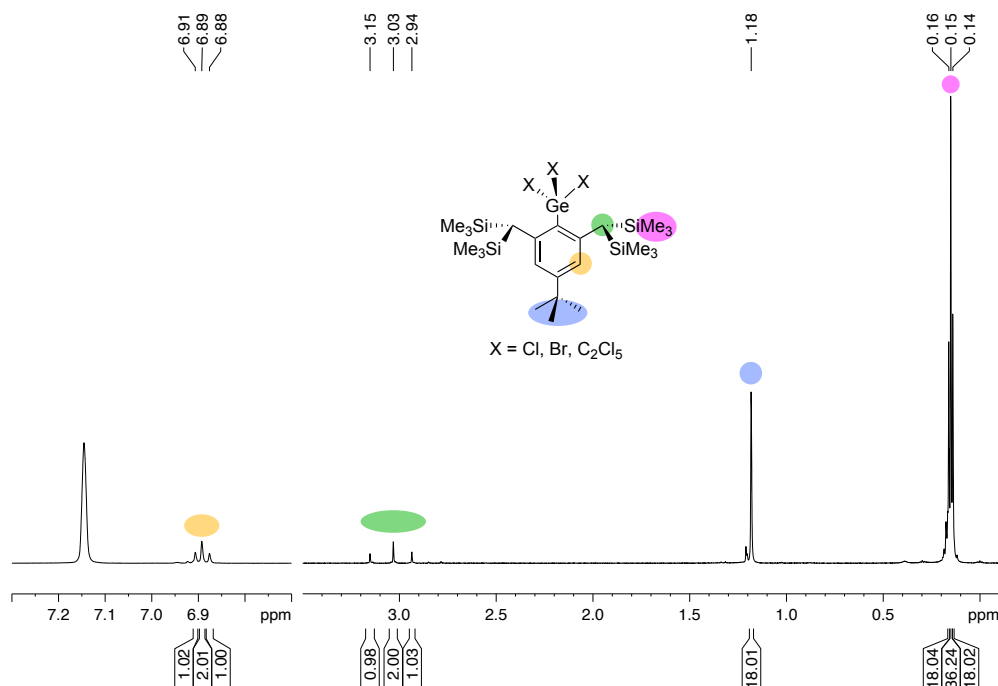


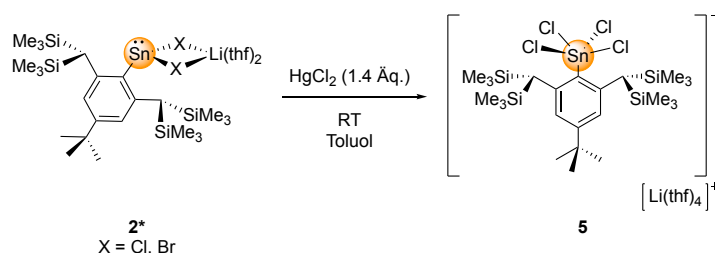
Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz) vom Produktgemisch TbbGeX_3 (**4**) in Benzol-d_6 bei Raumtemperatur.

4.1.3 Oxidation von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$

Vorbemerkung: Zur Darstellung des Trihaloorganostannans in der Oxidationsstufe +IV wurden, wie auch beim Germaniumanalogon, aufgrund der Empfindlichkeit des *in situ* dargestellten Lithiumorganyls $[\text{TbbLi}]$ nicht die Zinn(IV)-halogenide verwendet. Nicht zuletzt, da das, im Vergleich zum Zinntetrabromid, weniger reaktive Zinndibromid deutlich praktikabler ist. Dennoch wurde die Möglichkeit dieser Syntheseroute für den Ar^* -Liganden bereits bei der Darstellung des Ar^*SnCl_3 gezeigt.^[269] Nicht zuletzt wurde die Darstellung von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) bevorzugt, da dieses später auch weitere Anwendung in der Arbeit findet.

4.1.3.1 HgCl_2 als Oxidationsmittel: $[\text{TbbSnCl}_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$

Zu Beginn der Forschungsarbeit wurde der halogenid-gemischte Stannylidenat-Komplex $[\text{TbbSnX}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2***, erhalten durch SnCl_2 als Edukt; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) verwendet, um über eine Oxidation zur Zinn(IV)-Spezies zu gelangen. Mit diesem wurde, analog zur Synthese von $[\text{Ar}^*\text{SnCl}_3]$ (und Ar^*SnCl_3) nach SINDLINGER,^[7, 270, 290] die Oxidation mittels Quecksilber(II)-chlorid in Toluol bei einem Einsatz von 1.4 Äquivalenten Quecksilber(II)-chlorid durchgeführt, wobei das Stannat $[\text{TbbSnCl}_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**5**) als Produkt erhalten wurde (Schema 34).



Schema 34: Oxidation von $[\text{TbbSnX}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (2^* ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Quecksilber(II)-chlorid zum Stannat $[\text{TbbSnCl}_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (5). Das Vorliegen eines Halogenid-Gemisches ist auch hier nicht ausgeschlossen.

Auch bei dieser Synthese ist davon auszugehen, dass ein Halogenid-Gemisch vorliegt. Nach Aufarbeitung kann **5** als farbloser Feststoff in 54%iger Ausbeute erhalten werden (bezogen auf das reine Chlorid-Derivat). Eine Elementaranalyse war trotz Kristallisation aufgrund signifikanter Mengen Lithiumchlorid bzw. -bromid im Produkt nicht möglich. Eine gute Löslichkeit findet sich nur in Tetrahydrofuran.

Kristallstrukturanalyse: Wenige für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten bei -38°C durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 zu sehen.

Im Festkörper liegt **5** solvens-separiert vor, wobei zwischen dem kationischen $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ - und dem anionischen $[\text{TbbSnCl}_4]^-$ -Teil zwar eine deutliche Nähe, aber keine direkte, koordinative Wechselwirkung vorliegt. Das Zinnatom liegt in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie vor. Hierbei sind der Tbb-Ligand, Cl2 und Cl3 äquatorial (C1-Sn-Cl2 125.51° , C1-Sn-Cl3 126.80° und Cl2-Sn-Cl3 107.690°) sowie Cl1 und Cl4 axial positioniert. Dabei stehen Cl1 und Cl4 fast orthogonal zur C1-Sn-Bindung (C1-Sn-Cl1 94.07° und C1-Sn-Cl4 92.98°). Außerdem sind die Spitzen der trigonalen Bipyramide mit einem Cl1-Sn-Cl4-Winkel von 172.888° fast linear zueinander angeordnet.

Das Dianion $[\text{Cl}_4\text{Sn}-(\text{CH}_2)_4-\text{SnCl}_4]^{2-}$ von DAKTERNIEKS zeigt eine vergleichbare Geometrie mit ähnlichen Bindungswinkeln, wobei der organische Rest und die zwei Chloride ebenfalls äquatorial vorliegen.^[291]

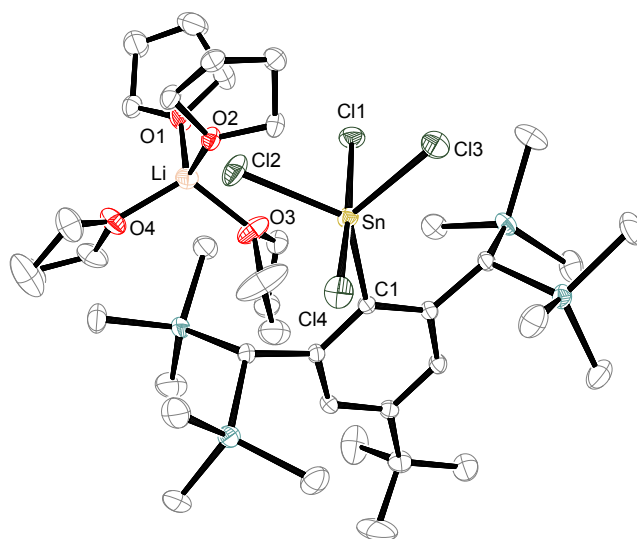
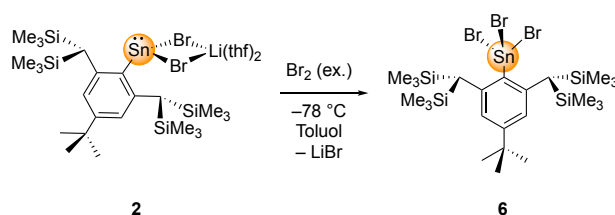


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{TbbSnCl}_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**5**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$]: C1–Sn 2.1540(12), Sn–Cl1 2.4742(4), Sn–Cl2 2.3746(4), Sn–Cl3 2.3735(4), Sn–Cl4 2.4777(4), C1–Sn–Cl1 94.07(4), C1–Sn–Cl2 125.51(3), C1–Sn–Cl3 126.80(3), C1–Sn–Cl4 92.98(4), Cl1–Sn–Cl2 87.316(15), Cl1–Sn–Cl3 87.977(14), Cl1–Sn–Cl4 172.888(13), Cl2–Sn–Cl3 107.690(15), Cl2–Sn–Cl4 87.844(15), Cl3–Sn–Cl4 88.534(15).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde, aufgrund der schlechten Löslichkeit in Benzol oder Toluol, in Tetrahydrofuran- d_8 durchgeführt. Dabei können für **5** weder im ^7Li -NMR- noch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum Kopplungen zwischen dem Lithium- und dem Zinnkern beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Verbindung in Tetrahydrofuran-Lösungen solvens-separiert vorliegt. Die ^{119}Sn -Resonanz liegt mit -99 ppm , aufgrund der Fünffachkoordination, erwartungsgemäß weiter (ca. 200 ppm) im Hochfeld als die Resonanz des Organozinn(IV)-trichlorids Ar^*SnCl_3 .^[269] Das vergleichbare $[\text{PhSnCl}_4]^-$ zeigt eine ^{119}Sn -Resonanz bei -260 ppm und liegt somit in einem ähnlichen Bereich.^[292] Aufgrund der hohen Symmetrie und Dynamik ist für alle chemisch äquivalenten Protonen jeweils nur eine Singulett-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten.

4.1.3.2 Brom (Br_2) als Oxidationsmittel: TbbSnBr_3

Durch die Oxidation von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) mit einem Überschuss Brom bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender Aufarbeitung, einschließlich Kristallisation, wird das Organozinntribromid TbbSnBr_3 (**6**) als farbloser Feststoff in 74%iger Ausbeute erhalten (Schema 35).



Schema 35: Oxidation von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) mit Brom zum Organozinntribromid TbbSnBr_3 (**6**).

Kristallstrukturanalyse: Das TbbSnBr_3 (**6**) kann in sehr guten Ausbeuten (*vide supra*) aus *n*-Pentan bei -38°C kristallisiert werden, wobei diese für die Aufreinigung von Nöten ist. Die Röntgenstrukturanalyse war jedoch aufgrund stetiger, starker Fehl-ordnungen nicht möglich und genügte lediglich zur Bestimmung der Konnektivität. In Abbildung 6 ist die entsprechend erhaltene Molekülstruktur abgebildet.

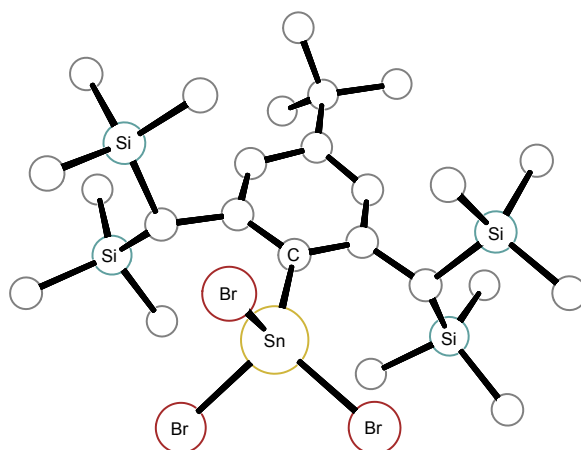
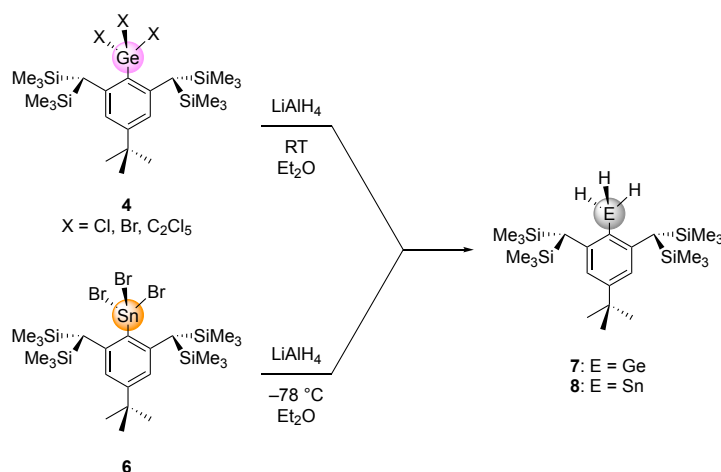


Abbildung 6: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von TbbSnBr_3 (**6**) in monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der hohen Symmetrie kann für alle chemisch äquivalenten Protonen im ^1H -NMR-Spektrum jeweils eine Singulett-Resonanz beobachtet werden. Für die *meta*-ständigen Protonen können sogar Zinnsatelliten beobachtet werden ($^4J_{119\text{Sn-H}} = 68\text{ Hz}$, $^4J_{117\text{Sn-H}} = 65\text{ Hz}$). Die ^{119}Sn -Resonanz zeigt bei -308 ppm im ^1H -gekoppelten Fall erwartungsgemäß ein Triplett mit einer $^4J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 64 Hz . Außerdem liegt diese im selben Bereich wie die Resonanz des $\text{Ar}^*\text{-Analogons}$ Ar^*SnBr_3 (-332.6 ppm) und etwa 200 ppm weiter im Hochfeld als das Signal des Organozinn(IV)-trichlorids Ar^*SnCl_3 .^[269] COLTON und DAKTERNIEKS konnten bereits zeigen, dass die ^{119}Sn -Resonanzen von Bromid-Verbindungen weiter hochfeld-verschoben sind als die entsprechenden Chlorid-Verbindungen.^[292]

4.1.4 Darstellung der Trihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)

Analog zu bereits bekannten Arylelementtrihydriden des Germaniums und des Zinns erfolgt der Austausch der Halogenid- oder der Organylsubstituenten (hier bspw. C_2Cl_5) mittels Lithiumaluminiumhydrid (Schema 36).^[138,247,270,284,293,294] Diese Syntheseroute ist bereits seit vielen Jahren bekannt und vielfach für ähnliche Systeme angewandt worden.^[295,296]



Schema 36: Hydrid-Substitution der Halogenid-/Organylreste von TbbGeX_3 (**4**) und TbbSnBr_3 (**6**) mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Organoelementtrihydriden **7** und **8**.

Während das TbbGeH_3 (**7**) bei Raumtemperatur aus dem unaufgereinigten TbbGeX_3 (**4**) nach Extraktion mit *n*-Hexan (oder, wie später aus praktikableren Gründen verwendet, *n*-Pentan) in 99%iger Ausbeute dargestellt werden kann, muss für das TbbSnH_3 jedweder Syntheseschritt bei -78°C erfolgen. Dies beinhaltet auch, dass das Reaktionsmedium Diethylether nach Abschluss der Reaktion und auch das *n*-Pentan nach Extraktion bei -78°C unter vermindertem Druck entfernt werden muss, wonach das Produkt als farbloser bis beiger Feststoff in 81%iger Ausbeute erhalten werden kann. Vor Extraktion mit *n*-Pentan ist vor allem wichtig, dass der Diethylether vollständig entfernt wird, da sonst bei der Extraktion geringe Mengen an überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid mitgeschleppt werden. Diese sorgen unter anderem dafür, dass sich das farblose bis beige-farbene Produkt besonders in Lösung braun bis schwarz verfärbt und diverse Weiterreaktionen stattfinden. Es ist dabei jedoch zu erwähnen, dass sich ^1H -NMR-spektroskopisch keine signifikanten Veränderungen beobachten lassen, auch nicht die Bildung von elementarem Wasserstoff. Dennoch konnte unter anderem röntgendiffraktometrisch die Bildung des dimeren $[\text{TbbAlH}_2]_2$ der Arbeitsgruppe um TOKITOH bestätigt werden.^[297]

Die Bildung von Cluster-Verbindungen ist genauso wenig auszuschließen, da die Forschungsgruppen um LIPTRON und FISCHER bei der Behandlung von Diphenylzinn-dihydrid (Ph_2SnH_2) mit Lithiumaluminiumhydrid in unterschiedlichen Stöchiometrien diverse Zinn-Cluster isolieren konnten.^[298] Aus den genannten Gründen sollte das Zinntrihydrid bei -38°C gelagert werden, wenngleich eine NMR-spektroskopische Charakterisierung bei Raumtemperatur möglich war.

Kristallstrukturanalyse: Aufgrund der sehr guten Löslichkeit in *n*-Pentan konnten nur wenige farblose Einkristalle, sowohl von **7** als auch von **8**, aus sehr stark konzentrierten *n*-Pentan-Lösungen bei -38°C erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt. Die C1–Ge- bzw. C1–Sn-Bindungslängen liegen mit 1.955 Å und 2.148 Å erwartungsgemäß im ähnlichen Bereich wie die terphenyl-basierten Organotetreltrihydride Ar^*EH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$).^[138, 270]

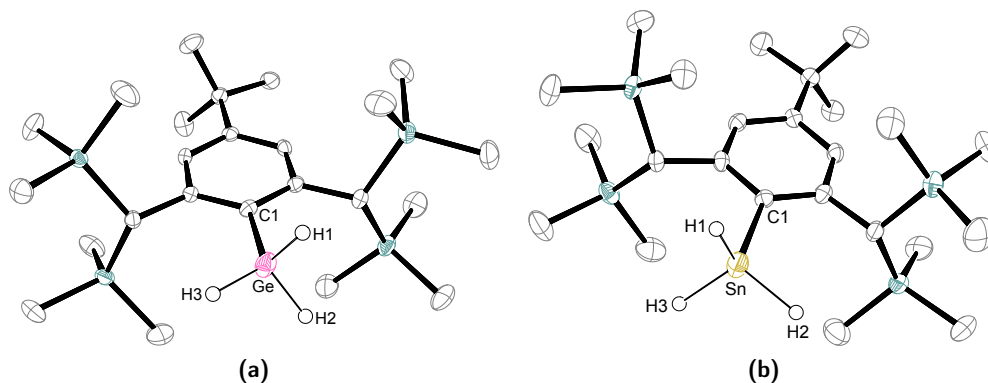


Abbildung 7: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen von (a) TbbGeH_3 (**7**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) TbbSnH_3 (**8**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1, H2 und H3 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden, jedoch für **8** mit einem definierten Abstand verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **7**: C1–Ge 1.955(2), Ge–H1 1.56(3), Ge–H2 1.49(3), Ge–H3 1.38(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **8**: C1–Sn 2.148(3), Sn–H1/2/3 1.65(2).

NMR-Spektroskopie: Sowohl das TbbGeH_3 (**7**) als auch das TbbSnH_3 (**8**) zeigen im ^1H -NMR-Spektrum eine hohe Symmetrie, weshalb alle Protonen jeweils nur eine Singulett-Resonanz aufweisen. Die Signale der tetrelgebundenen Hydride liegen mit 4.40 ppm (**7**) und 5.11 ppm (**8**) im ähnlichen Bereich wie die des Ar^*GeH_3 (3.61 ppm)^[138] und Ar^*SnH_3 (3.86 ppm),^[284] jedoch etwas weiter im Tieffeld. Zusätzlich tragen die Resonanzen der zinngebundenen Hydride Zinnsatelliten ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 1847\text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1765\text{ Hz}$) in einer zum Ar^*SnH_3 vergleichbaren Größenordnung (1848 Hz und 1934 Hz).^[284] In Übereinstimmung mit den Zinnsatelliten kann im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -414\text{ ppm}$ ein

Quartett mit einer Kopplung von 1853 Hz gefunden werden. Dieser Befund deckt sich ebenfalls mit der ^{119}Sn -Resonanz des Ar^*SnH_3 (-384.7 ppm).^[284] ^{119}Sn - ^1H -Kopplungen in dieser Größenordnung werden typischerweise bei Zinnhydriden mit Zinnkernen der Oxidationsstufe +IV beobachtet.^[268]

Thermische Stabilität: Während das TbbGeH_3 (**7**) in Lösung bei Reaktivitätsuntersuchungen bis zu zwölf Tage auf 80°C erhitzt wurde und keine Reaktion zeigte, lässt sich bei der Lagerung von TbbSnH_3 (**8**) bei Raumtemperatur eine Dunkelfärbung des farblosen bis beigefarbenen Feststoffes vernehmen. Dieser Prozess ist in Lösung deutlich beschleunigt, wobei hier nach etwa einem Tag bereits ein grauer Feststoff ausfällt. Bei diesem handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um elementares Zinn. Aufgrund der thermischen Sensitivität sollte das TbbSnH_3 (**8**) bei -38°C gelagert werden, während das TbbGeH_3 (**7**) über mehrere Monate bei Raumtemperatur lagerbar ist. Die thermische Sensitivität von TbbGeH_3 (**7**) ist damit vergleichbar mit der von Ar^*GeH_3 ^[12, 138, 289] und die des TbbSnH_3 (**8**) reiht sich zwischen die des $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ ^[290] und die der sehr empfindlichen MesSnH_3 ^[10] und TripSnH_3 ^[7, 247, 299] ein.

4.2 Reaktivität der Organoelementtrihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)

Der Großteil des zugrundeliegenden Kapitels wurde bereits im Journal *Dalton Transactions* der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY veröffentlicht.^[3]

Nach der Darstellung der Organoelementtrihydride TbbEH_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) sollen diese in den folgenden Kapiteln auf ihre Reaktivität untersucht werden. Hierbei standen die Deprotonierung, Hydrid-Abstraktion und reduktive Wasserstoff-Eliminierung bzw. Dehydrogenierung im Vordergrund. Die dabei gebildeten niedervalenten Organotetrelhydride versprechen interessante und hohe Reaktivitäten. So zeigen bekannte, vornehmlich niedervalente, Tetrelhydride Hydroelementierungen, die Aktivierung kleiner Moleküle oder agieren als Katalysatoren in der organischen Synthese.^[300–313]

4.2.1 Deprotonierung

Die Deprotonierung der Organoelementtrihydride TbbEH_3 (**7**: $\text{E} = \text{Ge}$; **8**: $\text{E} = \text{Sn}$) soll in diesem Kapitel analog zu MAUDRICH^[11] (Ar^*SnH_3) und DIAB^[12] (Ar^*GeH_3) mit verschiedenen alkalimetall-basierten, starken BRØNSTED-Basen erfolgen.^[282] Die so darstellbaren nukleophilen Organoelementdihydridoanionen der Form $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$ eignen sich, durch das Umsetzen mit Hauptgruppenelement- oder Übergangsmetall-Elektrophilen, hervorragend zum Aufbau neuer, interessanter Spezies mit Element-Hauptgruppenelement- und auch Element-Übergangsmetall-Bindungen, was bereits in der Arbeitsgruppe WESEMANN gezeigt werden konnte.^[11, 12, 15, 229, 254, 282, 314, 315] Im Folgenden werden die entsprechenden Lithiumtetryl- und im Anschluss die Kaliumtetryl-Verbindungen vorgestellt.

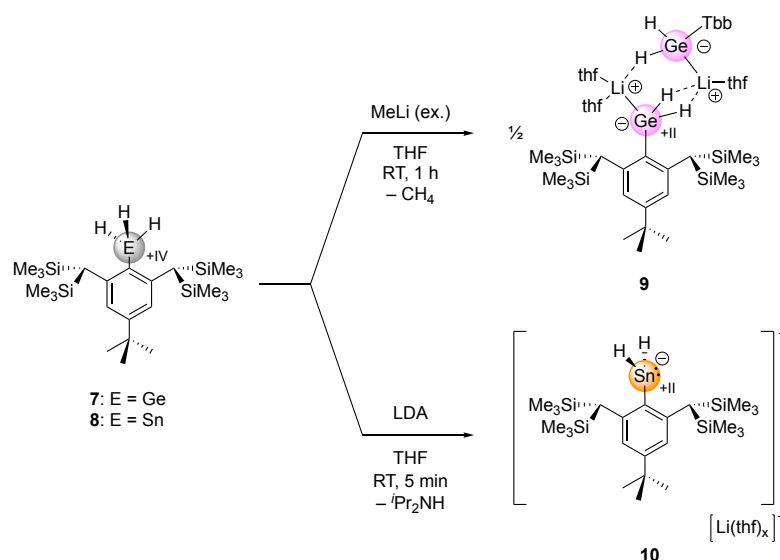
4.2.1.1 Deprotonierung mittels Lithiumbasen

Die Deprotonierung des Organogermaniumtrihydrids **7** erfolgt, analog zum $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$,^[282] mit einem Überschuss an Methyllithium bei Raumtemperatur (Schema 37, oben). Hierbei ist nach Abschluss der Reaktion eine Graufärbung des Rührfisches und etwas grauer Feststoff zu erkennen, wobei es sich möglicherweise um elementares Germanium handeln könnte. Nach Aufarbeitung kann das Germyllithium **9** als nicht-raumtemperatursensitiver, wachsartiger, gelber Feststoff in 89%iger Ausbeute erhalten werden.

Die Deprotonierung des Organozinntrihydrids **8** erfolgt hingegen, ebenfalls analog zum $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$,^[282] mittels Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA) (Schema 37, unten). Die Reaktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, jedoch zeigt das dabei erhaltene Organozinndihydridoanion **10** bereits über Nacht deutliche Zersetzungs-

bzw. Weiterreaktionen (Ausbeuten wurden, aufgrund nicht genau bekannter Mengen an koordiniertem bzw. freiem Tetrahydrofuran und thermischer Instabilität, nicht exakt bestimmt). Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung war bei Raumtemperatur dennoch möglich und zeigt eine annähernd quantitative Deprotonierung. Trotz allem sind auch bei -38°C über Nacht Weiterreaktionen zu beobachten. Für weitere *in situ*-Umsetzungen wurde **10** nicht verwendet, da sich das bei der Deprotonierung anfallende Nebenprodukt Di-*iso*-propylamin ohne Aufarbeitung nicht entfernen ließ.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Tetrelatome formal, wie bereits im Kapitel 2.4 *Organotetrelanionen* erwähnt, bei der Deprotonierung von +IV auf +II reduziert werden (Schema 37).



Schema 37: Darstellung der Lithiumtetryl-Verbindungen $[\text{TbbEH}_2][\text{Li}(\text{thf})_x]$ (**9**: E = Ge; **10**: E = Sn) mithilfe von Methyllithium (E = Ge) und Lithiumdi-*iso*-propylamid (E = Sn), angelehnt an die Synthesen von DIAB und MAUDRICH.^[11, 12, 282] Das $([\text{TbbGeH}_2][\text{Li}\{\text{thf}\}_{1.5}])_2$ (**9**) liegt als Dimer vor. Die Struktur von **10** ist nicht bekannt.

Kristallstrukturanalyse: Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit war es nicht möglich das Organodihydrido-zinnanion **10** im Rahmen dieser Dissertation in kristalliner Form zu isolieren. Das Germaniumanalogon **9** konnte aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -38°C kristallisiert werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 graphisch dargestellt.

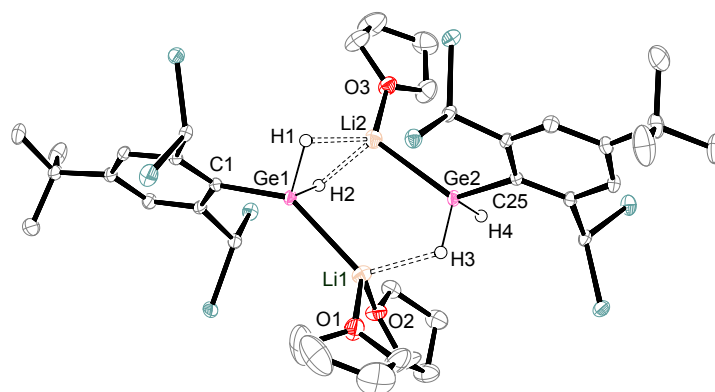
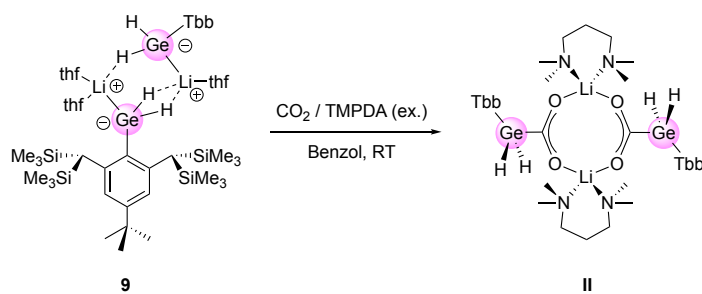


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur vom dimeren $([\text{TbbGeH}_2][\text{Li}\{\text{thf}\}_{1.5}])_2$ (**9**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen der Trimethylsilyl-Reste sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Des Weiteren kristallisiert **9** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. Die Bindungslängen und -winkel des zweiten unabhängigen Moleküls sind nicht angegeben, liegen aber im ähnlichen Bereich. H1, H2, H3 und H4 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Ge1 2.0079(12), C25–Ge2 2.0206(11), Ge1–Li1 2.654(2), Ge1–Li2 2.671(3), Ge2–Li1 2.996(3), Ge2–Li2 2.623(2), Li1–O1 1.930(3), Li1–O2 1.936(3), Li2–O3 1.890(3), Ge1–H1 1.541(19), Ge1–H2 1.574(19), Ge2–H3 1.549(19), Ge2–H4 1.547(19), Li1–H3 2.052(19), Li2–H1 2.027(18), Li2–H2 2.040(19), C1–Ge1–Li1 143.36(7), C1–Ge1–Li2 124.72(6), C25–Ge2–Li1 128.54(6), C25–Ge2–Li2 127.77(7), Li1–Ge1–Li2 85.21(8), Li1–Ge2–Li2 79.50(7), Ge1–Li1–Ge2 92.49(7), Ge1–Li2–Ge2 101.08(9).

Im Festkörper manifestiert sich für **9** eine dimere Struktur mit direkten Germanium-Lithium-Wechselwirkungen (Ge1–Li1 2.654 Å, Ge2–Li2 2.623 Å). Solche direkten Wechselwirkungen können im terphenyl-basierten $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ in der gleichen Größenordnung gefunden werden.^[282] Die Monomere sind über Hydrid-Brücken miteinander verknüpft. Dabei ist der Ge2–Li1-Abstand (2.996 Å) mit einer einfachen Hydrid-Verbrückung signifikant länger als der Ge1–Li2-Abstand von 2.671 Å mit einer doppelten Hydrid-Verbrückung. Bemerkenswert ist, dass das Lithiumkation als harte LEWIS-Säure offensichtlich sowohl eine Wechselwirkung mit dem Germaniumatom als auch mit den germaniumgebundenen Hydriden eingeht. Aus diesem Grund kann nicht beurteilt werden, ob die Hydride oder das Germaniumatom als die härtere LEWIS-Base fungieren. Die Molekülstruktur verdeutlicht bereits den geringeren sterischen Anspruch des Tbb-Liganden im Vergleich zum Ar^* -Liganden, da das $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ im Festkörper als Monomer vorliegt.^[282] Ein zu **9** vergleichbares dimeres Strukturmotiv zeigte die Gruppe um KIRA mit $[(^t\text{BuMe}_2\text{Si})\text{GeLi}(\text{thf})]_2$.^[316]

NMR-Spektroskopie: Für **9** (Benzol- d_6) und **10** (Tetrahydrofuran- d_8) können im ^7Li -NMR-Spektrum keine Kopplungen zu den Hydriden oder zum Zinnkern beobachtet werden, gleiches gilt umgekehrt für die Hydride zum Lithiumkern im ^1H -NMR-Spektrum. Die Singulett-Hydrid-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum sind mit 3.13 ppm (**9**) und 4.13 ppm (**10**) im Vergleich zu den Trihydriden **7** und **8** etwas weiter hochfeld-verschoben und in der gleichen Größenordnung wie die $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ -Verbindungen.^[282] Zudem trägt die Singulett-Resonanz des Zinnhydrides Zinnsatelliten, die in Übereinstimmung mit der Reduktion des Zinnatoms auf +II deutlich kleiner sind als im Trihydrid **8** ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 171\text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 164\text{ Hz}$). Diese Größenordnung kann auch beim $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ gefunden werden.^[282] Kongruent hierzu sind die gefundene Triplet-Aufspaltung und -Kopplung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -529 ppm ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 173\text{ Hz}$), welche ebenfalls vergleichbar mit der Verbindung $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ sind (-481 ppm , $^1J_{119\text{Sn-H}} = 137\text{ Hz}$).^[282] Aufgrund der hohen Symmetrie sind die chemisch äquivalenten Protonen auch magnetisch äquivalent, weshalb für das Ligandenrückgrat für **9** und **10** jeweils vier Resonanzen beobachtet werden können.

Reaktion von 9 mit CO_2 und TMPDA: Es sollte versucht werden, das monomere $[\text{TbbGeH}_2][\text{Li}(\text{tmpda})]$ mit dem zweizähnigen Liganden TMPDA ($\text{tmpda} = N,N,N',N'$ -Tetramethyl-1,3-propandiamin) darzustellen. Dies konnte für das terphenyl-basierte System mit $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2][\text{Li}(\text{tmpda})]$ bereits bewiesen werden.^[282] Nach der Umsetzung und anschließender Kristallisation aus n -Pentan bei -38°C konnten geringe Mengen Einkristalle des durch TMPDA stabilisierten Additionsprodukts von **9** an Kohlenstoffdioxid $[\text{TbbGeH}_2\text{COOLi}(\text{tmpda})]_2$ (**II**) erhalten werden. Dies ist vermutlich auf nicht vollständig entgastes TMPDA zurückzuführen (Schema 38). Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt.



Schema 38: Darstellung des Gernylcarboxylats **II** durch Reaktion von **9** mit einem Überschuss von Kohlenstoffdioxid und TMPDA.

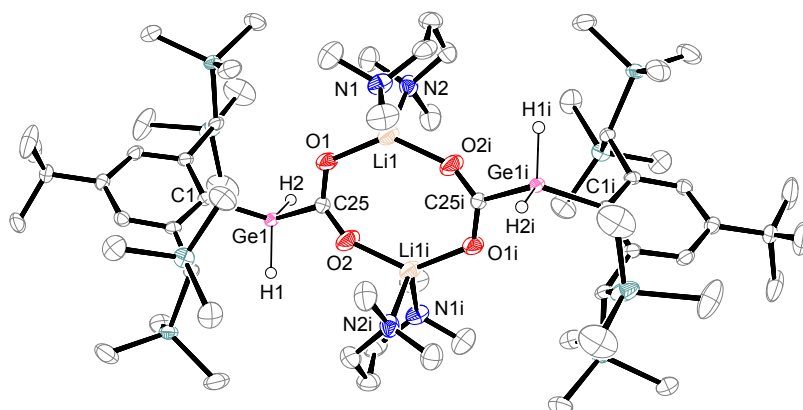


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des dimeren $[\text{TbbGeH}_2\text{COOLi}(\text{tmpda})]_2$ (**II**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 und H2 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ge1–C1 1.958(2), Ge1–C25 1.996(2), C25–O1 1.233(3), C25–O2 1.236(3), O1–Li1 1.909(5), O2–Li1i 1.886(4), N1–Li1 2.105(5), N2–Li1 2.092(5), Ge1–H1 1.49(3), Ge1–H2 1.46(3), C1–Ge1–C25 117.91(9), O1–C25–Ge1 117.35(16), O2–C25–Ge1 116.84(17).

In der Molekülstruktur wird deutlich, dass das gebildete Germlylcarboxyllithium **II** im Festkörper eine dimere Struktur, unter Ausbildung eines achteckigen Ringes, annimmt. Das Germaniumatom Ge1 ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wohingegen der Carboxylat-Kohlenstoff C25 eine trigonal planare Geometrie aufweist. Aufgrund der ähnlichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen (C25–O1 1.233 Å und C25–O2 1.236 Å) kann von einer gewissen Delokalisierung der Doppelbindung ausgegangen werden, da die Bindungslänge einer C–O-Einfachbindung durchschnittlich 143 pm (1.43 Å) und einer C=O-Doppelbindung 120 pm (1.20 Å) beträgt.^[25]

Bei der NMR-spektroskopischen Vermessung der gelösten Einkristalle konnte lediglich ein Produktgemisch festgestellt werden. Die Darstellung von **II** konnte bis dato nicht reproduziert werden. Des Weiteren konnte bei der direkten Reaktion von **9** mit Kohlenstoffdioxid hauptsächlich die Bildung des Organogermaniumtrihydrides **7** beobachtet werden, zurückzuführen auf geringe Mengen Wasser im Kohlenstoffdioxid. Ein vollständiger Ausschluss von Wasser gelang nicht. Durch zusätzliche Trocknung des Kohlenstoffdioxids ist möglicherweise eine Additionsreaktion zu bewerkstelligen.

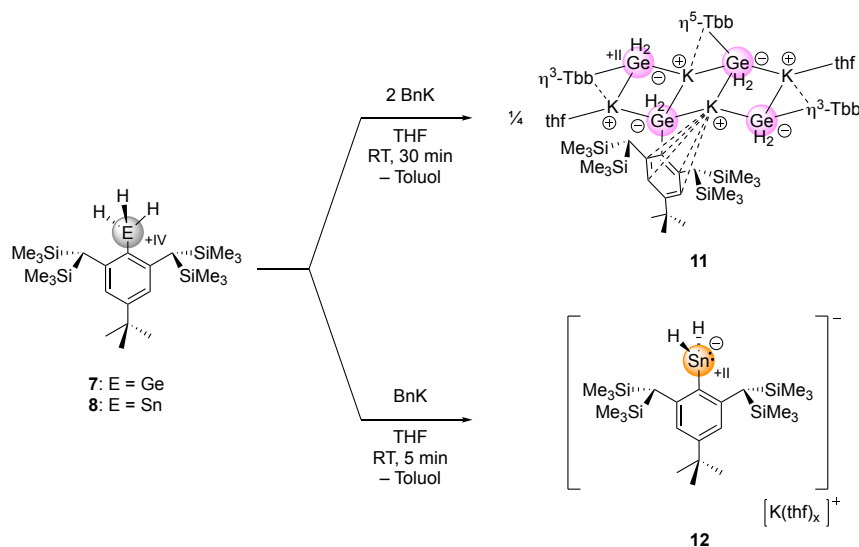
Generell kann daraus geschlossen werden, dass die Aktivierung von Carbonylverbindungen und somit auch von CO_2 (ein thermodynamisch stabiles und kinetisch inertes, kleines Molekül^[23]) mit dem Germyllithium **9** grundsätzlich möglich sein sollte. Hierbei greift das nukleophile Germaniumzentrum das elektrophile Kohlenstoffatom des

Kohlenstoffdioxids an. Eine vergleichbare Reaktivität ist von den zum Germyllithium **9** verwandten Lithiumalkylen bekannt.^[23,317] Kohlenstoffdioxid stellt insbesondere in der organischen Synthese einen wichtigen C₁-Synthesebaustein dar,^[23] weshalb diese Reaktivität für weitere Untersuchungen potentiell wertvoll sein könnte.

Im nächsten Kapitel soll die Deprotonierung der Trihydride **7** und **8** mittels Benzylkalium präsentiert werden.

4.2.1.2 Deprotonierung mittels Benzylkalium

Die Deprotonierung des Organogermaniumtrihydrids **7** mit einem Äquivalent Benzylkalium führt zu einer unvollständigen Umsetzung. Die Äquivalente des eingesetzten Benzylkaliums wurde in 0.2-Äquivalent-Schritten erhöht, wobei bei insgesamt zwei Äquivalenten eine vollständige Umsetzung beobachtet werden konnte (Schema 39, oben). Die Reaktion wurde nach einer halben Stunde aufgearbeitet und zeigt erwartungsgemäß Benzylkalium als Verunreinigung. Die Gründe für die unvollständige Reaktion sind bis dato ungeklärt. Das Deprotonierungsprodukt **11** ist nicht raumtemperatursensitiv und kann nach Aufarbeitung in 87%iger Ausbeute erhalten werden, wobei aufgrund von Benzylkalium-Verunreinigungen der Feststoff blass-rot gefärbt ist. Durch Kristallisation aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden wenige farblose Kristalle erhalten.



Schema 39: Darstellung der Kaliumtetrahydrid-Verbindungen [TbbEH₂][K(thf)_x] (**11**: E = Ge; **12**: E = Sn) mithilfe von Benzylkalium. Das ([TbbGeH₂][K{thf}_{0.5}])₄ (**11**) liegt als Tetramer vor. Die Struktur von **12** ist nicht bekannt.

Die Deprotonierung des Organozinntrihydrids **8** kann ebenfalls, erneut analog zum $\text{K}[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]$,^[282] mittels Benzylkalium durchgeführt werden (Schema 39, unten). Die Reaktion kann entsprechend dem Lithium-Analagon **10** bei Raumtemperatur durchgeführt werden, jedoch zeigt das dabei in sehr guten Ausbeuten erhaltene Organozinnndihydridoanion **12** bereits über Nacht deutliche Zersetzungs- bzw. Weiterreaktionen (Ausbeuten wurden, aufgrund nicht genau bekannter Mengen an koordiniertem bzw. freiem Tetrahydrofuran und thermischer Instabilität, nicht exakt bestimmt). Die NMR-spektroskopische Charakterisierung war bei Raumtemperatur dennoch möglich, jedoch sind auch bei -38°C Weiterreaktionen zu beobachten. Die Kaliumstannyl-Verbindung **12** wurde für *in situ*-Umsetzungen verwendet, da als Nebenprodukt der Deprotonierung lediglich Toluol anfällt.

Kristallstrukturanalyse: Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit war es nicht möglich das Organodihydridoanion **12** im Rahmen dieser Dissertation zu kristallisieren. Das Germaniumanalogon **11** konnte aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei -38°C in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Aufgrund schlechter Messparameter war es lediglich möglich die Konnektivität eindeutig zu bestimmen. Die dabei erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 10 zu sehen.

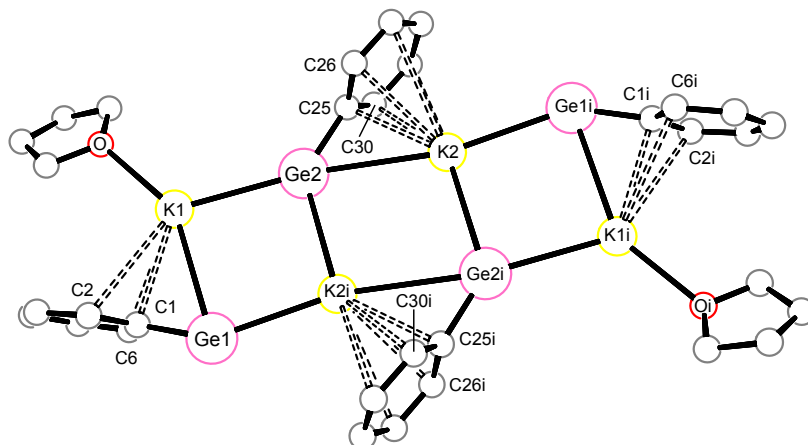


Abbildung 10: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von $([\text{TbbGeH}_2][\text{K}\{\text{thf}\}_{0.5}])_4$ (**11**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bis(trimethylsilyl)methyl- und *tert*-Butylreste und co-kristallisiertes *n*-Hexan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Darüber hinaus kristallisiert **11** mit vier kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls drei zur besseren Übersicht ausgeblendet wurden. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.

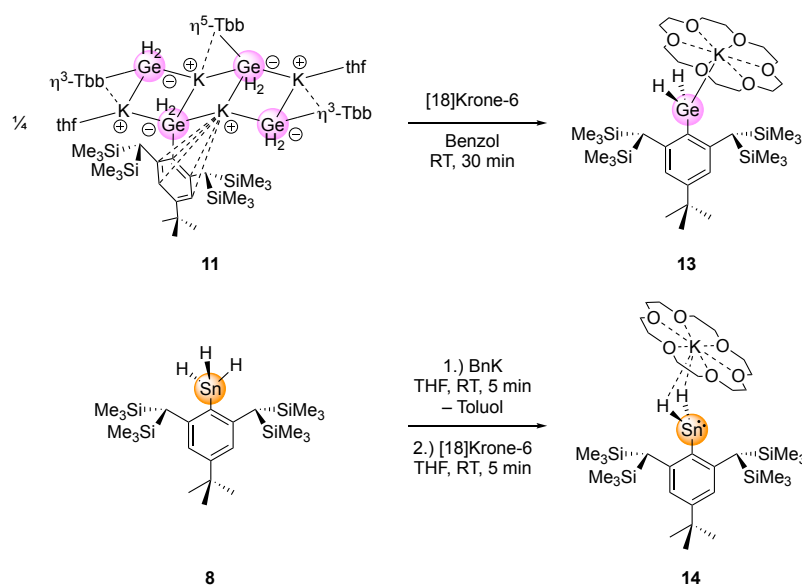
Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass **11** im Festkörper als Tetramer vorliegt, wobei zwei Ketten, aufgebaut aus jeweils zwei alternierenden Kalium- und Germaniumatomen, ein leiterartiges Strukturmotiv ausbilden. Zusätzlich zeigen die zwei endständigen

Kaliumatome jeweils die Koordination von einem Tetrahydrofuran-Molekül. Darüber hinaus bilden die Benzol-Ringe der endständigen Tbb-Liganden mit den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen eine η^3 -Koordination zu jeweils einem benachbarten Kaliumatom aus. Die Aromatengerüste der zentralen Tbb-Liganden bilden sogar eine η^5 -Koordination zum benachbarten Kaliumatom aus, was vermutlich auf die freie Koordinationsstelle aufgrund einer fehlenden Tetrahydrofuran-Koordination zurückzuführen ist. Ähnliche Struktur motive konnten bereits für diverse *n*-Butyllithium-Aggregate mit verschiedenen Stickstoff-Donoren gefunden werden.^[318, 319]

NMR-Spektroskopie: Die Hydrid-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum sind mit 2.94 ppm (**11**) und 3.82 ppm (**12**) im Vergleich zu den Trihydriden **7** und **8** sowie zu den Lithium-Analoga **9** und **10** etwas weiter hochfeld-verschoben und in der gleichen Größenordnung wie die Signale der $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ -Verbindungen.^[282] Auch hier trägt die Singulett-Resonanz des Zinnhydrides Zinnsatelliten mit einer deutlich kleineren Kopplungskonstante ($^1J_{\text{Sn-H}} = 96 \text{ Hz}$) als im Trihydrid **8**. In Übereinstimmung hierzu sind die gefundene Triplett-Aufspaltung und -Kopplung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -534 ppm ($^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 101 \text{ Hz}$), welche etwa im Bereich des Lithium-Analogons **10** und des $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{K}([2.2.2]\text{Kryptand})]$ (-473 ppm , $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 190 \text{ Hz}$) liegen.^[282]

4.2.1.3 [18]Krone-6-basierte Kaliumtetrylverbindungen

Im Folgenden wurden die Kaliumtetryl-Verbindungen **11** und **12** mit dem Kronenether [18]Krone-6 versetzt, um eine Komplexierung der Kaliumkationen mit einer eventuell einhergehenden besseren Kristallisationseigenschaft zu erreichen. Zur Darstellung der [18]Krone-6-basierten Kaliumtetrylverbindungen **13** und **14** wird zum einen das mit Benzylkalium verunreinigte Germylkalium **11** bei Raumtemperatur in Benzol mit [18]Krone-6 versetzt und für eine halbe Stunde zur Reaktion gebracht und zum anderen das Stannylkalium **12** in Tetrahydrofuran *in situ* erzeugt und direkt mit [18]Krone-6 für fünf Minuten versetzt (Schema 40). Nach Waschen der Rohprodukte mit *n*-Hexan oder *n*-Pentan können farblose, bei Raumtemperatur stabile Feststoffe in 77- und 79%igen Ausbeuten erhalten werden.



Schema 40: Darstellung der [18]Krone-6-basierten Kaliumtetryl-Verbindungen $[\text{TbbEH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ (**13**: E = Ge; **14**: E = Sn).

Kristallstrukturanalyse: **13** und **14** können durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Hexan bzw. *n*-Pentan bei -38°C in einkristalliner Form erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 11 abgebildet.

Während **13** im Festkörper am Kaliumkation die zusätzliche Koordination eines Tetrahydrofuran-Moleküls zeigt, liegt **14** als Koordinationspolymer vor. In Abbildung 11 ist lediglich ein Ausschnitt aus zwei Einheiten graphisch dargestellt. Dabei liegen die Zinnhydride H1 und H2 verbrückend zum Kaliumkation vor, wodurch keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Zinn- und dem Kaliumatom vorherrscht. Das Kaliumkation zeigt zusätzlich, neben der [18]Krone-6-Komplexierung, eine Verbrückung zu einem Wasserstoffatom der Trimethylsilyl-Reste einer nächsten $[\text{TbbSnH}_2]^-$ -Einheit. Das Germaniumatom hingegen zeigt eine direkte Wechselwirkung zum Kaliumkation, was am wesentlich größeren Element-Kalium-Abstand deutlich wird (Ge–K 3.3666(4) Å vs. Sn1–K1 3.8053(6) Å).

Die Befunde decken sich mit den gefundenen Bindungsmodi in den Lithiumtetryl-Verbindungen $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Li}(\text{tmpda})]$ (E = Ge, Sn; tmpda = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin).^[282] Daraus lässt sich schließen, dass der nach dem HSAB-Konzept härtere LEWIS-basische Teil des Anions im Falle von **13** das Germaniumatom ist und im Falle von **14** die zinngebundenen Hydride sind, da das Kaliumkation eine harte LEWIS-Säure darstellt.

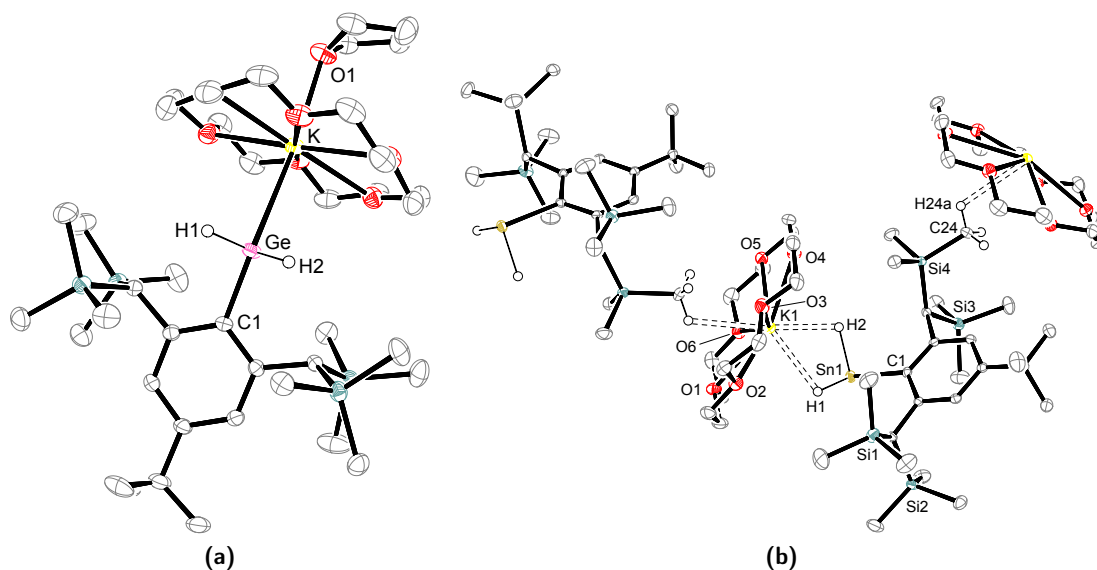


Abbildung 11: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $[\text{TbbGeH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ (**13**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$ und (b) $[\text{TbbSnH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ (**14**) in orthorhombischer Raumgruppe $Pna2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, außer die der verbrückenden Methylgruppe (C24), sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 und H2 wurden jeweils in der Restelektroendichte gefunden. Während **13** im Festkörper am Kaliumkation die zusätzliche Koordination eines Tetrahydrofuran-Moleküls zeigt, liegt **14** als Koordinationspolymer vor, wobei hier lediglich ein Ausschnitt aus zwei Einheiten graphisch dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **13**: C1–Ge 2.0301(14), Ge–K 3.3666(4), K–O1 2.737(2), Ge–H1 1.54(2), Ge–H2 1.46(2), C1–Ge–K 146.20(4), Ge–K–O1 161.56(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **14**: C1–Sn1 2.262(3), Sn1–K1 3.8053(6), Sn–H1 1.76(3), Sn–H2 1.78(4), K–H1 2.972, K–H2 2.803, C1–Sn1–K1 106.94(6), Sn–K–H24a 141.32 (K–H-Abstände bzw. Sn–K–H24a bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund einer ausgeprägten Dynamik ist im ^1H -NMR-Spektrum für die Trimethylsilyl-Gruppen insgesamt eine Singulett-Resonanz zu beobachten. Des Weiteren sind die ^1H -NMR-Resonanzen für die tetrelgebundenen Hydride mit 3.56 ppm (**13**: E = Ge) und 4.41 ppm (**14**: E = Sn) im Vergleich zu den Vorstufen (**11**: 2.94 ppm und **12**: 3.82 ppm) und $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Li}(\text{tmpda})]$ (E = Ge: 3.10 ppm und E = Sn: 3.39 ppm)^[282] etwas weiter tieffeld-verschoben. Zudem zeigen beide Hydrid-Resonanzen eine Triplett-Aufspaltung durch eine 5J -Kopplung zu den Methin-Protonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen. Vergleichbar mit der Vorstufe **12** und in Übereinstimmung mit dem Triplett-Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (–524 ppm, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 85 \text{ Hz}$) können für die Hydrid-Resonanz von **14** Zinnsatelliten beobachtet werden ($^1J_{\text{Sn-H}} = 82 \text{ Hz}$).

4.2.2 Hydrid-Abstraktion

In diesem Kapitel soll die Hydrid-Abstraktion an den Organoelementtrihydriden TbbEH_3 (**7**: E = Ge; **8**: E = Sn) untersucht werden. Dies wurde entsprechend der Arbeiten über die Trihydride Ar^*EH_3 (E = Ge, Sn) von AICHER^[10] und DIAB^[12] in der Arbeitsgruppe WESEMANN durchgeführt.^[138] Diese Untersuchungen sind von besonderem Interesse, denn, zur Erinnerung: Bei den Produkten der Hydrid-Abstraktion am Ar^*EH_3 spielen die *ortho*-ständigen Aromaten des Ar^* -Liganden eine maßgebliche Rolle, sei es zur thermodynamischen Stabilisierung oder für den weiteren Reaktionsverlauf (Kapitel 3 *Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation*).^[10, 12, 138] Im Hinblick auf die intramolekulare Wasserstoffübertragung auf das Ligandenrückgrat im Ar^*GeH_3 -System, wäre es interessant, ob aus dem Trihydrid TbbGeH_3 nach einer Hydrid-Abstraktion ebenfalls eine Wasserstoffübertragung, eventuell sogar intermolekular auf verschiedene Substrate, möglich ist. Für die Hydrid-Abstraktionen wird das LEWIS-saure Trityl-Kation $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ verwendet, in Kombination mit dem perfluorierten *tert*-Butoxyaluminat $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ bzw. $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$, einem schwach koordinierenden Anion aus der Gruppe um INGO KROSSING.^[150, 320, 321] Des Weiteren wurde stets zur Erhöhung der Löslichkeit *o*-Difluorbenzol (*o*-DFB) beigemischt, da es sich um ein polares, nicht-koordinierendes und somit für diese Verbindungen ein chemisch inertes Lösemittel handelt, was aufgrund der hohen LEWIS-Acidität von Nöten ist.

4.2.2.1 Hydrid-Abstraktionsversuche am TbbGeH_3

Die Hydrid-Abstraktion am Trihydrid **7** wurde, angelehnt an die Arbeiten von AICHER und DIAB,^[10, 12, 138] unter verschiedenen Bedingungen wie folgt durchgeführt:

- **7** und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ werden getrennt eingewogen, jeweils in *o*-Difluorbenzol und Benzol- d_6 gelöst und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht.
- **7** und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ werden getrennt eingewogen und jeweils in *o*-Difluorbenzol gelöst und auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur entweder durch langsames Zutropfen oder schnelle Zugabe von der Tritylium- zur Trihydrid-Lösung durchgeführt. Anschließend wurde für die NMR-spektroskopische Messung bei Raumtemperatur die Reaktionslösung mit Benzol- d_6 versetzt oder mittels Eindiffundieren von *n*-Pentan in die Reaktionslösung zur Kristallisation gebracht.
- **7** und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ werden getrennt eingewogen und jeweils in *o*-Difluorbenzol und Toluol- d_8 gelöst, auf $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, die Reaktion bei dieser Temperatur durch schnelle Vermischung durchgeführt und direkt NMR-spektroskopisch bei variabler Temperatur untersucht.

Aufgrund sehr unselektiver Reaktionen war es in allen Fällen nicht möglich, ein definiertes Produkt zu erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum waren stets eine Vielzahl an Signalen zu beobachten, die in keinsten Weise Schlüsse auf Reaktionsprodukte zuließen. Eine Reaktion mit dem schwach koordinierenden Anion oder auch mit dem Lösemittel *o*-Difluorbenzol, wie es auch DIAB beim $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2]^+$ beobachtete,^[12, 138] ist nicht auszuschließen, da im Reaktionsverlauf einige neue Resonanzen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden können. Eine Kristallisation von möglichen Reaktionsprodukten war nur bedingt möglich. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte ein Nebenprodukt mit nicht weiter intakter Tbb–Ge-Bindung gefunden werden. Hierbei ist aber zu erwähnen, dass, begründet in der schlechten Qualität der Messung, die Substituenten am kationischen Germaniumzentrum nicht exakt bestimmt werden konnten (möglicherweise Methylgruppen). Das Abfangen kationischer Produkte wurde mit donierenden Lösemitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran vergeblich versucht. In der folgenden Abbildung 12 ist der zeitliche Reaktionsverlauf im ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung in Toluol- d_8 und *o*-Difluorbenzol bei variabler Temperatur graphisch dargestellt.

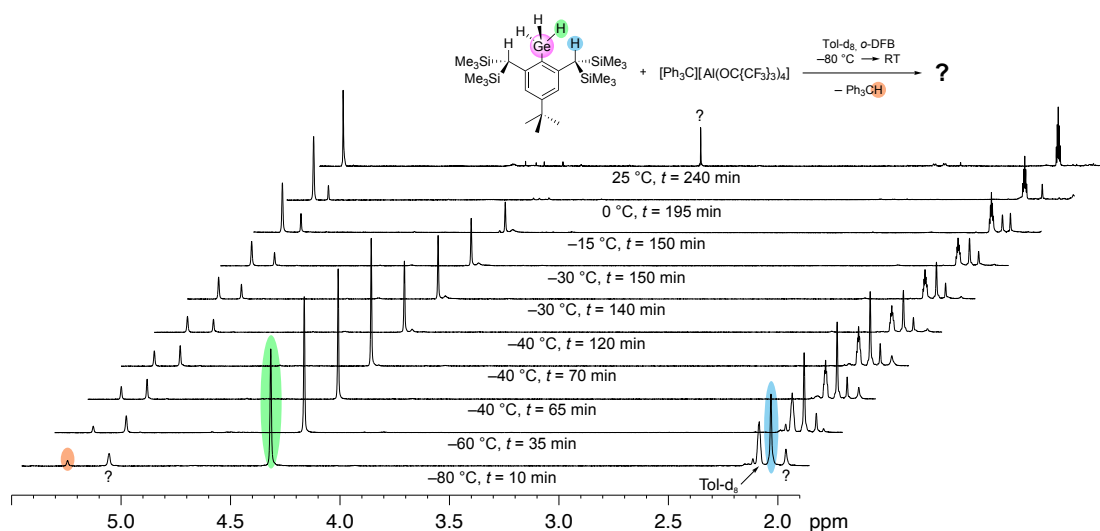


Abbildung 12: Reaktionsverlauf von TbbGeH₃ (7) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ in Toluol- d_8 und *o*-Difluorbenzol bei variabler Temperatur in Form von ^1H -NMR-Spektren (500.13 MHz). Der Reaktionsstart erfolgte bei -38°C , die Reaktionslösung wurde jedoch im Anschluss alsbald auf -78°C (Trockeneis) bis zur Vermessung gekühlt.

Bei der Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren wird deutlich, dass bei -80°C und -60°C keine signifikante Reaktion zu registrieren ist. Bei -40°C kann schließlich über eine Stunde hinweg eine Hydrid-Abstraktion beobachtet werden, wobei sowohl das Signal der germaniumgebundenen Hydride (grün markiert) und das der Methin-Protonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen (blau markiert) unter zeitgleicher Zunahme des Signals des tertiären Triphenylmethan-Protons^[322] (orange markiert) gleichermaßen abnehmen. Da keine neuen Signale für die Methin-Protonen der

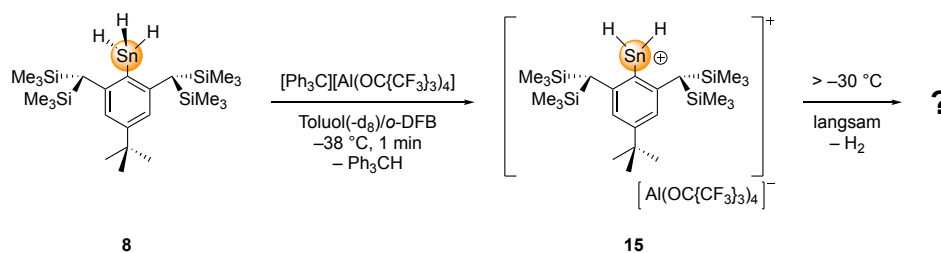
Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen detektiert werden können, kann davon ausgegangen werden, dass unter Bildung eines stabilen tertiären Carbeniumions auch dort eine Hydrid-Abstraktion oder eine chemische Umlagerung potentiell möglich wäre und in Betracht gezogen werden sollte. Bei Raumtemperatur schließlich kann bei $\delta = 3.76$ ppm ein Signal für ein solches Methin-Proton der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen beobachtet werden, erkennbar an den charakteristischen Siliciumsatelliten. Im Bereich von etwa 4.50 ppm sind einige Signale zu erkennen, weshalb auch die Bildung von elementarem Wasserstoff (4.50 ppm in Toluol- d_8)^[323] denkbar ist. Aufgrund des unselektiven Reaktionsverlaufs und immenser Vielzahl an ^1H -NMR-Resonanzen war es jedoch nicht möglich Rückschlüsse auf mögliche Reaktionsprodukte zu ziehen.

Diese Reaktivität zeigt *de facto*, dass zum einen die thermodynamische Stabilisierung durch den Tbb-Liganden im Vergleich zum Ar^* -Liganden fehlt und zum anderen, dass dieser allem Anschein nach im Bezug auf die Hydrid-Abstraktion nicht chemisch inert ist.

Da die Darstellung des Organogermaniumdihydridokations $[\text{TbbGeH}_2]^+$ oder die Isolierung anderer Reaktionsprodukte im Rahmen dieses Dissertationsprojektes nicht erfolgreich war, soll im Folgenden die Hydrid-Abstraktion an der analogen Zinnspezies **8** beschrieben werden.

4.2.2.2 Hydrid-Abstraktion am TbbSnH₃

Die Hydrid-Abstraktion am TbbSnH₃ (**8**) erfolgt, angelehnt an die Arbeiten von AICHER und DIAB,^[10,12,138] mittels [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] bei –38 °C. Entgegen dem Germanium-Derivat TbbGeH₃ kann dabei das Organodihydrodozinokation [TbbSnH₂][Al(O^tBu^F)₄] (**15**) dargestellt werden (Schema 41).



Schema 41: Hydrid-Abstraktion am TbbSnH₃ (**8**) mittels [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] bei –38 °C unter Bildung des Organodihydrodozinokations [TbbSnH₂][Al(O^tBu^F)₄] (**15**).

Das Organozinndihydrokation **15** spaltet ab –30 °C unter reduktiver Eliminierung ein Wasserstoff-Molekül ab und wurde deshalb ausschließlich bei Temperaturen unter –30 °C *in situ* erzeugt und mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren erschwert der hohe Fluorgehalt die Elementaranalyse.^[321,324]

Kristallstrukturanalyse: Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit ist die Charakterisierung mittels Kristallstrukturanalyse nicht erfolgreich gewesen, da keine geeigneten Einkristalle hierfür isoliert werden konnten.

NMR-Spektroskopie: Im ¹H-NMR-Spektrum kann ein symmetrisches Molekül mit einer Singulett-Resonanz für die Trimethylsilyl-Gruppe beobachtet werden. Des Weiteren kann die Bildung von Triphenylmethan (Toluol-d₈/o-DFB: ≈ 5.35 ppm)^[322] detektiert werden, was für eine erfolgreiche Hydrid-Abstraktion spricht. Das Signal der zinngebundenen Hydride ist im Vergleich zum Trihydrid **8** deutlich ins Tieffeld verschoben und erscheint bei δ = 8.17 ppm. Dieses Signal und die zugehörigen, gefundenen Zinnsatelliten (¹J_{119Sn-H} = 2411 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 2304 Hz) sind in guter Übereinstimmung mit der Triplet-Aufspaltung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (96 ppm, ¹J_{119Sn-H} = 2416 Hz). Die im Vergleich zum Trihydrid **8** (δ(¹¹⁹Sn) = –414 ppm) deutliche Tieffeld-Verschiebung ist auf die Erniedrigung der Koordinationszahl, verursacht durch die Hydrid-Abstraktion, zurückzuführen. Die NMR-spektroskopischen Daten und insbesondere die ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanzen sind ähnlich zu denen der Kationen [Ar'SnH₂][Al(O^tBu^F)₄] (109 ppm)^[10] und [Ar*SnH₂][Al(O^tBu^F)₄] (89 ppm).^[10,138] Bei diesen wurde auf Basis quantenchemischer Rechnungen von einer geringen Wechselwir-

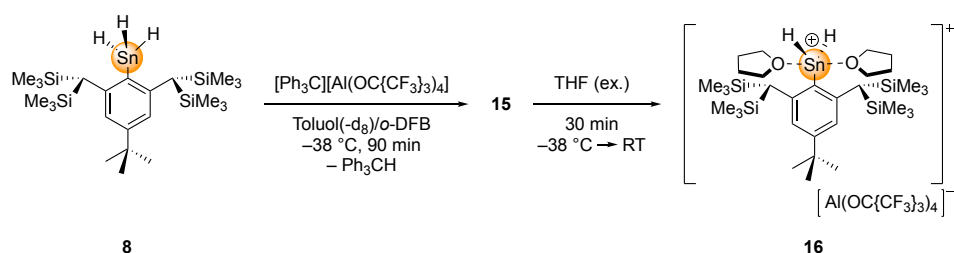
kung mit den *ortho*-ständigen Aromaten des Ligandenrückgrats oder dem Lösemittel ausgegangen, da die berechneten Verschiebungen der nicht-kordinierten Kationen weiter im Tieffeld erscheinen.^[10,138] Des Weiteren zeigen die Triorganostannylum-Kationen R_3Sn^+ deutlichere Tieffeld-Verschiebungen ($R = n$ -Butyl: 454 ppm;^[325] $R = Mes$: 806 ppm;^[131] $R = Trip$: 714 ppm^[326]). Aufgrund der genannten Gründe kann für $[TbbSnH_2][Al(O^tBu^F)_4]$ (**15**) ebenfalls von einer geringen Wechselwirkung, zumindest mit dem Lösemittel, ausgegangen werden.

Folgeprodukte: Während das $[Ar^*SnH_2][Al(O^tBu^F)_4]$ unter der reduktiven Eliminierung von Wasserstoff das Zinn(II)-kation $[Ar^*Sn(L)][Al(O^tBu^F)_4]$ bildet ($L =$ aromatisches Lösemittel),^[138] kann für das Kation **15** zwar ebenfalls die Bildung von Wasserstoff im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden, allerdings entsteht unselektiv ein Produktgemisch, aus dem keine Folgeprodukte isoliert werden konnten. Auch die Zugabe von Tetrahydrofuran zum Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur ließ keine Stabilisierung und Isolierung von Folgeprodukten zu. Hier wird die fehlende Möglichkeit zur thermodynamischen Stabilisierung durch den Tbb-Liganden im Vergleich zum Ar^* -Liganden außerordentlich deutlich.

Um eine bessere Beweislage zu erlangen, wurde versucht das extrem elektrophile Organodihydrodozinnkation $[TbbSnH_2][Al(O^tBu^F)_4]$ (**15**) bei tiefen Temperaturen *in situ* mit Donormolekülen zu stabilisieren und zu isolieren. Dafür wurde Tetrahydrofuran gewählt, worauf im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden soll.

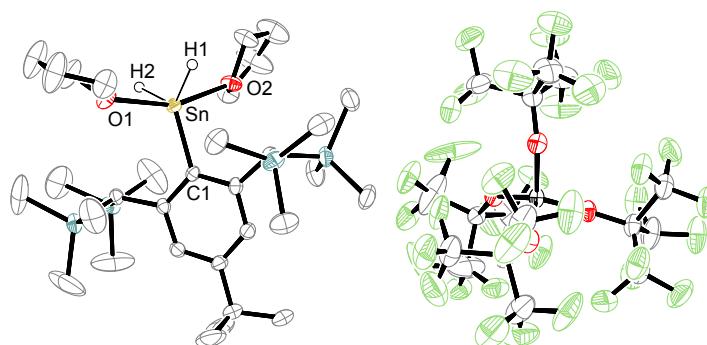
4.2.2.3 Stabilisierung von $[TbbSnH_2][Al(O^tBu^F)_4]$ mit Tetrahydrofuran

Zur Darstellung des Tetrahydrofuran-Adduktes $[TbbSnH_2(thf)_2][Al(O^tBu^F)_4]$ (**16**) wurde $[TbbSnH_2][Al(O^tBu^F)_4]$ (**15**) *in situ* erzeugt und nach einer Dauer von 90 Minuten bei $-38^\circ C$ mit einem Überschuss an Tetrahydrofuran versetzt (Schema 42). Nach Aufarbeitung wird $[TbbSnH_2(thf)_2][Al(O^tBu^F)_4]$ (**16**) quantitativ als farbloser Feststoff erhalten. Die Verbindung ist deutlich robuster als **15** bezüglich Temperatureinflüssen, zersetzt sich jedoch innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur. Mögliche Folgeprodukte konnten nicht isoliert bzw. identifiziert werden.



Schema 42: Darstellung des Tetrahydrofuran-Adduktes $[\text{TbbSnH}_2(\text{thf})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**16**).

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie von $[\text{TbbSnH}_2(\text{thf})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**16**) konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 13 graphisch dargestellt.

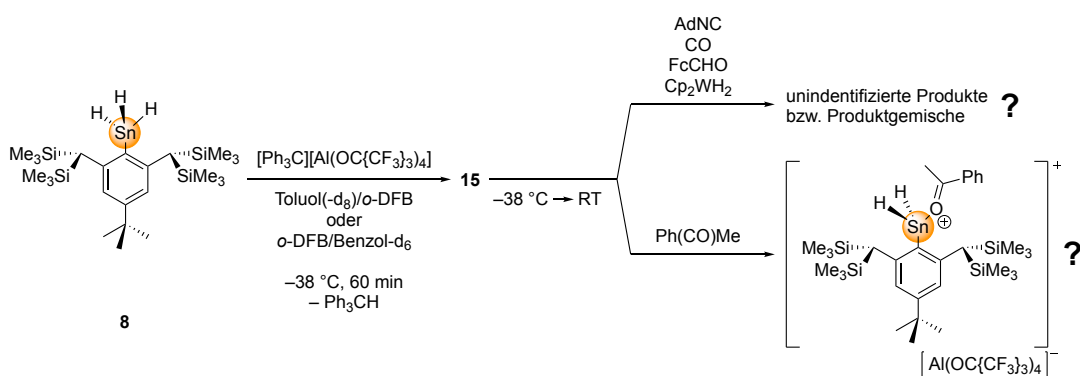


$[\text{Ar}'\text{SnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ebenfalls von zwei Molekülen Tetrahydrofuran axial koordiniert, wobei die Bindungslängen und -winkel im ähnlichen Bereich liegen.^[10] Diese strukturellen Befunde sprechen erneut für den geringeren sterischen Anspruch des Tbb-Liganden im Vergleich zum Ar^* -Liganden.

NMR-Spektroskopie: Das ^1H -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle zeigt neben einem symmetrischen Ligandenrückgrat insgesamt vier Äquivalente Tetrahydrofuran, was darauf schließen lässt, dass eine vollständige Entfernung des Tetrahydrofurans unter vermindertem Druck nicht möglich war. Das Signal der zinngebundenen Hydride hat sich im Vergleich zum Tetrahydrofuran-freien Organodihydrido-zinnkation **15** nur marginal ins Tieffeld verschoben und auch die Kopplungskonstanten der Zinnsatelliten (8.38 ppm, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2688 \text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 2569 \text{ Hz}$) liegen in einer vergleichbaren Größenordnung, wenngleich die Kopplungskonstanten im Vergleich zu $[\text{Ar}'\text{SnH}_2(\text{thf})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (7.36 ppm, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2851 \text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 2725 \text{ Hz}$)^[10] etwas kleiner sind und die Verschiebung etwas weiter im Tieffeld liegt. Die Triplet-Resonanz im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (−138 ppm, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2679 \text{ Hz}$) ist verglichen zum Organodihydrido-zinnkation **15** aufgrund der erhöhten Koordinationszahl erwartungsgemäß weiter im Hochfeld und kongruent zu den Zinnsatelliten der Hydrid-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung ist fast identisch zum $[\text{Ar}'\text{SnH}_2(\text{thf})_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (−137 ppm).^[10]

4.2.2.4 Reaktivitätsuntersuchungen zu $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$

Neben der Stabilisierung von $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**15**) mit Tetrahydrofuran wurden weitere Substrate zur Reaktivitätsuntersuchung eingesetzt. So soll unter anderem untersucht werden, ob über eine reduktive Eliminierung am Zinnatom die Übertragung von Wasserstoff, überwiegend auf ungesättigte Substrate, einen möglichen Reaktionspfad darstellt. Dabei wurde **15** stets *in situ* bei −38 °C dargestellt. Es wurde entweder in reinem *o*-Difluorbenzol gearbeitet, welchem im Anschluss bei Raumtemperatur Benzol- d_6 beigemischt wurde oder in einem Gemisch aus Toluol- d_8 und *o*-Difluorbenzol. Darüber hinaus wurde auch in *o*-Difluorbenzol mit so wenig Benzol- d_6 gearbeitet, sodass das Lösemittelgemisch nicht einfriert. Anschließend wurde der weitere Reaktand hinzugefügt und im Anschluss stets langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Einsatz kamen Adamantylisonitril (AdNC), Benzonitril (PhCN), Kohlenmonoxid (CO), Ferrocencarbaldehyd (FcCHO), Wolframocendihydrid (Cp_2WH_2) und Acetophenon ($\text{Ph}(\text{CO})\text{Me}$) (Schema 43).



Schema 43: Reaktivitätsuntersuchungen am $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**15**).

Lediglich für Letzteres können genauere Aussagen über mögliche Produktbildungen gemacht werden. Für die Umsetzungen mit AdNC, CO, FcCHO und Cp_2WH_2 (Schema 43, oben) können aufgrund (fehlender bzw.) zu zahlreicher (Hydrid-)Signale im ^1H -NMR-Spektrum oder nicht gefundener ^{119}Sn -NMR-Resonanzen keine genauen Aussagen getroffen werden. Alle Umsetzungen zeigten einen Reaktionsfortschritt, aber auch Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Für die Umsetzung mit Acetophenon (Schema 43, unten) kann im ^1H -NMR-Spektrum eine selektive Reaktion beobachtet werden. Dieses zeigt ein Hydrid-Signal bei $\delta = 9.02$ ppm, flankiert von Zinnsatelliten ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 2680$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 2560$ Hz). Die Zinnsatelliten sind in guter Übereinstimmung mit der Triplett-Aufspaltung der ^{119}Sn -NMR-Resonanz bei -251 ppm ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 2685$ Hz). Diese Befunde sprechen für eine Addukt-Bildung, wie sie auch AICHER für das $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2(\text{OC}\{\text{Ph}\}\{\text{Me}\})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ postulierte und NMR-spektroskopisch nachwies.^[10] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zudem die Signalsätze für einen symmetrischen Tbb-Liganden. Eine Kristallisation blieb auch hier bislang aus, weshalb keine eindeutigen Aussagen über eine solche Addukt-Bildung gemacht werden können. Aufgrund unvollständiger Analytik wurde auch diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

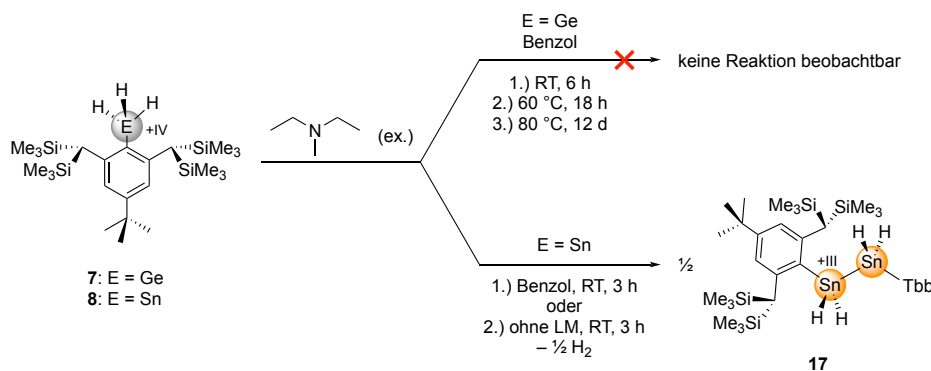
Nachdem die heterolytischen Bindungsspaltungen der trihydridischen Systeme **7** und **8** vorgestellt wurden, soll im Folgenden die reduktive Wasserstoff-Eliminierung an jenen Systemen genauer beleuchtet werden.

4.2.3 Reduktive Dehydrogenierung

Das vorliegende Kapitel ist inspiriert von den fundamentalen Arbeiten zur reduktiven Wasserstoff-Eliminierung bzw. Dehydrogenierung an Organozinnhydriden mithilfe von Stickstoffbasen oder *N*-heterocyclischen Carbenen von SINDLINGER^[7, 258, 270, 290, 299, 329–331] und AICHER^[10] sowie MAUDRICH^[11] im Arbeitskreis WESEMANN. DIAB führte diese Arbeiten für das Germaniumtrihydrid Ar^*GeH_3 ^[3, 289] fort. Im Folgenden wird auf die reduktive Dehydrogenierung an den Trihydriden TbbEH_3 (**7**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **8**: $\text{E} = \text{Sn}$) eingegangen. Hierzu wurden als Stickstoffbase das Diethylmethylamin und zwei verschiedene *N*-heterocyclische Carbene verwendet.^[7]

4.2.3.1 Diethylmethylamin: $[\text{TbbSnH}_2]_2$

In der Arbeitsgruppe WESEMANN konnten mithilfe des Diethylmethylamins, ausgehend von den Trihydriden $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ ^[10] und Ar^*SnH_3 ,^[7, 270] die niedervalenten, terphenyl-basierten Zinn(II)-hydride $[\text{Ar}'\text{SnH}]_4$ ^[118] und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ^[112] in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Über diese niedervalenten Hydridverbindungen wurde erstmalig von der Gruppe um POWER berichtet.^[112, 118] Im Folgenden sollen die Trihydride **7** und **8** ebenfalls mit Diethylmethylamin umgesetzt werden, um zu versuchen die niedervalenten Hydridverbindungen „ TbbEH “ darzustellen. Hierzu wurden die Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, wie es in Schema 44 graphisch abgebildet ist.



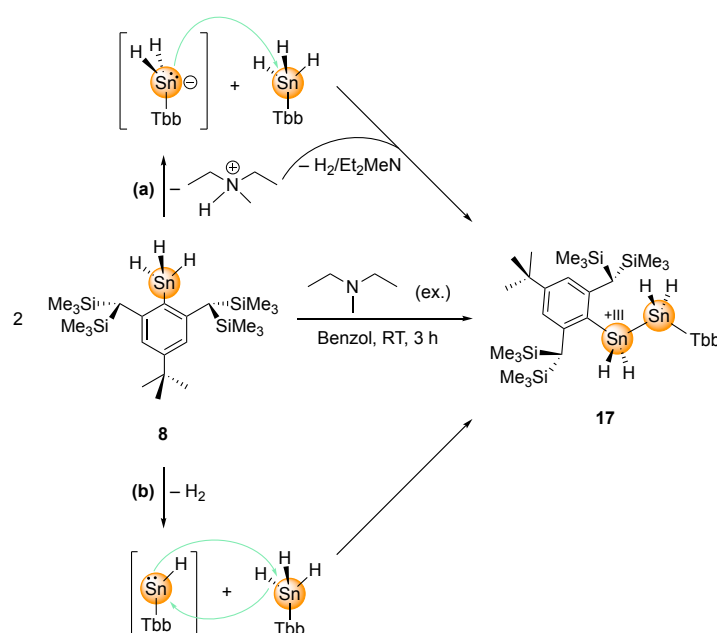
Schema 44: Umsetzungen der Trihydride **7** und **8** mit Diethylmethylamin bei unterschiedlichen Bedingungen mit der Bildung des Distannans $[\text{TbbSnH}_2]_2$ (**17**) im Falle des Zinns. LM = Lösemittel.

In allen Reaktionen wurde das Diethylmethylamin stets im Überschuss verwendet (etwa 20 Äquivalente). Für das Germaniumtrihydrid **7** kann weder bei Raumtemperatur, noch bei erhöhten Temperaturen (bis zu 12 Tage bei 80 °C) eine Reaktion beobachtet werden. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von DIAB, die das Ar^*GeH_3 mit Stickstoffbasen wie beispielsweise dem 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umsetzte, wobei ebenfalls eine Reaktion, auch bei erhöhten Temperaturen, ausblieb.^[289] Im

Fälle des Zinntrihydrids **8** kann bei unterschiedlichen Bedingungen stets die Bildung des Distannans $[\text{TbbSnH}_2]_2$ (**17**) beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um die formale Reduktion des Zinnzentrums von +IV auf +III. Bei der Durchführung in reinem Diethylmethylamin (ohne Lösemittel) ist ebenfalls die Bildung des Distannans zu beobachten, woran deutlich wird, dass mithilfe des Diethylmethylamins keine Reduktion des Zinnzentrums auf +II möglich ist. Die Bildung des analogen Distannans $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$ beobachtete SINDLINGER mit den Basen 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (Protonenschwamm) und 2,6-Lutidin, nicht aber mit Diethylmethylamin ($[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$).^[7, 270] Hier werden weitere Reaktivitätsunterschiede aufgrund des reduzierten sterischen Anspruchs des Tbb- im Vergleich zum Ar^* -basierten Organozinntrihydrids deutlich.

Generell kann während der Reaktion zum Distannan **17** eine Gelb- bis Braunfärbung der Lösung und das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Die beste Ausbeute (60 %) und Reinheit wurde durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck, anschließender Extraktion des Distannans **17** mit *n*-Pentan und Kristallisation aus ebendiesem erhalten. Die Löslichkeit des Distannans ist sowohl in *n*-Pentan, als auch in Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran nur mäßig, weshalb die Aufnahme zufriedenstellender NMR-Spektren, insbesondere ^{119}Sn -NMR-Spektren, erschwert war.

Mechanistische Überlegungen: Die Bildung des Distannans **17** wäre, ausgehend von zwei Trihydrid-Molekülen **8**, über die zwei folgenden Mechanismen denkbar (Schema 45): **(a)** Über eine Deprotonierung eines Trihydrid-Moleküls **8** bildet sich anfangs intermediär das Organozinndihydridoanion und das Diethylmethylammonium-Kation. Das Anion greift dann sofort nukleophil am zweiten Trihydrid-Molekül an, wobei im selben Schritt, unter Bildung von molekularem Wasserstoff und wieder freiwerdendem Amin, ein Hydrid abgespalten wird. **(b)** Zu Beginn bildet sich über die reduktive Eliminierung von Wasserstoff intermediär das Organozinn(II)-hydrid, welches im zweiten Schritt sofort mit dem übrigen Trihydrid-Molekül über eine Insertion in dessen Zinn-Wasserstoff-Bindung reagiert. Dieser Mechanismus scheint plausibler, da sich bei der analogen Reaktion vom Ar^*SnH_3 das entsprechende Zinn(II)-hydrid bildet.^[7, 270] Möglicherweise ist das intermediär gebildete $[\text{TbbSnH}]$ -Fragment jedoch zu reaktiv und kann nicht isoliert werden. Es konnte weder über NMR-Spektroskopie noch durch Kristallstrukturanalyse eines der möglichen Intermediate identifiziert bzw. charakterisiert werden, weshalb es sich lediglich um Spekulationen handelt.



Schema 45: Zwei mechanistische Überlegungen zur Bildung des Distannans $[\text{TbbSnH}_2]_2$ (**17**).

Kristallstrukturanalyse: Wie bereits angedeutet, kann das Distannan **17** aus einer konzentrierten *n*-Pentan- oder Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die dabei erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 14 graphisch dargestellt.

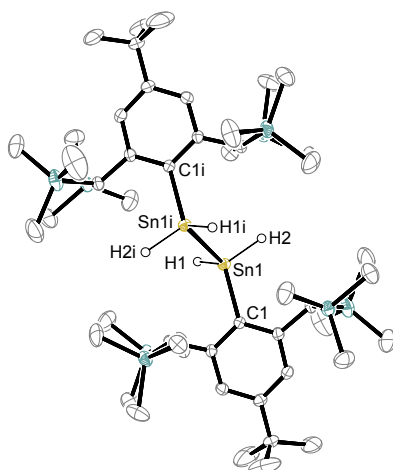


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{TbbSnH}_2]_2$ (**17**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1/H1i und H2/H2i wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$]: C1–Sn1 2.1504(14), Sn1–Sn1i 2.7674(2), Sn1–H1 1.68(2), Sn1–H2 1.66(3), C1–Sn1–Sn1i 118.21(4).

Die gefundene Zinn–Zinn-Einfachbindungs­länge ist mit 2.7674 Å etwas länger als die im $[\text{Ar}'\text{SnH}_2]_2$ (2.7449 Å)^[290] und liegt im Bereich der im $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$ gefundenen Sn–Sn-Bindungs­längen (2.685 Å – 2.764 Å, mehrere Moleküle pro Elementarzelle).^[270] Darüber hinaus sind keine strukturellen Auffälligkeiten oder Besonderheiten zu verzeichnen.

NMR-Spektroskopie: Anhand der Protonensignale der Liganden im ^1H -NMR-Spektrum scheint das Distannan **17** auf den ersten Blick hochsymmetrisch zu sein, da beispielsweise für die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen lediglich eine Singulett-Resonanz detektiert werden kann. Beim Blick auf das Signal der zinngebundenen Protonen wird deutlich, dass die zwei Zinnkerne magnetisch inäquivalent sind (Abbildung 15).

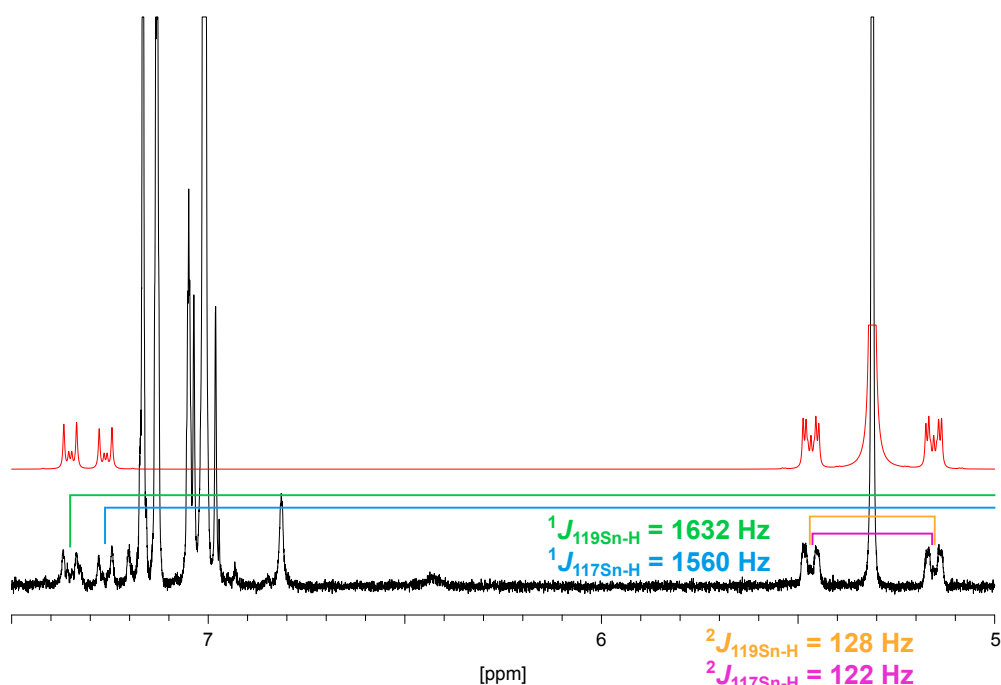


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz) des Distannans $[\text{TbbSnH}_2]_2$ (**17**) in Toluol- d_8 (unten, schwarz) und entsprechende Simulation (oben, rot) durch Dr. KLAUS EICHELE am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe WESEMANN.

Die Singulett-Resonanz bei $\delta = 5.31$ ppm ist flankiert von Zinnsatelliten und zeigt sowohl direkte Zinnkopplungen ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 1632$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1560$ Hz) als auch 2J -Kopplungen zum benachbarten Zinnkern ($^2J_{119\text{Sn-H}} = 128$ Hz, $^2J_{117\text{Sn-H}} = 122$ Hz). Dies sollte sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum widerspiegeln, wobei hier lediglich ein Triplett vom Triplett bei -432 ppm mit zum ^1H -NMR-Spektrum konsistenten Kopplungskonstanten ($^1J_{119\text{Sn-H}} = 1632$ Hz, $^2J_{119\text{Sn-H}} = 128$ Hz) beobachtet werden kann. Als

tt-Resonanz kann es in erster Näherung auch interpretiert werden. Die bekannten Distannane $[\text{Ar}'\text{SnH}_2]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$ zeigen vergleichbare chemische Verschiebungsbereiche.^[7, 270, 290] Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Distannans **17** in Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran war eine genauere Interpretation des zugrundeliegenden Spinsystems erschwert.

Im Rahmen der Publikation des Autors wurden die Distannan-Systeme von SINDLINGER^[7, 270, 290] in der Arbeitsgruppe WESEMANN neu aufgegriffen und zusammen mit dem Distannan **17** mittels Simulationen von Dr. KLAUS EICHELE am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen neu interpretiert.^[3] Die Ergebnisse dessen sind wie folgt: Distannane der Form $\text{RH}_2\text{SnSnH}_2\text{R}$, die mindestens ein NMR-aktives Zinnatom enthalten, stellen Spinsysteme höherer Ordnung dar, da die Zinnhydride magnetisch inäquivalent sind. Da die $^1J_{\text{Sn-H}}$ - und $^2J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten viel größer als die H-H-Kopplungskonstanten sind, ist der Fehler unbedeutend, wenn deren Beiträge zu den Multipletts nach den Regeln erster Ordnung analysiert werden (wie beispielsweise als Triplett vom Triplett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum – A_2XB_2 -Spinsystem). Eine Ausnahme stellt das Isotopolog mit zwei ^{119}Sn -Kernen, ein $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$ -Spinsystem, dar. Dessen Teilspektrum unterscheidet sich vollständig vom ^{117}Sn , ^{119}Sn -Isotopologen, welches ein A_2XYB_2 -Spinsystem bildet. Diese Interpretationen erfolgten überwiegend an den Spektren des $[\text{Ar}'\text{SnH}_2]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2]_2$ von SINDLINGER,^[3, 7, 270, 290] nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse zur Veranschaulichung und Lösungsdarstellung hilfreich, da die Spektren als gute Modelle für das Tbb-analoge Distannan **17** fungieren.

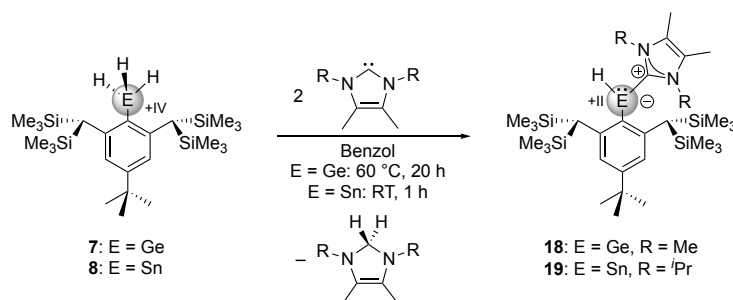
Zusammenfassung: Es konnte gezeigt werden, dass die Basizität des Diethylmethylamins ($\text{p}K_{\text{a}} \approx 12.5$, exemplarischer Wert für NEt_3 in Tetrahydrofuran)^[332] nicht ausreichend ist, um die Germaniumhydrid-Bindung zu deprotonieren. Daraus kann geschlossen werden, dass der protische Charakter des Zinntrihydrids **8** höher ist als der des Germaniumtrihydrids **7**, was, wie bereits erwähnt, DIAB schon für das Ar^*GeH_3 feststellen konnte. Außerdem wird deutlich, dass das Bestreben zur Oxidationsstufe +IV des Germaniums deutlich stärker ist als beim Zinn, welches auch relativ leicht Oxidationsstufen kleiner als +IV annimmt.^[22, 23]

4.2.3.2 *N*-heterocyclische Carbene: $\text{TbbEH}(\text{R}^{\text{NHC}})$

SINDLINGER in der Arbeitsgruppe WESEMANN untersuchte bereits das Reaktionsverhalten der Organozinntrihydride TripSnH_3 und Ar^*SnH_3 gegenüber *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC). Hierbei beobachtete er unter anderem, in Abhängigkeit der Stöchiometrie, die reduktive Eliminierung von Wasserstoff unter der Bildung der NHC-stabilisierten Organozinn(II)-hydride $\text{TripSnH}(\text{Et}^{\text{NHC}})$ und $\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{Et}^{\text{NHC}})$

(weitere NHC-Derivate ebenfalls bekannt) oder auch das Cluster-Molekül $[\text{TripSn}]_6$ ($\text{EtNHC} = 1,3\text{-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$).^[7, 299] In ihrer Masterarbeit zeigte DIAB bei der Umsetzung des Ar^*GeH_3 mit MeNHC ebenfalls die Bildung des NHC-stabilisierten Organogermanium(II)-hydrids $\text{Ar}^*\text{GeH}(\text{MeNHC})$ ($\text{MeNHC} = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$).^[3, 289] Aufgrund dieser Forschungsergebnisse soll in dem vorliegenden Kapitel die Reaktivität der Organoelement(IV)-trihydride **7** und **8** gegenüber den *N*-heterocyclischen Carbenen MeNHC und $\text{}^i\text{PrNHC}$ von KUHN untersucht werden ($\text{}^i\text{PrNHC} = 1,3\text{-Di-iso-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$).^[333] nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass beim Germaniumtrihydrid **7** bisher gar keine Reduktion und beim Zinntrihydrid **8** lediglich die Reduktion des Zinnatoms auf +III möglich war.

Hierfür wurde **7** mit zwei Äquivalenten MeNHC und **8** mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvolleren $\text{}^i\text{PrNHC}$ umgesetzt. Während die Reaktionsmischung von **7** und MeNHC für eine vollständige Umsetzung 20 Stunden bei 60 °C benötigt, ist die Reaktion von **8** mit $\text{}^i\text{PrNHC}$ bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur abgeschlossen (Schema 46). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösungen können die entsprechenden Imidazole (hydrierte NHCs) detektiert werden (MeNHC-H_2 ^[233] und $\text{}^i\text{PrNHC-H}_2$ ^[334]).



Schema 46: Darstellung der NHC-stabilisierten Organoelement(II)-hydride $\text{TbbEH}(\text{R}^i\text{NHC})$ (**18**: E = Ge, R = Me ; **19**: $\text{E = Sn, R = }^i\text{Pr}$) mittels reduktiver Dehydrogenierung mit zwei Äquivalenten *N*-heterocyclischer Carbene an den Trihydriden **7** und **8**.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck können die NHC-Addukte **18** und **19** in fast quantitativen Ausbeuten (99 % und 97 %) als orangefarbene bzw. orange-braune Feststoffe erhalten werden. Es zeigen jedoch beide Verbindungen chemische Verunreinigungen, welche nicht abgetrennt werden konnten. Das Organogermaniumtrihydrid **7** wurde ebenfalls mit zwei Äquivalenten $\text{}^i\text{PrNHC}$ umgesetzt, wobei nach elf Tagen bei 60 °C und weiteren drei Tagen bei 80 °C keine vollständige Umsetzung zum analogen Produkt erreicht wurde. Aufgrunddessen wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt. Auch das Organozinntrihydrid **8** wurde umgekehrt mit zwei Äquivalenten MeNHC zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion verhält sich erwartungsgemäß wie die Reaktion mit $\text{}^i\text{PrNHC}$, allerdings zeigt sie mehr Nebenprodukte

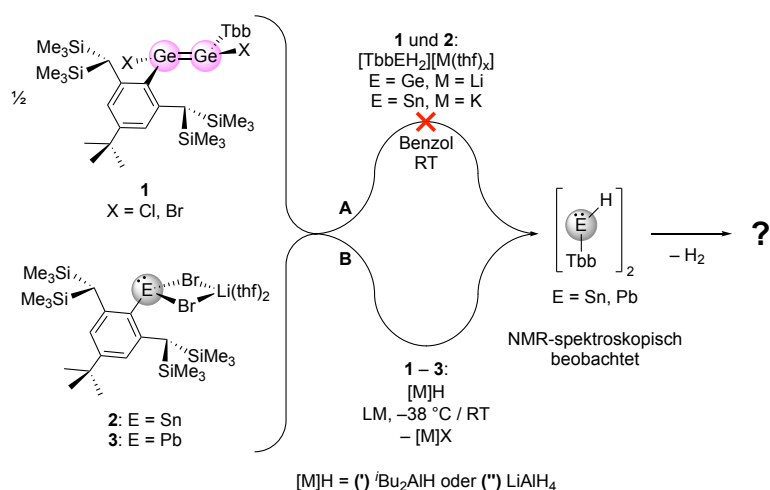
und das Ausfallen eines grauen Niederschlages, wobei es sich vermutlich um elementares Zinn handelt. Dies liegt wahrscheinlich in der, mit dem geringeren sterischen Anspruch der Methylgruppe einhergehenden, erhöhten Reaktivität begründet. Aus den genannten Gründen wurde diese Reaktion genauso nicht weiter verfolgt.

Kristallstrukturanalyse: Weder von **18** noch von **19** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden.

NMR-Spektroskopie: Obwohl eine Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie scheiterte, lieferte die NMR-Spektroskopie fundamentale Beweise für die Bildung der donor-stabilisierten Organotetrel(II)-hydride **18** und **19**. Aufgrund eingeschränkter Rotation bzw. Dynamik erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulett-Resonanzen für die Trimethylsilyl-Gruppen. Für die tetrelgebundenen Hydride können die Resonanzen bei 5.29 ppm (**18**) und 7.82 ppm (**19**) in Form eines Triplets bzw. eines Multiplets gefunden werden. Die Multiplizitäten kommen durch die $^5J_{\text{H-H}}$ -Kopplungen zu den Methin-Protonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen zustande, welche umgekehrt als Dublett aufspalten. Die gefundenen chemischen Verschiebungen sind mit denen der Ar^* -Derivate $\text{Ar}^*\text{GeH}(\text{MeNHC})$ von DIAB (4.50 ppm)^[3,289] und $\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{iPrNHC})$ von SINDLINGER (7.08 ppm, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 219\text{ Hz}$)^[7] vergleichbar. Zusätzlich trägt die Multiplett-Resonanz des Zinnhydrids Zinnsatelliten ($^1J_{\text{Sn-H}} = 142\text{ Hz}$), die erwartungsgemäß, aufgrund der Oxidationsstufe +II des Zinnatoms, deutlich kleiner ist als für das Zinntrihydrid **8** in der Oxidationsstufe +IV. Konsistent zu den Zinnsatelliten ist zudem die Dublett-Resonanz im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (−311 ppm, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 146\text{ Hz}$).

4.3 Darstellungsversuche der donor-freien Organoelement(II)-hydride der Gruppe 14 (E = Ge, Sn, Pb)

Nachdem keine zufriedenstellende Isolierung der donor-stabilisierten Organotrel(II)-hydride möglich war, soll im vorliegenden Kapitel auf die Darstellungsversuche der donor-freien Organoelement(II)-hydride der Gruppe 14 ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), ausgehend von den entsprechenden Halogenid-Vorstufen, eingegangen werden. In Kapitel 2.2.2 *Divalente Hydridverbindungen der Gruppe 14* wurden bereits die Besonderheiten und die diversen Reaktivitäten der Organoelement(II)-hydride beschrieben. Aufgrund der geringeren Stabilisierung, die der Tbb-Ligand im Vergleich zum Terphenyl-Liganden Ar^* verspricht, wird eine noch höhere Reaktivität erwartet, weshalb die hypothetischen Hydridverbindungen $[\text{TbbEH}]_2$ ($E = \text{Ge} - \text{Pb}$) spannende Zielverbindungen darstellen. Um diese darzustellen, wurden zwei Synthesewege gewählt: Entweder soll dies über einen Halogenid-Hydrid-Austausch an den entsprechenden Halogenid-Vorstufen oder für das Germanium und das Zinn über die Umsetzung der nukleophilen Organoelementdihydridoanionen mit den elektrophilen Organoelement(II)-halogeniden bewerkstelligt werden. Für das $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ und das $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ eignet sich vor allem die Substitution der Halogenide an den entsprechenden Halogenidverbindungen $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mithilfe von Hydrid-Spendern.^[10, 112, 115] Für das $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$, welches von DIAB in ihrer Dissertation lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte, erwies sich die nukleophile Substitution als erfolgreich.^[12] In Schema 47 sind die getesteten Reaktionen und deren Bedingungen graphisch und in Tabelle 3 tabellarisch zusammengefasst.



Schema 47: Darstellungsversuche der donor-freien Organoelement(II)-hydride der Gruppe 14 (E = Ge, Sn, Pb) über die zwei Synthesewege **A** und **B**.

Tabelle 3: Getestete Reaktionen und deren Bedingungen. Anzumerken ist, dass keines der Organoelement(II)-hydride isoliert werden konnte und dass alle Reaktionen unselektiv vonstatten gingen. Die gegebenen NMR-Resonanzen könnten auf mögliche Hydrid-Spezies hindeuten. $[M]H = (') ^iBu_2AlH$ oder $('') LiAlH_4$.

Route	„[TbbGeH] ₂ “	„[TbbSnH] ₂ “	„[TbbPbH] ₂ “
A	Benzol, RT: keine eindeutige Produktbildung		– ^b
B'	<i>n</i> -Hexan, RT: unselektiv	C ₆ D ₆ , RT ^a : ¹ H 11.37 ppm, s + Sat. (115 Hz); ¹¹⁹ Sn 858 ppm, t (858 Hz); Zersetzung über Nacht bei RT; <i>n</i> -Pentan, –38 °C: kein Produkt beobachtet	C ₆ D ₆ , 6 °C: ¹ H 33.61 ppm, s + Sat. (713 Hz), begrenzt lagerbar bei –78 °C, langsame Zersetzung bereits bei –38 °C, 1 – 2 h bei RT Zersetzung; Problem: sehr schlechte Löslichkeit bei tiefen Temperaturen (≤ -20 °C) in THF- oder Tol-d ₈ , keine NMR-Charakterisierung möglich
B''	Et ₂ O, RT: farblos, Adduktbildung mit AlH ₃ ?	Et ₂ O, –38 °C: keine Produktbildung	Tol-d ₈ , –38 °C: keine Produktbildung; THF-d ₈ , –38 °C: evtl. Adduktbildung/Produktgemisch, ¹ H (–60 °C) 22.35 ppm, s + Sat. (223 Hz und 1159 Hz); 9.91 ppm, s + Sat. (229 Hz)

a: Produktbildung nur bei Unterschuss an DIBAL-H (ca. 0.7 Äq) ausgehend vom Halogenid-Gemisch **2*** beobachtet, außerdem erwartungsgemäß keine vollständige Umsetzung. b: [TbbPbH₂][–] nicht zugänglich.

Im Rahmen dieser Dissertation konnte keines der Organoelement(II)-hydride isoliert werden. Des Weiteren gingen alle Reaktionen unselektiv vonstatten und direkte Kristallisationen bei –38 °C (E = Sn, Pb) und –78 °C (E = Pb) waren nicht erfolgreich. Nichtsdestotrotz konnten gewisse NMR-Resonanzen beobachtet werden, die auf mögliche Hydrid-Spezies hindeuten (Tabelle 3). Die vielversprechendsten Experimente gelangen bei der Darstellung des „[TbbPbH]₂“ mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H). Hierbei war aufgrund der extremen thermischen Empfindlichkeit keine Isolierung möglich. Auch die NMR-Charakterisierung scheiterte an der schlechten Löslichkeit des Produktes in Toluol-d₈ oder Tetrahydrofuran-d₈ bei tiefen Temperaturen (≤ -20 °C). In den folgenden Abbildungen 16 – 18 sind die aufgenommenen NMR-Spektren mit potentiellen Hydrid-Resonanzen für das Zinn- und Bleiderivat graphisch dargestellt.

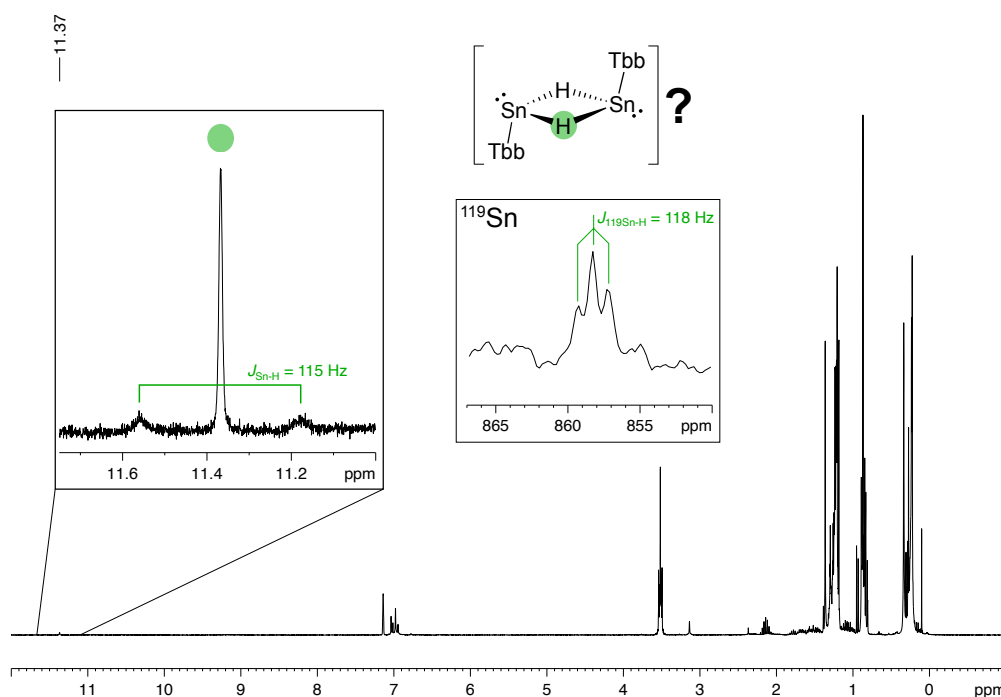


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz) und Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (111.92 MHz) von $[\text{TbbSnX}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2***) und 0.7 Äquivalenten DIBAL-H (**B'**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Die gezeichnete Struktur ist lediglich postuliert.

In Abbildung 16 deutet die Singulett-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum bei 11.37 ppm mit Zinnsatelliten (115 Hz) auf die Existenz eines zweiwertigen Organozinnhydrids hin (vgl. 7.87 ppm $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$).^[112] Die Triplett-Aufspaltung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wäre vorstellbar, wenn die entsprechende Hydrid-Verbindung in Lösung als Hydrid-verbrückte Spezies vorliegen würde. Möglich wäre auch eine Dihydridostannylstannyliden-Struktur, für den Fall, dass das Zinnsignal des Stannylidens nicht beobachtet wurde. Jedoch würde die Resonanz des Stannylzinnkerns weiter im Hochfeld erwartet werden.^[267,268] Des Weiteren deuten im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 9.17 ppm und ein kleines scharfes Signal bei 10.55 ppm auf das Vorliegen weiterer Zinnhydrid-Verbindungen und/oder isomerer Formen hin.

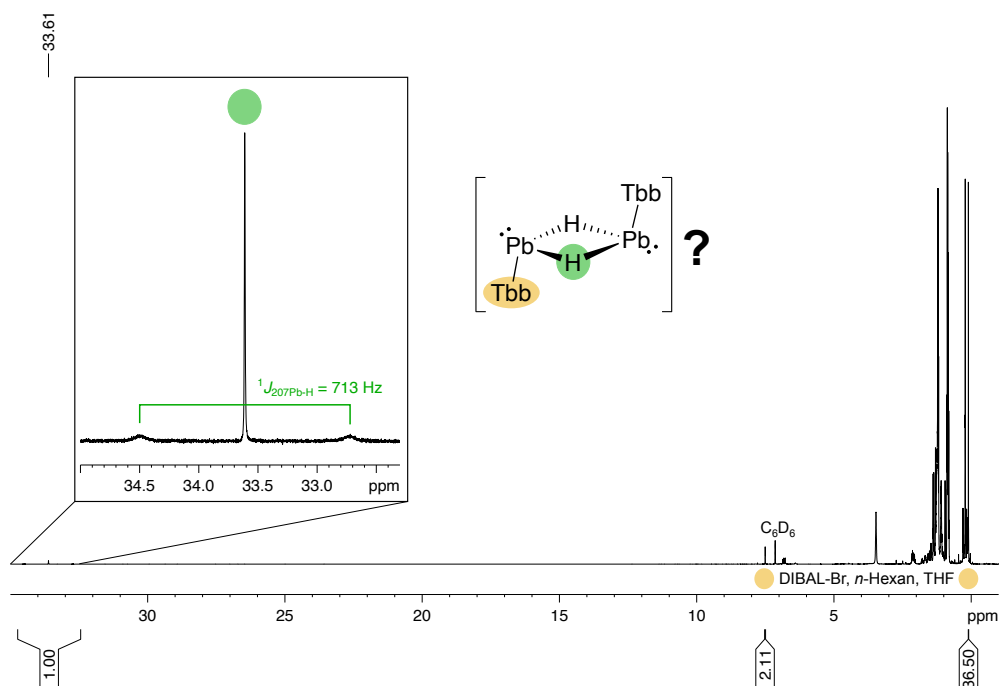


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz) von **3** und DIBAL-H (**B'**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur unmittelbar nach Reaktion bei 6°C . Die gezeichnete Struktur ist lediglich postuliert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von „ $[\text{TbbPbH}]_2$ “ (Abbildung 17) zeigt eine charakteristische Singulett-Resonanz bei 33.61 ppm mit Blei-Satelliten (713 Hz) für das bleigebundene Hydrid, was eindeutig für das Vorliegen des Bleihydrides $[\text{TbbPbH}]_2$ spricht, da diese Resonanz vergleichbar mit dem Hydrid-Signal des Ar^* -Analogons $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ist (35.61 ppm, $^1J_{207\text{Pb-H}} = 734$ Hz).^[75] Eine solche starke Tieffeld-Verschiebung ist auf den SO-HALA-Effekt (engl. spin-orbital heavy-atom effect on the light-atom) zurückzuführen, bei dem es durch Spin-Bahn-Kopplungen vom Schweratom Blei zu starken Entschirmungen des benachbarten Wasserstoffatoms kommt.^[119–121]

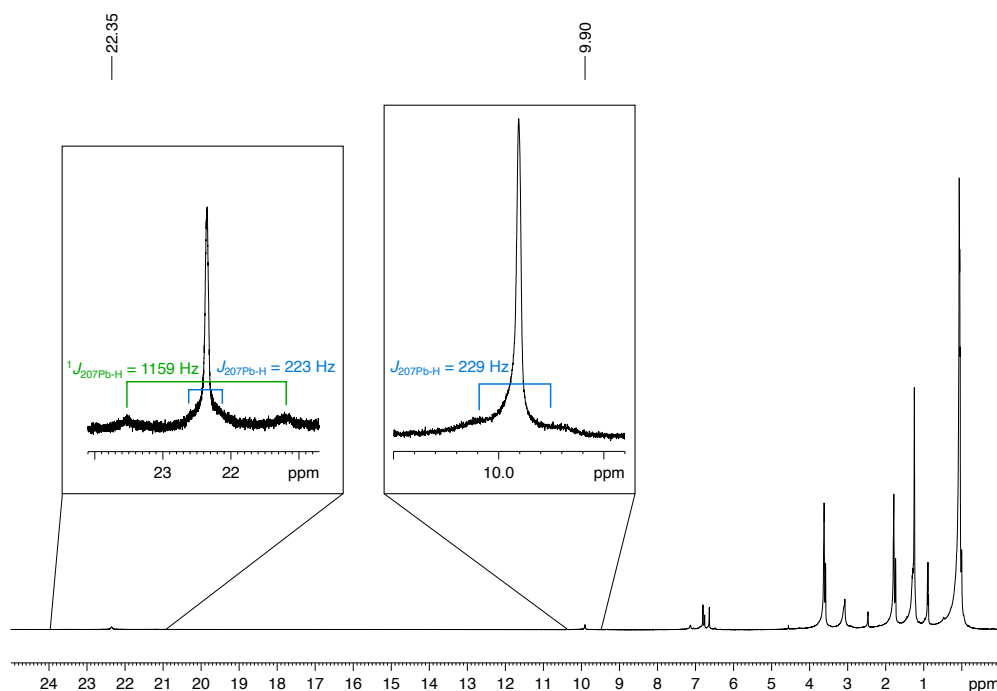


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz) von **3** und LiAlH_4 (**B''**) in Tetrahydrofuran- d_8 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

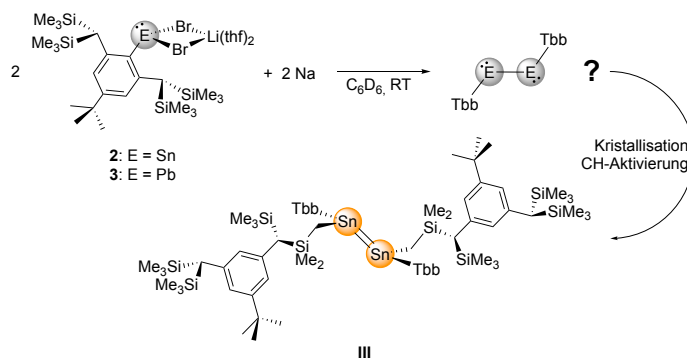
Bei der Umsetzung von **3** mit Lithiumaluminiumhydrid werden ebenfalls Bleihydrid-Spezies im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 18). Diese sind im Vergleich zu Abbildung 17 weiter ins Hochfeld verschoben (22.35 ppm und 9.90 ppm) und deuten auf LEWIS-Säure-Base-Adduktbildungen ($\text{TbbPbH}(\text{AlH}_3)$) des Bleihydrids [TbbPbH] mit dem Nebenprodukt AlH_3 hin. Auch hier können Blei-Satelliten beobachtet werden. Genauere spektroskopische Informationen liegen hierzu jedoch nicht vor.

POWER berichtete für das Diplumbin $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ die Syntheseroute über das zu diesem Zeitpunkt noch nicht isolierte $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ über die Umsetzung des $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ mit LiAlH_4 .^[95] Bei den Umsetzungen von **3** mit LiAlH_4 und auch DIBAL-H konnte nicht das entsprechende Diplumbin TbbPbPbTbb beobachtet oder gar isoliert werden. Aus diesem Grund und da eine Isolierung der donor-freien Organoelement(II)-hydride der Gruppe 14 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) nicht möglich war, soll im folgenden Kapitel die Reduktion der Tetrylidenate **2** und **3** ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) untersucht werden.

4.4 Reduktionsversuche der niedervalenten Tetrylidenate

In diesem Kapitel sollen die niedervalenten Tetrylidenate **2** und **3** reduziert werden, um eventuell das entsprechende Distannin oder Diplumbin zu bilden. Die ersten Verbindungen dieser Art publizierte die Forschungsgruppe um POWER mit dem Ar^x - und Ar^* -Liganden als ArEEAr ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ mit $\text{Ar} = \text{Ar}^x$; $\text{E} = \text{Pb}$ mit $\text{Ar} = \text{Ar}^*$; $\text{Ar}^x = 2,6\text{-Bis}(2,6\text{-di-}i\text{-propylphenyl)phenyl}$).^[95,97,98] Eine Darstellung des Digermins TbbGeGeTbb gelang bereits SASAMORI und TOKITO.^[85] Des Weiteren berichtete SASAMORI, dass eine Darstellung des BbtSnSnBbt aufgrund der Empfindlichkeit des $[\text{BbtSnBr}]$ nicht möglich war ($\text{Bbt} = 2,6\text{-Bis}(\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl})\text{-4-(tris}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl)phenyl}$).^[94] Aufgrund dessen soll versucht werden, über eine Reduktion von **2** und **3** das entsprechende Distannin TbbSnSnTbb bzw. Diplumbin TbbPbPbTbb darzustellen. Solche Verbindungen wären von hohem akademischen Interesse, da diese, wie bereits in Kapitel 2.1.4 *Ditetreline – Alkine und deren höheren Homologe* erwähnt, außergewöhnliche Reaktivitäten aufzeigen.^[101–103]

Für die Darstellungsversuche wurden die Tetrylidenate **2** und **3** mit 1.1 Äquivalenten Natrium in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 48), wobei im Falle des Zinns eine Braunfärbung der Lösung und im Falle des Bleis eine dunkle Grünfärbung und das Ausfallen eines schwarzen Feststoffes beobachtet werden kann.



Schema 48: Darstellungsversuche der Ditetreline ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) über die Reduktion der Tetrylidenate **2** und **3** mit Natrium. Bei der Umsetzung von **2** konnte die Bildung des Distannens **III** röntgendiffraktometrisch bestätigt werden.

Für das Plumbylidenat **3** konnte ^1H -NMR-spektroskopisch keine selektive Reaktion beobachtet werden. Auch mittels Kristallisation konnten keine Reaktionsprodukte isoliert werden. Das Bleiderivat wurde zudem auch mit Kaliumgraphit in Toluol- d_8 bei -38°C umgesetzt, wobei eine tiefe Braunfärbung eintrat. Nach ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung konnte ein weitaus unselektiverer Reaktionsverlauf festgestellt werden, weshalb diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

Für das Stannylidenat **2** ist bei der Reduktion mit Natrium ^1H -NMR-spektroskopisch augenscheinlich ein Hauptprodukt zu erkennen. Das Reaktionsprodukt zeigte innerhalb von einer Nacht bei Raumtemperatur keine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum konnte eine Resonanz bei 937 ppm gefunden werden. Hierfür steht allerdings keine ausreichende Literatur als Diskussionsgrundlage zur Verfügung, da POWER bei seiner Vielzahl an Distanninen bis dato keine ^{119}Sn -NMR-Resonanz beobachten konnte.^[98,335–337] Dies führen POWER und seine Mitarbeiter auf die unsymmetrische elektronische Umgebung am Zinnkern zurück, welche eine schnelle Relaxation durch eine große Anisotropie des Verschiebungstensors verursacht. Hierdurch wird das Signal stark verbreitert und ist schwer zu detektieren.^[98,336,337] Nach Kristallisation aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C konnte das Distannen **III** in Form von orangefarbenen Einkristallen erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 19 abgebildet.

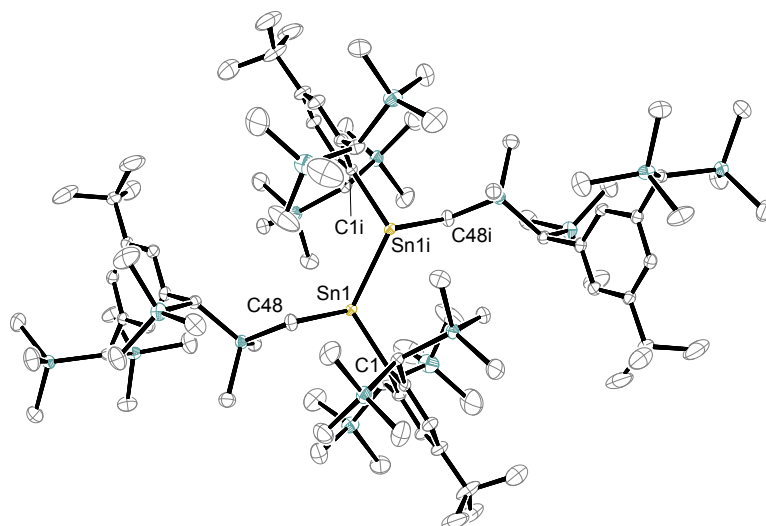


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Distannens **III** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn1 2.196(3), C48–Sn1 2.197(3), Sn1–Sn1i 2.8001(4), C1–Sn1–C48 103.13(11), C1–Sn1–Sn1i 118.68(7), C48–Sn1–Sn1i 112.63(8).

In der Molekülstruktur wird deutlich, dass einer der zwei zinngebundenen Tbb-Liganden einen *ipso*-C–Sn-Bindungsbruch unter Ausbildung einer C–H-Bindung erfährt. Gleichzeitig findet eine CH-Aktivierung an einer Methylgruppe der Trimethylsilylreste desselben Tbb-Ligandens unter Bildung einer C–Sn-Bindung statt. Das resultierende Stannyliden liegt im Festkörper durch Dimerisierung als Distannen vor. Dies bedeutet, dass der sterische Anspruch der organischen Reste nicht ausreichend ist, um eine Dimeri-

sierung zu verhindern. Die Sn=Sn-Doppelbindung ist mit 2.8001 Å etwas länger als die im Distannen [($\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HC}\}_2\text{Sn}]_2$ von LAPPERT (2.768 Å), liegt jedoch im sehr ähnlichen Bereich.^[59] Des Weiteren ist die Bindung etwas länger als die im Hexaphenyldistannan von PREUT, HAUPT und HUBER mit einer Sn–Sn-Einfachbindung von durchschnittlich 2.770 Å.^[338] Das Distannen **III** zeigt neben der typischen, zu Sn–Sn-Einfachbindungen vergleichbar langen Sn=Sn-Doppelbindung eine, für Distannene ebenfalls charakteristische, *trans*-Abwinkelung^[64] von etwa $\theta = 35.14^\circ$ (bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1). Diese beträgt 41° im Distannen [($\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HC}\}_2\text{Sn}]_2$.^[59] In Abbildung 20 ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **III** aus Abbildung 19 zur Verdeutlichung der *trans*-Abwinkelung dargestellt.

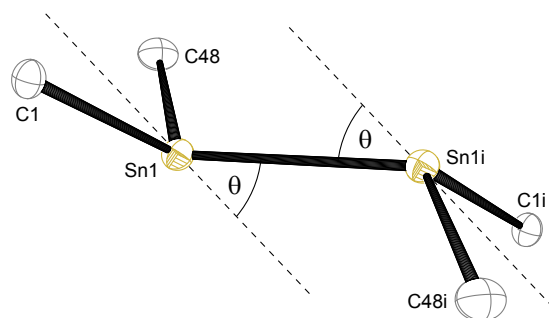


Abbildung 20: Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Distannens **III** (siehe Abbildung 19) zur Verdeutlichung der distannen-typischen *trans*-Abwinkelung. Die *trans*-Abwinkelung θ beträgt hier 35.14° (bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1).

Die gefundene ^{119}Sn -Resonanz bei 937 ppm könnte vom Bereich her besser zum Distannen **III** als zum potentiellen Distannin passen, da die gefundenen Verschiebungen für das [($\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HC}\}_2\text{Sn}]_2$, je nach Lösemittel, bei 725 ppm und 740 ppm liegen.^[89] Der Mechanismus zur Bildung von **III** ist bis dato unklar und kann nur spekuliert werden. Ob das potentielle Distannin TbbSnSnTbb daran beteiligt ist, kann weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden.

Es konnten keine größeren Mengen des Distannens **III** kristallisiert werden, weshalb eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung ausblieb.

4.5 Koordinationschemie der Gruppe 14 an Übergangsmetallen M

Teile dieses Kapitels waren bereits Gegenstand der Bachelorarbeiten von JONAS CASPERS,^[19] JANINA BOLTEN^[20] sowie KATHRIN ZWETTLER^[21] und wurden in jenen so oder in ähnlicher Weise berichtet.

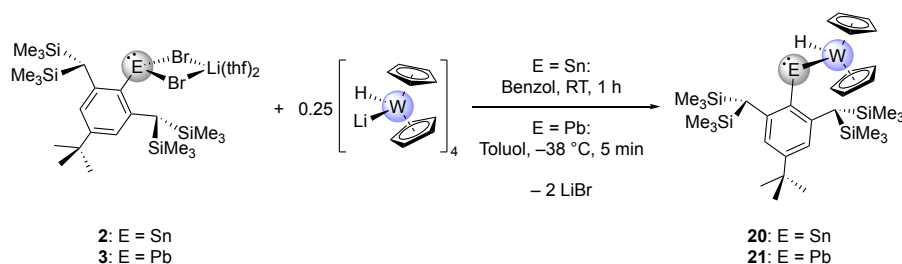
Dieses Kapitel befasst sich mit der Koordinationschemie der Gruppe 14 an Übergangsmetallen, basierend auf den in den vorigen Kapiteln vorgestellten Tbb-stabilisierten Systemen der Gruppe 14. Auch die Koordinationschemie der Gruppe 14 mit dem Ar*-Liganden wird teilweise behandelt.

Zum Einsatz kommen elektrophile und nukleophile Organoelementverbindungen der Gruppe 14, wobei einige davon, wie bereits erwähnt, in den vorigen Kapiteln vorgestellt wurden. Diese wurden sowohl mit nukleophilen Metallat- als auch elektrophilen Übergangsmetall-Komplexen umgesetzt, um neue heterobimetallische Komplexe darzustellen. Der Fokus lag, neben der Synthese jener Komplexe, auf der Aktivierung kleiner Moleküle mit ebendiesen.

4.5.1 Gruppe 6 (M = W)

In diesem Kapitel wurde primär die Elektrophile der Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) in Bezug auf den Cp-basierten (Cp = Cyclopentadienyl) nukleophilen Wolfram-Komplex $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$ untersucht. Die analogen Ar*-basierten Komplexe wurden von WIDEMANN im Arbeitskreis WESEMANN bereits dargestellt und eingehend untersucht,^[2, 15] weshalb auf die hier synthetisierten Tbb-basierten Verbindungen nur marginal eingegangen werden soll.

Zur Darstellung der Wolframotetrylene $\text{TbbE}-\text{WHCp}_2$ (**20**: E = Sn; **21**: E = Pb) wird das Stannylidenat **2** bei Raumtemperatur in Benzol und das Plumbylidenat **3** bei -38°C in Toluol mit $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$ umgesetzt (Schema 49).



Schema 49: Darstellung der Wolframotetrylene $\text{TbbE}-\text{WHCp}_2$ (**20**: E = Sn; **21**: E = Pb) ausgehend von den Tetrylidenaten $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb).

Nach Extraktion und Kristallisation kann TbbSn–WHCp₂ (**20**) als dunkelblau-lila-farbene Kristalle in 57%iger und TbbPb–WHCp₂ (**21**) nach Extraktion als tief-blauer bis lilafarbener Feststoff in 83%iger Ausbeute isoliert werden. Das Bleiderivat zeigt bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung und sollte deshalb überwiegend bei –38 °C gehandhabt und vor allem bei dieser Temperatur gelagert werden.

Röntgenstrukturanalyse: Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von **20** konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Bleiderivat **21** konnte durch langsames Evaporieren einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei –38 °C über 48 Stunden als geeignete Einkristalle kristallisiert werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 21 abgebildet.

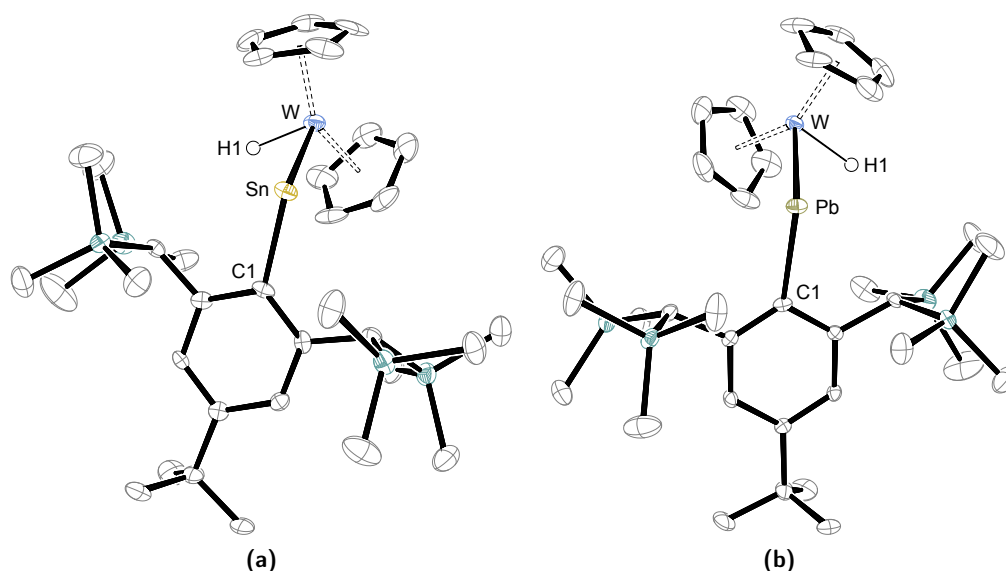


Abbildung 21: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen von (a) TbbSn–WHCp₂ (**20**) und (b) TbbPb–WHCp₂ (**21**), jeweils in orthorhombischer Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **20**: C1–Sn 2.242(7), W–Sn 2.7747(6), C1–Sn–W 112.0(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **21**: C1–Pb 2.352(5), Pb–W 2.8457(4), C1–Pb–W 110.35(12).

Aus den Molekülstrukturen wird die metallotetrylen-typische Abwinkelung^[234, 235] und somit das freie Elektronenpaar am Tetrelatom deutlich (C1–Sn–W 112.0° und C1–Pb–W 110.35°). Darüber hinaus sind die Molekülstrukturen in guter Übereinstimmung mit den terphenyl-basierten Wolframotetrylenen Ar^{*}E–WHCp₂ von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN.^[2, 15] Die W–E-Bindungslängen sind mit W–Sn

2.7747 Å und Pb–W 2.8457 Å etwas länger als die in den Ar^{*}E–WHCp₂-Systemen (W–Sn 2.7589 Å und Pb–W 2.82261 Å), aber deutlich kürzer als die Wolframotetrylene ArE–W(CO)₃Cp von der Gruppe um POWER (E = Sn: 2.9107 Å [Ar = Ar'], 2.9030 Å [Ar = Ar*]; E = Pb: 2.9809 Å und 3.0055 Å in zwei unterschiedlichen Raumgruppen [Ar = Ar*]).^[234, 235] Das Wolframostannylen **20** hat eine vergleichbare Bindungslänge wie klassische Wolfram-Zinn(IV)-Einfachbindungen.^[339] Diesen Befund erklärte WIDEMANN durch das deutlich elektronenreichere [Cp₂WH]-Fragment im Vergleich zum [Cp(OC)₃W]-Fragment von POWER^[234, 235] aufgrund des starken π -Akzeptor-Liganden CO.^[15, 23] Diesen Effekt fand PANDEY bei *in silico*-Experimenten beim Austausch von CO- mit PMe₃-Liganden im System [Cp(OC)₂Fe–EPh] (E = Si – Pb), wobei in diesem Beispiel der Effekt eher geringer ausfiel.^[237]

NMR-Spektroskopie: In den ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR-Spektren können typische Resonanzen für stark entschirmte Metallotetrylen-Kerne gefunden werden: 3210 ppm (**20**: E = Sn) und 11111 ppm (**21**: E = Pb). Diese sind im Vergleich zu den Ar^{*}E–W(CO)₃Cp-Systemen (2650 ppm und 9374 ppm) und darüber hinaus auch zu den terphenyl-analogen Systemen Ar^{*}E–WHCp₂ (2883 ppm und 10534 ppm) weiter tieffeld-verschoben.^[2, 15, 234, 235] Wider Erwarten ist für die Wolfram-Hydrid-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum ein dem SO-HALA-Effekt^[119–121] widersprechenden, umgekehrter Effekt zu beobachten: Das Signal des Zinnderivates ist weiter im Tieffeld anzutreffen, als das des Bleiderivates (–12.58 ppm *vs.* –16.79 ppm). Dies beobachtete WIDEMANN in den Ar^{*}E–WHCp₂-Systemen gleichermaßen.^[2, 15] Dies könnte auf unterschiedliche Tetrel-Hydrid-Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Für die [L_nMH₂–EAr]-Systeme (M = Ru, Rh; E = Sn, Pb) ist der SO-HALA-Einfluss durch stärkere E–H-Wechselwirkungen dominierend, weshalb die Hydrid-Verschiebungen für die Bleiderivate weiter tieffeld-verschoben sind.^[246] In **20** und **21** sind die E–H-Wechselwirkungen entsprechend geringer, was WIDEMANN als Begründung für dieses Phänomen herangezogen hatte.^[15] Unterstützt wird diese Hypothese durch die quantenchemischen Rechnungen von PANDEY und POWER über die abnehmende E–H-Wechselwirkungen in den PhE–M(H)₂(PMe₃)Cp-Systemen (M = Fe, Ru, Os; E = Si – Pb) mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elementes.^[340]

Schlussfolgerung: Durch die Darstellung der Wolframotetrylene **20** und **21** konnte die Elektrophilie der Tetrylidenate **2** und **3** untermauert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, über diese Syntheseroute Tbb-basierte Metallotetrylene darzustellen. Darüber hinaus sind die Tbb-basierten Wolframotetrylene **20** und **21** und deren Eigenschaften in guter Übereinstimmung mit den terphenyl-analogen Systemen Ar^{*}E–WHCp₂ von WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN.^[2, 15]

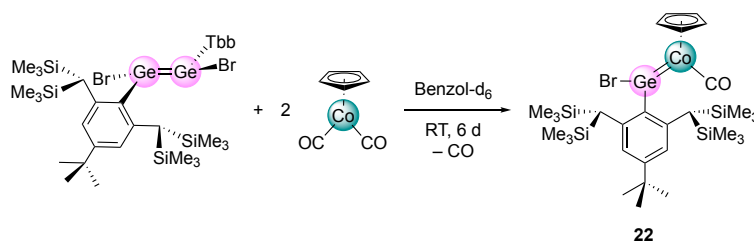
4.5.2 Gruppe 9 (M = Co, Rh, Ir)

Ein Teil des zugrundeliegenden Kapitels wurde bereits in den Journalen *Chemical Science* (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY) und *Angewandte Chemie International Edition* bzw. *Angewandte Chemie* (WILEY-VCH) veröffentlicht, wobei hier vereinzelt das dort enthaltene Bildmaterial wiederverwendet wurde.^[4–6]

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Hauptteil der vorliegenden Dissertation, der Darstellung neuer heterobimetallischer Komplexe der Gruppe 9 (M = Co, Rh, Ir) mit Gruppe 14-Liganden. Neben dem Ziel bislang unbekannte Dreifachbindungen zwischen den Gruppe 14-Elementen Germanium, Zinn sowie Blei und den Gruppe 9-Metallen Cobalt und Iridium aufzubauen, spielt die Aktivierung kleiner Moleküle mit den dargestellten heterobimetallischen Komplexen eine fundamentale Rolle in dieser Arbeit. Darüber hinaus liegt ein Hauptaugenmerk bezüglich dieser Reaktivität auf dem kooperativen Ligandeneinfluss der Gruppe 14-Liganden. Neben den dargestellten Tbb-basierten kommen auch die folgenden, mehrfach in der Arbeitsgruppe WESEMANN verwendeten, terphenyl-basierten Systeme zum Einsatz: $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$,^[12] $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$,^[10, 112] $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$,^[115] $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ^[17] (vgl. $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ^[138]) und $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (vgl. $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ^[2]).

4.5.2.1 CO-Substitution am $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Aufgrund der Nukleophilie des Cyclopentadienylcobaltdicarbonyls $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ wurden zu Beginn die elektrophilen, niedervalenten Organoelementhalogenide $[\text{TbbGeBr}]_2$, $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) und $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in Benzol- d_6 umgesetzt. Lediglich das $[\text{TbbGeBr}]_2$ zeigt nach etwa sechs Tagen bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung im ^1H -NMR-Spektrum. Die übrigen Tetrylidene zeigen kaum bis keine Reaktion. Im Reaktionsverlauf von $[\text{TbbGeBr}]_2$ mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ verfärbt sich die Reaktionslösung tiefrot. Unter Substitution eines Carbonylliganden, bildet sich das Cobaltgermyliden $(\text{TbbGeBr})=\text{CoCp}(\text{CO})$ (**22**) (Schema 50).



Schema 50: Darstellung des Cobaltgermylidens $(\text{TbbGeBr})=\text{CoCp}(\text{CO})$ (**22**).

Nach Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann $(\text{TbbGeBr})=\text{CoCp}(\text{CO})$ (**22**) in 54%iger Ausbeute in Form von tief-dunkelorange-farbenen Einkristallen erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Die isolierten Einkristalle (*vide supra*) waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet, die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 22 abgebildet.

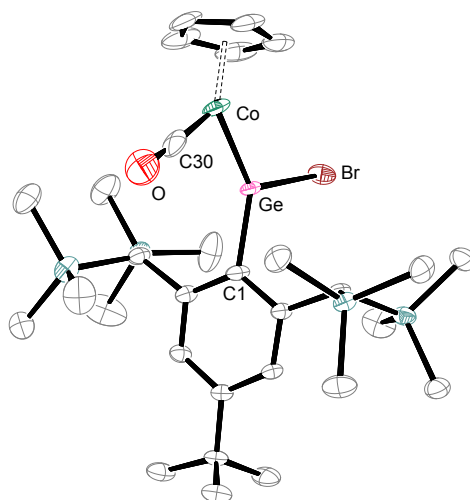


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{TbbGeBr})=\text{CoCp}(\text{CO})$ (**22**) in monoklinischer Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Ge 1.962(3), Ge–Br 2.3731(8), Ge–Co 2.1646(6), O–C30 1.198(9), C1–Ge–Co 140.71(9), C1–Ge–Br 104.48(9), Co–Ge–Br 114.64(3), Ge–Co–C30 93.14(15), Ge–Co–Cp 132.83, C30–Co–Cp 134.02 (Cp-Winkel bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1), Co–C30–O 176.7(4).

Sowohl das Germanium- als auch das Kobaltzentrum weisen eine trigonal planare Geometrie auf (C1–Ge–Co 140.71° , C1–Ge–Br 104.48° , Co–Ge–Br 114.64° , Ge–Co–C30 93.14° , Ge–Co–Cp 132.83° , C30–Co–Cp 134.02° [Cp-Winkel bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1]; Winkelsumme: 359.8° für Ge und 360° für Co). Darüber hinaus ist die Germanium-Cobalt-Bindungslänge mit Ge–Co 2.1646 Å die, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, bis dato kürzeste ihrer Art (Suche über CCDC 2022.1.0). Die bislang kürzesten Bindungslängen fanden INOUE, ENTHALER und DRIESS in einem Bis(germylenyl)-substituierten Ferrocen der Art $[\text{Fc}(\text{LGe})_2]\text{CoCp}$ mit 2.1967 Å und FÄSSLER im $(\text{K}_4[\text{Co}_2\text{Ge}_{17}])^{2-}$ -Cluster mit 2.1924 Å .^[341,342] Das ähnlichste Strukturmotiv kann im $\text{Cp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}[\text{Sn}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ gefunden werden.^[343] Aufgrund der vorliegenden kristallographischen Daten (Bindungslänge und Bindungswinkel) kann davon ausgegangen werden, dass im Cobaltgermyliden **22** eine Ge=Co-Doppelbindung vorliegt, allerdings müssten zur weiteren Bestätigung quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden.

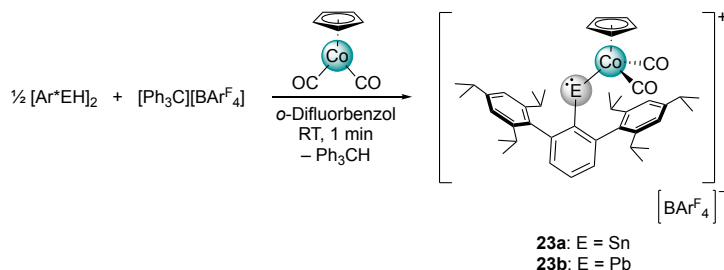
NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum weist **22** für die Trimethylsilyl-Protonen zwei Singulett-Resonanzen, infolge einer eingeschränkten Dynamik, auf. Sonstige Auffälligkeiten sind den NMR-Spektren nicht zu entnehmen.

Reaktivitätsuntersuchungen: Durch Substitutionsversuche des Bromides durch ein Hydrid mittels Kaliumtriethylborhydrid oder eine Bromid-Abstraktion mittels $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$, unter dem Aufbau neuartiger Ge–Co-Bindungsmodi, konnten keine Produkte isoliert oder identifiziert werden, wenngleich eine Reaktion beobachtet werden konnte.

4.5.2.2 Tetrylidenium-Kationen am $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Aufgrund der langsamen Reaktionszeit zwischen $[\text{TbbGeBr}]_2$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ sowie die Tatsache, dass die übrigen Tetrylidene keine bis kaum eine Reaktion zeigten, sollen die deutlich elektrophileren Organotetrylidenium-Kationen $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]^{[17]}$ und $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ in der Reaktion mit dem nukleophilen $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ verwendet werden ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat). Die Synthesen der $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -kombinierten erfolgten analog der $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ -kombinierten Kationen ($[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^{[138]}$ und $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^{[2]}$), wobei diese *in situ* erzeugt und umgesetzt wurden, da der Autor in seiner Masterarbeit bereits feststellte, dass das Kation $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ in Lösung langsam mit dem Anion $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ weiterreagiert.^[17] Aufgrund der Synthese in reinem *o*-Difluorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$) ist von einer Koordination dessen am jeweiligen Kation auszugehen.

Für die Umsetzung werden die jeweiligen Kationen $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) in *o*-Difluorbenzol erzeugt und für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl hinzugegeben (Schema 51), wobei die Lösung sich schlagartig tief-orange-rot bzw. tief-rot-violett verfärbt.



Schema 51: Darstellung der kationischen Cobaltotetrylene $[(\text{Ar}^*\text{E})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**23a:** E = Sn; **23b:** E = Pb).

Nach Kristallisation aus *o*-Difluorbenzol/*n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan können die Cobaltotetrylene $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{--CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**23a**: E = Sn; **23b**: E = Pb) in 92- bzw. 84%iger Ausbeute als tief-orange-rote bzw. tief-rote Feststoffe erhalten werden.

Beide Verbindungen zeigen bereits sowohl bei der Aufarbeitung als auch bei Lagerung über Nacht bei Raumtemperatur langsame Zersetzungsreaktionen, erkennbar an neuen Cyclopentadienyl-Protonen-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum. Mögliche Reaktionsprodukte sind jedoch nicht bekannt.

Kristallstrukturanalyse: Ausschließlich das Zinnderivat **23a** konnte durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in kristalliner Form erhalten werden. Die Qualität dieser war lediglich ausreichend zur Bestimmung der Atomkonnectivitäten, welche zweifelsohne die Existenz der kationischen Cobaltotetrylene untermauert. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 23 graphisch dargestellt. Aus der Molekülstruktur wird das freie Elektronenpaar durch die Abwinkelung am Zinnatom (C1–Sn–Co) und damit das Vorliegen eines Cobaltostannylen ersichtlich. Ein vergleichbares Strukturmotiv fanden LEBEDEV und FILIPPOU im kationischen $[\text{Cp}^*(\text{OC})_3\text{W}\text{--Sn}(\text{NHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$.^[225]

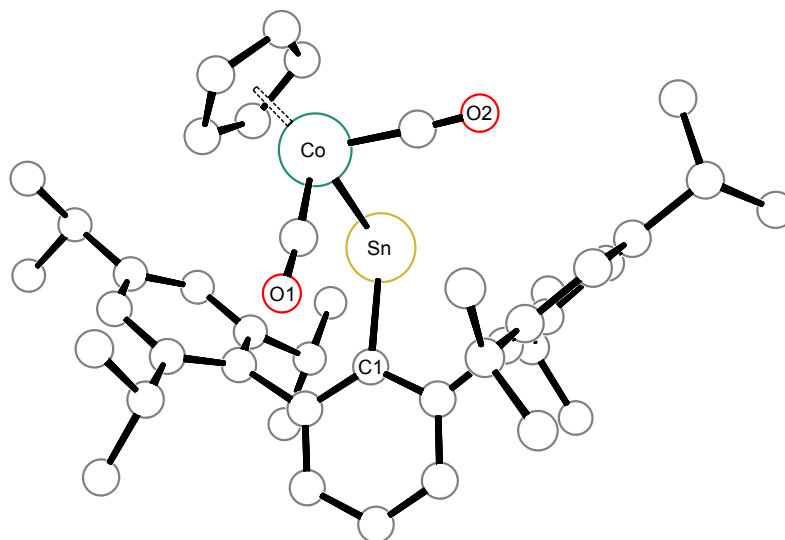


Abbildung 23: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von $[(\text{Ar}^*\text{Sn})\text{--CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**23a**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Das $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion und co-kristallisiertes Lösemittel sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Des Weiteren wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.

NMR-Spektroskopie: Die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Resonanzen können bei 1735 ppm und 8156 ppm gefunden werden. Vor allem die ^{119}Sn -Resonanz ist deutlich weiter im Hochfeld lokalisiert, als sie beispielsweise für das literaturbekannte kationische Metallostannylen $[\text{Cp}^*(\text{OC})_3\text{W}-\text{Sn}(\text{NHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ gefunden wurde (zum Vergleich: 3318 ppm^[225]). Eine Erklärung hierfür ist nicht bekannt und beruht lediglich auf Spekulationen. Am wahrscheinlichsten ist, dass aufgrund der andersartigen Substituenten am Zinnatom (σ -gebundener Arylligand *vs.* NHC-Ligand) die positive Ladung unterschiedlich lokalisiert ist. Im Falle von **23** kann von einer LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem kationischen $[\text{Ar}^*\text{E}]^+$ - und dem neutralen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Co:}]$ -Fragment ausgegangen werden. Darüber hinaus wäre ein dynamischer Wechsel zwischen einer Cobaltostannylen- und einer Cobaltstannylidin-Geometrie möglich oder auch die Wechselwirkung des elektrophilen Gruppe 14-Elementes mit Lösemittel-Molekülen oder Ähnlichem, woraus im Mittel eine höhere Koordinationszahl resultiert und daraus eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden NMR-Resonanz.

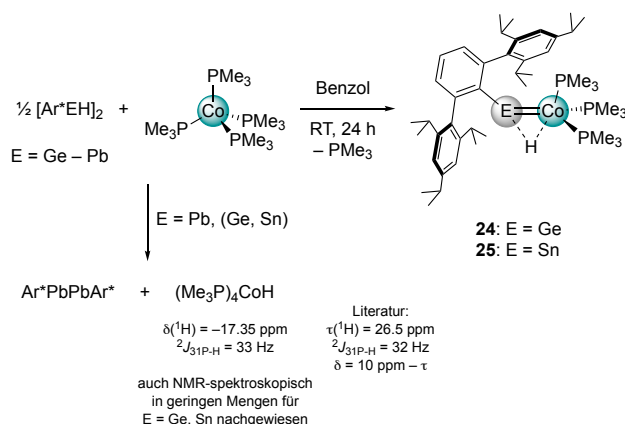
Reaktivitätsuntersuchung von 23a gegenüber kleinen Molekülen: Zur Untersuchung wurden Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak verwendet. Außerdem wurde versucht das Kation **23a** mit Kaliumgraphit zu reduzieren. In allen Fällen fand eine Reaktion statt, wobei bei der Stickstoff-Reaktion nicht sicher ist, ob **23a** mit Stickstoff reagiert oder sich über fünf Tage selektiv zersetzt hat. Es können keine genauen Aussagen über Produktbildungen getroffen werden, da unter anderem bis dato keine Kristallisation gelang.

Einordnung in die Literatur: Cobaltotetrylene des Zinns und des Bleis sind dem Autor nicht bekannt und gehören hiermit zu den Ersten ihrer Art (das $\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{PbAr}^*)_2$ ^[239] stellt strukturell kein klassisches zweifach koordiniertes Bleizentrum dar, die ^{207}Pb -NMR-Resonanz spricht indes für eine Zweifachkoordination). Eine vollständige strukturelle und spektroskopische Charakterisierung war jedoch aufgrund der Empfindlichkeit erschwert.

4.5.2.3 Cobalhydridotetrylidene

Als weiterer nukleophiler Cobalt-Komplex kam Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) zum Einsatz. Dieses wurde zu Beginn mit den niedervalenten Organoelementbromiden $[\text{TbbGeBr}]_2$ und $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) zur Reaktion gebracht, hierbei konnten keine Produkte identifiziert werden. Auch eine anschließende Bromid-Abstraktion mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ lieferte keine verwertbaren Ergebnisse, auch wenn in allen Fällen eine Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte. Darüber hinaus war aus der Reaktion der Organoelement(II)-kationen $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ebenfalls eine Umsetzung zu beobachten. Mangels Analytik sind jedoch auch hier keine Aussagen über mögliche Produktbildungen möglich.

Nichtsdestotrotz waren die Umsetzungen der niedervalenten Organohydridotetrylidene $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) erfolgreich, wobei die hydrid-verbrückten Cobalhydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) als Hauptprodukte isoliert wurden (Schema 52).



Schema 52: Darstellung der Cobalhydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) über Substitution eines Trimethylphosphan-Liganden.

Es ist anzumerken, dass das Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ eine andere Reaktivität als die leichteren Homologen zeigt. Zudem konnte für die Reaktion kein Produkt isoliert werden, jedoch geben charakteristische Protonen-Resonanzen und eine Hydrid-Spezies des diamagnetischen Produktgemisches im ^1H -NMR-Spektrum Aufschluss darüber. Unter Bildung des Diplumbins $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ ^[95] findet eine Hydrid-Übertragung und somit Oxidation des $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$ (Co^0) zum $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{CoH}$ ^[344, 345] (Co^{+1}) statt.

Das $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{CoH}$ konnte nicht isoliert werden, jedoch kann ein charakteristisches Quintett bei $\delta = -17.35 \text{ ppm}$ ($^2J_{31\text{P-H}} \approx 33 \text{ Hz}$) beobachtet werden (vgl. Literatur: $\tau = 26.5 \text{ ppm}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 32 \text{ Hz}$, $\delta = 10 \text{ ppm} - \tau$),^[344,345] welches auch als gering auftretendes Nebenprodukt bei den Reaktionen des $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$ detektiert werden konnte. Zudem ist das Signal vergleichbar zum höheren Homologen $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ (-13.80 ppm , quint, $^2J_{31\text{P-H}} = 5.9 \text{ Hz}$).^[346]

Die resultierenden paramagnetischen Cobalthydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) können als rot-braune ($\text{E} = \text{Ge}$) bzw. braune ($\text{E} = \text{Sn}$) Feststoffe in jeweils 99%iger Ausbeute isoliert werden. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften, welche die Feststellung der Reinheit per NMR-Spektroskopie erschwerten, wurden geringe Mengen Einkristalle für die Elementaranalyse aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C isoliert. Obwohl die Elementaranalysen der Rohprodukte geringe Abweichungen aufweisen, sind diese für präparative Zwecke geeignet und wurden dementsprechend so eingesetzt.

Kristallstrukturanalyse: Die isolierten Einkristalle (*vide supra*) waren ebenfalls für die Röntgendiffraktometrie geeignet. In Abbildung 24 sind die erhaltenen Molekülstrukturen graphisch dargestellt. Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass diese isostrukturell sind und in beiden Fällen das Hydrid H1 nicht eindeutig am Germanium- bzw. Zinn- oder Cobaltatom lokalisiert ist. Stattdessen kann eine hydrid-verbrückte Situation beobachtet werden, wobei die Hydride in der Restelextronendichte gefunden wurden. Darüber hinaus wurde eines der Trimethylphosphane durch das Hydridotetryliden-Fragment $[\text{Ar}^*\text{EH}]$ substituiert. Unter Vernachlässigung der Hydrid-Brücken liegt das Cobaltzentrum in beiden Fällen verzerrt tetraedrisch umgeben vor. Die Tetryliden-Einheiten koordinieren mit einem bemerkenswert stumpfen Winkel an das Cobaltzentrum (C1-Ge-Co 145.20° und C1-Sn-Co 140.44°), weshalb das Vorliegen von Cobaltotetrylenen, nicht zuletzt auch wegen der Dreifachkoordination der Tetrelatome, zusätzlich ausgeschlossen ist. Die stumpfen Winkel bekräftigen zudem neben der σ -Hinbindung des $[\text{Ar}^*\text{E}]$ -Fragmentes eine π -Rückbindung des Cobalt-Fragmentes. Die Tetrel-Cobalt-Bindungslängen sind mit Ge-Co $2.1918 \text{ \AA}$ und Sn-Co $2.3681 \text{ \AA}$ vergleichsweise kurz. Die Germanium-Cobalt-Bindung ist etwas länger als die im hier dargestellten Cyclopentadienyl-Derivat **22** (Ge-Co $2.1646 \text{ \AA}$) und marginal kürzer als die bislang kürzesten Bindungslängen im bis(germylenyl)-substituierten Ferrocen der Art $[\text{Fc}(\text{LGe})_2]\text{CoCp}$ mit $2.1967 \text{ \AA}$ und im $(\text{K}_4[\text{Co}_2\text{Ge}_{17}])^{2-}$ -Cluster mit $2.1924 \text{ \AA}$ (Suche über CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors).^[341,342] Die bislang kürzeste Zinn-Cobalt-Bindung im $\text{Cp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ beträgt $2.386 \text{ \AA}$.^[343]

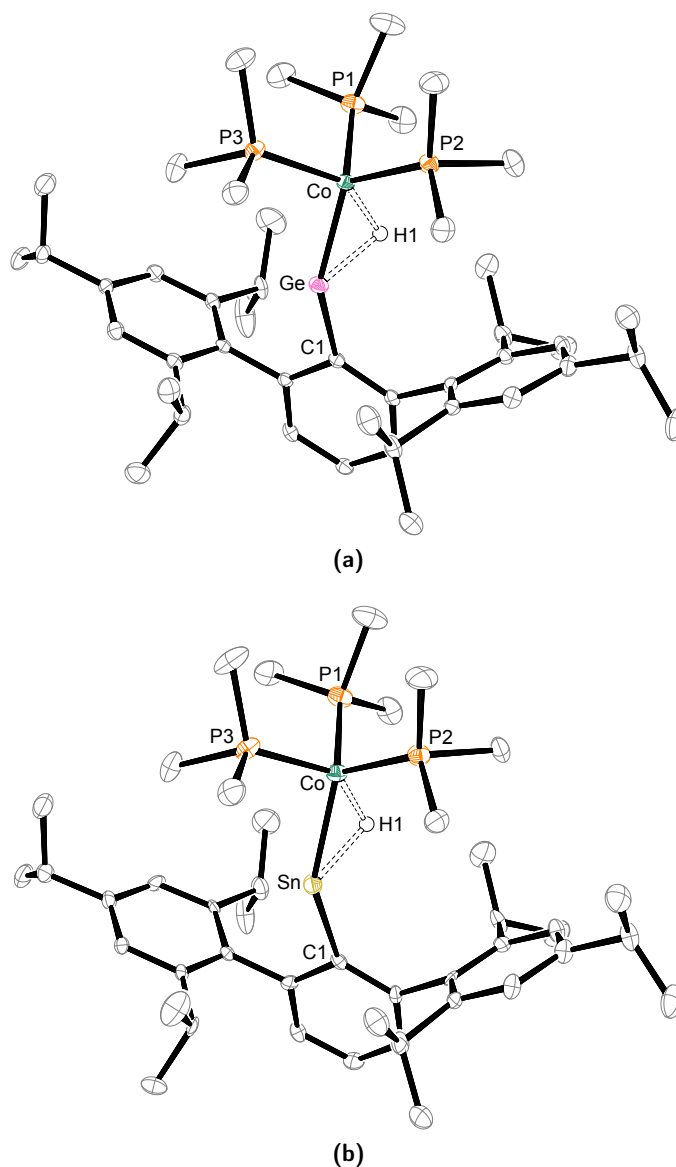


Abbildung 24: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen von (a) $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**) und (b) $(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**25**), jeweils in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde jeweils in der Restelektroendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **24**: C1–Ge 2.005(2), Ge–Co 2.1918(4), Ge–H1 1.72(3), Co–H1 1.56(3), C1–Ge–Co 145.20(7), C1–Ge–H1 100.6(9), Co–Ge–H1 45.0(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **25**: C1–Sn 2.2147(16), Sn–Co 2.3681(7), Sn–H1 2.03(3), Co–H1 1.55(3), C1–Sn–Co 140.44(6), C1–Sn–H1 100.8(9), Co–Sn–H1 40.3(9).

Die bis dato kürzeste Zinn-Cobalt-Bindung ist im $\text{Cp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}[\text{Sn}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ von SCHNEIDER gefunden worden und beträgt 2.386 Å,^[343] weshalb die hier gefundene Zinn-Cobalt-Bindung die, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, aktuell

kürzeste darstellt. Infolge der Geometrie der Tetrel-Cobalt-Bindungen kann von E=Co-Doppelbindungen ausgegangen werden, dennoch müssten zur finalen Bestätigung quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Darüber hinaus konnten vom Autor keine vergleichbaren niedervalenten Hydridotetrylidene am Cobalt gefunden werden.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften war eine Charakterisierung per NMR-Spektroskopie erschwert. Da die Reaktion des $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ laut NMR-spektroskopischen Messungen sehr viel schneller abläuft (nach Empfinden des Autors nur wenige Stunden), ist in Abbildung 25 ein Reaktionsverlauf des $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$ anhand von ^1H -NMR-Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt.

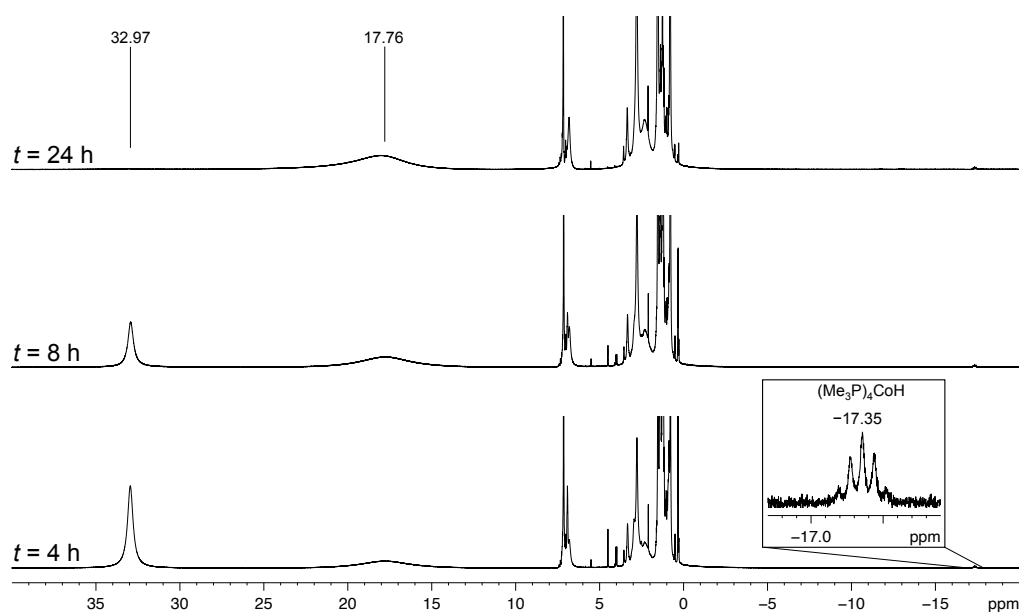


Abbildung 25: ^1H -NMR-spektroskopischer (400.11 MHz) Reaktionsverlauf von $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$ zu $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur vier, acht und 24 Stunden nach Reaktionsstart. Zeitpunkt $t = 0$ ist aufgrund der starken Verbreiterung des NMR-Spektrums durch das paramagnetische $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$ und der nicht detektierbaren Resonanz bei $\delta = 32.97$ ppm nicht dargestellt.

Da zum Zeitpunkt $t = 0$ das Signal bei $\delta = 32.97$ ppm nicht, aber nach vier Stunden hingegen schon, detektiert werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine intermediäre Spezies handelt. Diese konnte jedoch nicht identifiziert werden. Bei $\delta = -17.35$ ppm erscheint das Nebenprodukt $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{CoH}$.^[344, 345] Nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen und als breites Hauptsignal manifestiert sich bei $\delta = 17.76$ ppm (14.42 ppm für das Zinnderivat **25**), welches möglicherweise dem verbrückenden Hydrid zwischen dem Germanium- bzw. Zinn- und dem Cobaltatom zugeordnet werden kann. Eine passende Integration der Signale untereinander war jedoch

nicht möglich, was auch auf den Paramagnetismus zurückzuführen sein könnte. Nach 24 Stunden sind im Alkylbereich des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung diamagnetische Verunreinigungen, in Form von scharfen Signalen, zu sehen. Nach Kristallisation zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle im Alkylbereich, neben den breiten Signalen des paramagnetischen Produktes, deutlich weniger scharfe Signale. Bei der Messung der Reaktionslösungen kann zusätzlich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum freies Trimethylphosphan ($\delta(^{31}\text{P}) \approx -62 \text{ ppm}$)^[347] beobachtet werden, was die Substitution dessen untermauert.

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes der Komplexverbindungen wurde die EVANS-Methode angewandt. Die erhaltenen Werte für μ_{eff} betragen $2.0 \mu_{\text{B}}$ (**24**) und $1.9 \mu_{\text{B}}$ (**25**). Damit sind sie ähnlich zum Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ($1.7 \mu_{\text{B}}$)^[348] und im zu erwartenden Bereich für tetravalente Co^0 -Komplexe mit d^9 -Elektronenkonfiguration.^[348] Gefundene magnetischen Momente für Co^{+II} - und Co^{+III} -Komplexe liegen deutlich höher ($4.1 \mu_{\text{B}} - 5.2 \mu_{\text{B}}$ und $\approx 5.4 \mu_{\text{B}}$).^[349] Cobalt(I)-Komplexe zeigen zudem ebenfalls höhere magnetische Momente von etwa $3 \mu_{\text{B}}$.^[350,351] Lediglich anormale high-spin (hs) oder low-spin (ls) Co^{+II} -Komplexe zeigen niedrigere magnetische Momente ($\approx 2.9 \mu_{\text{B}} - 4.2 \mu_{\text{B}}$).^[352] Basierend auf den gesammelten Daten und den Literatur-Daten können die Cobalthydridotetrylidene ($\text{Ar}^*\text{EH}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$) (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) als tetravalente, radikalische Cobalt(0)-Komplexe in d^9 -Elektronenkonfiguration mit einem ungepaarten Elektron interpretiert werden. Das Hydrid ist somit tendenziell am Gruppe 14-Element lokalisiert und zeigt nur eine schwache, agostische Wechselwirkung mit dem Cobaltatom.

ESR-Spektroskopie: Die Cobalthydridotetrylidene ($\text{Ar}^*\text{EH}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$) (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) wurden sowohl in (erstarrter) Toluol-Lösung sowie im Festkörper bei Raumtemperatur und bei 123 K ESR-spektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen ESR-Spektren sind in den Abbildungen 26 und 27 abgebildet. Anhand der ESR-Spektren kann bestätigt werden, dass radikalische Spezies vorliegen. Zudem wurden mithilfe der Spektren die folgenden g -Werte ermittelt: $g = 2.0359$ (**24**, 299 K), 2.0394 (**24**, 123 K), 2.0054 (**25**, 299 K) und 2.0051 (**25**, 123 K). Der g_{e} -Wert des Elektrons ist mit 2.002319304 beziffert,^[353] weshalb die erhaltenen Werte das Vorliegen von d^9 -Cobaltkomplexen fundamentieren. Darüber hinaus können allgemein solche Werte für radikalische Metallkomplexe gefunden werden.^[354]

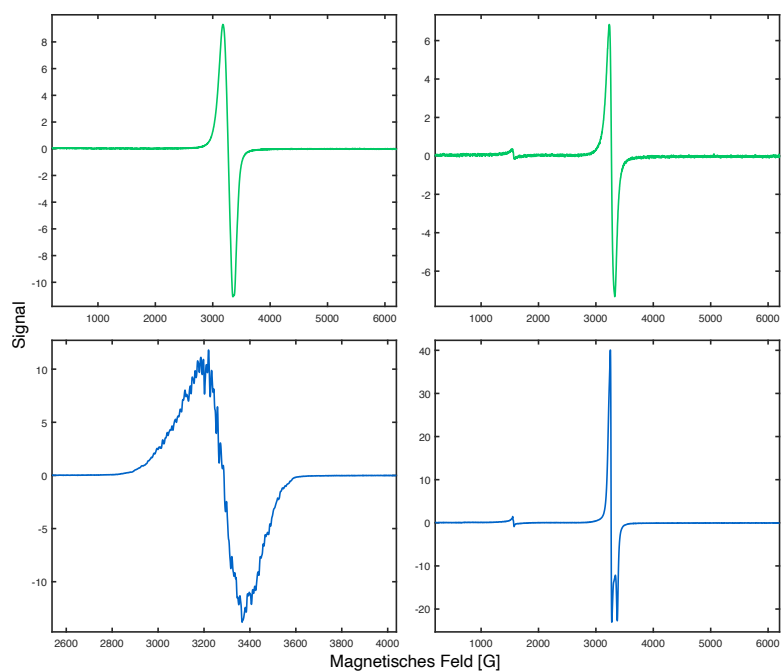


Abbildung 26: ESR-Spektren des $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**) in (erstarrter) Toluol-Lösung (links) und im Festkörper (rechts) bei 299 K (grün) und 123 K (blau).

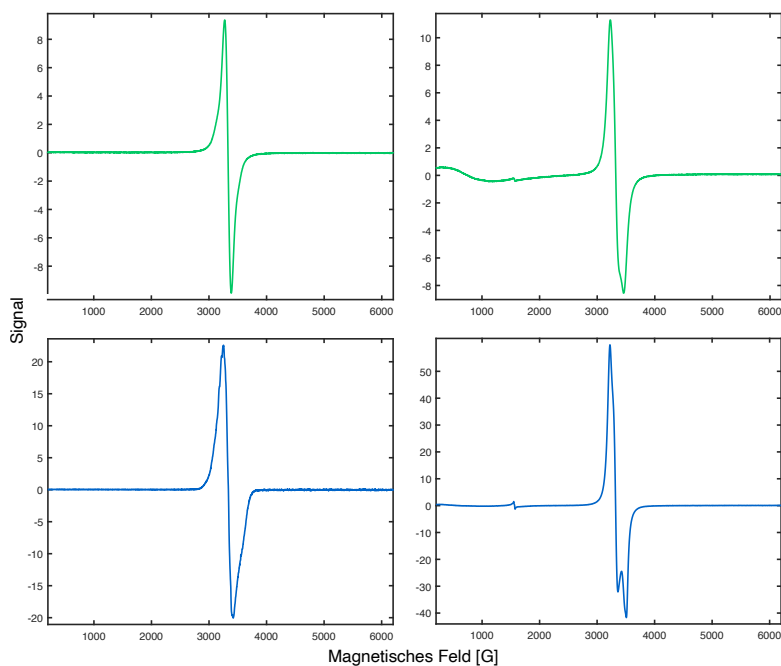


Abbildung 27: ESR-Spektren des $(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**25**) in (erstarrter) Toluol-Lösung (links) und im Festkörper (rechts) bei 299 K (grün) und 123 K (blau).

Dass der radikalische Charakter nicht auf $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ -Verunreinigungen zurückzuführen ist, kann ausgeschlossen werden, da das Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) im ESR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur aufweist.^[355] Eine solche Hyperfeinstruktur resultiert aus der Kopplung des freien Elektrons mit dem ^{59}Co -Kern (Kernspin $I = 7/2$).^[355] Die aufgenommenen ESR-Spektren zeigen jedoch keine Hyperfeinstruktur, sondern bei Raumtemperatur weitgehend isotrope Signale, die keinerlei Interaktion mit einem magnetischen Kern (hier vor allem ^{59}Co , ^{31}P und ^1H) aufweisen. Lediglich die Tieftemperatur-Spektren im Festkörper (Abbildungen 26 und 27 rechts, blau) zeigen eine gewisse Anisotropie, die bis dato nicht aufgeklärt werden konnte. Weshalb keine Interaktionen detektiert werden können, steht weiterhin offen. Möglicherweise weist das System eine derart hohe Dynamik auf, weshalb niedrigere Temperaturen als 123 K nötig sein könnten, um entsprechende Aufspaltungen beobachten zu können. Die intensitätsschwachen Resonanzen bei etwa 1500 – 1600 G der Festkörper-Messungen könnten auf das Borosilikat-Glas zurückzuführen sein,^[356] da die Messungen im Quarzglas diese Resonanzen nicht aufweisen.

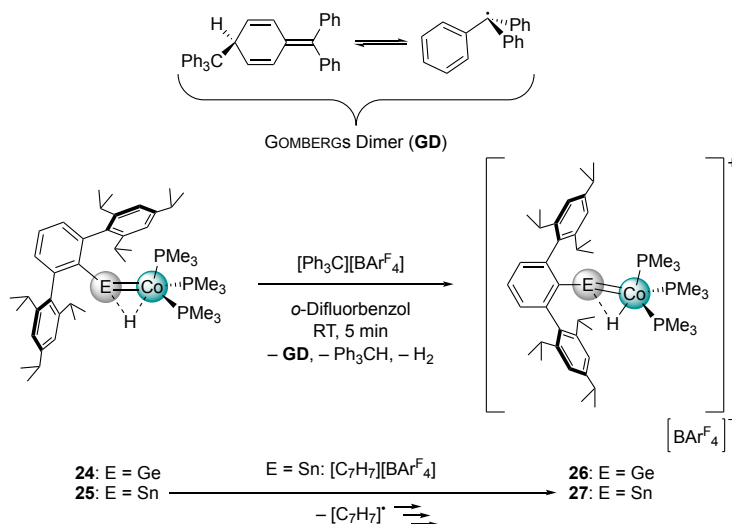
Reaktivitätsuntersuchungen des Zinnderivats 25: Bei der Umsetzung von **25** mit Wasserstoff- und Stickstoff-Gas konnte bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 keine Reaktion beobachtet werden. Mit Kohlenmonoxid (Assoziation oder Liganden-Substitution) oder Tris(pentafluorphenyl)boran (Hydrid-Abstraktion) konnten zwar Reaktionen beobachtet werden, jedoch war es nicht möglich ein Produkt zu isolieren, geschweige denn Aussagen über mögliche Produktbildungen zu tätigen.

Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung der Cobalthydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) mit den LEWIS-Säuren $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ und $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ näher beleuchtet ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^- = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat}$).^[357]

4.5.2.4 Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen

Das Ziel war das Hydrid am Hydridotetryliden der Cobalthydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: $\text{E} = \text{Ge}$; **25**: $\text{E} = \text{Sn}$) mittels der starken LEWIS-Säure $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^- = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat}$)^[357] zu abstrahieren. Tatsächlich wirkt das Trityl-Kation jedoch sehr selektiv als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel^[358] unter Bildung von GOMBERG's *Dimer* (**GD**),^[359–361] wobei auch geringe Spuren von molekularem Wasserstoff^[323] und Triphenylmethan^[322] (Produkt einer Hydrid-Abstraktion) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Für das Zinnderivat **25** wurde auch das Tropylium-Ion ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$) verwendet, um gegebenenfalls diese Redoxreaktionen zu unterbinden. Jedoch wirkt auch dieses als sehr selektives Ein-Elektro-

nen-Oxidationsmittel bzw. Elektronenakzeptor.^[362–365] Die Oxidation der Cobalthydrido-tetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: E = Ge; **25**: E = Sn) erfolgt mittels $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ in *o*-Difluorbenzol, wobei nach Waschen mit *n*-Pentan die Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**: E = Ge, 95 %; **27**: E = Sn, 86 %) als tief-lilafarbene, raumtemperatur-stabile und diamagnetische Feststoffe erhalten werden (Schema 53).



Schema 53: Darstellung der Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**: E = Ge; **27**: E = Sn) über die Oxidation mittels Tritylium- (E = Ge, Sn) bzw. Tropylium-Ion (nur für E = Sn getestet).

Kristallstrukturanalyse: Die Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen können durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C in kristalliner Form isoliert werden. Allein die Kristalle des Zinnderivates **27** waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet. Die des Germaniumderivates **26** stellten sich nur zur Bestimmung der Atomkonnectivitäten als geeignet heraus. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 28 graphisch wiedergegeben. Das Cobaltzentrum besitzt jeweils eine stark verzerrte, trigonal bipyramidale Koordinationssphäre. Hierbei sind das Tetrelatom sowie P1 und P2 äquatorial positioniert und das Hydrid H1 und P3 sind axial koordiniert. Aus den Molekülstrukturen von **26** und **27** wird deutlich, dass durch die Oxidation die C1–E–Co-Bindungswinkel stumpfer und die Co–E-Bindungslängen, im Vergleich zu den Cobalthydridotetrylidenen $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: E = Ge; **25**: E = Sn), kürzer geworden sind (E = Ge (**26**) wird aufgrund der schlechten Messparameter nicht eingehender diskutiert). Die Linearität der C1–Sn–Co-Bindungen nimmt zu, weshalb ein Schritt gen $\text{Sn}\equiv\text{Co}$ -Dreifachbindung gemacht wurde, jedoch weicht der C1–Sn–Co-Bindungswinkel mit 159.31° weiterhin deutlich von den idealen 180° ab.

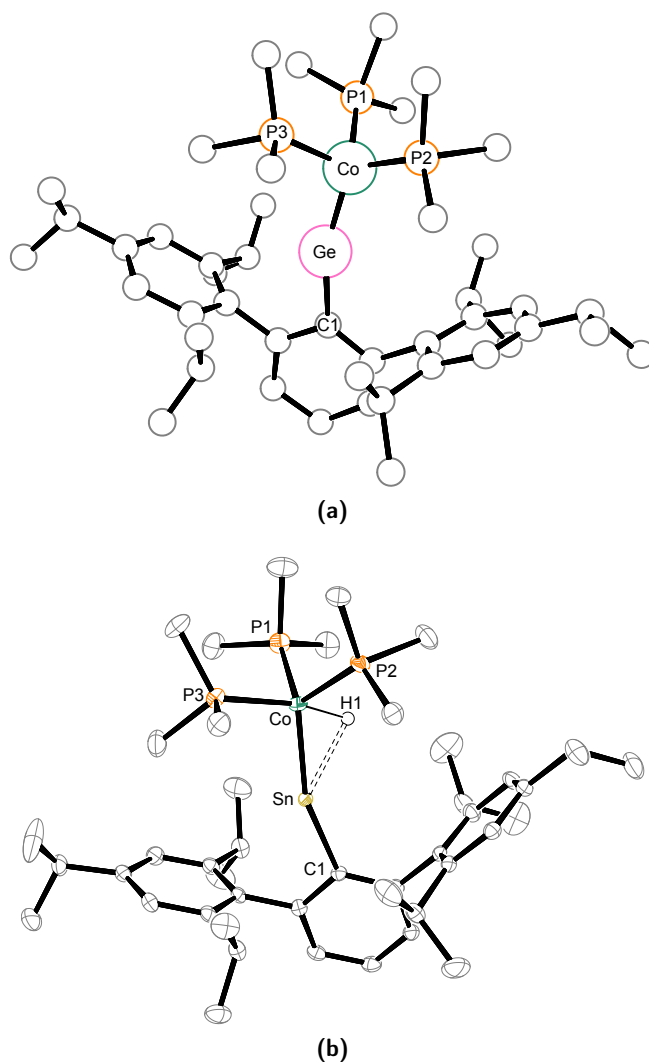


Abbildung 28: (a) PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von $[(Ar^*Ge)CoH(PMe_3)_3][BAR_4^F]$ (**26**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Das $[BAR_4^F]^-$ -Anion ist zur besseren Übersicht ausgeblendet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht. (b) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[(Ar^*Sn)CoH(PMe_3)_3][BAR_4^F]$ (**27**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, das $[BAR_4^F]^-$ -Anion und co-kristallisiertes *o*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **27**: C1–Sn 2.135(2), Sn–Co 2.2852(7), Sn–H1 2.16(4), Co–H1 1.43(4), C1–Sn–Co 159.31(7), C1–Sn–H1 122.0(11), Sn–Co–H100 66.4(16), Co–Sn–H100 37.3(11).

Das Hydrid H1 ist, im Vergleich zum Cobalthydridostannylen **25**, näher am Cobaltatom lokalisiert. Dennoch besteht eine agostische Wechselwirkung zum Zinnatom. Exakte Hydrid-Abstände sollen aufgrund der Natur von Röntgenstrukturanalysen jedoch

nicht diskutiert werden. Die Sn–Co-Bindungslänge ist mit 2.2852 Å nochmal deutlich kürzer als im Cobalthydridostannylen (mit 2.3681 Å bereits kürzer als zuvor kürzeste Zinn-Cobalt-Bindung mit 2.386 Å^[343]), weswegen im Cobaltstannavinyl-Kation die bislang kürzeste Zinn-Cobalt-Bindung besteht (Suche über CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors). Denkbar wären für die Molekülstrukturen hydridverbrückte Co=E-Doppelbindungen, wobei es dienlich ist, die Moleküle als kationisches $[\text{Ar}^*\text{E}]^+$ - und neutrales $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CoH}]$ -Fragment (also Co^{+1}) zu betrachten. Aber auch eine Interpretation als hydridverbrückte $\text{Co}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindungen ist nicht per se zu verwerfen, da FILIPPOU ähnliche Bindungswinkel als $\text{Nb}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindungssysteme interpretiert (C1–E–Nb [°]: 159.2 (E = Si), 164.0 (E = Ge), 160.9 (E = Sn)).^[208] Vergleichbare Struktur motive konnten letztlich nicht gefunden werden, wobei sie jedoch als protonierte Verwandte der Rhodiumtetrylidine $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ (E = Sn, Pb) von WIDEMANN im Arbeitskreis WESEMANN interpretiert werden könnten.^[15, 229] Die Bindungsverhältnisse müssten letztlich aber mit quantenchemischen Untersuchungen bewertet werden, wobei eine Interpretation als metalla-basierte, höhere Homologe der Vinylkationen^[366] angebracht scheint.

NMR-Spektroskopie: Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung (Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol) der Reaktionslösungen wird, wie bereits erwähnt, deutlich, dass neben der Bildung von Triphenylmethan (s, ≈ 5.37 ppm)^[322] auch GOMBERG's Dimer (**GD**)^[359–361] (≈ 4.88 ppm (br.), ≈ 5.82 ppm (dd), ≈ 6.27 ppm (dd)) und Wasserstoff (s, ≈ 4.44 ppm)^[323] beobachtet werden können. Der genaue Mechanismus der Ein-Elektronenübertragungsreaktionen ist nicht bekannt und wurde nicht genauer untersucht, jedoch fungieren sowohl das Tritylium- als auch das Tropylium-Ion als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.^[358–365] Die Hypothese eines tendenziell cobalt-lokalisierten Hydrides wird durch die ^1H -NMR-Spektren gestützt. Dort können die Hydrid-Resonanzen bei Raumtemperatur bei -15.16 ppm (**26**, $^2J_{31\text{P-H}} = 9.4$ Hz) und -15.48 ppm (**27**, $^2J_{\text{Sn-H}} = 381$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 14.6$ Hz) als Quartett-Multiplizitäten (und Zinnsatelliten) detektiert werden. Die minimal stärkere Hochfeld-Verschiebung des Zinnderivates im Vergleich zum Germaniumderivat könnte auf eine schwächere Tetrel-Hydrid-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Diese nimmt in entfernt ähnlichen Systemen *in silico* mit steigender Ordnungszahl ab.^[340] Die Hydrid-Resonanzen sind in Abbildung 29 graphisch dargestellt. Eine Quartett-Aufspaltung ist bei einer trigonal bipyramidalen Geometrie nur dann zu erwarten, wenn eine ausgeprägte Dynamik vorherrscht. Anderenfalls wären die Phosphorkerne magnetisch inäquivalent, wodurch beispielsweise eine Dublett-Triplett-Aufspaltung denkbar wäre.

Eine grundlegende Untersuchung der zugrundeliegenden Dynamik mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie wurde für diese Komplexe nicht durchgeführt, wohl aber für das (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**), welches später noch behandelt wird. Ein Grund hierfür ist unter anderem die beschränkte Kühlmöglichkeit, da für die Löslichkeit *o*-Difluorbenzol beigemischt werden muss (Schmelztemperatur −34 °C),^[367] welches im Rahmen der Messungen einfrieren kann.

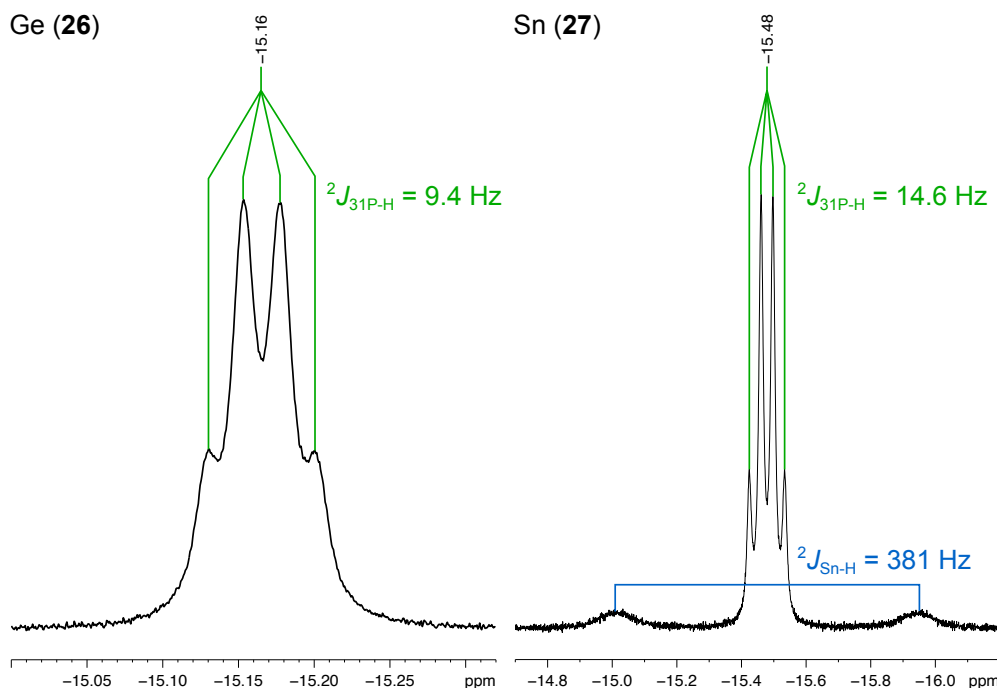


Abbildung 29: Cobalt-Hydrid-Resonanzen aus den ¹H-NMR-Spektren (400.11 MHz) der Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen [(Ar^{*}E)CoH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**26**: E = Ge, links; **27**: E = Sn, rechts).

Die ausgeprägte Dynamik wird darüber hinaus durch die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in Form von einzelnen Singulett-Resonanzen untermauert (E = Ge: 5.5 ppm und E = Sn: 5.1 ppm). Die ¹¹⁹Sn-Resonanz konnte bei 990 ppm als Singulett gefunden werden. Eine Kopplung zu den Phosphorkernen ist jedoch, konsistent zur ³¹P{¹H}-NMR-Resonanz, nicht zu beobachten. Das verwandte Rhodiumstannylidin Ar^{*}Sn≡Rh(PMe₃)₂(PPh₃) wurde bei 1149 ppm detektiert.^[15, 229] Aufgrund der ähnlichen chemischen ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung können, trotz der anfänglich interpretierten Sn=Co-Doppelbindung, sicherlich auch ähnliche Dreifachbindungsverhältnisse angenommen werden. Nichtsdestotrotz sind hierzu quantenchemische Interpretationen von Nöten.

Reflexion über die Bindungsverhältnisse und Einordnung in die Literatur: Die anfangs geplante Darstellung von Cobalt-Element-Dreifachbindungen ($\text{Co}\equiv\text{E}$) des Germaniums und des Zinns konnte im Rahmen dieses Systems nicht erreicht werden. Hierzu ist jedoch, neben der Molekülstruktur von **27**, eine qualitativ ausreichende Festkörper-Struktur des Germaniumderivates **26** notwendig. Die ersten Anhaltspunkte der Molekülstruktur des Zinnderivates **27** sprechen sowohl für einen Doppel- als auch Dreifachbindungscharakter, wobei die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung dies unterstützt.^[15, 229] Nichtsdestotrotz müssen quantenchemische Untersuchungen die Situation abschließend bewerten. Aufgrund der bislang kürzesten, isolierten Zinn-Cobalt-Bindung kann jedoch mindestens von Doppelbindungssystemen, also von metalla-basierten, höheren Homologen der Vinylkationen,^[366] ausgegangen werden. Auf Basis der DFT-Rechnungen und Untersuchungen zum noch folgenden Iridiumstannavinyl-Kation $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) kann jedoch, aufgrund der hohen, konstitutionellen Ähnlichkeit der Systeme (gleiche/ähnliche Ligandenanordnung), ebenfalls von Cobalttetrelavinyl-Kationen ausgegangen werden. Vergleichbare Bindungssituationen in Übergangsmetall-(Hydrid-)Verbindungen mit einer (kationischen) Metall-Gruppe 14-Element-Mehrfachbindung, wie später auch in den Iridiumtetrelavinyl-Kationen, sind bekannt für die Kombinationen $[\text{Ti}=\text{Sn}]^+$,^[254] $\text{HMo}=\text{Si}/[\text{HMo}=\text{Si}]^+$ bzw. $[\text{HMo}\equiv\text{Si}]^+$,^[368] $[\text{HOs}\equiv\text{Si}]^+ / [\text{HOs}=\text{Si}]^+$,^[369] $\text{HFe}=\text{Sn}/[\text{Fe}=\text{Sn}]^+$ ^[244] und für das Iridium: $[\text{HIr}=\text{Si}]^+$.^[370, 371] Die Cobalttetrelavinyl-Kationen erweitern somit das Feld der Mehrfachbindungen in Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-(Hydrid-)Verbindungen.

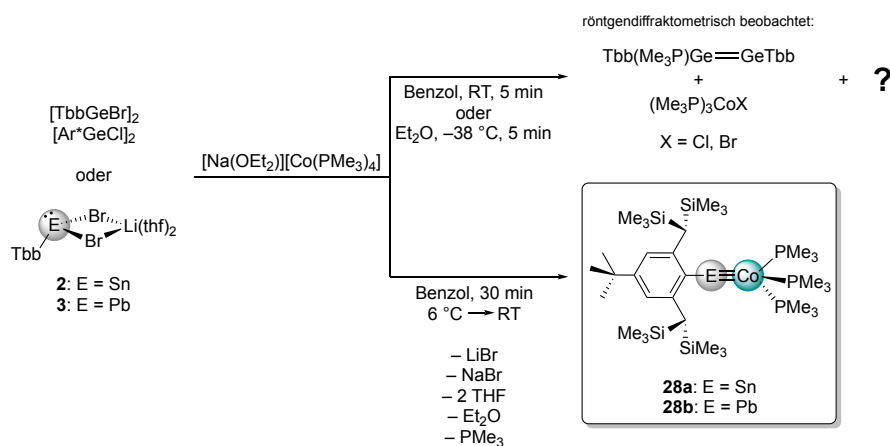
Reaktivitätsuntersuchungen zum Cobaltstannavinyl-Kation: Eine Reaktivitätsuntersuchung des Cobaltgermavinyl-Kations wurde im Rahmen der Dissertation nicht durchgeführt, es wird im Folgenden kurz auf das Zinnderivat eingegangen. Während sich mit Stickstoff-Gas, Wasserstoff-Gas und Hydrazin-Tetrahydrofuran-Lösung keine Reaktion manifestiert, zeigen Ammoniak- und Kohlenmonoxid-Gas eine Reaktion. Hier können jedoch keinerlei Aussagen über Produktbildungen angestellt werden, lediglich, dass kein Cobalt-Hydrid-Signal mehr im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden konnte. Durch die Umsetzung mit Wasser in Form von Bariumdichlorid-Monohydrat ist die Bildung des Hydrolyseproduktes $[(\text{Ar}^*\text{SnOH})-\text{Co}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ denkbar (^1H : 3.33 ppm, br. s und -16.21 ppm, m + Zinnsatelliten im Verhältnis 1:2). Aber auch Nebenprodukte wie Resonanzen von niedervalenten Zinnhydrid-Spezies zwischen 15 – 16.6 ppm konnten detektiert werden. Schlussendlich können keine genauen Aussagen über mögliche Produktspezies getroffen werden.

4.5.2.5 Cobalttetrylidine

Da bislang mit den ausgewählten Edukten keine Cobalt-Gruppe 14-Element-Dreifachbindungen zugänglich waren, wurde im folgenden Kapitel, ausgehend vom Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ($\text{Co(PMe}_3)_4$)^[372,373], das Cobalt-Nukleophil $[\text{Na(OEt}_2)][\text{Co(PMe}_3)_4]$ ^[345] dargestellt und gegenüber Gruppe 14-Element-Elektrophilen eingesetzt.

Zur Darstellung der hieraus erhältlichen Cobalttetrylidine wurden die Tbb-basierten, niedervalenten Tetrylidene $[\text{TbbGeBr}]_2$ ^[85] und $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li(thf)}_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) mit dem Cobalt-Nukleophil $[\text{Na(OEt}_2)][\text{Co(PMe}_3)_4]$ ^[345] bei Raumtemperatur in Benzol zur Reaktion gebracht. Im Falle des Germaniums kann instantan eine intensive Orange-Braunfärbung, für das Zinn eine sehr intensive Grün-Blaufärbung und für das Blei eine ebenso kräftige Braunfärbung beobachtet werden. Die niedervalenten Organogermaniumhalogenide $[\text{TbbGeBr}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ gehen eine Redoxreaktion mit dem Cobalt-Nukleophil ein (für $[\text{TbbGeBr}]_2$ selbst bei -38°C in Diethylether beobachtet). Röntgendiffraktometrisch konnten aus den Redoxreaktionen die Atomkonnectivitäten des phosphan-stabilisierten Digermins $\text{Tbb(Me}_3\text{P)Ge=GeTbb}$ und des literaturbekannten blauen $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CoCl}$ ^[350] (aus der Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$) bestimmt werden. Diese scheinen schlüssige Produkte zu sein, da das Cobaltatom von $-I$ auf $+I$ oxidiert und jeweils ein Germaniumatom im Dimer von $+II$ auf $+I$ reduziert wurde. Weitere Reaktionsprodukte sind nicht bekannt.

Dem hingegen zeigen die Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li(thf)}_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) unter Salzmetathese und Dissoziation eines Trimethylphosphan-Moleküls die Bildung der Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co(PMe}_3)_3$ (**28a**: E = Sn, **28b**: E = Pb) (Schema 54).



Schema 54: Darstellung der Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co(PMe}_3)_3$ (**28a**: E = Sn, **28b**: E = Pb).

Da vor allem das Bleiderivat bei der Reaktion einen schwarzen Feststoff bildet (Pb^0), wurden die Darstellungen schließlich bei $6\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$ durchgeführt. Dennoch bildet sich bei der Reaktion und auch bei der Lagerung bei Raumtemperatur (vor allem in Lösung) stets schwarzer Feststoff bzw. ein Bleispiegel. Aus diesem Grund wurde besonders das Bleiderivat **28b**, soweit möglich, bei niedrigen Temperaturen gehandhabt.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a**: $\text{E} = \text{Sn}$, **28b**: $\text{E} = \text{Pb}$) in *n*-Pentan, müssen die Extrakte unter vermindertem Druck so stark eingengt werden bis ein hochviskoses Öl vorliegt. Dieses wird im Anschluss zur Kristallisation für fünf Tage bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das überstehende Öl ($\text{E} = \text{Sn}$: dunkelgrün bzw. $\text{E} = \text{Pb}$: dunkelbraun) wird von den resultierenden großen tief-blauen (**28a**) bzw. tief-rot-braunen (**28b**) Kristallen abgenommen (**A**) und diese mit einem Spatel vom zähflüssigen Rückstand abgetrennt (**B**). Nach Zerkleinerung (**C**) der visuell schwarz erscheinenden Kristalle wird die Farbe jener erst deutlich. Abbildung 30 visualisiert die einzelnen Schritte und zeigt zudem kristalline Proben, welche in Benzol (**28a**) bzw. Toluol (**28b**) gelöst sind (**D**).

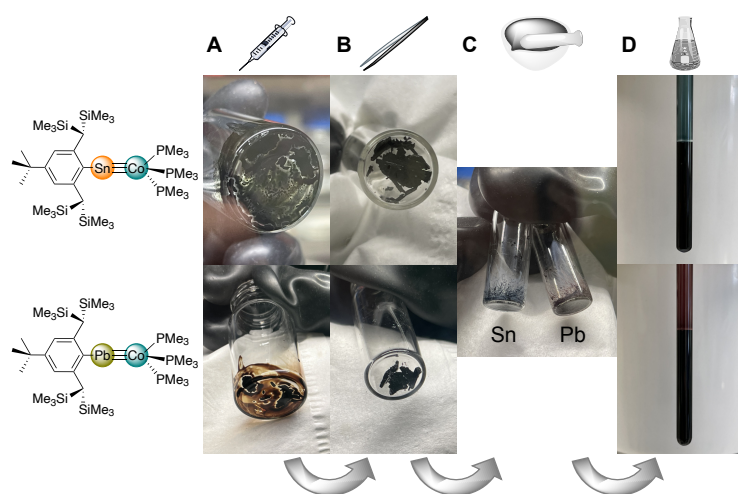


Abbildung 30: Aufarbeitungsschritte der Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a**: $\text{E} = \text{Sn}$, **28b**: $\text{E} = \text{Pb}$). **A:** Visuell schwarze Kristalle nach Abnehmen des viskosen Rückstands mittels Spritze. **B:** Nach Abtrennung der Kristalle vom zähflüssigen Rückstand mittels Spatel. **C:** Nach Trocknung und Zerkleinerung der Kristalle. **D:** Gelöste kristalline Proben in Benzol (**28a**) bzw. Toluol (**28b**).

Kristallstrukturanalyse: Die isolierten Einkristalle (*vide supra*) waren röntgenbeugungsfähig und lieferten die in Abbildung 31 graphisch dargestellten Molekülstrukturen. Die Molekülstrukturen sind untereinander isostrukturell und verdeutlichen die bemerkenswerten, fast linearen Bindungssituationen in den $[\text{C}-\text{E}-\text{Co}]$ -Fragmenten der Cobalttetrylidine mit $\text{C1}-\text{Sn}-\text{Co}$ 173.42° und $\text{C1}-\text{Pb}-\text{Co}$ 173.39° . Des Weiteren zeigen

sich die tetraedrischen Koordinationssphären der Cobaltzentren mit E–Co–P-Winkeln zwischen 110.16° und 113.92° . Bei der Betrachtung der Tetrel-Cobalt-Bindungen manifestieren sich bemerkenswert kurze Bindungslängen mit Sn–Co $2.2804 \text{ \AA}$ und Pb–Co $2.3315 \text{ \AA}$. Mittels CCDC-Suche (2022.1.0) konnten nach bestem Wissen und Gewissen des Autors nur fünf Verbindungen mit Co–Pb-Bindungen^[239,374–377] gefunden werden, wobei die Kürzesten in einer Cluster-Verbindung mit $2.5078 \text{ \AA}$ und $2.5735 \text{ \AA}$ gefunden wurden.^[239] Sn–Co-Bindungen sind in der Literatur deutlich häufiger, aber dennoch in überschaubarem Ausmaß zu finden. Die in der Literatur kürzeste Zinn-Cobalt-Bindung beträgt $2.386 \text{ \AA}$.^[343] Das bereits vorgestellte Cobalthydridostannylen **25** und das Cobaltstannavinyl-Kation **27** besitzen eine Sn–Co-Bindungslänge von $2.3681 \text{ \AA}$ bzw. $2.2852 \text{ \AA}$. Hierbei wird vor allem deutlich, dass die gefundene Bindung im Cobaltstannylen TbbSn≡Co(PMe₃)₃ (**28a**) nur marginal kürzer ist. Dies spricht für die hohe Bindungsordnung des Cobaltstannavinyl-Kations **27**, wodurch die These einer vorliegenden Dreifachbindung in diesem gestärkt wird.

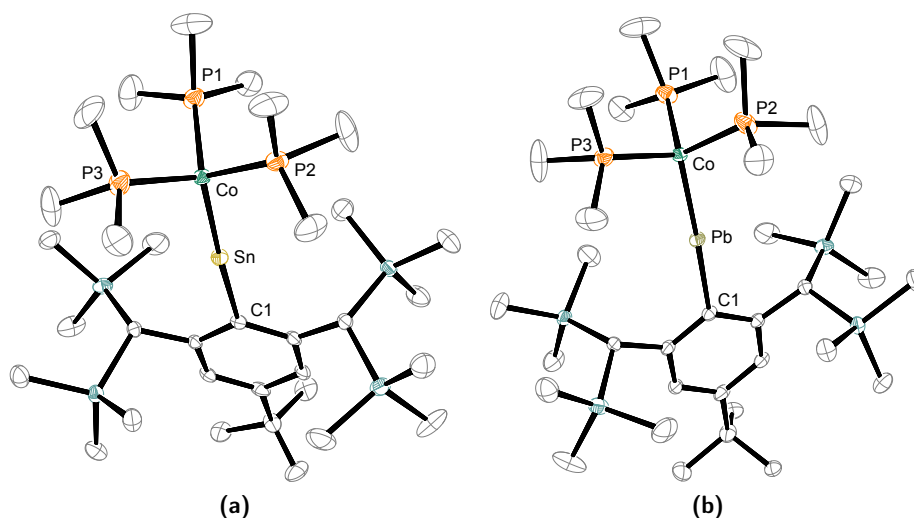


Abbildung 31: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen von (a) TbbSn≡Co(PMe₃)₃ (**28a**) und (b) TbbPb≡Co(PMe₃)₃ (**28b**), jeweils in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **28a**: C1–Sn $2.171(2)$, Sn–Co $2.2804(3)$, Co–P1 $2.1481(8)$, Co–P2 $2.1447(8)$, Co–P3 $2.1492(8)$, C1–Sn–Co $173.42(7)$, Sn–Co–P1 $112.58(2)$, Sn–Co–P2 $110.50(2)$, Sn–Co–P3 $113.92(3)$. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **28b**: C1–Pb $2.249(2)$, Pb–Co $2.3315(3)$, Co–P1 $2.1490(7)$, Co–P2 $2.1487(7)$, Co–P3 $2.1464(7)$, C1–Pb–Co $173.39(6)$, Pb–Co–P1 $112.54(2)$, Pb–Co–P2 $113.86(2)$, Pb–Co–P3 $110.16(2)$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die gefundenen Tetrel-Cobalt-Bindungen mit Abstand die Kürzesten der Literatur darstellen. Dies und die geometrischen Situationen dieser Komplexe untermauern das Vorliegen von E≡Co-Dreifachbindungen,

womit sie die ersten dieser Art wären. Diese Hypothese wird im Teil **DFT-Rechnungen** quantenchemisch verifiziert. Darüber hinaus sind die Verbindungen isoster^[378] zu den $[E\equiv MP_3]$ -Fragmenten der Rhodiumtetrylidine $Ar^*E\equiv Rh(PMe_3)_2(PPh_3)$ ($E = Sn, Pb$) von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN.^[15, 229] Dieser konnte auch bei der Synthese dieser das Ar^* -basierte Rhodium-Analogon beobachten ($Ar^*Sn\equiv Rh(PMe_3)_3$).^[15, 229]

NMR-Spektroskopie: Entgegen des tetraedrischen Tetraakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ($Co(PMe_3)_4$) zeigen die tetraedrischen Cobalttetrylidine $TbbE\equiv Co(PMe_3)_3$ (**28a**: $E = Sn$, **28b**: $E = Pb$) keinen Paramagnetismus. Dies liegt darin begründet, dass das Cobaltatom in den Cobalttetrylidinen über die Oxidationsstufe $-I$ (E^{+II}) verfügt und damit ein geschlossenschaliges d^{10} -Cobalt-Fragment vorliegt. Somit liegen keine ungepaarten Elektronen vor, weshalb die Verbindungen diamagnetisch sind und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Cobaltplumbylidins fiel auf, dass dieses, trotz gelöster kristalliner Proben, verbreiterte NMR-Resonanzen zeigte. Nach Lagerung der Probe über mehrere Stunden konnten scharfe Signale detektiert werden. Vermutlich ist dies auf paramagnetische, synthesebedingte Schwebstoffe, die sich nach einer gewissen Zeit absetzen, zurückzuführen. Optisch sind zwar keine Schwebstoffe zu vernehmen, jedoch sind beide Cobalttetrylidine in Lösung sehr viskos und so intensiv gefärbt, dass visuelle Einschätzungen diesbezüglich nur bedingt aussagekräftig sind. Aufgrund der hohen Symmetrie und Dynamik in den Cobalttetrylidinen sind die 1H -NMR-Spektren erwartungsgemäß unauffällig.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigen bei 14.6 ppm (**28a**) und 35.6 ppm (**28b**) etwas verbreiterte Singulett-Resonanzen ohne Tetrel-Satelliten, wobei der Schweratomeinfluss des Bleis hier eher gering ausfällt. Die $^{31}P\{^1H\}$ -Singulett-Signale bekräftigen die tetraedrische Koordinationssphäre des Cobaltatoms in Lösung.

Sowohl die ^{119}Sn - als auch die $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Resonanz kann als verbreitetes Signal bei 1100 ppm gefunden werden. Eine ^{207}Pb -NMR-Resonanz konnte bis dato nicht gefunden werden, was ebenfalls auf Verbreiterungen zurückzuführen sein könnte. Diese Befunde stehen im Kontrast zu den Rhodiumtetrylidinen $Ar^*E\equiv Rh(PMe_3)_2(PPh_3)$ ($E = Sn, Pb$) von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN, welche aufgelöste Multiplizitäten zeigen.^[15, 229] Nichtsdestotrotz liegt die ^{119}Sn -NMR-Resonanz (1100 ppm) des Cobaltstannylidins sehr nahe an der des Rhodiumstannylidins (1149 ppm)^[15, 229] und im Bereich bekannter Metallstannylidine des Niobs (830 ppm),^[208] Molybdäns (1040 ppm)^[219] und Mangans (761 ppm).^[226] Dieser Befund kohäriert mit der Stannylidin-Struktur in Lösung. Des Weiteren wurde anhand der chemischen ^{119}Sn -NMR-Verschiebung die

^{207}Pb -NMR-Verschiebung mittels WRACKMEYERS Korrelation (Kapitel 2.8.2 ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie; $\delta(^{207}\text{Pb}^{\text{II}}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}^{\text{II}}) + 2336$) berechnet (5966 ppm).^[273] Bei 0 °C konnte ein breites Signal bei 5022 ppm detektiert werden. Dieses liegt sowohl in der Nähe des Bereiches der WRACKMEYER-Korrelation als auch des Rhodiumplumbylids $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ von WIDEMANN (5729 ppm).^[15, 229] Die Verbreiterungen korrelieren aller Wahrscheinlichkeit nach mit der hohen Dynamik der Cobalttetrylidine, weshalb durch NMR-spektroskopische Untersuchung bei variablen Temperaturen schärfere Aufspaltungen denkbar sind. Dies bezüglich wurden indes keine näheren Untersuchungen angestellt.

DFT-Rechnungen: Basierend auf den geometrie-optimierten Molekülstrukturen von **28a** und **28b** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Bindungssituationen der Dreifachbindungen mittels NBO-Analyse^[379] (NBO = Natürliche Bindungsorbitale) und dem Programm ORCA4.2.1^[380–382] zu untersuchen. Hierdurch konnte festgestellt werden, dass das kationische Tetrylidin-Fragment $[\text{TbbE}]^+$ eine σ -Hinbindung zum Cobaltatom und das anionische Cobalt- $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Co}]^-$ -Fragment eine doppelte π -Rückbindung zum Gruppe 14-Element (σ -Donor und π -Akzeptor) aufweist, weshalb $\text{E}\equiv\text{Co}$ -Dreifachbindungen formuliert werden können. Die Abbildungen 32 (E = Sn) und 33 (E = Pb) zeigen die relevanten NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) der Dreifachbindungen. Die Beiträge der Atome zu den σ - und π -Bindungen sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Das Tetrelatom liegt demnach formal in der Oxidationsstufe +II vor und das Cobaltatom in der Oxidationsstufe –I (d^{10}). Dieser Befund ist analog zu den Rhodiumtetrylidinen $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ von WIDEMANN (E = Sn, Pb).^[15, 229]

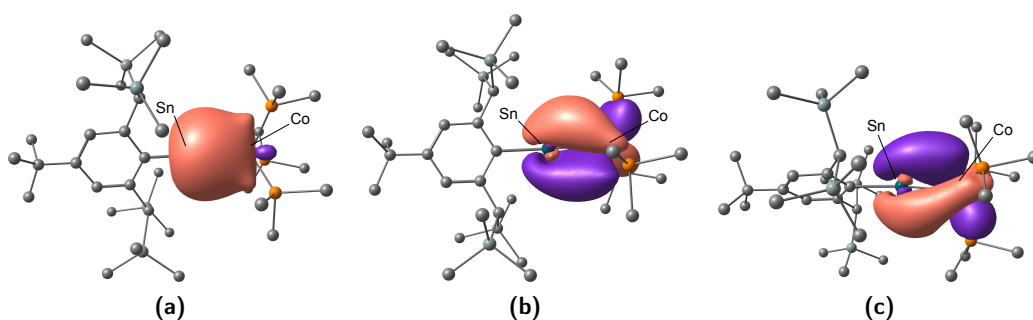


Abbildung 32: Darstellung der NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) von $\text{TbbSn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a**) mit den signifikanten Beiträgen des Zinn- und des Cobaltatoms zu den σ - und π -Bindungen. **(a)** σ : 9.820 % Co [s (97.64 %), p (2.31 %), d (0.05 %)], 85.960 % Sn [s (93.77 %), p (6.15 %), d (0.06 %), f (0.02 %)]; **(b)** π : 80.599 % Co [p (0.01 %), d (99.99 %)], 15.487 % Sn [p (99.61 %), d (0.30 %), f (0.09 %)]; **(c)** π : 77.820 % Co [s (0.02 %), p (0.01 %), d (99.97 %)], 18.192 % Sn [s (0.02 %), p (99.66 %), d (0.25 %), f (0.07 %)].

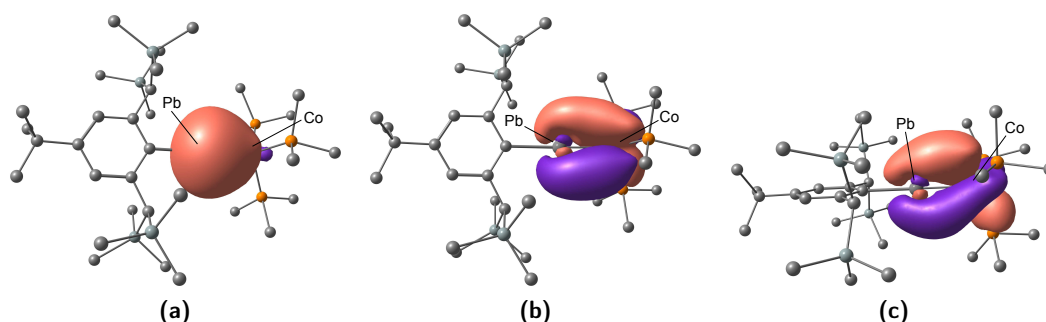
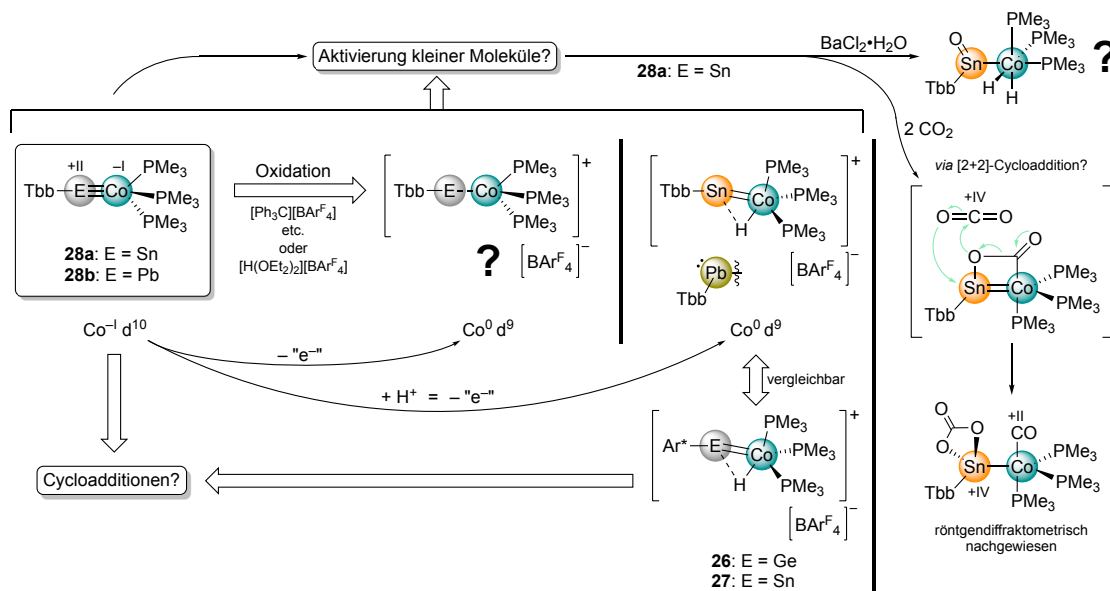


Abbildung 33: Darstellung der NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) von $\text{TbbPb}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28b**) mit den signifikanten Beiträgen des Blei- und des Cobaltatoms zu den σ - und π -Bindungen. **(a)** σ : 8.395 % Co [s (97.02 %), p (2.75 %), d (0.23 %)], 88.361 % Pb [s (96.09 %), p (3.85 %), d (0.04 %), f (0.02 %)]; **(b)** π : 81.561 % Co [p (0.01 %), d (99.99 %)], 14.224 % Pb [p (99.52 %), d (0.36 %), f (0.12 %)]; **(c)** π : 78.123 % Co [p (0.01 %), d (99.99 %)], 17.760 % Pb [p (99.66 %), d (0.23 %), f (0.11 %)].

Einordnung in die Literatur: Die Cobalttetrylidine sind in der Literatur bis dato einzigartig und reihen sich zu den Metalltetrylidinen von den Gruppen um POWER, TOBITA, HASHIMOTO, HADLINGTON, WESEMANN und vor allem FILIPPOU ein. Hierzu gehören die $\text{E}\equiv\text{M}$ -Dreifachbindungen der Übergangsmetalle (M) Niob,^[208,209] Chrom,^[210] Molybdän,^[209–219] Wolfram,^[209,210,212,214–216,220–225] Mangan,^[209,226] Rhenium,^[209,227] Eisen,^[228] Rhodium^[15,229] und Nickel.^[230] In welchen Element-Übergangsmetall-Kombinationen diese bekannt sind, ist in Schema 16 (Kapitel 2.6.3 *Metalltetrylidine*) zu sehen. Aufgrund der $\text{E}\equiv\text{Co}$ -Dreifachbindungen sind die Cobalttetrylidine höhere Cobaltcarbin-Analoga. In der Literatur sind lediglich zwei strukturell charakterisierte Cobaltcarbine bekannt, nicht aber höhere Carbin-Analoga ($\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$).^[383,384] Die Suche erfolgte mittels CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors.

Reaktivitätsuntersuchungen und Ausblick: Im Rahmen dieser Dissertation war es dem Autor nicht mehr möglich die Reaktivität der Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a**: $\text{E} = \text{Sn}$, **28b**: $\text{E} = \text{Pb}$) ausgiebig zu untersuchen. Dennoch wäre die Redoxchemie (Cyclovoltammetrie) der Dreifachbindung von hohem Interesse. Durch eine einfache Oxidation des Co^{-1} -Zentrums (d^{10}), z.B. mittels Tritylium- oder auch Ferrocenium-Ionen, könnte das ionische $[\text{TbbECo}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (Co^0 , d^9) erzeugt werden, welches paramagnetische Eigenschaften besitzen könnte. Aber auch eine Oxidation durch die Protonierung des Cobalt-Zentrums wäre durchaus denkbar und sollte die zu $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**: $\text{E} = \text{Ge}$; **27**: $\text{E} = \text{Sn}$) analogen Cobaltstanna- und -plumbavinyl-Kationen liefern. Je nach elektronischer Situation sind statt den Tetrelavinyl-Kationen auch kationische Cobaltotetrylene ($\text{E} = \text{Sn}$, Pb) denkbar.

Sowohl die hypothetischen Produkte als auch die Cobalttetrylidine **28a** und **28b** selbst sind prädestiniert für Reaktivitätsuntersuchungen zu möglichen Cycloadditionsreaktionen oder zur Aktivierung kleiner Moleküle. Eine kleine Übersicht der vielversprechenden Gedanken und der teils durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen ist in Schema 55 graphisch dargestellt.



Schema 55: Vorgeschlagene und teils durchgeführte Reaktivitätsuntersuchungen zu den Cobalttetrylidinen **28a** und **28b** mit dem Fokus auf der Aktivierung kleiner Moleküle.

Die folgenden Ergebnisse und die dazugehörigen analytischen Daten sind nicht vollständig, werden jedoch aufgrund ihres vielversprechenden Potentials zu interessanten Reaktivitäten und Aktivierungen von kleinen Molekülen kurz vorgestellt.

Erste Untersuchungen zur Protonierung der Cobalttetrylidine mittels BROOKHARTS Säure^[385] ergaben im Falle des Cobaltstannylidins **28a** die Bildung des zu **27** analogen Cobaltstannavinyl-Kations (NMR-spektroskopisch und röntgendiffraktometrisch bestätigt – Einkristalle aus *o*-Difluorbenzol/*n*-Pentan bei -38°C). Dies soll aber nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit sein, jedoch ist somit die Annahme plausibel, dass die Metalltetrylvinyl-Kationen ($[\text{RE}=\text{M}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$), welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden und noch werden, die entsprechenden protonierten Metalltetrylidine ($\text{RE}\equiv\text{M}(\text{PMe}_3)_3$) darstellen.

Die Protonierung von **28b** zeigt die Bildung des zum später vorgestellten $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PET}_3)_3][\text{BARF}_4]$ (**38b**) analogen kationischen Cobaltplumbylens, was NMR-spektroskopisch bewiesen werden konnte.

Mit molekularem Wasserstoff zeigt **28a** eine langsame Reaktion bei Raumtemperatur, bei der sowohl Zinnhydrid- als auch Cobalthydrid-Spezies NMR-spektroskopisch gefunden wurden. Das Cobaltplumbylidin **28b** zeigt eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber der Wasserstoff-Addition, weshalb noch keine genauen Aussagen über mögliche Produkte getroffen werden können (ein intermediäres Metallhydridoplumbyliden scheint schlüssig).

Während mit Trimethylsilylacetylen das Cobaltstannylidin **28a** keinerlei Reaktion zeigt, ist mit Kohlenmonoxid die Substitution mindestens eines Trimethylphosphan-Liganden zu beobachten. Das Cobaltplumbylidin **28b** zeigt mit Trimethylsilylacetylen ebenfalls keine Reaktion, jedoch findet mit Kohlenstoffdioxid bei Raumtemperatur eine Zersetzung statt (Bleispiegel).

Das Cobaltstannylidin **28a** hingegen zeigt unter Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre unter Reaktion mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid formal eine Redoxreaktion („ $\text{Sn}^{+II} + 2\text{CO}_2 \longrightarrow \text{Sn}^{+IV} + \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ “). Mechanistisch könnte die Reaktion im ersten Schritt über eine [2+2]-Cycloaddition mit einem CO_2 -Molekül an der $\text{Sn}\equiv\text{Co}$ -Bindung erklärt werden. Indizien hierfür gab es allerdings nicht. Diese CO_2 -Aktivierung, unter Bildung des Carbonatstannylcobaltcarbonyls, sollte in Zukunft weiter verfolgt werden. Bislang liegt lediglich ein Konnektivitätsbeweis von rot-orangefarbenen Kristallen aus einer Benzol-Lösung vor.

Für die Reaktion mit Wasser kann NMR-spektroskopisch eine Cobaltdihydrid-Spezies, deren Hydrid-Signal Zinnsatelliten trägt, gefunden werden. Die Position des Sauerstoffatoms ist nicht bekannt, die Bildung des gezeigten Zinnoxids wäre denkbar. Interessant zu untersuchen wäre somit auch die Reaktivität gegenüber Ammoniak.

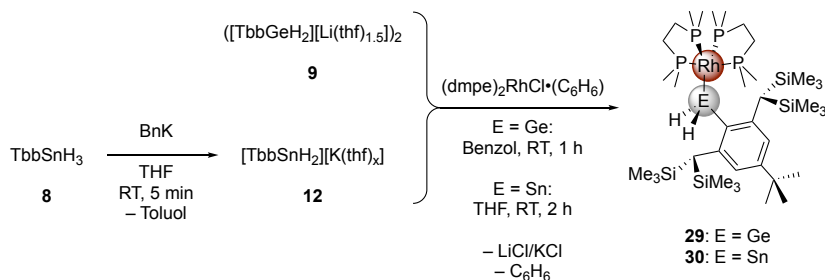
Eine Redoxreaktion zwischen **28a** und dem Tritylium-Ion konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden (GOMBERG's *Dimer*).^[359–361]

Aufgrund der gezeigten Reaktivitäten sollten die Cobalttetrylidine in Zukunft weiter untersucht werden.

4.5.2.6 Dihydridotetrylrhodium-Komplexe

Parallel zu den Arbeiten von WIDEMANN im Arbeitskreis WESEMANN, der unter anderem über die Umsetzung der Organodihydridotetryl-Anionen $[\text{Ar}^*\text{EH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit dem Rhodium-Elektrophil $(\text{dmpe})_2\text{RhCl}$ die Organodihydridotetryl-Rhodiumkomplexe $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Ar}^*$ isolieren und charakterisieren konnte ($\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$),^[15, 229] wurden die entsprechenden Tbb-analogen Komplexe $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Tbb}$ synthetisiert.

Zur Synthese wurden die Organodihydridotetryl-Anionen $([\text{TbbGeH}_2][\text{Li}\{\text{thf}\}_{1.5}])_2$ (**9**) und $[\text{TbbSnH}_2][\text{K}(\text{thf})_x]$ (**12**) (*in situ* in Tetrahydrofuran erzeugt) in Benzol bzw. Tetrahydrofuran mit $(\text{dmpe})_2\text{RhCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{dmpe})_2\text{RhCl}$ zeigt etwa ein synthesebedingtes Äquivalent Benzol) umgesetzt, woraus leuchtend-orangefarbene Lösungen resultieren (Schema 56).



Schema 56: Darstellung der Organodihydridotetryl-Rhodiumkomplexe $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Tbb}$ (**29**: $\text{E} = \text{Ge}$; **30**: $\text{E} = \text{Sn}$) entsprechend der terphenyl-basierten Analoga von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN.^[15, 229]

Während das Zinnderivat **30** nach Extraktion und Kristallisation aus *n*-Pentan bei -38°C mit 68%iger Ausbeute sauber in einkristalliner Form isoliert werden kann, kann das Germaniumderivat lediglich unrein, ob nach Extraktion in 60%iger Ausbeute oder in geringer kristalliner Menge aus *n*-Pentan bei -38°C , erhalten werden. Darüber hinaus war es nur durch Waschen mit wenig Acetonitril möglich das Germaniumderivat unter hohem Ausbeuteverlust etwas besser aufzureinigen. Die leuchtend-orangefarbenen Feststoffe sind raumtemperatur-stabil.

Kristallstrukturanalyse: Die so erhaltenen Einkristalle (*vide supra*) waren in beiden Fällen für die Röntgendiffraktometrie geeignet. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 34 graphisch dargestellt, wobei deutlich wird, dass das Rhodiumatom jeweils eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre mit einer freien Koordinationstelle besitzt. Zusätzlich sind die Molekülstrukturen zwar in guter Übereinstimmung mit den terphenyl-basierten Analoga, besitzen aber eine andere geometrische Anordnung um das

Rhodiumatom.^[15,229] Darüber hinaus ist die Rh–Ge-Bindungslänge mit 2.5246 Å (**29**) vergleichbar lang, aber die Rh–Sn-Bindungslänge mit 2.65054 Å (**30**) signifikant kürzer (E = Ge: 2.51985 Å und E = Sn: 2.7801 Å).^[15,229] Der Grund hierfür ist unbekannt, jedoch ist die Bindungslänge fast identisch wie im (dppp)(1,5-cod)Rh–SnCl₃ (2.650 Å) (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan).^[386]

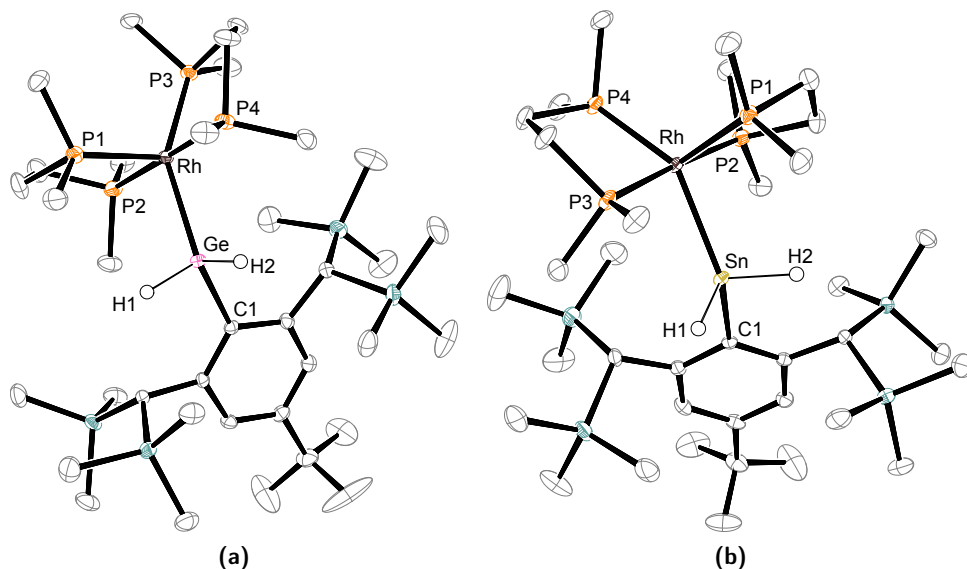


Abbildung 34: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen von (a) (dmpe)₂Rh–GeH₂Tbb (**29**) in monokliner Raumgruppe *C*2/*c* und (b) (dmpe)₂Rh–SnH₂Tbb (**30**) in monokliner Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Darüber hinaus kristallisiert **29** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. H1 und H2 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Aufgrund der starken Fehlordnung im zweiten Molekül wird auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel dessen verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **29**: C1–Ge 2.048(3), Ge–Rh 2.5246(4), Ge–H1 1.49(4), Ge–H2 1.57(4), C1–Ge–Rh 134.27(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **30**: C1–Sn 2.2395(15), Sn–Rh 2.65054(16), Sn–H1 1.610(9), Sn–H2 1.690(9), C1–Sn–Rh 135.09(4).

NMR-Spektroskopie: Die Anordnung der Liganden am Rhodiumatom im Festkörper scheint keinen Einfluss auf das Verhalten in Lösung zu besitzen. Es manifestiert sich ein dynamischer Austausch analog zu den terphenyl-basierten Systemen ((dmpe)₂Rh–EH₂Ar* mit E = Ge, Sn).^[15,229] Dieser wird in den ¹H- und zudem in den ¹¹⁹Sn- sowie ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren deutlich. Die tetrelgebundenen Hydride zeigen Quintett-Resonanzen (mit Zinnsatelliten) durch die Kopplung zu vier äquivalenten Phosphorkernen bei **29**: 4.27 ppm (³*J*_{31P-H} = 9.9 Hz) und **30**: 4.74 ppm (¹*J*_{119Sn-H} = 730 Hz, ¹*J*_{117Sn-H} = 698 Hz, ³*J*_{31P-H} = 9.9 Hz). Umgekehrt und hierzu konsistent sind die

Kopplungsmuster der Zinnresonanzen bei -323 ppm im ^{119}Sn - (Dublett vom Triplett, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{103}\text{Rh}} = 398$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn}-\text{H}} = 739$ Hz) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Dublett vom Quintett, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{103}\text{Rh}} = 394$ Hz, $^2J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 69$ Hz). Die Quintett-Aufspaltung durch die Phosphorkern-Kopplungen geht im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, genauso wie beim $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*$, durch die große Linienbreite unter.^[15,229] Außerdem ist die chemische Verschiebung typisch für tetravalente Zinnkerne^[267,268] und zusätzlich fast identisch mit der des Terphenyl-Analogons $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*$ (-325 ppm).^[15,229] Infolge der identischen Spektren ist keines graphisch dargestellt.

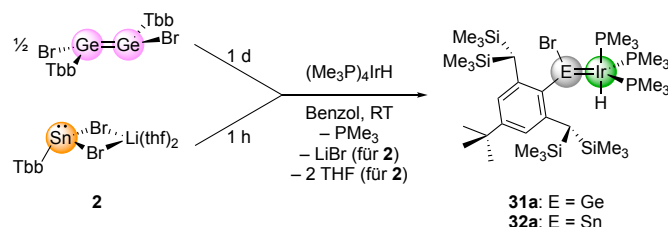
Schlussfolgerung: Die Darstellung der Organodihydridotetryl-Rhodiumkomplexe **20** und **21** untermauern die Nukleophilie der Organodihydridotetryl-Anionen **9** und **12**. Zudem zeigen die Anionen **9** und **12**, dass es mit diesen möglich ist, Tbb-basierte Übergangsmetalltetryl-Komplexe aufzubauen. Des Weiteren sind die Tbb-basierten Organodihydridotetryl-Rhodiumkomplexe in guter Übereinstimmung mit den terphenyl-analogen Systemen $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{EH}_2\text{Ar}^*$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) von WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN.^[15,229]

4.5.2.7 Hydridoiridiumtetrylidene des Germaniums und Zinns

Aufgrund der Elektrophilie der niedervalenten Organoelement(II)-halogenide $[\text{TbbGeBr}]_2$ und $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: $\text{E} = \text{Sn}$; **3**: $\text{E} = \text{Pb}$) wurde als synthetisch zugänglicher, literaturbekannter Iridiumkomplex unter anderem das Tetraakis(trimethylphosphan)iridium(I)-hydrid $((\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH})$ ^[346] gewählt. Dieses sollte aufgrund der vier Trimethylphosphan-Substituenten (starker σ -Donor)^[327] eine ausgeprägte Nukleophilie besitzen. Infolge einer hohen Dynamik manifestiert sich im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur eine Quintett-Resonanz für das Iridium-Hydrid (-13.80 ppm, $^2J_{^{31}\text{P}-\text{H}} = 5.9$ Hz) und eine einzelne Singulett-Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (-57.8 ppm).^[346] Die durchgeführte Synthese, welche angelehnt an der Literatur erfolgte, ist im Kapitel 6.2 *Synthesen* genauer beschrieben.^[346]

Das Iridiumhydrid $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ wird bei Raumtemperatur in Benzol mit dem Dimeren $[\text{TbbGeBr}]_2$ bzw. dem Stannylidenat **2** zu den Hydridoiridiumtetrylidenen $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: $\text{E} = \text{Ge}$; **32a**: $\text{E} = \text{Sn}$) über eine Phosphan-Liganden-Substitution umgesetzt (Schema 57). Eine analoge Umsetzung mit dem Plumbylidenat **3** zeigt zum Großteil keine bzw. nur eine geringe Umsetzung zu einem unbekannten Produkt und wurde deshalb nicht weiter verfolgt. Die Hydridoiridiumtetrylidene $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: $\text{E} = \text{Ge}$; **32a**: $\text{E} = \text{Sn}$) können nach Extraktion mit *n*-Pentan in Form von orangefarbenen ($\text{E} = \text{Ge}$) bzw. orange-roten ($\text{E} = \text{Sn}$) raumtemperatur-stabilen Feststoffen in 96- bzw. 95%iger Ausbeute isoliert werden. Für syn-

thetische Zwecke sind die erhaltenen Reinheiten ausreichend (*via* NMR-Spektroskopie für E = Ge: etwa 95 % Reinheit; E = Sn: mindestens 92 %, wobei lediglich das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Nebenprodukt im Integrationsverhältnis 92:8 zeigt). Zur Verbesserung der Reinheit kann aus konzentrierten *n*-Pentan- (E = Ge, Sn) oder Toluollösungen (E = Sn) bei -38°C kristallisiert werden.



Schema 57: Darstellung der Hydrido-iridium-tetraphosphenylidene ($\text{TbbEBr}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) über Phosphan-Substitution.

Kristallstrukturanalyse: Lediglich die erhaltenen Einkristalle des Germaniumderivates **31a** (*vide supra*) waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet. Über die Kristalle von **32a** konnten nur die Atomkonnectivitäten bestimmt werden, welche **31a** entsprechen. Die erhaltene Molekülstruktur von **31a** ist in Abbildung 35 abgebildet.

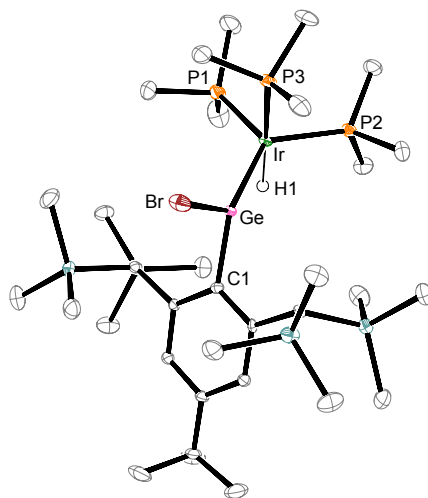


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{TbbGeBr}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) in monokliner Raumgruppe $P2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Ge 1.982(3), Ge–Br 2.4562(4), Ge–Ir 2.2879(3), Ir–P1 2.2687(10), Ir–P2 2.2791(9), Ir–P3 2.3157(9), Ir–H1 1.62(4), C1–Ge–Ir 140.79(8), C1–Ge–Br 96.31(8), Ir–Ge–Br 122.772(15).

Die Molekülstruktur bestätigt die Trimethylphosphan-Substitution durch das Germylidenfragment $[\text{TbbGeBr}]$. Die Geometrie und die Bindungswinkel am trigonal planaren

Germaniumatom (C1–Ge–Ir 140.79(8)°, C1–Ge–Br 96.31(8)°, Ir–Ge–Br 122.772(15)°; Winkelsumme: 359.9°) sprechen für eine Ge=Ir-Doppelbindung. Hinzu kommt, dass die ermittelte Ge–Ir-Bindungslänge mit 2.2879 Å die bislang kürzeste Germanium-Iridium-Bindung darstellt. Die bisher kürzeste Bindung der Literatur, welche zudem als Einfachbindung formuliert wird, beträgt 2.325 Å^[387] (Suche über CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors; vgl. auch formulierte Ge=Ir-Doppelbindung von TILLEY: 2.339 Å^[388]). Darüber hinaus kann das Strukturmotiv mit dem Hydridoiridiumstannyliden (Ph₃P)₂(OC)(H)Ir=(ClSnAr*) von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN verglichen werden, welches er ebenfalls als Doppelbindung interpretierte.^[15]

NMR-Spektroskopie: Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bestätigen ebenfalls die Phosphan-Substitution durch das Germyliden- bzw. Stannylidenfragment [TbbEBr] anhand von freiem Trimethylphosphan (≈ –62 ppm).^[347] Des Weiteren manifestieren sich für die Hydridoiridiumtetrylidene **31a** und **32a** scharfe Singulett-Resonanzen bei –45.6 ppm (**31a**) und –43.7 ppm mit Zinnsatelliten (²J_{Sn-31P} = 598 Hz). Diese Befunde sprechen für eine sehr hohe Dynamik, da durch die Fünffachkoordination am Iridiumatom eine höhere Multiplizität zu erwarten wäre. In Korrelation hiermit sind die gefundenen Quartett-Resonanzen (flankiert von Zinnsatelliten) in den ¹H-NMR-Spektren für die iridiumgebundenen Hydride: –11.82 ppm (**31a**, ²J_{31P-H} = 20.8 Hz) und –12.65 (**32a**, ²J_{Sn-H} = 219 Hz, ²J_{31P-H} = 18.6 Hz). Zur Erinnerung: Für die Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen [(Ar*E)CoH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**26**: E = Ge; **27**: E = Sn) konnten die gleichen Multiplizitäten detektiert werden (*vide supra*, Abbildung 29). Die stärkere Hochfeld-Verschiebung des Zinnderivates im Vergleich zum Germaniumderivat könnte auf eine schwächere Tetrel-Hydrid-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Diese nimmt in entfernt ähnlichen Systemen *in silico* mit steigender Ordnungszahl ab.^[340]

In Anbetracht des gut zugänglichen (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) und der Tatsache, dass eine Löslichkeit in Toluol-d₈ besteht, wurden bei variabler Temperatur (–80 °C bis Raumtemperatur) ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Vermessungen unternommen. Vor jeder Messung wurde zur Äquilibration der Temperatur zehn Minuten gewartet. Die tatsächliche Temperatur wurde jedoch mit der Methode von VAN GEET mittels Methanol-Kapillare bestimmt.^[389,390] Anschließend wurden die NMR-Spektren durch Dr. KLAUS EICHELE in der Arbeitsgruppe WESEMANN mit gNMR 5.0^[391] analysiert, wobei die Analyse der Austauschraten *k* mit ACTPAR^[392] erfolgte, einem nicht-linearen Programm für kleinste Quadrate, das Fehler in beiden Dimensionen berücksichtigt. Die entsprechenden Zusammenfassungen der ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sind in Abbildung 36 (¹H) und 37 (³¹P{¹H}) graphisch dargestellt. Die Einzelheiten zu den Simulationen des AB₂X- bzw. AB₂-Spinsystems sind in Tabelle 4 aufgeführt.

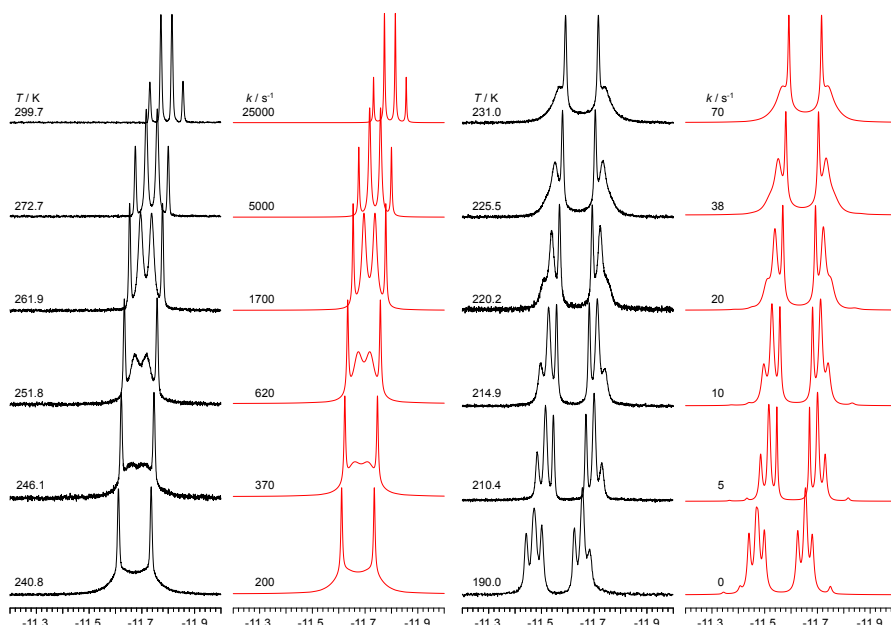


Abbildung 36: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) ^1H -NMR-Spektren (500.13 MHz) von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur. Die Einzelheiten zu den Simulationen des AB_2X -Spinsystems sind in Tabelle 4 aufgeführt.

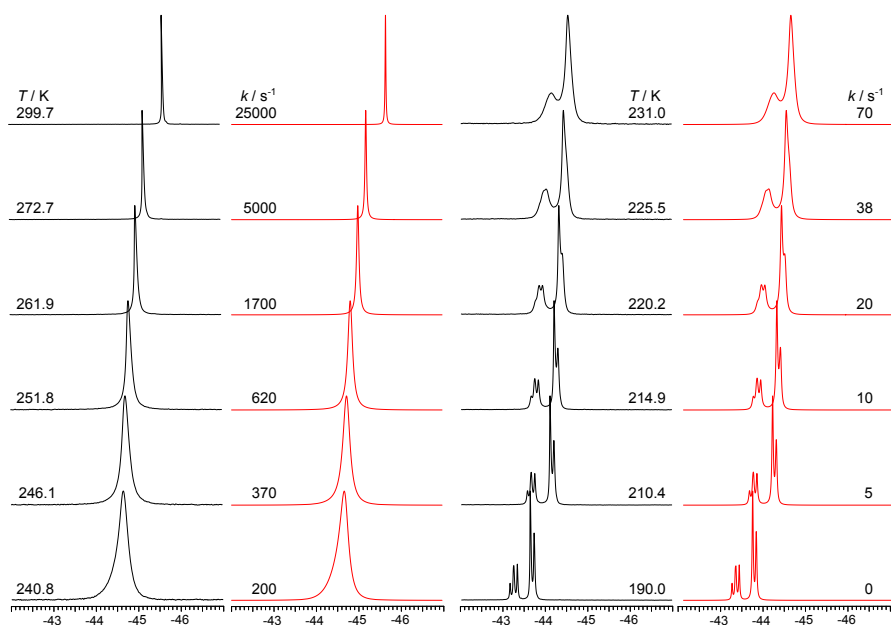


Abbildung 37: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.46 MHz) von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur. Die Einzelheiten zu den Simulationen des AB_2 -Spinsystems sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der berechneten kinetischen Austauschraten k und der Parameter (chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J), die bei der Simulation der ^1H - (AB_2X -Spinsystem) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (AB_2 -Spinsystem) NMR-Spektren von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) bei variabler Temperatur (T) verwendet wurden.

T [K]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		^1H		$^2J_{\text{AB}}$ [Hz]	$^2J_{\text{AX}}$ [Hz]	$^2J_{\text{BX}}$ [Hz]	k [s^{-1}]
	$\delta(\text{A})$ [ppm]	$\delta(\text{B})$ [ppm]	$\delta(\text{X})$ [ppm]					
190.05	−43.25	−43.68	−11.56		−17.5	94.9	−15.9	0
210.36	−43.67	−44.16	−11.61		−18.1	94.6	−16.4	5
214.92	−43.75	−44.26	−11.62					10
220.16	−43.85	−44.37	−11.63					20
225.47	−43.95	−44.48	−11.64					38
231.04	−44.06	−44.59	−11.65					70
240.79	−44.23	−44.79	−11.67					200
246.07	−44.32	−44.90	−11.69					370
251.81	−44.42	−45.01	−11.70					620
261.93	−44.59	−45.20	−11.72					1700
272.66	−44.76	−45.40	−11.74					5000
299.68	−45.19	−45.89	−11.79		−18.1	94.6	−16.4	25000

Ähnliche ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden ebenfalls für weitere Verbindungen im Laufe der Arbeit beobachtet. Aufgrund der hohen Reinheit von **31a** durch Kristallisation und bedingt durch die eingeschränkte Löslichkeit der bereits und auch später behandelten kationischen Komplexe bzw. den Gefrierpunkt von *o*-Difluorbenzol ($-34\text{ }^\circ\text{C}^{[367]}$), wurden die Messungen bei variabler Temperatur exemplarisch am $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ **31a** in Toluol- d_8 durchgeführt und für die ähnlichen Verbindungen als analog angenommen.

Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **31a** bei 11.75 T bei variabler Temperatur zeigen in der Tat ein fluktuierendes Verhalten (siehe Zusammenfassung der wichtigsten Spektren in Abbildung 38).

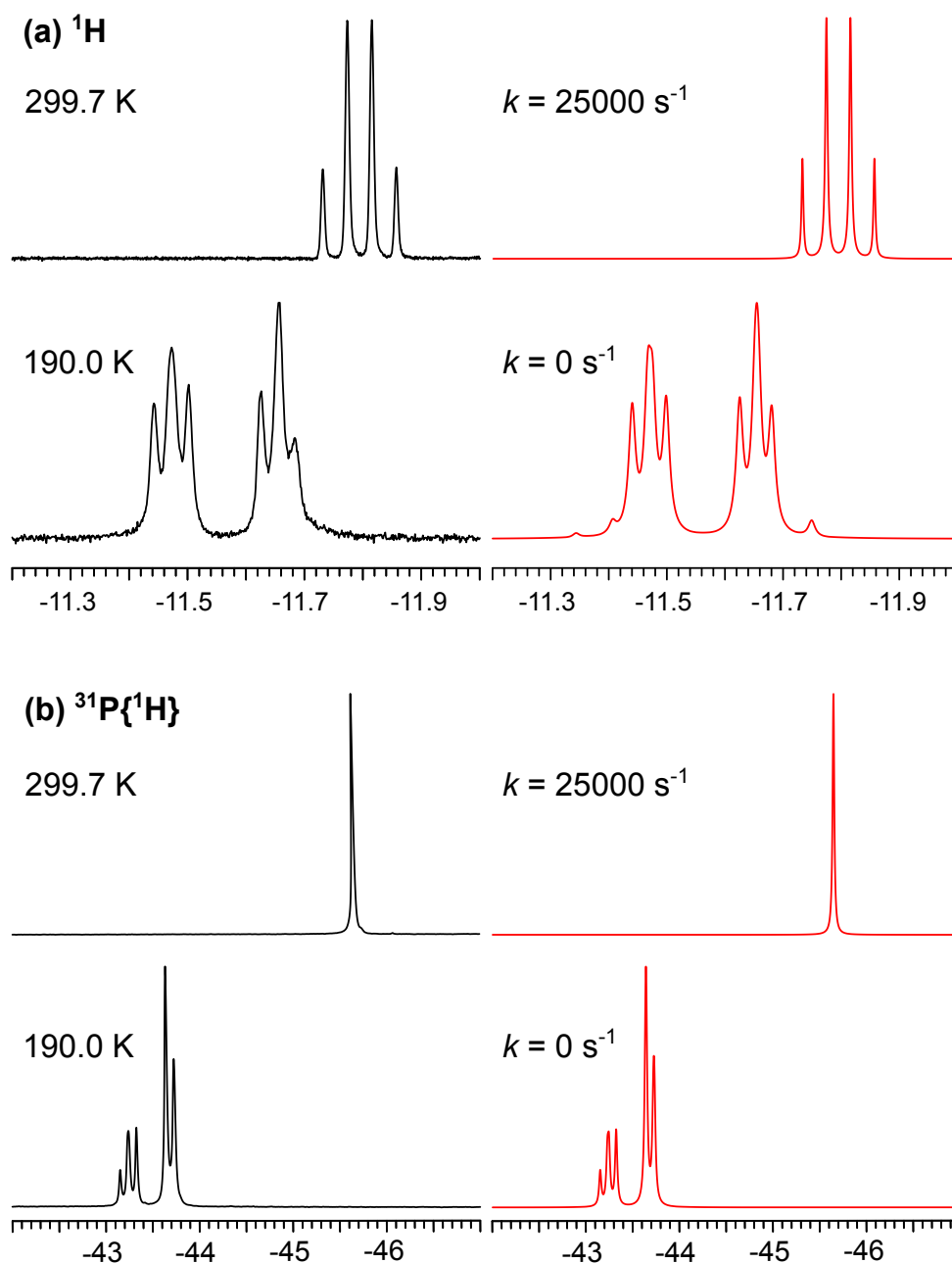


Abbildung 38: Zusammengefasste Übersicht der experimentellen (schwarz) und simulierten (rot) (a) ¹H- (500.13 MHz) und (b) ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (202.46 MHz) von (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) in Toluol-d₈ bei variabler Temperatur.

Bei 299.7 K verursacht dieser Prozess für die drei Trimethylphosphan-Liganden chemische und magnetische Äquivalenz, was zu einem Quartett in den ¹H- und einem Singulett in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren führt. Wird die Probe jedoch auf 190.0 K abgekühlt, verlangsamt sich der Austausch ausreichend, sodass kein Austausch der Phosphan-Liganden mehr messbar ist und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einem AB₂- und das ¹H-NMR-Spektrum einem AB₂X-Spinsystem entspricht. Ein seltenes und auffälli-

ges Merkmal des AB_2X -Spinsystems ist die Asymmetrie innerhalb des Multipletts, die von der Simulation teilweise reproduziert wird. Diese hängt vom Verhältnis der Kopplungskonstanten zur Differenz der chemischen Verschiebungen δ_{AB} sowie von den relativen Vorzeichen dieser Parameter ab.^[393–395] Da das Vorzeichen von δ_{AB} aus der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bekannt ist, sind die Vorzeichen der Kopplungskonstanten absolut. Abbildung 39 zeigt neben dem experimentellen Spektrum die Simulationen zur Aufklärung der Asymmetrie. In der Mitte ist ein AB_2 -Spinsystem ohne chemischen Austausch zwischen den Phosphan-Liganden dargestellt. Ein Teil der Asymmetrie des experimentellen Spektrums wird dabei wiedergegeben, dennoch sind Unterschiede in den rot umrahmten Bereichen zu vernehmen. Das untere Spektrum zeigt ein ABC -Spinsystem mit einem Austausch zwischen B und C. Hierdurch können die Asymmetrien besser reproduziert werden. Vermutlich spielt die gehinderte Rotation des Tbb-Substituenten eher eine Rolle als der Austausch der Phosphan-Liganden.

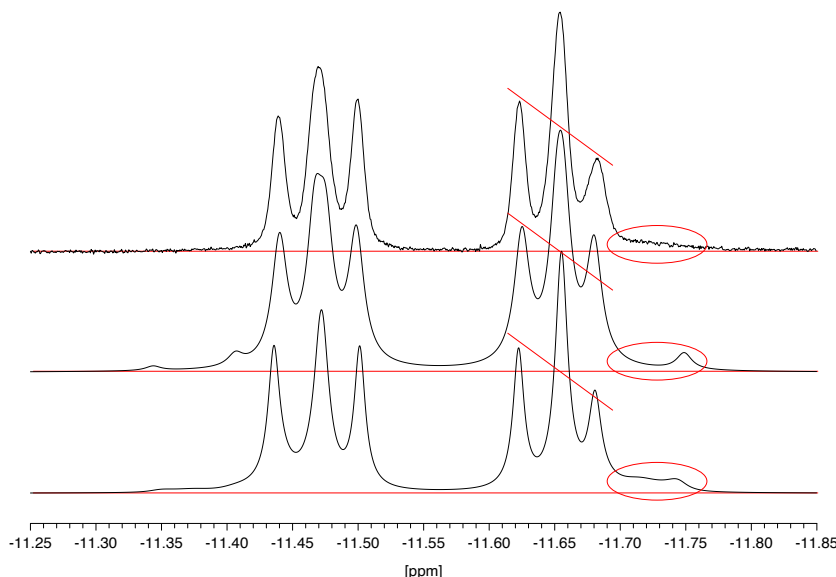


Abbildung 39: Experimentelle (oben) und simulierte ^1H -NMR-Spektren (500.13 MHz) von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) in Toluol-d_8 . In der Mitte ist ein AB_2 -Spinsystem ohne chemischen Austausch zwischen den Phosphanen dargestellt. Ein Teil der Asymmetrie (rote Diagonalen) des experimentellen Spektrums wird reproduziert, dennoch sind Unterschiede in den rot umrahmten Bereichen zu vernehmen. Das untere Spektrum zeigt ein ABC -Spinsystem mit einem Austausch zwischen B und C. Hierdurch können die Merkmale besser reproduziert werden. Vermutlich spielt die gehinderte Rotation des Tbb-Substituenten eher eine Rolle als der Austausch der Phosphan-Liganden.

Obwohl kein röntgenstruktureller Beweis (außer einer Atomkonnektivität) für das Zinnderivat $(\text{TbbSnBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ **32a** vorgelegt werden kann, untermauert die ^{119}Sn -NMR-Resonanz mit 566 ppm eine Stannyliden-Koordination.^[280,396] Darüber hinaus sind die charakteristischen Multiplizitäten des ^1H -gekoppelten und -entkoppelten

^{119}Sn -NMR-Spektrums geradezu eindeutig für das Vorliegen des Iridiumstannylidens (^{119}Sn : br. dq, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 603\text{ Hz}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}-\text{H}} = 218\text{ Hz}$; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: br. q, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 599\text{ Hz}$). Auch hierin spiegelt sich die Dynamik (Quartett-Resonanz durch Phosphorkerne) wider.

DFT-Rechnungen: Die Bindungssituation wurde auf Basis der geometrie-optimierten Struktur von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) mittels DFT-Rechnungen untersucht. Durch NBO-Analyse^[379] mithilfe des Programms ORCA4.2.1^[380–382] konnte festgestellt werden, dass das Germyliden-Fragment $[\text{TbbGeBr}]$ als σ -Donor und π -Akzeptor fungiert und somit eine $\text{Ge}=\text{Ir}$ -Doppelbindung formuliert werden kann. Abbildung 40 zeigt die relevanten NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) der Doppelbindung. Der Beitrag des Germaniumatoms in die σ -Bindung zum Iridiumatom beträgt 75.0 % Ge (s) und 15.3 % Ir (d). In das leere p-Orbital des Germaniumatoms bildet das Iridiumatom eine π -Rückbindung aus, bestehend aus 81.3 % Ir (d) und 13.3 % Ge (p).

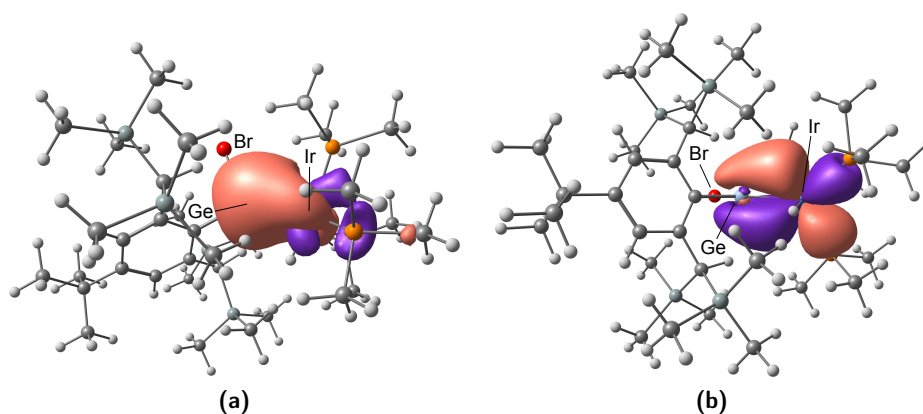


Abbildung 40: Darstellung der NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) mit den signifikanten Beiträgen des Germanium- und des Iridiumatoms. (a) σ -Bindung mit 75.0 % Ge (s), 15.3 % Ir (d) und (b) π -Bindung mit 81.3 % Ir (d), 13.3 % Ge (p).

Eliminierungsversuche von „HBr“: Um eine tetraedrische Ligandensphäre am Iridiumzentrum und somit eine isovalenzelektronische Situation zu den Rhodiumtetrylidinen $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) zu erreichen, muss formal „HBr“ eliminiert werden. Hierzu kamen diverse BRØNSTED-Basen zum Einsatz, welche in Tabelle 5 mit den dazugehörigen Beobachtungen enumeriert sind.

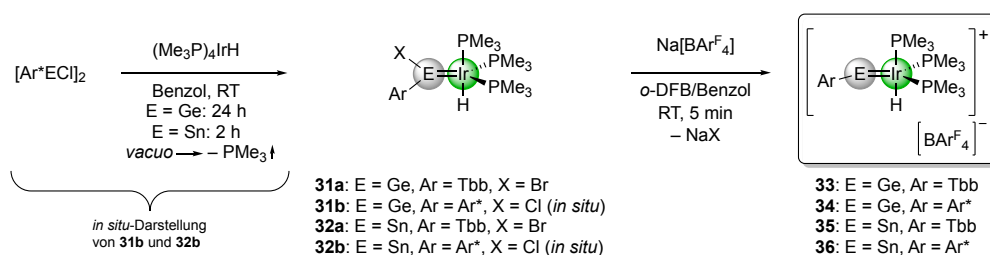
Tabelle 5: Zusammenfassung der Eliminierungsversuche von „HBr“ an den Hydridoiridiumtetrylidenen (TbbEBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) mit unterschiedlichen BRØNSTED-Basen in Benzol-d₆.

Base	31a (Ge)	32a (Sn)
Benzylkalium	vmtl. Br ⁻ -Substitution durch Bn ⁻	vmtl. langsame Br ⁻ -Substitution durch Bn ⁻
Trityllithium	keine Deprotonierung; sehr unselektiv und unvollständig	keine Deprotonierung; unselektiv, unvollständig bei 60 °C
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	keine Deprotonierung; kaum Reaktion beobachtbar	+ THF: keine Deprotonierung; unvollständig, unselektiv
Natriumhexamethyldisilazid	—	+ THF: keine Deprotonierung; unbekannter, selektiver Reaktionsverlauf
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)	keine Reaktion bei RT	—

Da in keiner Umsetzung eine Deprotonierung des iridiumgebundenen Hydrids und damit auch keine Eliminierung von „HBr“ möglich war, deutet dies auf den stark nukleophilen Charakter des Iridiumzentrums in den Hydridoiridiumtetrylidenen (TbbEBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) hin. Die BRØNSTED-Acidität des Hydrides ist damit nicht hoch genug bzw. die BRØNSTED-Basizität der erprobten Basen ($pK_a(\text{DBU}) \approx 16.8$, exemplarischer Wert in Tetrahydrofuran)^[332] nicht ausreichend. Im Nachhinein wurde die Bromid-Abstraktion an den Hydridoiridiumtetrylidenen (TbbEBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) untersucht, auf welche als Nächstes genauer eingegangen werden soll.

4.5.2.8 Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen (E = Ge, Sn)

Neben der Bromid-Abstraktion an den Hydrido-iridiumtetrylidenen $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) wurden ebenfalls die terphenyl-basierten Hydrido-iridiumtetrylidenen $(\text{Ar}^*\text{ECl})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31b**: E = Ge; **32b**: E = Sn), welche analog zugänglich sind, *in situ* erzeugt und unter vermindertem Druck, zur Entfernung des Trimethylphosphans, getrocknet. Anschließend wurde an ihnen parallel die Chlorid-Abstraktion untersucht (Schema 58).



Schema 58: Darstellung der Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[\text{ArE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**: E = Ge, Ar = Tbb; **35**: E = Sn, Ar = Tbb; **34**: E = Ge, Ar = Ar*; **36**: E = Sn, Ar = Ar*) über Halogenid-Abstraktionen.

Nach Waschen mit *n*-Pentan können die Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **33** (E = Ge, Ar = Tbb; 89 %) als roter, **34** (E = Ge, Ar = Ar*; 83 %) als orange-brauner, **35** (E = Sn, Ar = Tbb; 88 %) als brauner und **36** (E = Sn, Ar = Ar*; 65 % nach zusätzlicher Kristallisation aus *o*-Difluorbenzol/*n*-Pentan bei -38°C) als orange-brauner, jeweils raumtemperatur-stabiler Feststoff erhalten werden. Die terphenyl-basierten Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **34** und **36** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich im Bereich der iridiumgebundenen Hydride Verunreinigungen, welche nicht verhindert oder entfernt werden konnten, womöglich verursacht durch die *in situ*-Darstellung des jeweiligen Eduktes. Generell ist die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösemittel für die Kationen nicht möglich, da Zersetzungsreaktionen (unselektive Reaktionsverläufe) mit diesem stattfinden.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten von **33**, **34** und **35** durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die entsprechend isolierten Kristalle von **36** zeigen in der Elementarzelle ein nicht eindeutig identifizierbares Nebenprodukt (womöglich $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}])$, weshalb lediglich die Atomkonnektivitäten bestimmt werden konnten. Abbildung 41 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen. In der Literatur ist kein direkt vergleichbares Strukturmotiv bekannt. Jedoch konnte WIDEMANN im Rahmen seiner Dissertation in der Arbeitsgruppe WESEMANN für das Zinn bereits erste Erfolge erzielen. Dabei erhielt er einen Konnektivitätsnachweis mittels Röntgenstrukturanalyse für eine sehr ähnliche kationische Spezies der Form $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{IrSnAr}^*]^+$, welche er aus der analogen Chlorid-Abstraktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{Ir}=(\text{ClSnAr}^*)$ erhalten konnte.^[15] Unter Berücksichtigung der Daten zu diesem Zeitpunkt interpretierte er eine Zinn-Iridium-Dreifachbindung. Aufgrund extrem starker Fehlorderungen waren genaue Aussagen zur Struktur allerdings nicht möglich.^[15] Auch die Molekülstrukturen von **33**, **34** und **35** zeigen Fehlorderungen der Schweratome, wobei diese jedoch für eine angemessenere Diskussion ausreichend separiert gefunden wurden.

Das Iridiumzentrum besitzt stets eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationssphäre, wobei das Tetrelatom sowie P1 und P2 äquatorial positioniert sind, das Hydrid H1 sowie P3 sind axial koordiniert. Die terphenyl-basierten Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **34** und **36** sind isostrukturell zu den bereits vorgestellten Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen **26** und **27**. Sie könnten somit ebenfalls als protonierte Verwandte der Rhodiumtetrylidine $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) von WIDEMANN verstanden werden.^[15, 229] Außerdem ist das $[\text{E}=\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ -Fragment der Verbindungen **33** – **36** isoster zum $[\text{E}=\text{Co}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ -Fragment von **26** und **27**. Die Wechselwirkung des Gruppe 9-Hydrides mit dem Tetrelatom ist jedoch deutlich schwächer, obwohl für alle Iridotetrylene das axiale Hydrid zum Gruppe 14-Element abwinkelt. Hieraus resultieren sehr stumpfe C1–E–Ir-Bindungswinkel (**33**: 169.00° , **34**: 158.8° und **35**: 159.24°), welche dennoch von den idealen 180° für eine klassische Dreifachbindung abweichen. Dies resultiert unter anderem aus der agostischen Wechselwirkung des Gruppe 14-Elementes zum iridiumgebundenen Hydrid. Nicht nur die Germanium-Iridium-Bindungen mit $2.170\text{ \AA}$ (**33**) und $2.225\text{ \AA}$ (**34**) sind die mit Abstand kürzesten (Edukt **31a**: $2.2879\text{ \AA}$; Literatur: $2.325\text{ \AA}$ ^[387]), sondern auch die Zinn-Iridium-Bindungslänge mit $2.4135\text{ \AA}$ ist bei Weitem die Kürzeste ihrer Art und sogar kürzer als die Doppelbindung im Hydrido-iridiumstannyliden $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{Ir}=(\text{ClSnAr}^*)$ von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN ($2.49389\text{ \AA}$;^[15] kürzeste Zinn-Iridium-Bindung der Literatur: $2.521\text{ \AA}$ ^[397] und $2.522\text{ \AA}$ ^[398]). Die Suche erfolgte jeweils über CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors.

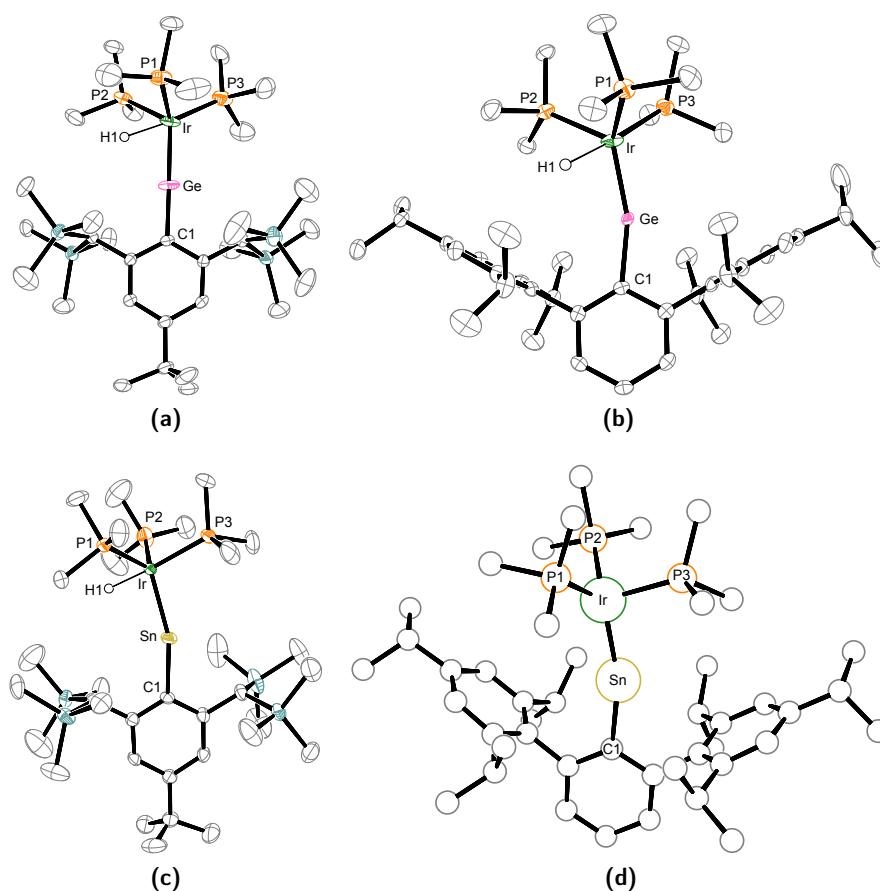


Abbildung 41: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Iridiumgerma- und Iridiumstannavinyl-Kationen $[\text{ArE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (a) **33**, (b) **34** und (c) **35** jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion sowie co-kristallisiertes *o*-Difluorbenzol (**33** und **34**) und *n*-Pentan (**35**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Alle Molekülstrukturen zeigen eine Fehlordnung der Schweratome (etwa 28 %, 40 % und 9 %), welche ebenfalls ausgeblendet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **33**: C1–Ge 1.903(4), Ge–Ir 2.170(3), Ir–P1 2.2558(13), Ir–P2 2.411(3), Ir–P3 2.253(2), Ir–H1 1.78(2), C1–Ge–Ir 169.00(13), Ge–Ir–H1 71(5). Für **34**: C1–Ge 1.948(4), Ge–Ir 2.225(2), Ir–P1 2.2906(12), Ir–P2 2.2868(12), Ir–P3 2.3166(14), Ir–H1 1.67(2), C1–Ge–Ir 158.8(4), Ge–Ir–H1 77(2). Für **35**: C1–Sn 2.133(5), Sn–Ir 2.4135(5), Ir–P1 2.2759(15), Ir–P2 2.2832(15), Ir–P3 2.3400(13), Ir–H1 1.682(17), C1–Sn–Ir 159.24(13), Sn–Ir–H1 80(3). (d) PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **36** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion ist zur besseren Übersicht ausgeblendet, außerdem kristallisiert ein nicht exakt identifizierbares Nebenprodukt mit in die Elementarzelle, welches ebenso ausgeblendet ist. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.

Generell ist für die Gruppe 14 ($E = C - Pb$) lediglich eine eindeutige $Ir\equiv E$ -Dreifachbindung in Form eines kationschen Iridiumcarbins bekannt.^[399] Den geometrischen Situationen folgend, versprechen die Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[ArE=IrH(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ **33**, **34** und **35** mindestens $Ir=E$ -Doppelbindungen oder gar eine Situation zwischen einer $Ir=E$ -Doppel- und -Dreifachbindung, jedoch scheint eine Interpretation als metalla-basierte, höhere Homologe der Vinylkationen^[366] angebracht. Diese Hypothese gilt es mit weiterer Analytik und quantenchemischen Rechnungen zu untermauern (*vide infra*).

Bemerkung zu den Fehlordnungen: Bei der Kristallstrukturanalyse der Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen wurden bereits die vorherrschenden Fehlordnungen der Schweratome deutlich. Vor allem auch die noch folgenden PMe_3 -basierten Iridium-Komplexe zeigen, insbesondere für die Schweratom-Positionen, des Öfteren solche Fehlordnungen. Der Grund hierfür ist indes nicht bekannt. Die Kristallisation aus anderen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Bedingungen verschaffte hierbei keinen Ausweg. Auf die Fehlordnungen wird nicht genauer eingegangen und es werden auch keine Bindungslängen- und -winkel angegeben. Die Gründe hierfür sind entweder unrealistische oder sehr ähnliche Atompositionen sowie Fehlordnungen mit (sehr) geringem Anteil.

NMR-Spektroskopie: Die Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[ArE=IrH(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ weisen entsprechend ihrer Vorstufen (**31a** – **32b**) und ihrer Cobalt-Analoga (**26** und **27**), aufgrund einer ausgeprägten Dynamik, im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum Singulett- und im 1H -NMR-Spektrum für die iridiumgebundenen Hydride Quartett-Resonanzen (flankiert von Zinnsatelliten) auf. Kinetische NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur wurden hierzu schon für das $(TbbGeBr)=IrH(PMe_3)_3$ (**31a**) durchgeführt und jene näher beleuchtet (für die kationischen Komplexe erschwert die Löslichkeit bzw. der Gefrierpunkt von *o*-Difluorbenzol ($-34^\circ C$ ^[367]) die Messungen bei variabler Temperatur). Gefunden wurden die Quartett-Resonanzen 1H -NMR-Spektrum bei -11.87 ppm (**33**, $^2J_{31P-H} = 8.8$ Hz), -12.84 ppm (**34**, $^2J_{31P-H} = 10.3$ Hz), -11.30 (**35**, $^2J_{Sn-H} = 119$ Hz, $^2J_{31P-H} = 10.3$ Hz) und -13.61 (**36**, $^2J_{Sn-H} = 127$ Hz, $^2J_{31P-H} = 11.4$ Hz). Erneut manifestiert sich eine stärkere Hochfeld-Verschiebung des Zinnderivates im Vergleich zum Germaniumderivat. Dies könnte auf eine schwächere Tetrel-Hydrid-Wechselwirkung zurückzuführen sein, welche in entfernt ähnlichen Systemen *in silico* mit steigender Ordnungszahl abnehmen.^[340] Die $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen (Abbildung 42), welche als breite Quartett-Signale durch die Phosphorkern-Kopplungen detektiert werden, sind mit 1424 ppm (**35**, ^{119}Sn : stark verbreitert, $^{119}Sn\{^1H\}$: verbreitert: $^2J_{119Sn-31P} = 347$ Hz) und 1076 ppm (**36**, $^{119}Sn\{^1H\}$: $^2J_{119Sn-31P} = 491$ Hz) im Bereich des Rhodiumstannylidins $Ar^*Sn\equiv Rh(PMe_3)_2(PPh_3)$ (1149 ppm).^[15, 229] Eine solch ähnliche chemische

Verschiebung untermauert die Existenz einer $\text{Ir}\equiv\text{Sn}$ -Dreifachbindung. Jedoch reicht dies nicht als alleiniger Beweis aus, weshalb im Folgenden die Festkörper-NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen von Nöten waren.

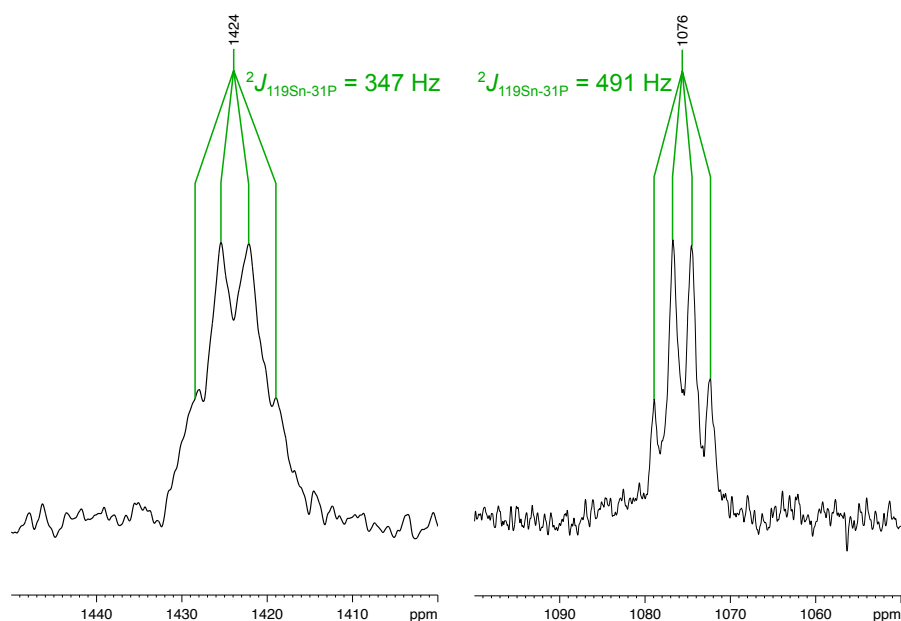


Abbildung 42: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Iridiumstannavinyl-Kationen $[(\text{ArSn})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**: links, 111.92 MHz, Ar = Tbb; **36**: rechts, 223.79 MHz, Ar = Ar*).

Festkörper-NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen: Die folgenden Untersuchungen erfolgten exemplarisch ausschließlich am $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**). Die zugrundeliegende Literatur für die DFT-Rechnungen kann im Kapitel 6.1.12 *DFT-Rechnungen* gefunden werden.

Die kurze Ir–E-Bindungslänge und insbesondere der kristallographisch bestimmte stumpfe Ir–E–C-Winkel von etwa 160° deuten auf eine Tetrylidin-Einheit hin. Aus diesem Grund war es von erheblichem Interesse, die Bindungssituation rechnerisch mit Hilfe der DFT (Dichtefunktionaltheorie) zu untersuchen. Interessanterweise konnten Standard-Strukturoptimierungen mit einem normalerweise robusten Funktional für Organometallverbindungen wie BP86 (einschließlich Dispersionskorrekturen) diesen großen Winkel nicht vollständig wiedergeben. Stattdessen wird für **35** ein Ir–Sn–C-Winkel von 120° zusammen mit einer abweichenden T-förmigen Geometrie der Trimethylphosphan-Liganden am Iridium-Atom optimiert. Ein solcher Winkel würde eher auf ein Metallostannylen als auf ein Metallstannylidin hindeuten. Hybrid- oder bereichsgetreunte Funktionale wie M06-2X oder ωB97X hingegen optimieren auf lokale Minima mit 160° -Winkeln. Im Vergleich zu der experimentell ermittelten Molekülstruktur mit einer eher linearen Koordinationsumgebung, wie sie auch mit dem Funktional

ω B97X gefunden wurde, erwies sich die stärker gekrümmte Struktur des Metallostann-nylen-Isomers (vorhergesagt durch BP86-Optimierungen) bei beiden Modellen durch entsprechende Einzelpunktberechnungen als die jeweilig stabilere Struktur. Das Ausmaß der Begünstigung der stärker gewinkelten Struktur unterschied sich jedoch erheblich zwischen den beiden Funktionalen (17.2 kcal/mol mit BP86; 2.7 kcal/mol mit ω B97X).

Zum besseren Verständnis der Struktur in Lösung und im Festkörper wurde zusätzlich eine Festkörper-NMR-Spektroskopie durchgeführt und im Rahmen dieser ein ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum (MAS: engl. Magic-Angle-Spinning; dt. Rotation im magischen Winkel) von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) aufgenommen (Abbildung 43).

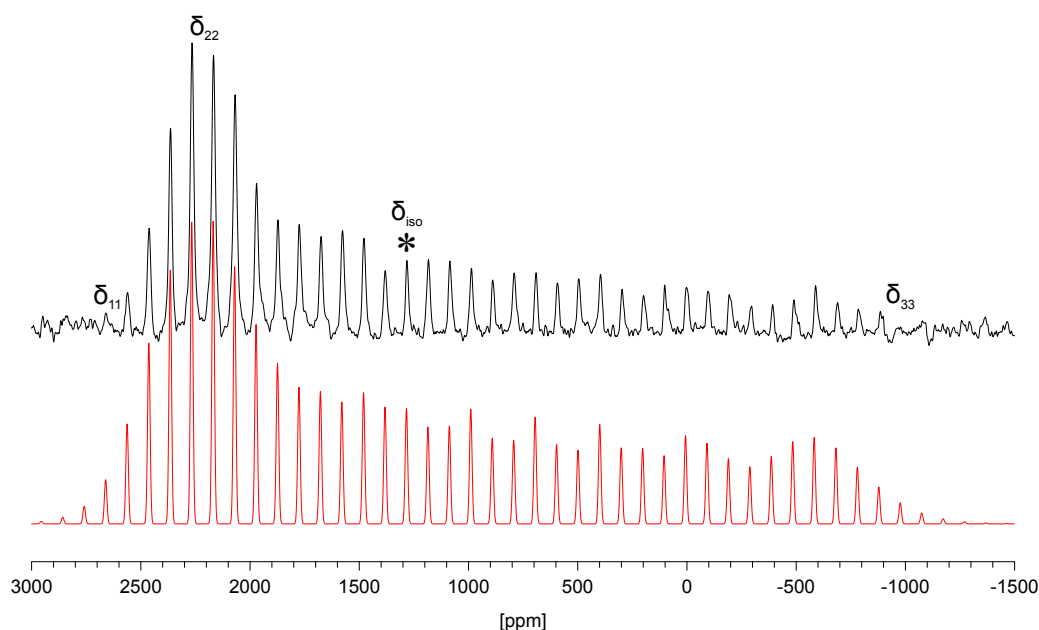


Abbildung 43: Experimentelles (oben, schwarz) und simuliertes (unten, rot) ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum des Iridiumstannavinyl-Kations $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) bei 7.05 T und einer Rotationsfrequenz von 11 kHz. Die isotrope chemische Verschiebung ist mit * markiert. $\delta_{\text{iso}} = 1284$ ppm, $\delta_{11} = 2622$ ppm, $\delta_{22} = 2208$ ppm, $\delta_{33} = -978$ ppm, Verschiebungsanisotropie $\Omega = 3600$ ppm, Skew^[400] $\kappa = 0.77$ (480000 scans, 0.5 s recycle delay, 600 kHz sweep width).

Die chemische Verschiebungsanisotropie Ω ($\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$)^[400] des Zinnkerns von **35** beträgt im Festkörper 3600 ppm. Diese ist sehr groß, jedoch für niedervalente Zinnverbindungen mit bis zu 3798 ppm^[401] bekannt. Die gefundene chemische Verschiebungsanisotropie ist deutlich größer als die ohnehin große Anisotropie im Rhodiumstannylidin $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ ($\Omega = 2500$ ppm)^[15, 229] von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN und in den Distanninen Ar-Sn-Sn-Ar von der Gruppe um POWER (mit $\text{Ar} = \text{Ar}^x$ ($\Omega = 1985$ ppm) und Ar^* ($\Omega = 1754$ ppm); $\text{Ar}^x = 2,6\text{-Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{phenyl}$, $\text{Ar}^* =$

2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl).^[402] Die Werte wurden nach der Formel $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$ berechnet.^[400]

Das ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum war nötig um schließlich die Gültigkeit des linearen Strukturmodells als dominante Spezies über die Röntgenstruktur hinaus zu bestätigen. Hierzu wurden die rechnerisch vorhergesagten chemischen ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen und ihre anisotropen Abschirmungstensoren (Tabelle 6) mit den experimentell bestimmten isotropen Verschiebungen aus der Lösung sowie aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie verglichen. Die experimentelle, isotrope Verschiebung von $\delta_{\text{exp}}(^{119}\text{Sn}) = 1424 \text{ ppm}$ (Lösung) *vs.* 1284 ppm (Festkörper) wird rechnerisch mittels ADF2022 (revPBE/TZ2P) sehr gut für die optimierte Struktur, bei der der experimentelle Winkel (etwa 160°) eingeschränkt wurde, reproduziert ($\delta_{\text{ber}}(^{119}\text{Sn}) = 1449 \text{ ppm}$). Ganz im Gegensatz hierzu steht die frei optimierte Struktur mit einem metallostanlylen-artigen Winkel (etwa 120° , $\delta_{\text{ber}}(^{119}\text{Sn}) = 2125 \text{ ppm}$). Darüber hinaus stimmt der entsprechende berechnete anisotrope magnetische Abschirmungstensor mit dem experimentell angenäherten Tensor aus dem ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum überein. Dieser zusätzliche experimentelle Einblick bestätigt die nahezu lineare Struktur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung.

Tabelle 6: Experimentelle (exp.) und berechnete (ber.) anisotrope ^{119}Sn -NMR-Tensoren der chemischen Verschiebung von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**).

C–Sn–Ir [°]	δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]
160 (exp.)	1284	2622	2622	−978
160 (ber.)	1449	3108	2548	−1308
120 (ber.)	2125	2467	2127	1780

Aufgrund der Ambiguität der Rechnungen über die Art der Ir–E-Wechselwirkung wurde die Elektronik zusätzlich mithilfe einer EDA-NOCV- und NBO-Analyse (EDA-NOCV = Energy Decomposition Analysis-Natural Orbital for Chemical Valence) eines reduzierten Modellsystems $[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{H})\text{Ir}–\text{Sn}–\text{Me}]^+$ genauer untersucht. Auch hier optimiert BP86 zu einer stark gekrümmten Struktur mit einem Ir–Sn–C-Winkel von 107° , während ωB97X eine fast lineare Struktur (172°) vorhersagt. Dieser Befund, mit dem im Wesentlichen nicht sterisch anspruchsvollen Methyl-Substituenten, deutet darauf hin, dass die Einflüsse der Dispersion oder der Ligandenabstoßung für die beobachteten Strukturunterschiede nicht ausschlaggebend sind und die Elektronik eine entscheidende Rolle spielen muss. Die NBO-Analyse ($\omega\text{B97X-def2-SVP/TZVP}[\text{Sn},\text{Ir}]$) von $[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{H})\text{Ir}–\text{Sn}–\text{Me}]^+$ mit einem auf den experimentellen Wert (160°) beschränkten Ir–Sn–C-Winkel deutet auf eine Trennung in ein trigonal bipyramidales, neutrales $\text{d}^8\text{-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]\text{-}$ und ein kationisches $[\text{Sn}–\text{Me}]^+$ -Fragment hin. Das

$:[\text{Sn}-\text{Me}]^+$ -Fragment zeigt eine nur sehr schwache und sehr polarisierte Bindungswechselwirkung eines σ -gebundenen s-Orbitals (basierend auf dem freien Elektronenpaar) in ein sd-Hybridorbital am Iridiumatom. Umgekehrt bildet das Iridiumatom nur eine polarisierte π -Rückbindung eines d-Orbitals in ein vakantes p-Orbital am Zinnatom aus, wobei ein vakantes p-Orbital am Zinnatom verbleibt (Abbildung 44).

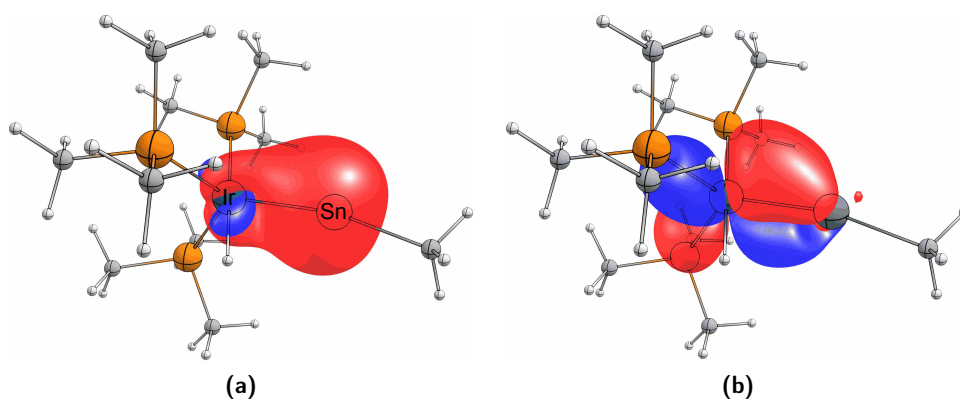


Abbildung 44: Darstellung der NLMOs von $[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{H})\text{Ir}-\text{Sn}-\text{Me}]^+$ mit den signifikanten Beiträgen des Zinn- und des Iridiumatoms. (a) σ -Hinbindung mit 82 % Sn (s), 11 % Ir (sd) und (b) π -Rückbindung mit 83 % Ir (d), 13 % Sn (p).

EDA-NOCV-Analysen ($\omega\text{B97X-def2-SVP/TZVP}$ [Sn,Ir]) am selben Modellsystem mit einer entsprechenden Fragmentaufteilung ($\text{d}^8\text{-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ und $:[\text{Sn}-\text{Me}]^+$) ergaben ein im Wesentlichen identisches Bild mit drei führenden Wechselwirkungen. Abbildung 45 zeigt die Deformationsdichten dieser Wechselwirkungen. Energetisch gesehen trägt die π -Rückbindung fast in gleichem Maße zur gesamten Sn–Ir-Bindung bei wie die σ -Hinbindung, die aus Symmetriegründen in zwei einzelne NOCV-Beiträge (NOCV = Natural Orbital for Chemical Valence) aufgeteilt ist.

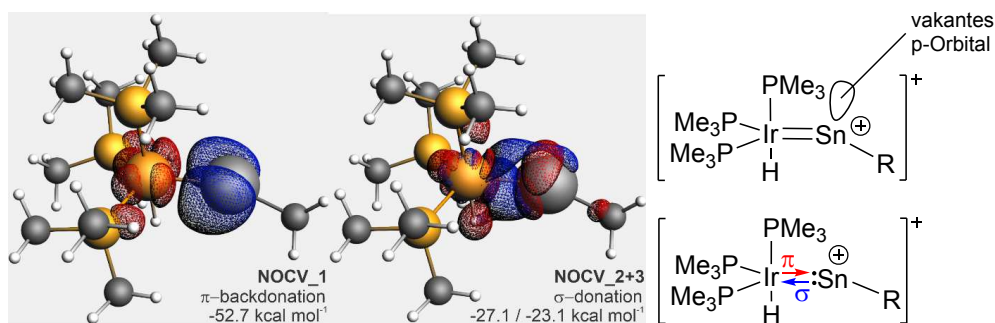


Abbildung 45: Links $[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{H})\text{Ir}-\text{Sn}-\text{Me}]^+$: Darstellung der Deformationsdichten (NOCV_1) der führenden Wechselwirkungen aus der EDA-NOCV-Analyse (Elektronenfluss: rot zu blau); NOCV_2 und NOCV_3 sind in einer Darstellung kombiniert. Rechts: Vorgeschlagnene Beschreibung der führenden Bindung für das Kation $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**).

Aus diesen quantenchemischen Einblicken wird geschlossen, dass keine echte Dreifachbindung zwischen dem Iridium- und dem Zinnatom vorherrscht, sondern viel eher eine nahezu lineare Doppelbindung, die aus einer σ -Hin- und einer π -Rückbindung besteht, mit einem zusätzlichen vakanten p-Orbital am Zinnatom. Die kationische Ladung ist hierbei hauptsächlich am Zinnatom lokalisiert. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**) als, wie bereits vorweggenommen, Iridiumstannavinyl-Kation zu betrachten.

Um die Zuordnung der Ladungen in den $[\text{Ir}=\text{E}]^+$ -Fragmenten von **33** ($\text{E} = \text{Ge}$) und **35** ($\text{E} = \text{Sn}$) zu untermauern, wurden die NPA-Ladungen berechnet (NPA = Natural Population Analysis). Sowohl für **33** (Ge : +0.91 und Ir : -0.50) als auch **35** (Sn : +1.18 und Ir : -0.60) wird eine polare Ladungsverteilung mit einem deutlich negativ geladenen Iridiumatom und einer signifikanten positiven Ladung am Tetrelatom beobachtet. Eine etwas weniger ausgeprägte Verteilung im Iridiumgermavinyl-Kation **33** könnte auf eine effektivere π -Überlappung und damit eine stärkere Rückbindung ($\text{Ir} \rightarrow \text{Ge}$) zurückzuführen sein. Die kationische Natur des Germanium- und Zinnatoms könnte auch die enorme Elektrophilie und die regioselektiven Bindungsadditionen in den später folgenden Reaktionen (Aktivierung kleiner Moleküle) erklären.

Aufgrund der konstitutionellen Ähnlichkeiten aller Iridiumkationen **33**, **34** und **36** zu **35** sowie den bereits vorgestellten Cobaltkationen $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**26**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **27**: $\text{E} = \text{Sn}$) wird in allen Fällen von Metalltetrelavinyl-Kationen ausgegangen.

Aktivierung kleiner Moleküle mit 33 und 35: Die Tbb-basierten Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **33** und **35** wurde eingehend bezüglich der Aktivierung kleiner Moleküle untersucht. Auf die bereits erwähnten regioselektiven Bindungsadditionen wird in Kapitel 4.6 *Aktivierung kleiner Moleküle – Metall-Ligand-Kooperativität* genauer eingegangen.

Thermochromie: Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen konnte für das Iridiumstannavinyl-Kation **35** eine Thermochromie gefunden werden. Das thermochrome Verhalten wurde nicht weiter untersucht, soll aber hier dennoch erwähnt werden. Während für eine *o*-Difluorbenzol-/Benzol-Lösung von **35** unter Flüssigstickstoff-Kühlung ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) eine Lilafärbung beobachtet werden kann, zeigt sich bei Raumtemperatur bzw. nach Auftauen eine Braunfärbung. Der Prozess ist beliebig reversibel. Abbildung 46 zeigt Foto-Aufnahmen einer solchen Lösung bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (links) und nach Erwärmen auf Raumtemperatur (rechts).

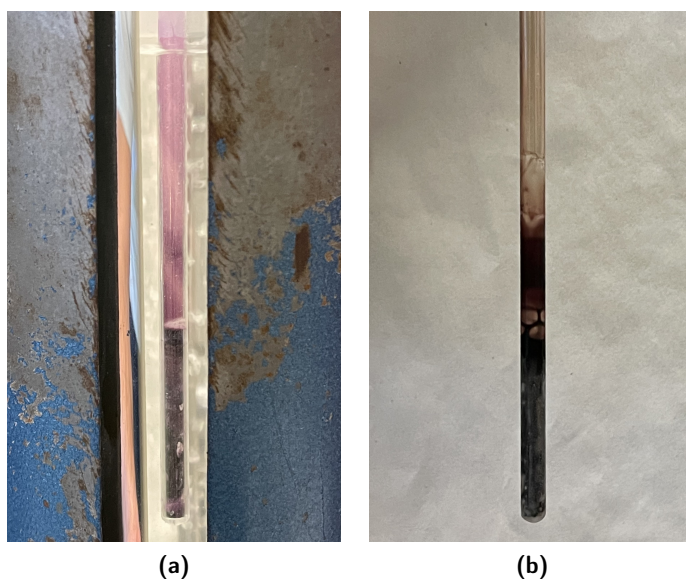


Abbildung 46: Veranschaulichung des thermochromen Verhaltens des Iridiumstannavinyl-Kations **35**. Die Foto-Aufnahme auf der linken Seite zeigt eine *o*-Difluorbenzol-/Benzol-Lösung von **35** unter Flüssigstickstoff-Kühlung ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Rechts ist dieselbe Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur zu sehen.

Einordnung in die Literatur: Vergleichbare Bindungssituationen in Übergangsmetall-(Hydrid-)Verbindungen mit einer (kationischen) Metall-Gruppe 14-Element-Mehrfachbindung, wie in den hier vorgestellten Iridiumtetrelavinyl-Kationen und den bereits vorgestellten Cobalttetrelavinyl-Kationen, sind bekannt für die Kombinationen $[\text{Ti}=\text{Sn}]^+$,^[254] $\text{HMo}=\text{Si}/[\text{HMo}=\text{Si}]^+$ bzw. $[\text{HMo}\equiv\text{Si}]^+$,^[368] $[\text{HOS}\equiv\text{Si}]^+ / [\text{HOS}=\text{Si}]^+$,^[369] $\text{HFe}=\text{Sn}/[\text{Fe}=\text{Sn}]^+$ ^[244] und für das Iridium $[\text{HIr}=\text{Si}]^+$.^[370,371] Damit bereichern die Iridiumtetrelavinyl-Kationen zusammen mit den bereits vorgestellten Cobalttetrelavinyl-Kationen das Feld der Mehrfachbindungen in Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-(Hydrid-)Verbindungen.

Geometrie-Optimierungen zum Iridiumstannavinyl-Kation **35 und zum Modellkation $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ (Zusatzmaterial zu den DFT-Rechnungen):** Das Kation $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) wurde ausgehend von der Molekülstruktur mit BP86-D3BJ, M06-2X, $\omega\text{B97X-D3BJ}$ und def2-SVP-Basissätzen (def2-TZVP und ECP für Sn und Ir) mit geeigneten RI-Näherungen (RI/RIJCOSX; RI(J) = Resolution of Identity (for the Coulomb integrals); COSX = Chain-Of-Spheres Exchange) in ORCA4.2.1 optimiert. Dabei unterschieden sich die Strukturmerkmale der optimierten Strukturen von den experimentell beobachteten. Hierbei wurde klar, dass BP86 bei der Reproduktion der experimentellen Struktur versagt. *Vice versa* ergaben Einzelpunktberechnungen der BP86-optimierten Struktur mit $\omega\text{B97X-D3BJ}$ (def2-SVP-Basissätze und def2-TZVP sowie ECP für Sn und Ir), dass die gewinkelte

BP86-Struktur in beiden Fällen energetisch begünstigt ist, allerdings mit BP86 wesentlich stärker (um 17.2 kcal/mol) als mit ω B97X-D3BJ (um 2.7 kcal/mol). Die Darstellungen (Abbildung 47) wurden mit dem Programm ChemCraft erstellt.^[403] Die entsprechend erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zu sehen.

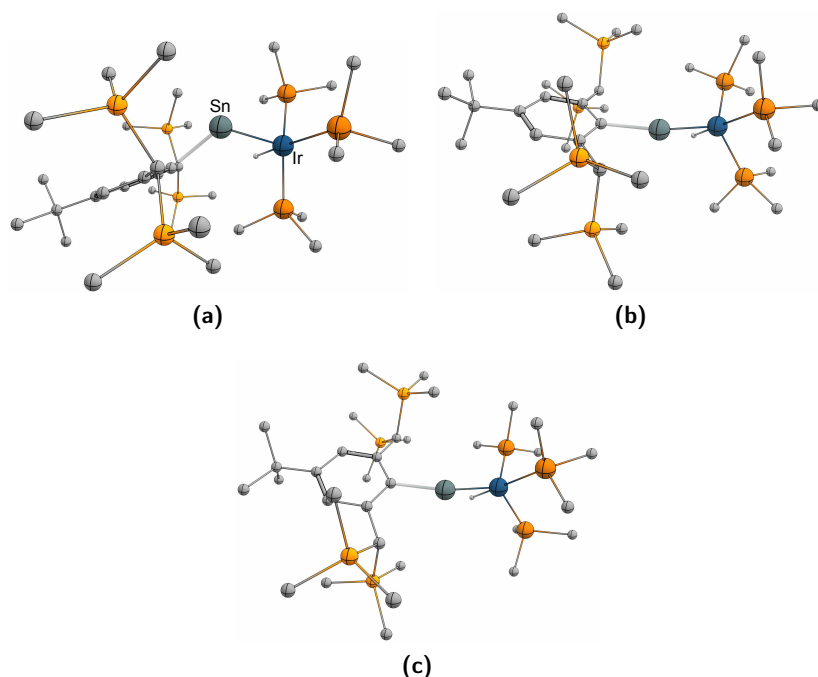


Abbildung 47: Geometrie-optimierte Strukturen von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$ (**35**) mit den Basisätzen (a) BP86-D3BJ (C–Sn–Ir: 119.8°), (b) M06-2X (C–Sn–Ir: 166.8°) und (c) ω B97X-D3BJ (C–Sn–Ir: 161.5°). Zugunsten der besseren Übersicht sind alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome ausgeblendet.

Tabelle 7: Zusammenfassung der berechneten Bindungslängen und -winkel in Gegenüberstellung mit den experimentell erhaltenen Daten von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**).

	Sn–Ir [Å]	C–Sn–Ir [°]	P _{eq} –Ir–P _{eq} [°]
BP86-D3BJ	2.606	119.8	154.5
M06-2X	2.464	166.8	118.3
ω B97X-D3BJ	2.391	161.5	107.4
Experimentell	2.414	159.2	112.4

Das Modellkation $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ wurde mit BP86-D3BJ, ω B97X-D3BJ und def2-SVP-Basisätzen (def2-TZVP und ECP für Sn und Ir) mit geeigneten RI-Näherungen (RI/RIJCOSX) in ORCA4.2.1, ausgehend von der modifizierten experimentellen Molekülstruktur (Tbb $\rightarrow$ Me), optimiert. Mit jedem Funktional wurden die Struk-

turen sowohl frei, ohne jegliche Einschränkungen, als auch mit einer Einschränkung des Me–Sn–Ir-Winkels auf den Ausgangswert (ca. 159°) optimiert. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 48 graphisch dargestellt. Darüber hinaus können die erhaltenen Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 8 entnommen werden.

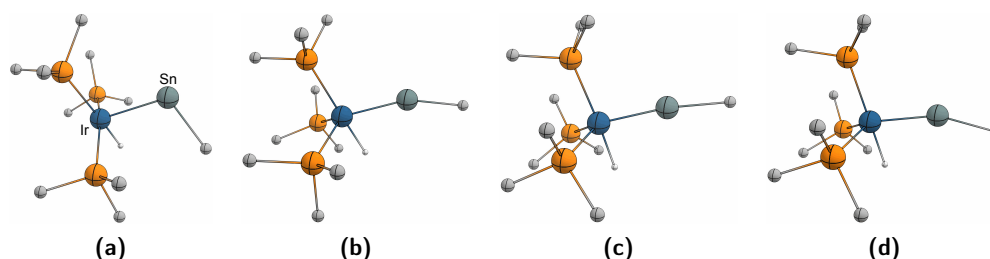


Abbildung 48: Geometrie-optimierte Strukturen von $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ mit den Basissätzen (a) BP86-D3BJ ohne und (b) BP86-D3BJ mit Einschränkungen sowie (c) $\omega\text{B97X-D3BJ}$ ohne und (d) $\omega\text{B97X-D3BJ}$ mit Einschränkungen. Zugunsten der besseren Übersicht sind alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome ausgeblendet.

Tabelle 8: Zusammenfassung der berechneten Bindungslängen und -winkel von $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ in Gegenüberstellung mit den experimentell erhaltenen Daten von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**).

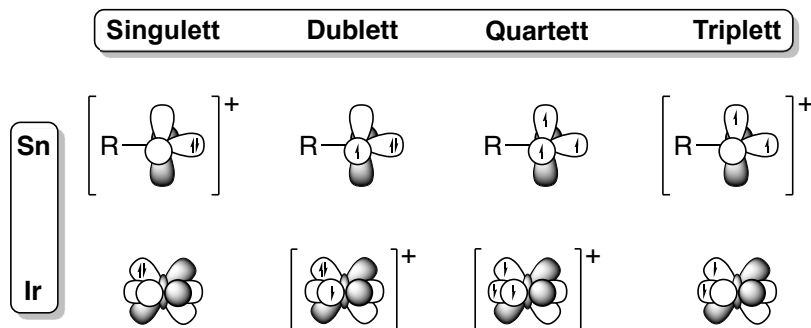
	Modus	Sn–Ir [Å]	C–Sn–Ir [°]	P _{eq} –Ir–P _{eq} [°]
BP86-D3BJ	frei	2.561	107.8	154.7
BP86-D3BJ	eingeschränkt	2.437	159.2	110.8
$\omega\text{B97X-D3BJ}$	frei	2.374	172.0	112.6
$\omega\text{B97X-D3BJ}$	eingeschränkt	2.376	159.2	113.2
Experimentell		2.414	159.2	112.4

Zur Klärung der Bindungssituation im Kation $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) wurden eine NBO/NLMO-Analyse und eine EDA-NOCV-Analyse der optimierten Struktur (C–Sn–Ir-Winkel: 159.2°) und des Modellkations $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ durchgeführt. Die Wellenfunktion für die NBO-Analyse wurde aus einer Einzelpunktberechnung mit $\omega\text{B97X-D3BJ}$ und def2-SVP-Basissatz sowie def2-TZVP und ECP-Basissatz für Sn und Ir erhalten. Die EDA-NOCV-Analysen wurden mit SCM ADF 2022 für dieselbe Struktur von $[(\text{MeSn})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ unter Verwendung des ωB97X -Funktionals und des TZ2P-Basissatzes für alle Elemente und mit „guter“ numerischer Qualität durchgeführt.^[404–407] Die entsprechenden Darstellungen wurden mit ADF-GUI erstellt.^[404, 405, 408]

In Anlehnung an eine EDA-NOCV-Bindungsanalyse in SCHROCK- *vs.* FISCHER-Carbin-Übergangsmetallkomplexen von FRENKING wurden verschiedene elektronische Konfigurationen der konstituierenden Fragmente $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ und $[\text{SnMe}]$ betrachtet.^[409] Tabelle 9 fasst die relevanten ΔE_{orb} -Beiträge zur Wechselwirkungsenergie der Gesamtfragmente zusammen. Schema 59 symbolisiert die Multiplizitäten der jeweiligen Zinn- und Iridium-Fragmente.

Tabelle 9: Zusammenfassung der relevanten ΔE_{orb} -Beiträge zur Wechselwirkungsenergie der Gesamtfragmente.

	Dativ	Dativ-Kovalent	Kovalent (Dreifach)	Kovalent (Zweifach)
Fragmentierung	$[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3] + [\text{SnMe}]^+$	$[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+ + [\text{SnMe}]$		$[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3] + [\text{SnMe}]^+$
Multiplizität $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$	Singulett	Dublett	Quartett	Triplett
Multiplizität $[\text{SnMe}]$	Singulett	Dublett	Quartett	Triplett
ΔE_{orb} [kJ/mol]	−502.0	−415.2	−898.1	−783.0



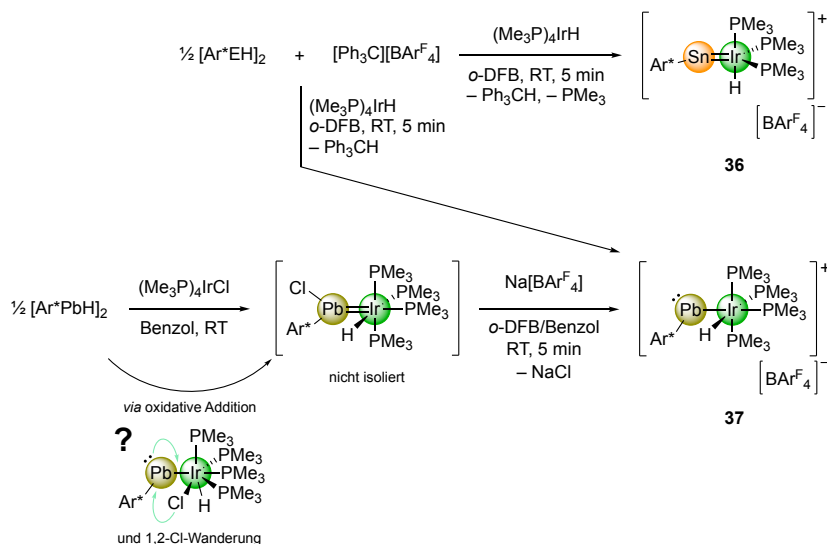
Schema 59: Graphische Darstellung der jeweiligen Zinn- und Iridium-Fragmente mit den entsprechenden Multiplizitäten.

Der niedrigste ΔE_{orb} -Wert spricht für die wahrscheinlichste Fragmentierung. Dies scheint plausibel, da Stannylidene bevorzugt im Singulett- und nicht im Triplett-Zustand vorliegen.^[53] Wie bereits von FRENKING beobachtet, ergibt die gemischte Teilung (Dativ & Kovalent) in Fragmente mit elektronischen Dublett-Zuständen niedrige ΔE_{orb} -Wechselwirkungswerte.^[409] Somit kommt sowohl die Singulett- als auch die Dublett-Fragmentierung in Frage. Aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen beiden Fragmentierungen und auf Basis der Synthese (Zugänglichkeit des Ar^* -Derivates $[\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**36**) über das Stannylidenium-Kation

$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ und $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ scheint jedoch die Aufteilung in die Fragmente $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ und $[\text{SnMe}]^+$ die sinnvollste Beschreibung des Systems. Die Analyse zeigt somit, dass die Wechselwirkung der Fragmente definitiv dative Komponenten enthält.

4.5.2.9 Tetrylideniumkationen ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$

In diesem Kapitel wird auf die Darstellung eines zu den Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **33** – **36** analogen Bleiderivates eingegangen. Dieses zeigt sowohl synthetisch als auch in der chemischen Beschaffenheit Unterschiede zu den leichteren Homologen auf. Wie bereits erwähnt, war eine Umsetzung des Plumbylidenats **3** ($[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$) mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ nicht zielführend und auch das $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ zeigt kaum eine Reaktion mit ebendiesem. Nachdem auch durch die Umsetzung des Blei(II)-hydrides mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ kein gewünschtes Produkt isoliert werden konnte, wurden die Tetrylidenium-Kationen $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit dem Iridiumhydrid $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ umgesetzt (Schema 60).



Schema 60: Darstellung des kationischen Hydrido-iridoplumbylens $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) und alternative, bevorzugte Synthese des $[\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**36**).

Während das Stannylidenium-Kation bemerkenswerterweise ein Trimethylphosphan-Molekül substituiert und somit die vom Autor bevorzugte Alternativ-Synthese des Iridiumstannavinyl-Kations **36** darstellt (88 % Rohprodukt, 56 % nach Kristallisation; jeweils lediglich etwa 80 % Reinheit per NMR-Spektroskopie), besetzt das Plumbylidenium-Kation am Iridiumhydrid die sechste Koordinationsstelle. Die beobachteten unterschiedlichen Reaktivitäten könnten auf den relativistischen *Inert-Pair-Effekt*^[22, 34] zurückgeführt werden. Hierdurch steht das freie Elektronenpaar des Bleiatoms (6s-Orbital) aufgrund der stärkeren Kontraktion und dem daraus folgenden

Hybridisierungsdefizit nicht zur Bindungsbildung zur Verfügung. Nach Waschen mit *n*-Pentan kann das kationische Hydrido-iridoplumben $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) in Form eines grasgrünen Feststoffes in 74%iger Ausbeute erhalten werden. Es zeigt bei Raumtemperatur bereits über Nacht, durch Auftreten eines Bleispiegels, Anzeichen einer langsamen Zersetzung. Die Substitutionsreaktion in der Synthesesequenz des Stannylidenium-Kations mit dem Iridiumhydrid $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ ist insofern bemerkenswert, da das stark elektrophile Kation in dieser Reaktion als Nukleophil agiert.

Das Plumbylidenium-Kation wirkt lediglich als Elektrophil und bildet ein LEWIS-Säure-Base-Addukt mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$. Alternativ kann **37** durch die Umsetzung von $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$ und anschließender Chlorid-Abstraktion dargestellt werden (Schema 60). Dieser Synthesepfad wurde jedoch nicht bevorzugt, da der Reaktionsverlauf unselektiver ist. Das intermediär gebildete $(\text{Ar}^*\text{PbCl})=\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_4$ wurde nicht isoliert und charakterisiert, nicht zuletzt aufgrund der starken Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale. Der genaue Mechanismus hierzu ist nicht bekannt, wurde aber in dieser Art schon von WIDEMANN in der Forschungsgruppe um WESEMANN bei der Synthese des $(\text{Ar}^*\text{SnCl})=\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachtet, welches ausgehend von VASKAS Komplex $((\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{IrCl})$ und $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ gebildet wurde.^[15] Denkbar ist im ersten Schritt eine oxidative Addition vom Bleihydrid an das Iridiumzentrum unter Bildung von $\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_4$ und im zweiten Schritt eine 1,2-Cl-Wanderung vom Iridium- auf das Bleiatom. Einen analogen Mechanismus schlug auch WIDEMANN vor.^[15] Über eine hierzu vergleichbare Reaktion berichteten YOUNGS und TESSIER bei der oxidativen Addition von $\text{Ar}'\text{SiH}_3$ am $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$.^[370]

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle des kationischen Hydrido-iridoplumbens $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 49 dargestellt.

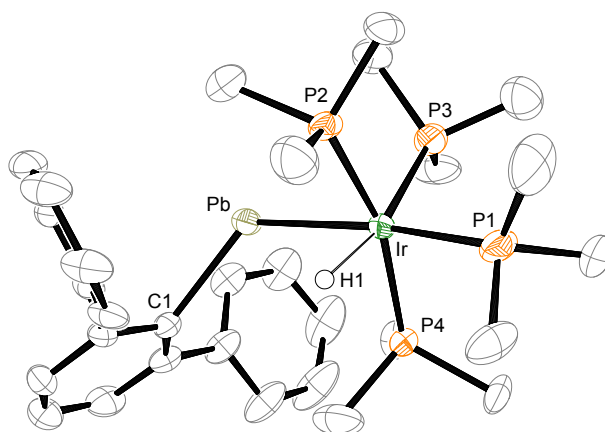


Abbildung 49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Pb-IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, die *iso*-Propyl-Reste und das $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Außerdem wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Darüber hinaus zeigen das Iridiumzentrum und die Trimethylphosphan-Liganden eine Fehlordnung (etwa 27 %), welche ebenfalls ausgeblendet ist. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Pb 2.350(4), Pb–Ir 2.8113(7), Ir–P1 2.360(2), Ir–P2 2.327(4), Ir–P3 2.363(2), Ir–P4 2.3307(17), Ir–H1 1.68(2), C1–Pb–Ir 123.33(10), Pb–Ir–P1 172.98(7), Pb–Ir–H1 84(4).

In der Literatur sind, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, keine Iridotetrylene bekannt (Suche CCDC 2022.1.0). Aus der Molekülstruktur wird eindeutig die metalloplumbylen-typische Abwinkelung^[235, 239] des Bleizentrums ersichtlich (C1–Pb–Ir 123.33°). Generell sind mittels CCDC-Suche in der Literatur nur vier strukturell charakterisierte Blei-Iridium-Verbindungen zu finden.^[377, 412–414] Die Blei-Iridium-Bindung Pb–Ir ist mit 2.8113 Å deutlich kürzer als in einem diazakronen-basierten Komplex mit einer Pb–Ir-Einfachbindung (3.117 Å),^[412] aber vergleichbar lang wie in einem literaturbekannten bisiridium-substituierten Bleiodid (Pb–Ir1 2.855 Å und Pb–Ir2 2.831 Å).^[413] Des Weiteren wird aus der Molekülstruktur die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Iridiumzentrums ersichtlich.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der thermischen Sensitivität erfolgte die NMR-Charakterisierung bei niedrigen Temperaturen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **37** weist für den Terphenyl-Liganden eine symmetrische Situation auf. Darüber hinaus kann im ^1H -NMR-Spektrum bei –15.13 ppm die Resonanz des iridiumgebundenen Hydrides als Dublett vom Dublett vom Triplet beobachtet werden ($^2J_{31\text{P-H}} = 104\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 18.8\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 13.4\text{ Hz}$), resultierend aus den Kopplungen zu den Phosphorkernen (Abbildung 50).

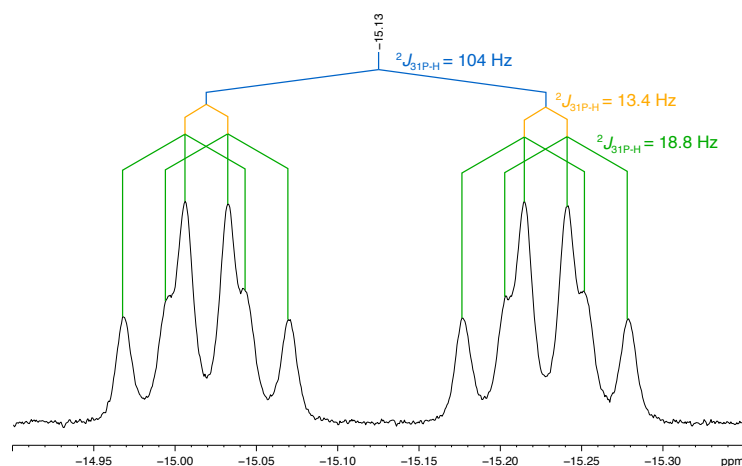


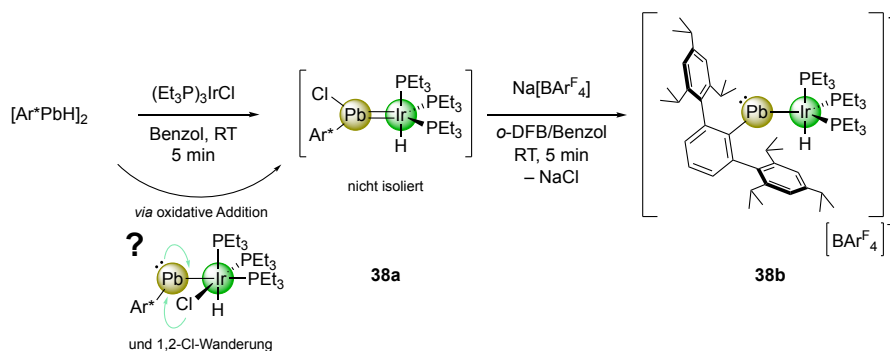
Abbildung 50: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz) der Resonanz des iridium-gebundenen Hydrides von $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) bei 0°C in Toluol- d_8 /*o*-Difluorbenzol.

Weiterhin bemerkenswert ist die extreme Tieffeld-Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des zum Bleiatom *trans*-ständigen Phosphorkerns bei 205.7 ppm. Zur Erinnerung: Die Resonanz des freien Trimethylphosphans kann bei etwa -62 ppm gefunden werden.^[347] Außerdem sind die der weiteren Phosphane im Iridoplumbylen bei -67.2 ppm und -62.5 ppm detektierbar. Eine solche extreme Tieffeld-Verschiebung, bedingt durch die *trans*-Position zu einem niedervalenten Bleikern, konnte WIDEMANN in der Forschungsgruppe um WESEMANN für das Triphenylphosphan im Rhodoplumbylen $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhH}_2-\text{PbAr}^*$ bei 321.6 ppm beobachten.^[15, 229] Erklärbar ist dieser Befund durch einen „long-range“ (dt. Langstrecken) SO-HALA-Effekt des Bleiatoms, wobei der Kopplungsweg von zentraler Bedeutung ist, denn *trans*-ständige Liganden teilen sich bei deren Bindungen das gleiche Atomorbital des Übergangsmetalls.^[15, 121] Weiterhin bemerkenswert und ebenfalls durch den SO-HALA-Effekt des Bleiatoms verursacht, ist die chemische Verschiebung des bleigebundenen Kohlenstoffs mit 301.5 ppm.^[121] Eine ^{207}Pb -NMR-Resonanz konnte nicht gefunden werden.

Schlussfolgerung und Einordnung in die Literatur: In der Reaktion der Tetrylideniumkationen mit dem Iridiumhydrid $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ konnte im Falle des Zinns das Iridiumstannavinyl-Kation **36** und im Falle des Blei das kationische Hydrido-iridoplumbylen **37** isoliert werden. Die unterschiedliche Reaktivität und Struktur könnte auf den relativistischen *Inert-Pair-Effekt*^[22, 34] zurückgeführt werden. Aus diesem resultiert, dass das freie Elektronenpaar (6s-Orbital) am Bleiatom aufgrund der stärkeren Kontraktion und dem daraus folgenden Hybridisierungsdefizit nicht zur Bindungsbildung zur Verfügung steht. Das kationische Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) symbolisiert, dem Wissen des Autors nach, das erste strukturell charakterisierte Iridoplumbylen und erweitert hiermit die Metallotetrylene der Gruppe 9.

4.5.2.10 Kationisches PET_3 -basiertes Hydrido-iridoplumbylen

Da die Darstellung eines zu den Iridiumtetrelavinyl-Kationen $[\text{Ar}^*\text{E}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**34**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **36**: $\text{E} = \text{Sn}$) isostrukturellen Iridium-Blei-Komplexes über die vorige Synthesesequenz nicht gelang, wurde die Synthese des isosteren, theoretischen $[\text{Ar}^*\text{Pb}=\text{IrH}(\text{PET}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ untersucht. Zur Darstellung dessen wurde $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ mit dem niedervalenten Blei(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ umgesetzt, wobei entsprechend der Umsetzung mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$, eine oxidative Addition mit anschließender 1,2-Cl-Wanderung unter der Bildung des Iridiumplumbylids $(\text{Ar}^*\text{PbCl})=\text{IrH}(\text{PET}_3)_3$ (**38a**) erfolgt. Über eine ähnliche Reaktion mit dem $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ wurde, wie bereits im Kapitel 4.5.2.9 *Tetrylideniumkationen ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$* erwähnt, von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN berichtet.^[15] Das Iridiumplumbylid **38a** wurde weder isoliert noch charakterisiert. Vielmehr wird die resultierende schwarze Lösung mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ versetzt, wobei kein Plumbavinyl-Kation, sondern das kationische Hydrido-iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PET}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) als tief-lilafarbener Feststoff in 72%iger Ausbeute erhalten wird (Schema 61). Aufgrund einer sehr langsamen Bleispiegel-Bildung in Lösung bei Raumtemperatur (etwa nach einer Woche sichtbar), wurde **38b** bei -38°C gelagert.



Schema 61: Darstellung des kationischen Hydrido-iridoplumbylens $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PET}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) ausgehend vom $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die bei der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 51 projiziert.

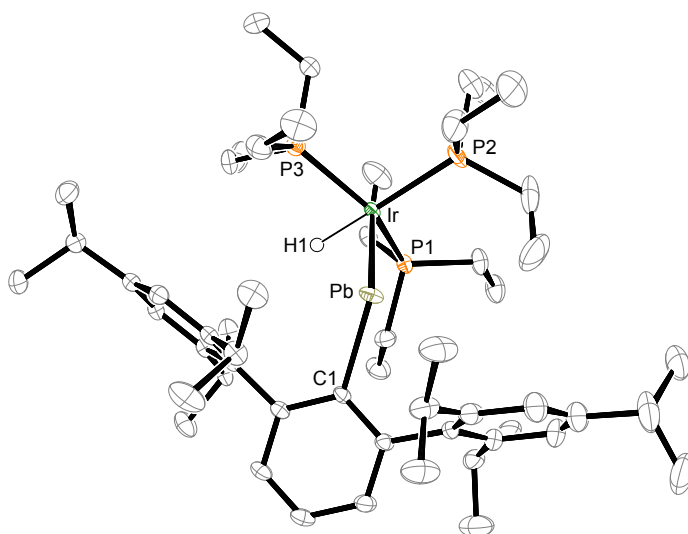


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) in monokliner Raumgruppe *Cc*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Pb 2.317(3), Pb–Ir 2.62989(17), Ir–P1 2.2922(10), Ir–P2 2.3686(10), Ir–P3 2.3528(10), Ir–H1 1.58(5), C1–Pb–Ir 126.69(8), Pb–Ir–H1 83.2(17), P2–Ir–H 177.9(17).

In der Literatur sind, wie bereits erwähnt, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, keine Iridotetrylene, mit Ausnahme des Iridostannylen $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] von WIDEMANN in der Gruppe um WESEMANN, bekannt (Suche CCDC 2022.1.0). Zudem sind generell mittels CCDC-Suche in der Literatur nur vier strukturell charakterisierte Blei-Iridium-Verbindungen zu finden.^[377,412–414] Die Molekülstruktur beweist die Existenz eines Iridoplumbylens, welches die typische Abwinkelung^[235,239] am Bleiatom besitzt (C1–Pb–Ir 126.69°). Die Abwinkelung ist vergleichbar mit der im $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**37**). Des Weiteren ist die Blei-Iridium-Bindung Pb–Ir mit 2.62989 Å deutlich kürzer als im $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (2.8113 Å) und auch kürzer als weitere literaturbekannte Blei-Iridium-Einfachbindungen (3.117 Å^[412] und 2.831 Å – 2.855 Å.^[413]). Ursächlich hierfür könnte eine bessere sterische Kompatibilität, im Vergleich zu **37**, sein (trigonal bipyramidales *vs.* oktaedrisches Iridiumzentrum). Entsprechend der leichteren Analoga $[\text{Ar}^*\text{E}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**34**: E = Ge und **36**: E = Sn) besitzt das Iridiumzentrum im Iridoplumbylen **38b** eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie. Auch eine ähnliche Abwinkelung des $[\text{Ar}^*\text{Pb}]$ -Fragmentes hin zum iridiumgebundenen Hydrid ist beobachtbar. Allerdings manifestiert sich erneut keine Plumbavinyl-Kation-Situation, sondern das Vorliegen eines Iridoplumbylens. Dieser strukturelle Befund könnte auf den relativistischen *Inert-Pair-Effekt*^[22,34] zurückzuführen sein. Durch die energetische

Absenkung und dem daraus folgenden Hybridisierungsdefizit des freien Elektronenpaares (6s-Orbital) am Bleiatom steht dieses nicht zur Bindungsbildung zur Verfügung, weshalb eine Ir–Pb–Einfachbindung resultiert. Zwischen der Strukturausbildung und der Ordnungszahl besteht offensichtlich ein kausaler Zusammenhang, da sowohl das sechsfach koordinierte Iridium- PMe_3 -Derivat **37** als auch das fünffach koordinierte Iridium- PEt_3 -Derivat **38b** als Iridoplumbylen vorliegt.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der, wenn auch geringen, thermischen Sensitivität wurde **38b** bei 0 °C NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **38b** weist für den Terphenyl-Liganden eine symmetrische Situation auf. Die Dynamik ist im Vergleich zu den leichteren Analoga $[\text{Ar}^*\text{E}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**34**: E = Ge und **36**: E = Sn) deutlich eingeschränkter, weshalb bei Raumtemperatur keine Quartett-Resonanz für das iridiumgebundene Hydrid beobachtet wird, sondern eine dem $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) bei 251.8 K ähnliche Situation. Bei 0 °C ähnelt das Spektrum der 240.8 K-Situation (siehe jeweils Abbildung 36). Durch Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie sollte vermutlich ebenfalls eine Quartett-Resonanz beobachtet werden, was jedoch nicht eingehender untersucht wurde. Die eingeschränktere Dynamik des kationischen Iridoplumbylens **38b** könnte im sterisch anspruchsvolleren Ar^* -Liganden, im Vergleich zum Tbb-Liganden, begründet liegen. In Abbildung 52 ist der Ausschnitt der Iridiumhydrid-Resonanz bei Raumtemperatur (400.11 MHz) und bei 0 °C (600.13 MHz) zu sehen.

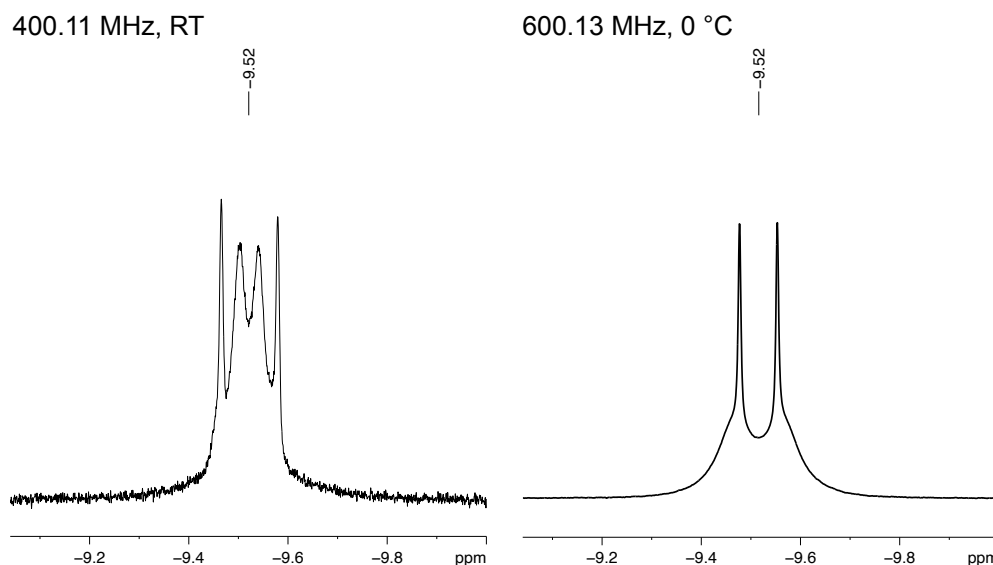


Abbildung 52: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Resonanz des iridiumgebundenen Hydrides von $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) bei Raumtemperatur (links, 400.11 MHz) und 0 °C (rechts, 600.13 MHz) in Toluol- d_8 .

Bemerkenswert, durch den SO-HALA-Effekt^[121] des Bleiatoms verursacht, ist die chemische Verschiebung des bleigebundenen Kohlenstoffs mit 328.9 ppm. Diese Resonanz ist nochmals stärker tieffeld-verschoben als im $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) mit 301.5 ppm. Die ^{207}Pb -NMR-Resonanz konnte bei 9270 ppm gefunden werden und liegt im Bereich bekannter Metalloplumbylene^[235,239] und etwas weiter im Tieffeld als die Rhodoplumbylene^[15,229] von WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN.

Einordnung in die Literatur: Zusammen mit dem PMe_3 -basierten Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**37**) stellt das PEt_3 -basierte Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) das erste strukturell charakterisierte Iridoplumbylen dar und erweitert hiermit die Metallotetrylene der Gruppe 9.

4.6 Aktivierung kleiner Moleküle – Metall-Ligand-Kooperativität

Ein Teil des zugrundeliegenden Kapitels wurde bereits im Journal *Chemical Science* der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY veröffentlicht, wobei hier vereinzelt das dort enthaltene Bildmaterial wiederverwendet wurde.^[4] Außerdem waren Teile dieses Kapitels bereits Gegenstand der Bachelorarbeit von JANINA BOLTEN^[20] und wurde in jener so oder in ähnlicher Weise berichtet.

Das vorliegende und das nächste Kapitel befassen sich mit der Aktivierung kleiner Moleküle an den kationischen Gruppe 14-Iridium-Komplexen $[\text{TbbGe=IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**), $[\text{TbbSn=IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) und $[\text{Ar}^*\text{Pb-IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38**) bzw. deren Reaktivität gegenüber diesen. Zum Einsatz kamen insbesondere Wasserstoff, Ammoniak, Hydrazin, Wasser und Chlorwasserstoff.

Neben der Aktivierung der genannten kleinen Moleküle soll im Kapitel 4.7 *Weitere Untersuchungen zu den Iridiumtetrelavinyl- und Iridoplumbylenkationen* auch auf die Reaktionen mit Kohlenmonoxid und Distickstoffmonoxid (Lachgas) eingegangen werden. Des Weiteren wird dort die Reaktivität gegenüber Trimethylsilylazid und Hydrid-Spendern untersucht. Reaktionen mit unselektiven Reaktionsverläufen oder Umsetzungen, bei denen eine chemische Reaktion ausblieb, werden ebenfalls erwähnt.

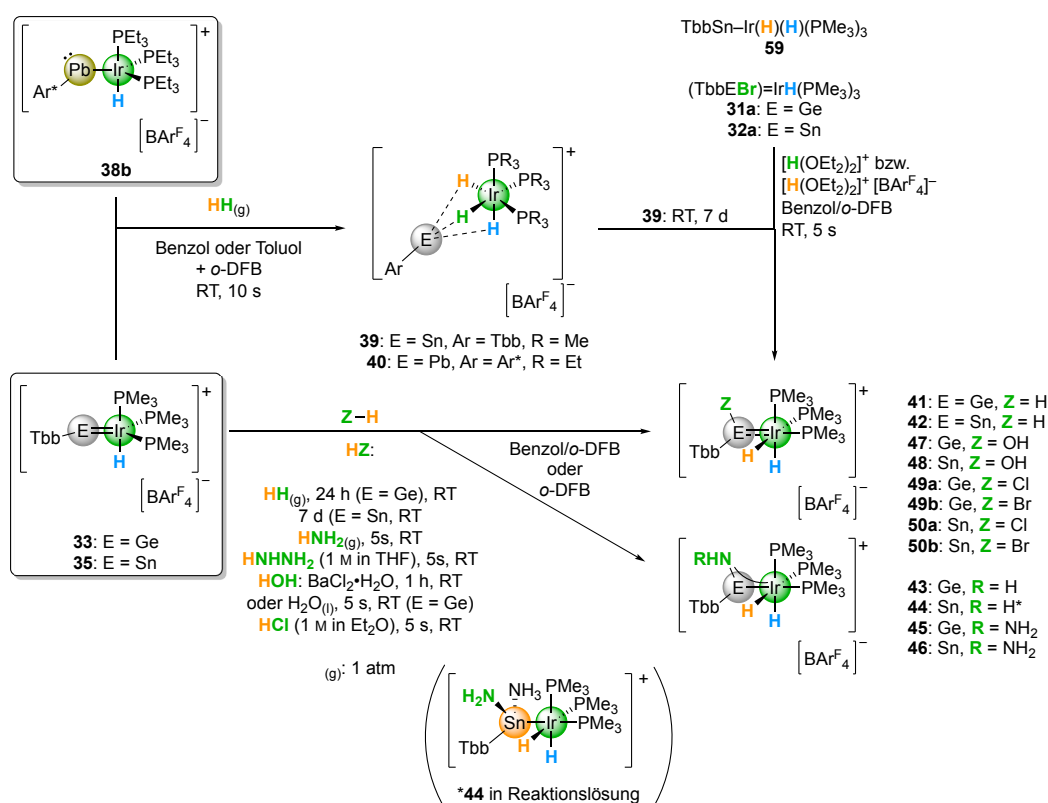
4.6.1 Aktivierung kleiner Moleküle^[415] – Warum?

Einfache kleine Moleküle wie CH_4 , CO_2 , CO , N_2 , N_2O , H_2 , H_2O und O_2 sind allgegenwärtig und zumindest teilweise Quellen für chemische Energie. Diese können mannigfaltig eingesetzt werden, wie beispielsweise als Energiequellen für biologische Mechanismen oder als Synthesebausteine für komplexere Moleküle. Allerdings sind diese kleinen Moleküle oft thermodynamisch recht stabil, weshalb deren erfolgreiche Verwendung von der Überwindung beträchtlicher kinetischer oder thermodynamischer Barrieren abhängt. Hierunter kann die Selektivität leiden. Seit langem ist bekannt, dass Metallionen eine wichtige Rolle bei der Eröffnung von Reaktionswegen mit niedrigen Energiebarrieren durch Bindungs- und Aktivierungsvorgänge spielen (Stichwort Katalyse). Die Grundlagenforschung beschäftigt sich daher mit den Fragen, wie die kleinen Moleküle koordiniert und selektiv aktiviert werden und ob das Wissen für die Entwicklung neuer katalytischer Verfahren im Labor oder der chemischen Industrie von Nutzen ist.^[415]

In diesem Kapitel steht im Fokus, inwiefern das kationische Gruppe 14-Element-Fragment einen kooperativen Einfluss auf die Aktivierung solcher Moleküle am Übergangsmetall besitzt.

4.6.2 Überblick der kooperativen Reaktionen

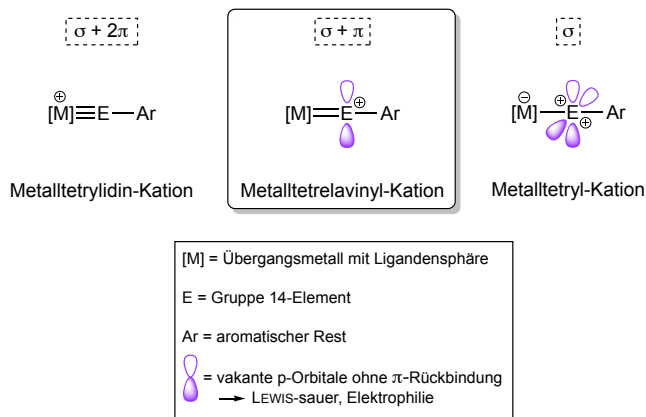
Die Umsetzungen der Gruppe 14-Iridium-Kationen **33** und **35** mit den kleinen Molekülen Wasserstoff, Ammoniak, Hydrazin, Wasser und Chlorwasserstoff erfolgten stets bei Raumtemperatur und liefen zügig ab. Abbildung 62 zeigt eine Übersicht der regioselektiven Bindungsadditionen. Im Anschluss wird in den einzelnen Unterkapiteln genauer auf die Aktivierung der H–H-, N–H-, O–H- und Cl–H-Bindungen, die einzelnen Reaktionen, Besonderheiten und die entsprechenden Bindungsverhältnisse eingegangen. Bereits auf den ersten Blick zeigen die Kationen ihr Potential zu mannigfaltigen Bindungsaktivierungen.



Schema 62: Z–H-Bindungsaktivierungen mit den kationischen Gruppe 14-Iridium-Komplexen $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**), $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**) und $[\text{Ar}^*\text{Pb}=\text{IrH}(\text{PET}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**38**). Z = H, NH_2 , NHNH_2 , OH, Cl, Br.

Eine (kationische) Metall-Gruppe 14-Element-Dreifachbindung (Metalltetrylidin) besteht in der Regel aus einer σ -Hinbindung des freien Elektronenpaares am Gruppe-14-Element an das Übergangsmetall und aus zwei π -Rückbindungen, welche aus den d-Orbitalen des Übergangsmetalls in die leeren p-Orbitale des Gruppe 14-Elementes donieren.^[220, 230] Die elektronischen Situationen der beteiligten Fragmente in den Vinylkationen, in welchen lediglich eine π -Rückbindung vorliegt, spielen die Schlüsselrolle und können potentiell zu internen fluktuierenden Frustrationen führen, welche die Reaktivität

der Mehrfachbindung drastisch erhöhen.^[244] Schema 63 veranschaulicht die Bindungssituationen im direkten Vergleich. Zusätzlich ist auch die Extremsituation ohne jegliche π -Rückbindung symbolisiert.



Schema 63: Bindungssituationen in Metalltetrylidin-, Metalltetrelavinyl- und Metalltetryl-Kationen.^[220, 230, 244]

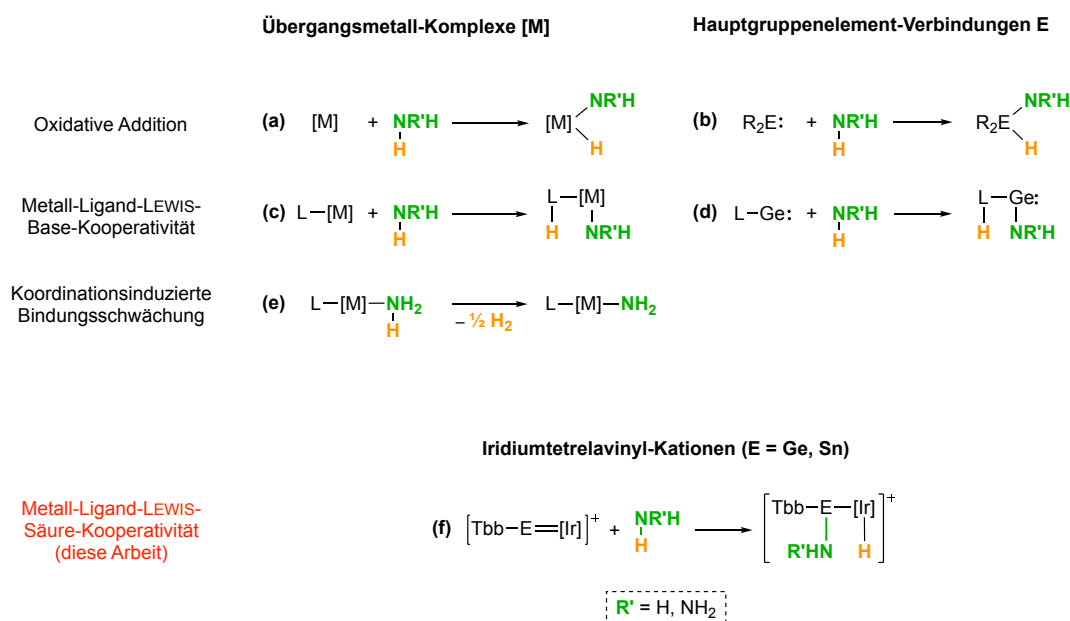
Aufgrund der vinyl-kationischen Bindungssituation mit einer Doppelbindung zwischen dem Tetrel- und dem Iridiumatom sowie einem leeren p-Orbital am Gruppe 14-Element sind die Kationen hochreaktive Elektrophile, die als kooperative Metall-Ligand-LEWIS-Säuren wirken. Die selektiven Additionen der polaren und unpolaren Z-H-Bindungen gelingen dabei durch das kationische $[E=Ir]^+$ -Fragment ($E = Ge, Sn$) und werden in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet. Zuerst soll jedoch die Besonderheit der zugrundeliegenden Arbeiten, vor dem Hintergrund der aktuellen Literatur, hervorgehoben werden.

4.6.3 Einordnung in die Literatur

Die Kationen $[TbbGe=IrH(PMe_3)_3][Bar_4^F]$ (**33**) und $[TbbSn=IrH(PMe_3)_3][Bar_4^F]$ (**35**) zeigen eine Metall-Ligand-Kooperativität, wobei der Gruppe 14-Element-Ligand als Elektrophil/LEWIS-Säure fungiert.^[416] Metall-Ligand-LEWIS-Säure-Kooperativitäten wurden für LEWIS-saure, dreifach koordinierte Bor- oder Aluminium-Liganden nachgewiesen, wobei gezeigt wurde, dass die Koordinationsverbindungen Wasserstoff, Wasser und C-H-Bindungen aktivieren können.^[259, 260, 417–421] Auch für Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-Verbindungen konnten in dieser oder ähnlicher Weise Wasserstoff- und Wasser-Aktivierungen gefunden werden.^[229, 248, 416, 422] Ebenso zeigte HADLINGTON kürzlich eine kooperative, reversible Wasserstoff-Aktivierung an einem kationischen Zinn-Eisen-Komplex.^[423] Die gefundenen Hydroxid-Koordinationsverbindungen sind seltene Beispiele für Gruppe-14-Element-Hydroxide mit Koordinationszahl drei.^[424] Die Zahl und Art der tetrakoordinierten, niedervalenten Germanium- und

Zinnhydroxide sind in der Literatur mannigfaltig.^[425–429] Die Wasseraddition an Übergangsmetallkomplexen wurde intensiv untersucht und im Falle einer kooperativen Übergangsmetall-LEWIS-Base-Bindungsaktivierung bildet das Hydroxid eine Bindung mit dem Übergangsmetall aus.^[430–433] FIGUEROA berichtete über ein Beispiel für eine kooperative Platin-Boran-Wasseraktivierung. Dabei wurde, wie auch bei den Hydrolyseprodukten **47** und **48**, eine Bindung zwischen dem Hydroxid und dem elektrophilen Liganden aufgebaut.^[419] Die gezeigten Reaktionen sind somit seltene Beispiele für Hauptgruppenelement-Liganden, welche kooperativ als LEWIS-Säuren fungieren. FILIPOU beobachtete bereits derartige Reaktivitäten für Gruppe 14-Molybdän-Komplexe ($E = \text{Si}$ ^[434] und Ge ^[435]).

Besonders die Aktivierung von Ammoniak und Hydrazin ist ein sehr aktives Forschungsgebiet.^[436–441] In der Literatur ist eine reversible Substitutionsreaktion von NH_3 unter der Abspaltung von NH_4Cl an einem Germyliden-Nickel-Komplex bekannt, wobei die Reaktion jedoch alleine am Germaniumatom stattfindet.^[442] Auf solche Reaktionen soll jedoch nicht weiter eingegangen werden.



Schema 64: Literaturbekannte Arten der N–H-Bindungsaktivierungen^[259, 430, 436–440, 443–465] in Gegenüberstellung mit der Metall-Ligand-LEWIS-Säure-Kooperativität^[434] der Iridiumtetrelavinyl-Kationen $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**: $E = \text{Ge}$ und **35**: $E = \text{Sn}$).

Neben der oxidativen Addition (Schema 64 (a) und (b)) an Hauptgruppenelement-Verbindungen^[443–455] oder Übergangsmetall-Komplexen^[456–460] und der koordinationsinduzierten Bindungsschwächung (Schema 64 (e)),^[438–440] wurden auch kooperative Metall-Ligand-LEWIS-Base-Reaktionen^[423, 430, 461–464] und ein *N*-heterocyclisches Germyli-

den^[465] untersucht (Schema 64 (c) und (d)). Während die Literaturbeispiele dabei überwiegend eine kooperative Metall-Ligand-Reaktivität unter der Bildung von $[E-NH_2]$ - bzw. $[M-NH_2]$ -Fragmenten ($E = Ge$; $M = Ru, Rh, Ir, Ni$) und der Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den Liganden zeigen, sind die hier dargestellten Komplexe die Produkte kooperativer, heterolytischer N–H-Bindungsspaltungen am Metall-Ligand-Fragment, bei denen, analog zu einer Arbeit von FILIPPOU ($E = Si$, $M = Mo$),^[434] $[E-NHR]$ - und $[Ir-H]$ -Einheiten (mit $R = H, NH_2$ und $E = Ge, Sn$) gebildet werden (Schema 64 (f) Metall-Ligand-LEWIS-Säure-Kooperativität).^[259]

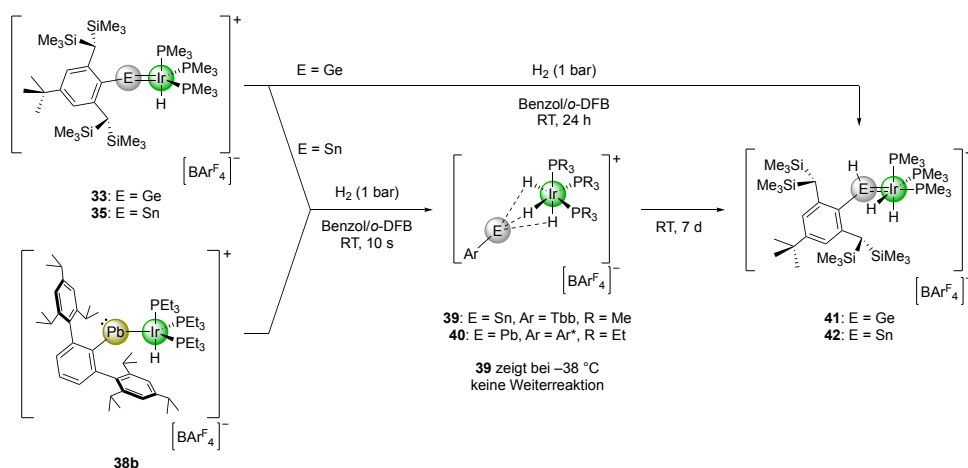
4.6.4 Aktivierung von Wasserstoff

Wasserstoff hat die Besonderheit, dass es, im Vergleich zu den anderen eingesetzten kleinen Molekülen, unpolar ist und die H–H-Einfachbindung zudem eine sehr kurze Bindungslänge (74 pm) mit einer vergleichsweise sehr hohen mittleren Bindungsenergie von 436 kJ/mol^[25] (bei 298 K) aufweist, vergleichbar mit C–H-, N–H-, O–H- und Cl–H-Bindungen. Durch den Vergleich dieser Bindungsenergie mit denen mit den höchsten Bindungsenergien in den Dreifachbindungen des Stickstoffs (945 kJ/mol) und des Kohlenmonoxids (1077 kJ/mol) wird die Stabilität der Wasserstoff-Bindung hervorgehoben.^[25] Aufgrund des vielfältigen industriellen Nutzens von Wasserstoff (z.B. Hydrierungsreaktionen) in Kombination mit der vergleichsweise stabilen H–H-Bindung ist die Aktivierung von Wasserstoff von besonderem Interesse.^[466]

Die kationischen Gruppe 14-Iridium-Komplexe $[TbbGe=IrH(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**33**), $[TbbSn=IrH(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**35**) und $[Ar^*Pb-IrH(PEt_3)_3][BAr_4^F]$ (**38**) werden in Benzol oder Toluol und *o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoff-Atmosphäre in einem *J. Young* NMR-Rohr zur Reaktion gebracht. Während sich für den Zinn- und den Bleikomplex **35** bzw. **38** sofort die oxidativen Additionsprodukte des unpolaren Wasserstoffs an das Iridiumzentrum $[ArE(\mu-H_3)Ir(PR_3)_3][BAr_4^F]$ (**39**: $E = Sn$, $Ar = Tbb$, $R = Me$, orangefarben; **40**: $E = Pb$, $Ar = Ar^*$, $R = Et$, tiefrot-violett) bilden, reagiert der Germaniumkomplex **33** über 24 Stunden zum gelben $[(TbbGeH)IrH_2(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**41**) (Schema 65). Es findet somit eine heterolytische Spaltung des unpolaren Wasserstoffs an der Germanium-Iridium-Bindung statt.

$[TbbSn(\mu-H_3)Ir(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**39**) wurde nicht isoliert und keine Ausbeute bestimmt (die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte bei $-30^\circ C$ und $0^\circ C$), da es bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche über eine 1,2-H-Wanderung zum $[(TbbSnH)IrH_2(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**42**) weiterreagiert. NMR-spektroskopisch ist jedoch ein vollständiger Umsatz zu beobachten. $[Ar^*Pb(\mu-H_3)Ir(PEt_3)_3][BAr_4^F]$ (**40**) hingegen, kann als tiefrot-violetter, kristalliner Feststoff in 93%iger Ausbeute erhalten werden. Hierzu

wird das ölige Rohprodukt mit *n*-Pentan versetzt und bei -38°C gelagert. Eine Lagerung von **40** bei -38°C war nötig, um Zersetzungsreaktionen (Bleispiegel) zu vermeiden. Der Grund für die Beständigkeit der $\mu\text{-H}$ -verbrückten Struktur und die Nichtbildung des Hydridoplumbyliden-Fragmentes $[\text{Ar}^*\text{PbH}]$ für das Blei, im Gegensatz zum Zinn, könnte auf den relativistischen *Inert-Pair-Effekt*^[22, 34] zurückgeführt werden. Hierdurch steht das freie Elektronenpaar am Bleiatom ($6s$ -Orbital) aufgrund der stärkeren Kontraktion und dem daraus folgenden Hybridisierungsdefizit nicht zur Pb-H -Bindungsbildung zur Verfügung.



Schema 65: Aktivierung von molekularem Wasserstoff mit den Iridiumtetrelavinyl-Kationen $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**) und $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) sowie dem kationischen Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38**).

Für das Germanium kann keine Bildung einer $\mu\text{-H}$ -verbrückten Struktur gefunden werden. Hier kann nach Kristallisation $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**) in Form von gelben Kristallen (88 %) erhalten werden. $[\text{TbbSn}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**39**) reagiert, wie bereits erwähnt, über eine Woche bei Raumtemperatur zum $[(\text{TbbSnH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**42**) (etwa 75 % *via* ^1H -NMR-Spektroskopie) und mindestens einem unbekannten Nebenprodukt. Die zu diesem Zeitpunkt orange-gelbe Lösung wies am Boden des NMR-Rohres ein nicht lösliches, rotes Öl auf. Aufgrund der genannten Umstände wurde keine Ausbeute bestimmt. Analog zu den Wasserstoff-Bindungsadditionen unter der Bildung der Kationen $[(\text{TbbEH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**: E = Ge und **42**: E = Sn) berichtete bereits WIDEMANN bei der Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{IrSnAr}^*]^+$ mit Wasserstoff zum $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})_2\text{Ir}(\text{HSnAr}^*)]^+$.^[15] Das $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{H})\text{IrSnAr}^*]^+$ interpretierte er zu diesem Zeitpunkt, jedoch mit unzureichender Datenlage, als eine Verbindung mit $\text{Sn}\equiv\text{Ir}$ -Dreifachbindung.^[15] Schema 65 zeigt unter anderem, dass durch die Protonierung des später noch vorgestellten Iridostannylens $\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (**59**) mit BROOKHARTS Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ^[385] ebenfalls, jedoch unsauber, $[(\text{TbbSnH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**42**) gebildet wird. Eine

solche Reaktion fand auch WIDEMANN in analoger Weise bei der Protonierung des Iridostannylens $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.^[15]

Kristallstrukturanalyse: Lediglich für $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**40**) und $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**41**) gelang es, durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu isolieren. Für **40** waren einige Wochen zur Kristallisation nötig. Abbildung 53 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen.

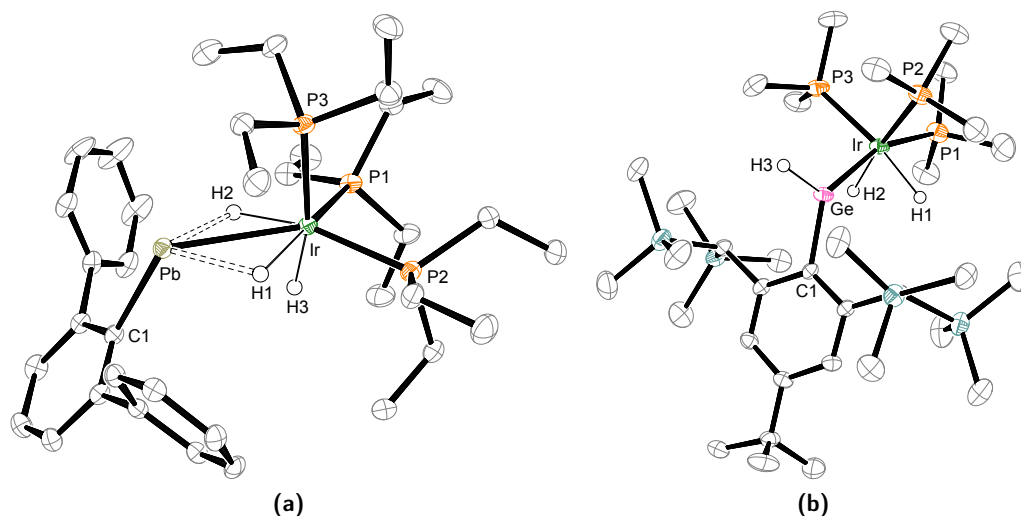


Abbildung 53: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**40**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**41**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion und die *iso*-Propylgruppen (**40**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. **40** zeigt eine ausreichend separierte Fehlordnung (etwa 3%) des Bleiatoms, auf deren Angabe aufgrund unrealistischer Bindungslängen und -winkel verzichtet wird. Darüber hinaus kristallisiert **41** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. Aufgrund der Fehlordnung des Iridium- und Germaniumatoms im zweiten Molekül wird auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel dessen verzichtet. Für beide Moleküle wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. H1, H2 und H3 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **40**: C1–Pb 2.302(4), Pb–Ir 2.9582(2), Pb–H1 2.032(19), Pb–H2 2.01(4), Pb–H3 3.063 (bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1), Ir–P1 2.3337(9), Ir–P2 2.3295(9), Ir–P3 2.3953(9), Ir–H1 1.80(5), Ir–H2 1.64(4), Ir–H3 1.48(4), C1–Pb–Ir 116.28(8), P3–Ir–H3 166.5(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **41**: C1–Ge 1.946(5), Ge–Ir 2.3400(6), Ge–H3 1.66(6), Ir–P1 2.3151(15), Ir–P2 2.3428(15), Ir–P3 2.3394(15), Ir–H1 1.72(10), Ir–H2 1.73(11), C1–Ge–Ir 130.75(14), C1–Ge–H3 107(2), Ir–Ge–H3 122(2).

Entgegen den ^1H -NMR-Spektren (*vide infra*, $\mu\text{-H}_3$), liegt das Bleiatom von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**40**) in der Molekülstruktur im Festkörper $\mu\text{-H}_2$ -verbrückt vor. Ein solches, ebenfalls kationisches Strukturmotiv mit einem $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H})_3\text{-M}]$ -Fragment ist bereits für das Rhodium bekannt ($[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BPh}_4]$ mit $\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}$).^[467] Das freie Elektronenpaar am Bleiatom lässt sich aufgrund der metallotetrylen-artigen Abwinkelung^[235,239] mit C1-Pb-Ir 116.28° erahnen. Die Pb-Ir -Bindung ist mit $2.9582 \text{ \AA}$ deutlich länger als im Edukt **38b** ($2.62989 \text{ \AA}$), was auf die Hydrid-Verbrückung hindeutet. Das Iridiumhydridogermyliden **41** ist, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors (Suche *via* CCDC 2022.1.0), das erste strukturell charakterisierte seiner Art. WIDEMANN konnte zumindest NMR-spektroskopisch in der Forschungsgruppe WESEMANN das $(\text{Ar}^*\text{GeH})\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachten.^[15] Die trigonal planare Umgebung des Germaniumatoms (Winkelsumme: 359.8°) und die verhältnismäßig kurze Germanium-Iridium-Bindungslänge (Ge-Ir $2.3400 \text{ \AA}$) deuten auf eine Ge=Ir -Doppelbindung hin (bislang kürzesten Germanium-Iridium-Bindungen in **31**, **33** und **34**, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden: $2.2879 \text{ \AA}$, $2.170 \text{ \AA}$ und $2.225 \text{ \AA}$; Einfachbindungen: $2.47 - 2.54 \text{ \AA}$;^[468] sehr kurze Einfachbindung: $2.325 \text{ \AA}$;^[387] von TILLEY formulierte Ge=Ir -Doppelbindung: $2.339 \text{ \AA}$ ^[388]). Strukturell vergleichbar ist **41** mit den später noch vorgestellten Iridiumhydridogermylidenen **51** und **57**. Um eine Ge=Ir -Doppelbindung zu verifizieren, müssen jedoch noch quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, weshalb eine solche bislang rein spekulativ ist. Das Iridiumzentrum ist in beiden Molekülstrukturen oktaedrisch koordiniert, wobei die Phosphane eine *faciale* Anordnung einnehmen.

NMR-Spektroskopie: Die $\mu\text{-H}_3$ -verbrückten Kationen $[\text{ArE}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PR}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**39**: $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{Ar} = \text{Tbb}$, $\text{R} = \text{Me}$; **40**: $\text{E} = \text{Pb}$, $\text{Ar} = \text{Ar}^*$, $\text{R} = \text{Et}$) sind in Lösung hochdynamisch. Aufgrund der Fluktuationen sind in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, sogar bei -30°C ($\text{E} = \text{Sn}$) und -20°C ($\text{E} = \text{Pb}$), lediglich Singulett-Resonanzen beobachtbar (**39**: -45.2 ppm ; **40**: -2.4 ppm) und auch die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei denselben Temperaturen jeweils nur eine charakteristische Multipllett-Resonanz mit Gruppe 14-Element-Satelliten (**39**: -7.94 ppm , $J_{\text{Sn-H}} = 265 \text{ Hz}$; **40**: -3.55 ppm , nur bei $400.11 \text{ MHz}/299.20 \text{ K}$: $J_{207\text{Pb-H}} \approx 517 \text{ Hz}$). Die Wechselwirkung der schweren Gruppe 14-Elemente mit den Hydriden äußert sich auch in den ^1H -NMR-Spektren durch die Tieffeld-Verschiebungen der Hydrid-Resonanzen. Erwartungsgemäß ist die Tieffeld-Verschiebung durch den Bleikern stärker, was im SO-HALA-Effekt (engl. *spin-orbit heavy-atom effect on the light-atom*) begründet liegt, bei dem es durch Spin-Bahn-Kopplungen vom Schweratom Blei zu starken Entschirmungen benachbarter Kerne kommt.^[119–121] Die entsprechenden Ausschnitte der diagnostischen Hydrid-Signale in den ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 54 auf der linken Seite graphisch dargestellt,

eine Simulation zur Bestimmung des Spinsystems ist bis dato nicht gelungen. Darin wird unter anderem deutlich, dass die Erniedrigung der Temperatur von Raumtemperatur auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur einen geringen Einfluss auf die Dynamik hat, was sich bereits in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren manifestierte.

Die metallotetrylen-artige Struktur scheint sich auch in den Heterokern-NMR-Spektren (^{119}Sn und ^{207}Pb) zu äußern: breite Resonanzen bei 1592 ppm (**39**) und 7639 ppm (**40**). Diese Verschiebungen sprechen aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung eher für verhältnismäßig hohe Koordinationszahlen^[268,274] von Metallotetrylenen^[234,235,239,243] und konnten so in ähnlichen wolfram- und rhodiumhydrid-basierten Systemen gefunden werden.^[2,15,229] Dies bekräftigt das Vorliegen solcher hydrid-verbrückten Strukturen. Durch Verwendung von Deuterium (D_2) für die Darstellung des Zinnderivats **39** konnten keine zusätzlichen strukturellen Erkenntnisse in Lösung erlangt werden. Auf der rechten Seite von Abbildung 54 sind die charakteristischen Hydrid-Signale aus den ^1H -NMR-Spektren der Dihydrido-iridiumhydridotetrylidene $[(\text{TbbEH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **42**: $\text{E} = \text{Sn}$) zu sehen.

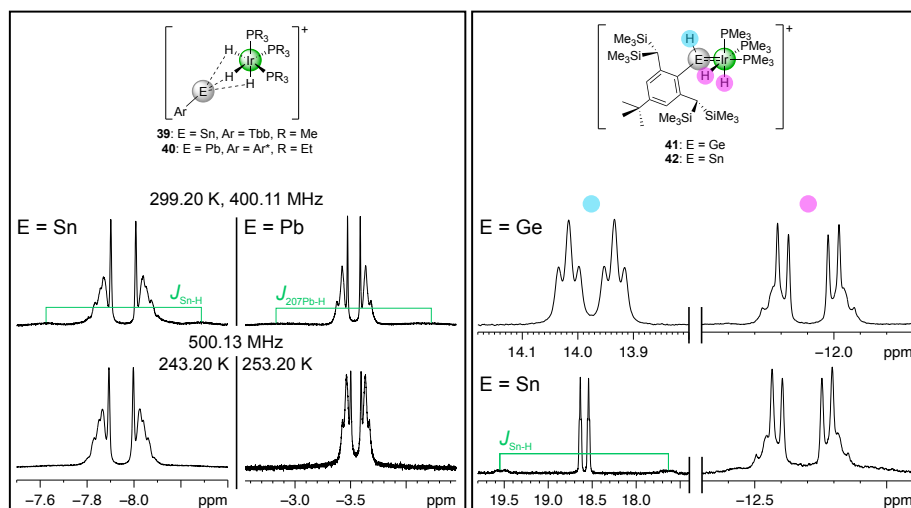


Abbildung 54: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Resonanzen der (übergangs)metallgebundenen Hydride von $[\text{ArE}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PR}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**39**: $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{Ar} = \text{Tbb}$, $\text{R} = \text{Me}$; **40**: $\text{E} = \text{Pb}$, $\text{Ar} = \text{Ar}^*$, $\text{R} = \text{Et}$) bei unterschiedlichen Temperaturen in Toluol- d_8 (links) und $[(\text{TbbEH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **42**: $\text{E} = \text{Sn}$) bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 (rechts).

Die Tieffeld-Verschiebungen der Resonanzen der Gruppe 14-Element-gebundenen Hydride in den ^1H -NMR-Spektren (**41**: 13.98 ppm, dt, $^3J_{31\text{P-H}} = 32.6\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P-H}} = 7.6\text{ Hz}$; **42**: 18.59 ppm, dt + Satelliten, $^1J_{\text{Sn-H}} = 763\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P-H}} = 37.5\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P-H}} = 4.7\text{ Hz}$) sind charakteristisch für Metallhydridotetrylidene.^[2,15,218,245-248,256] Des Weiteren sind die Multipllett-Resonanzen der iridiumgebundenen Hydride (**41**:

–11.90 ppm; **42**: –12.68 ppm, $^2J_{\text{Sn-H}} = 195 \text{ Hz}$) diagnostisch für das Vorliegen eines $[(\text{E})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P})_3]$ -Fragments. Alle Hydrid-Resonanzen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen, die ein solches Fragment besitzen, zeigen eine solche oder sehr ähnliche Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum. Um was für ein Spinsystem es sich handelt, ist bislang unklar, eine Simulation gelang noch nicht.

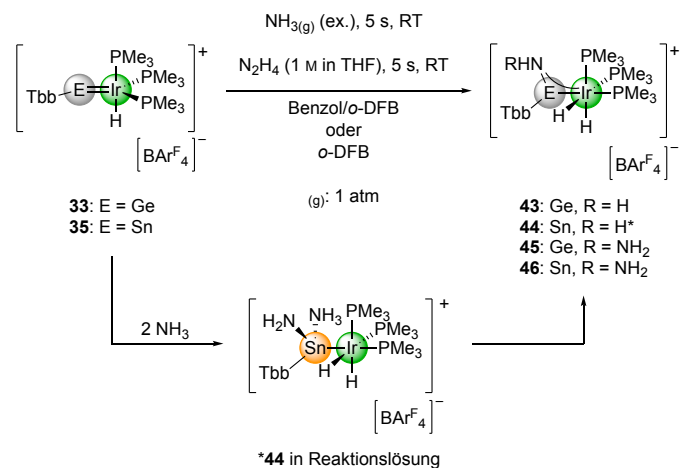
Interpretation: Die Iridiumtetrelavinyl-Kationen $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**), $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) und $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38**) sind befähigt das unpolare Wasserstoff-Molekül zu aktivieren. Die Wasserstoff-Addition am Iridiumatom von **35** und **38** ist vergleichbar zu der am Rhodiumstannylinidin $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ von WIDEMANN.^[15,229] Im Falle des Zinnderivates **35** findet jedoch im Anschluss eine 1,2-H-Wanderung statt, wonach das analoge Additionsprodukt zur Germaniumspezies **41** vorliegt (**42**). Aufgrund der Elektrophilie am Gruppe 14-Element kann zumindest für das Germaniumderivat **33** davon ausgegangen werden, dass eine heterolytische Spaltung der Wasserstoff-Bindung stattfindet und formal der nukleophile Teil, das Hydrid-Anion (H^-), an das Gruppe 14-Element-Atom addiert und das Proton (H^+) an das Iridiumatom. Im Folgenden sollen polare Substrate untersucht werden, um dieser Hypothese näher auf den Grund zu gehen.

4.6.5 Aktivierung von Ammoniak und Hydrazin

Durch die Umsetzungen mit Ammoniak und Hydrazin sollte untersucht werden, ob ebenfalls eine heterolytische Spaltung der polaren N–H-Bindung (Dipolmoment von NH_3 beträgt 1.47 D) in ein Amid- (NH_2^-) und ein Proton-Fragment möglich ist. Die mittlere Bindungsenergie der N–H-Bindung bei 298 K beträgt 391 kJ/mol.^[25] Außerdem reagieren Ammoniak und Hydrazin, zumindest in wässrigen Lösungen, als schwache Basen ($\text{p}K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 4.75$; $\text{p}K_{\text{b1}}(\text{N}_2\text{H}_4) \approx 6.10$), weshalb für eine formale Deprotonierung am Ammoniak-Molekül beispielsweise starke Reduktionsmittel wie Natrium, unter Reduktion eines Protons mit anschließender Wasserstoff-Abspaltung, nötig sind.^[25] Flüssiges Ammoniak zeigt, genau wie Wasser, eine Autoprotolyse.^[25]

Bei Raumtemperatur reagieren die Iridiumtetrelavinyl-Kationen **33** und **35** in wenigen Sekunden mit Ammoniak-Gas (1 atm) und mit Hydrazin (1 M in Tetrahydrofuran; *Anmerkung: 33 und 35 zersetzen sich in Tetrahydrofuran zu unbekannten Produkten, jedoch ist die Kinetik der N–H-Aktivierung bedeutend schneller*) selektiv unter N–H-Bindungsaktivierung zu den Dihydrido-iridiumamido- bzw. -hydrazidotetrylidenen $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**), $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ / [(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ [\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ (**44**) und $[(\text{TbbE}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**45**: E = Ge und **46**: E = Sn) (Schema 66).

Für die Reaktion des Zinnderivates **35** mit Ammoniak ist davon auszugehen, dass in Lösung durch den Überschuss an Ammoniak-Gas das $\text{NH}_3 \cdot [(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{-LEWIS-Säure-Base-Addukt}$, mit einem vierfach koordinierten Zinnzentrum, vorliegt (beruhend auf NMR-spektroskopischen und quantenchemischen Befunden; *vide infra*).



Schema 66: Aktivierung der N–H-Bindungen im Ammoniak und Hydrazin mit den Iridiumtetrelavinylium-Kationen $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**) und $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**).

Die Dihydridoiridiumamidotetrylidene sind außerhalb einer Ammoniak-Atmosphäre sehr unbeständig und zeigen durch Kontakt mit verhältnismäßig größeren Lösemittelmengen die Verdrängung von NH_3 unter Addition von Wasser, welches in Spuren in den Lösemitteln enthalten ist. Um Wasser-Verunreinigungen im Ammoniak-Gas auszuschließen, wurde dieses zur Überprüfung für zwei Stunden in einem geschlossenen Gefäß auf -20°C gekühlt, um Wasser-Reste einzufrieren. NMR-spektroskopisch konnte mit dem vorgetrockneten Ammoniak-Gas jedoch kein Unterschied vernommen werden. Auf die Reaktion der Kationen mit Wasser wird in Kapitel 4.6.6 *Aktivierung von Wasser und Chlorwasserstoff* genauer eingegangen. Aufgrund dieser Nebenreaktion war die Charakterisierung der entsprechenden Produkte erschwert, weshalb primär, jedoch nicht ausschließlich, mit den Reaktionslösungen gearbeitet wurde. Das kationische Hydrido-iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) wurde ebenfalls mit Ammoniak-Gas umgesetzt, wobei zwar eine Reaktion stattfand, aber keine genauen Aussagen über Produktbildungen gemacht werden können.

Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Ammoniak-Reaktionen und Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C können $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**) als farbloser, kristalliner Feststoff in 81%iger

Ausbeute und $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ / [(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ [\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ (**44**) als gelber, kristalliner Feststoff (41 %; bezogen auf $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$) erhalten werden. Aufgrund der überraschenden Unempfindlichkeit gegenüber größeren Lösemittelmengen, können die Hydrazidokationen $[(\text{TbbE}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ nach Waschen mit *n*-Pentan als farblose Feststoffe in 94%iger (**45**: E = Ge) und 90%iger (**46**: E = Sn) Ausbeute erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Im Falle der Amide waren lediglich die erhaltenen Kristalle (*vide supra*) von $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**) für eine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die ebenso erhaltenen Kristalle von $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**44**) waren alleinig zur Konnektivitätsbestimmung verwendbar. Auch für die Hydrazidokationen $[(\text{TbbE}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**45**: E = Ge und **46**: E = Sn) gelang nur für das Germaniumderivat die Isolierung von röntgenbeugungsfähigen Einkristallen, ebenfalls durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C . Abbildung 55 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen. Im Festkörper zeigt sich durch die Atomkonnektivitäten, dass das Zinnderivat $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**44**) im Festkörper keine zusätzliche Ammoniak-Koordination aufweist.

Aus den germanium-basierten Molekülstrukturen wird deutlich, dass sowohl die Germaniumzentren als auch N bzw. N1 jeweils eine trigonal planare Geometrie aufweisen. Die Iridiumzentren besitzen stets eine oktaedrische Koordinationssphäre mit einer *facialen* Anordnung der Phosphane. Sowohl die koordinativen Umgebungen der Germanium- und germaniumgebundenen Stickstoffatome als auch die relativ kurzen Ge–Ir-Bindungslängen (**43**: 2.3538 Å und **45**: 2.3493 Å; bislang kürzesten Germanium-Iridium-Bindungen in **31**, **33** und **34**, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden: 2.2879 Å, 2.170 Å und 2.225 Å; Einfachbindungen: 2.47 – 2.54 Å;^[468] sehr kurze Einfachbindung: 2.325 Å;^[387] von TILLEY formulierte Ge=Ir-Doppelbindung: 2.339 Å^[388]) öffnen die Vermutung, dass höhere Bindungsmodi vorliegen. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Ge–N(1)-Bindungen mit 1.778 Å (**43**) und 1.786 Å (**45**) eher im Bereich für entsprechende Einfachbindungen liegen (Literatur: Ge–N: 1.8203 Å und 1.7992 Å; Ge=N: 1.6899 Å).^[469] Den Interpretationen des Autors nach kann möglicherweise von einer Delokalisierung der Doppelbindungselektronen über die Ir–Ge–N-Bindungen ausgegangen werden. Dies wurde im Folgenden mithilfe von quantenchemischen Rechnungen überprüft.

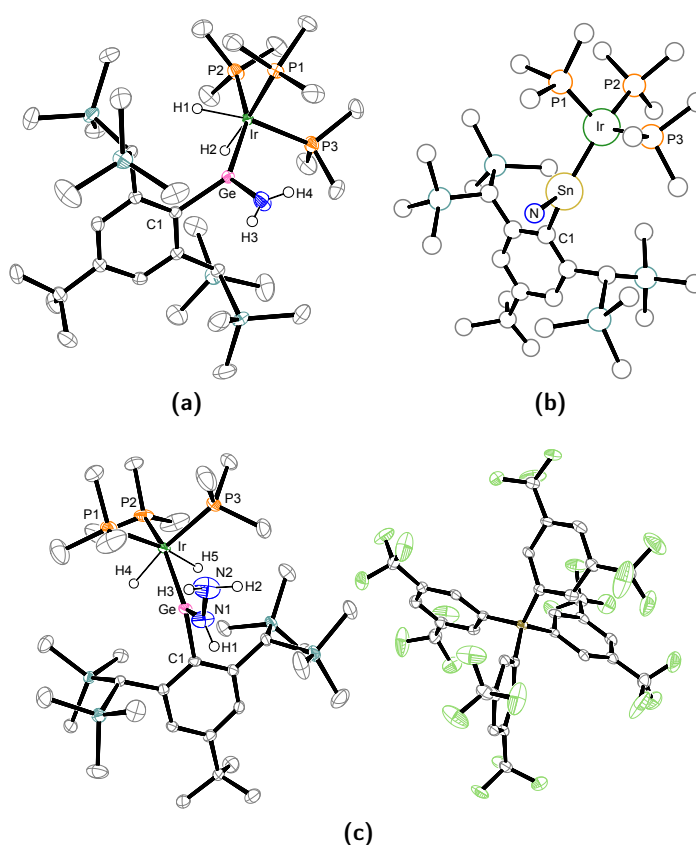


Abbildung 55: ORTEP-Darstellungen [PLUTO-Darstellung] der Molekülstrukturen von (a) $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**), (b) $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**44**) und (c) $[(\text{TbbGe}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**45**), jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide der ORTEP-Darstellungen von **43** und **45** sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, das $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion (außer für **45**) und co-kristallisiertes *o*-Difluorbenzol (**43**) sind zugunsten der Übersicht ausgeblendet. Die Molekülstruktur von **43** zeigt eine Fehlordnung des Iridiumatoms (etwa 10 %), wobei auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel dessen verzichtet wird. Für **45** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. H1 – H3 sowie H1 – H5 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **43**: C1–Ge 1.944(2), Ge–N 1.778(2), Ge–Ir 2.3538(4), Ir–P1 2.3363(7), Ir–P2 2.3092(7), Ir–P3 2.3346(8), Ir–H1 1.648(19), Ir–H2 1.614(17), N–H3 0.83(4), N–H4 0.83(4), C1–Ge–Ir 130.92(6), C1–Ge–N 103.92(11), N–Ge–Ir 125.13(9). **45**: C1–Ge 1.957(4), Ge–N1 1.786(4), Ge–Ir 2.3493(4), N1–N2 1.436(5), N1–H1 0.94(6), N2–H2 0.97(2), N2–H3 0.96(2), Ir–P1 2.3544(12), Ir–P2 2.3075(11), Ir–P3 2.3372(10), Ir–H4 1.684(19), Ir–H5 1.662(19), C1–Ge–Ir 129.81(10), C1–Ge–N1 99.97(16), N1–Ge–Ir 130.02(13), Ge–N1–H1 122(3), Ge–N1–N2 125.2(3), N2–N1–H1 112(3). [PLUTO: Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.]

DFT-Rechnungen: Basierend auf den geometrie-optimierten Molekülstrukturen von **43** und **45** konnte mittels NBO-Analyse die Delokalisierung eines Elektronenpaares der NHR-Substituenten und des Iridiumfragmentes in das leere p-Orbital des Germaniumatoms bestätigt werden. Für das Hydrazidostannylen-Derivat $[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**46**) wurde das Germaniumatom in der Struktur von **45** durch ein Zinnatom ersetzt und im Anschluss ebenfalls eine Geometrie-Optimierung und NBO-Analyse bewerkstelligt. Für dieses konnte ebenso eine Delokalisierung eines freien Elektronenpaares des Hydrazido-Restes gefunden werden. Die entsprechenden NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) mit den signifikanten Beiträgen der jeweiligen Atome sind in Abbildung 56 graphisch dargestellt.

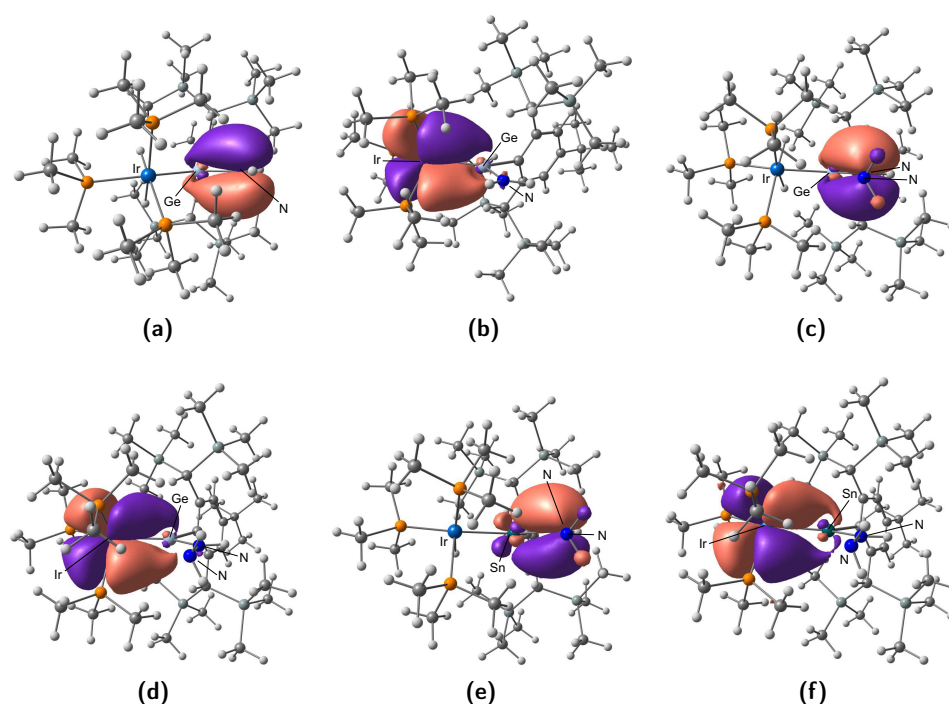
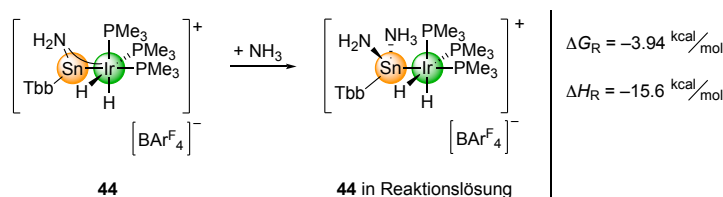


Abbildung 56: Darstellung der NLMOs (engl. Natural Localized Molecular Orbitals) von $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**, (a) und (b)), $[(\text{TbbGe}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**45**, (c) und (d)) und $[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**46**, (e) und (f)) mit den signifikanten Beiträgen des Stickstoff-, Germanium- und Iridiumatoms zu den π -Bindungen. (a) 86.5 % N (p), 12.3 % Ge (p); (b) 76.1 % Ir (d), 7.7 % Ge (s, p); (c) 86.4 % N (p), 11.3 % Ge (p); (d) 94.3 % Ir (d), 2.3 % Ge (p); (e) 89.1 % N (p), 8.1 % Sn (p); (f) 95.5 % Ir (d), 0.9 % Sn (p).

Darüber hinaus wurde die Plausibilität der Adduktbildung von $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ mit Ammoniak zum $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ auf Basis der geometrie-optimierten Strukturen, welche wiederum auf Grundlage der Struktur von $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**) erzeugt wurden, quantenchemisch

überprüft. Die DFT-Rechnungen (BP86-D3BJ/def2SVP) ergaben dabei, dass die Adduktbildung (Schema 67) exergonisch ist (Freie Enthalpie $\Delta G_R = -3.94 \text{ kcal/mol}$, Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -15.6 \text{ kcal/mol}$). Des Weiteren wurden, beruhend auf denselben Strukturen, die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ und $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ berechnet. Hierbei ergaben die Berechnungen für das $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ eine ^{119}Sn -NMR-Verschiebung bei 709 ppm und für das Addukt $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ bei 88 ppm. Experimentell konnte die Verschiebung in Lösung bei -11 ppm gefunden werden, was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert des Adduktes (88 ppm) ist. Eine Adduktbildung scheint somit auf Basis der DFT-Rechnungen als plausibel.



Schema 67: Exergone LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung von $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ mit Ammoniak zu $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$ (Freie Enthalpie $\Delta G_R = -3.94 \text{ kcal/mol}$, Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -15.6 \text{ kcal/mol}$).

NMR-Spektroskopie: Generell wurden die Ammoniak-Umsetzungen NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung und die Hydrazin-Umsetzungen nach Aufarbeitung vermessen. Tabelle 10 zeigt die wichtigsten chemischen Verschiebungen der Verbindungen **43** – **46**.

Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten chemischen Verschiebungen in den N–H-Aktivierungsprodukten **43** – **46**.

	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]			$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]
	N–H	N–H ₂	Ir–H ₂	
43 (Ge, NH ₃)	–	4.56 (br.)	–12.80 (m)	–
44 (Sn, NH ₃)	–	1.28 (unsicher, überlagert)	–13.67 (m + Sat.)	–11 (br. d)
45 (Ge, N ₂ H ₄)	6.44 (br. m)	2.95 (br. s)	–13.03 (m)	–
46 (Sn, N ₂ H ₄)	3.52 (br.)	3.11 (br.)	–13.47 (m + Sat.)	604 (br. d)

Die gefundenen stickstoffgebundenen Protonen-Resonanzen sind fortwährend breite Signale und im Falle von **44** auch nicht hinreichend belegt. Das Signal

des Zinnderivates **44** konnte lediglich über das ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum ausgemacht werden, da dieses von anderen Signalen überlagert wird. Die iridiumgebundenen Protonen unterscheiden sich untereinander nicht erheblich. Wie bereits erwähnt, liegt die Vermutung nahe, dass in der Reaktionslösung von $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ / [(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ [\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ (**44**) das Ammoniak-Addukt vorliegt. Dies untermauert die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung bei -11 ppm, welche im Bereich für tetravalente^[268] Zinnkerne liegt und mit den bereits erwähnten DFT-Rechnungen in guter Übereinstimmung ist (88 ppm). Ebenfalls ist die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung des Hydrazidostannylidens **46** von 604 ppm in guter Übereinstimmung mit der DFT-berechneten isotropen Verschiebung (674 ppm), auf Basis der bereits gezeigten geometrie-optimierten Struktur.

Elementaranalyse: Für die Elementaranalysen wurden Ansätze in reinem *o*-Difluorbenzol durchgeführt und im Anschluss das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, ohne weiteren Lösemittel-Kontakt zur Vermeidung der Bildung des Hydrolyseproduktes. Die Ergebnisse der Elementaranalysen bestätigen die Produktzusammensetzungen. Im Falle des Zinnderivates kann davon ausgegangen werden, dass unter vermindertem Druck die Ammoniak-Koordination aus der Reaktionslösung aufgehoben wird und im Festkörper das $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**44**) vorliegt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Konnektivitätsbestimmung.

Das Hydrolyseprodukt, welches durch die O–H-Aktivierung von Wasser mit den Iridiumtetrelavinyl-Kationen **33** und **35** sowie durch den Kontakt der Amidotetrylidene **43** und **44** mit geringen Mengen Wasser entsteht, wird im Folgenden vorgestellt. Des Weiteren wird die Aktivierung des polaren HCl-Moleküls ebenso behandelt.

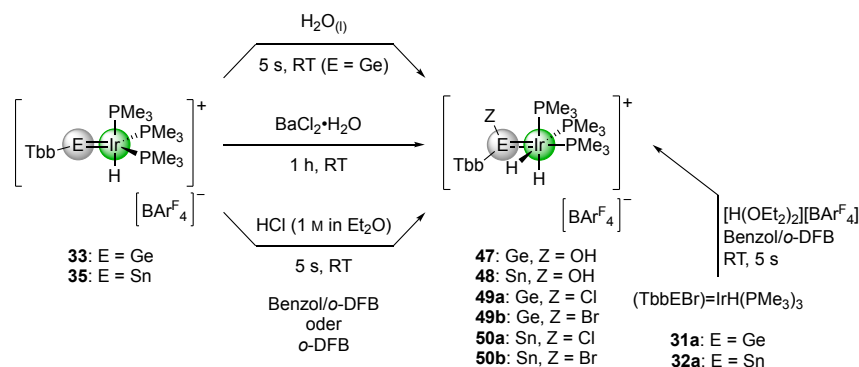
4.6.6 Aktivierung von Wasser und Chlorwasserstoff

Wasser besitzt einige anomale Eigenschaften, welche das Wassermolekül so besonders machen.^[25] Die O–H-Bindungen sind mit einem Dipolmoment von 1.85 D stark polar.^[25] Aufgrund der Eigenschaft sowohl als BRØNSTED-Säure als auch als BRØNSTED-Base (Wasser zeigt Autoprotolyse) reagieren zu können, ist Wasser amphoter ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.74$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}) = +15.74$).^[25]

Zur Vervollständigung der Periode $\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}$ soll aus Gründen der Toxizität Chlorwasserstoff statt Fluorwasserstoff verwendet werden. Chlorwasserstoff besitzt ebenfalls eine polare Bindung und ist in Wasser stark BRØNSTED-sauer ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCl}) = -7$; Salzsäure).^[25] Die mittleren Bindungsenergien bei 298 K betragen 463 kJ/mol (O–H) und 432 kJ/mol (Cl–H). Im Folgenden wurde überprüft, inwiefern die, bezogen

auf die O–H-Bindung, weniger polare Cl–H-Bindung (HCl: 1.08 D) und die stark polare O–H-Bindung (H₂O: 1.85 D) im Vergleich zu der bereits sehr polaren N–H-Bindung (NH₃: 1.47 D) mit den Iridiumtetrelavinyl-Kationen reagieren.

Aufgrund der besseren Dosierbarkeit wurde kein Wasser verwendet, sondern Bariumdichlorid-Monohydrat, da Bariumdichlorid hierbei keinerlei Reaktivität zeigt und schwerlöslich in *o*-Difluorbenzol/Benzol ist. Für E = Ge wurde auch eine direkte Umsetzung mit Wasser erfolgreich getestet. Chlorwasserstoff wurde als Diethylether-Lösung (1 M) eingesetzt. Das kationische Iridoplumbylen [Ar*Pb–IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**38**) zeigt in beiden Fällen eine Reaktion. Mit BaCl₂ · H₂O kann eine selektive Reaktion beobachtet werden, jedoch ist keine Aussage über potentielle Produktbildungen möglich. Die Umsetzung mit Chlorwasserstoff manifestiert sich als wenig versprechender und unselektiver Reaktionsverlauf. Schema 68 stellt die durchgeführten Reaktionen der Iridiumtetrelavinyl-Kationen graphisch dar.



Schema 68: Umsetzungen der Iridiumtetrelavinyl-Kationen [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**33**) und [TbbSn=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**35**) mit Wasser und Chlorwasserstoff sowie die Protonierung der Hydrido-iridiumtetrelidene (TbbEBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) mit BROOKHARTS Säure.

Eine 20 mg-Probe von [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**33**) wurde in einem *Young* NMR-Rohr mit einem 1:1-Gemisch aus Benzol-d₆ und *o*-Difluorbenzol gelöst und mit 0.1 mL Wasser versetzt. Nach Schütteln entfärbt sich die Reaktionslösung sofort und zwei Phasen bilden sich. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt sehr sauber und selektiv die Bildung des Hydrolyseproduktes [(TbbGeOH)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**47**). Auch nach einem Tag bei Raumtemperatur zeigt sich das Spektrum unverändert, weshalb daraus geschlossen werden kann, dass die Verbindung unter einem Überschuss an Wasser stabil ist. Mit Bariumdichlorid-Monohydrat als Hydrolyse-Reagenz können die Hydroxidotetrylidene [(TbbEOH)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**47**: E = Ge und **48**: E = Sn) nach Filtration als Feststoffe isoliert werden (**47**: 95 %, farblos; **48**: 97 %, blassgelb).

Die kationischen Iridiumchloridotetrylidene $[(\text{TbbECI})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**49a**: E = Ge und **50a**: E = Sn) können durch die Umsetzung der Iridiumtetrelavinyl-Kationen **33** und **35** mit einer 1 M Chlorwasserstoff-Lösung (Diethylether) nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Waschen mit *n*-Pentan als blassgelbe Feststoffe erhalten werden (**49a**: E = Ge, 93 %; **50a**: E = Sn, 94 %).

Eine für das Germaniumderivat weniger saubere (lediglich etwa 68 % NMR-Reinheit; die NMR-Reinheit der HCl-Addition beträgt etwa 93 %), aber für das Zinnderivat bessere Synthese-Alternative ist die Umsetzung der Iridiumbromidotetrylidene $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: E = Ge und **32a**: E = Sn) mit BROOKHARTs Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$.^[385] Diese Route wurde für das Zinnderivat präferiert, da die NMR-Reinheit etwa 95 % und die der HCl-Addition etwa 91 % beträgt. Die Protonierung erfolgt erwartungsgemäß am Iridiumatom. Hierbei können die kationischen Bromidotetrylidene $[(\text{TbbEBr})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**49b**: E = Ge und **50b**: E = Sn), ebenso als blassgelbe Feststoffe in 77%iger (**49b**: E = Ge) und 61%iger Ausbeute (**50b**: E = Sn), isoliert werden. Für das Germaniumderivat ist die, nach Waschen mit *n*-Pentan, erhaltene Ausbeute angegeben, wobei die Umsetzung aufgrund unselektiver Reaktionsverläufe bei Raumtemperatur nicht empfohlen wird. Über Kristallisation konnte keine Aufreinigung erzielt werden. Die Ausbeute des Zinnderivates bezieht sich auf die kristalline Ausbeute aus *o*-Difluorbenzol/*n*-Pentan bei -38°C .

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle der Hydroxidotetrylidene $[(\text{TbbEOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**47**: E = Ge und **48**: E = Sn) konnten durch Übersichten konzentrierter *o*-Difluorbenzol-Lösungen mit *n*-Pentan bei -38°C isoliert werden. Eine Kristallisation der Chlorido-Derivate gelang nicht. Jedoch waren die erhaltenen Kristalle des Iridiumbromidostannylidens $[(\text{TbbSnBr})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**50b**) (*vide supra*) röntgenbeugungsfähig. Abbildung 57 zeigt die entsprechenden Molekülstrukturen.

Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass in allen Fällen die Protonierung am Iridiumatom stattfand und das entsprechende Nukleophil (OH^- bzw. „Br $^-$ “; wobei das Bromatom bereits im Edukt am Gruppe 14-Element gebunden war) am elektrophilen Tetrelatom angreift. Anhand der Bindungswinkel zeigt sich, dass die Tetrelzentren trigonal planar koordiniert sind (Winkelsummen jeweils $\approx 359^\circ$). Dieser Befund und das Faktum der vergleichsweise kurzen E–Ir-Bindungslängen von 2.3344 Å (**47**: E = Ge), 2.5078 Å (**48**: E = Sn) und 2.5167 Å (**50b**: E = Sn) geben Grund zur Annahme, dass E–Ir-Doppelbindungen vorliegen könnten. Zum Vergleich: Sehr kurze Ir–Ge-Einfachbindung mit 2.325 Å;^[387] klassische Einfachbindung mit 2.484 Å;^[470] formulierte Ge=Ir-Doppelbindung mit 2.339 Å;^[388] bislang kürzesten Germanium-Iridium-

Bindungen in **31**, **33** und **34**, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden, mit 2.2879 Å, 2.170 Å und 2.225 Å; (Ar*SnCl)=Ir(H)(CO)(PPh₃)₂ mit 2.49389 Å;^[15] kürzeste Zinn-Iridium-(Einfach)bindungen mit 2.521 Å^[397] und 2.522 Å;^[398] Edukt **35** mit der bislang kürzesten Sn=Ir-Doppelbindung: 2.4135 Å. Anhand der Bindungslängen wird offensichtlich, dass das Vorliegen von E=Ir-Bindungslängen nicht eindeutig ist. Um die tatsächliche Bindungsordnung zu verifizieren, müssten quantenchemische Rechnungen, basierend auf den Strukturen, erfolgen.

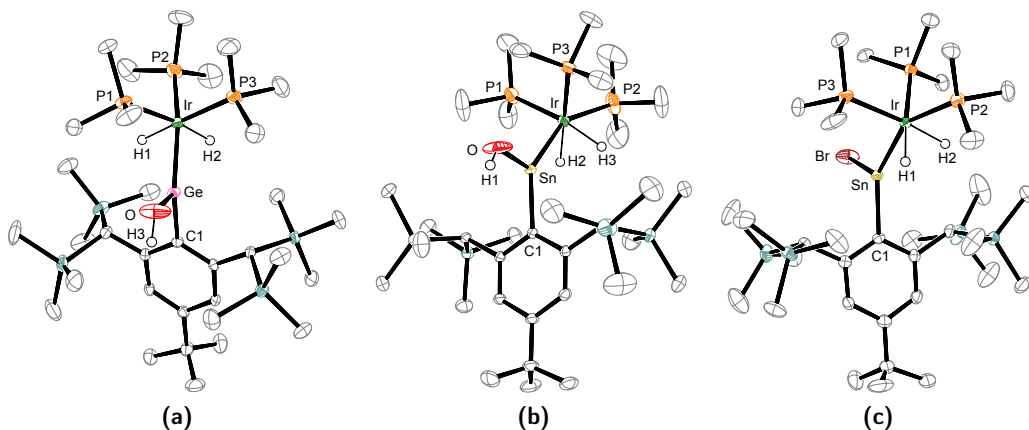


Abbildung 57: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) [(TbbGeOH)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**47**) und (b) [(TbbSnOH)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**48**), jeweils in monoklinischer Raumgruppe *P*₂₁/*c* sowie (c) [(TbbSnBr)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**50b**) in orthorhombischer Raumgruppe *Pccn*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und das [BAR₄^F][−]-Anion sind zugunsten der Übersicht ausgeblendet. Die Molekülstruktur von **48** zeigt eine Fehlordnung des Iridiumatoms (etwa 3%), wobei auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel dessen verzichtet wird. H1, H2 sowie H3 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **47**: C1–Ge 1.948(3), Ge–Ir 2.3344(3), Ge–O 1.770(3), O–H3 0.97(2), Ir–P1 2.3523(9), Ir–P2 2.3052(9), Ir–P3 2.3421(9), Ir–H1 1.62(4), Ir–H2 1.58(5), C1–Ge–Ir 134.85(8), C1–Ge–O 103.30(12), Ir–Ge–O 120.99(8), Ge–O–H3 120(4). **48**: C1–Sn 2.126(2), Sn–Ir 2.5078(4), Sn–O 1.995(3), O–H1 0.98(2), Ir–P1 2.3389(10), Ir–P2 2.2849(9), Ir–P3 2.3508(9), Ir–H2 1.70(2), Ir–H3 1.71(2), C1–Sn–Ir 138.89(7), C1–Sn–O 101.08(10), Ir–Sn–O 118.83(8), Sn–O–H1 122(4). **50b**: C1–Sn 2.130(4), Sn–Ir 2.5167(3), Sn–Br 2.5387(6), Ir–P1 2.3463(11), Ir–P2 2.2955(12), Ir–P3 2.3351(12), Ir–H1 1.54(6), Ir–H2 1.67(5), C1–Sn–Ir 137.36(11), C1–Sn–Br 99.88(11), Ir–Sn–Br 121.909(17).

Die gefundenen E–O-Bindungen (Ge–O 1.770 Å und Sn–O 1.995 Å) liegen im Bereich von E–O-Einfachbindungen, weshalb eine Delokalisierung über die O–E–Ir-Bindungen ausgeschlossen werden kann (Ge–OH: 1.782 Å und 1.802 Å;^[471] weitere Ge–OH-Bindungen im ähnlichen Bereich;^[424, 472] Ge=O: 1.6468 Å^[473] und 1.6494 Å;^[474] Sn–O: 1.981;^[475] weitere Sn–O-Bindungen im ähnlichen Bereich^[471, 476]).

Die Suche der literaturbekannten Bindungslängen erfolgte mittels CCDC 2022.1.0 nach bestem Wissen und Gewissen des Autors.

NMR-Spektroskopie: Aus den ^1H -NMR-Spektren wird anhand der Hydrid-Resonanzen deutlich, dass in allen Fällen die Protonierung am Iridiumatom stattfand. Die ^1H -NMR-Resonanzen der iridiumgebundenen Hydride zeigen durch das $[(\text{E})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P})_3]$ -Fragment eine vergleichbare Aufspaltung wie die der, in Schema 54 bereits gezeigten, H_2 -Additionsprodukte $[(\text{TbbEH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**: $\text{E} = \text{Ge}$ und **42**: $\text{E} = \text{Sn}$): -12.69 ppm (**47**), -13.29 ppm (**48**), -12.21 ppm (**49a**, $\text{X} = \text{Cl}$) und -12.98 ppm (**50a**, $\text{X} = \text{Cl}$). Die O–H-Resonanzen erscheinen bei 5.29 ppm (**47**, d, $^4J_{31\text{P-H}} = 3.8\text{ Hz}$) und 4.11 ppm (**48**, br. s). Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen manifestieren sich bei 648 ppm (**48**) und 772 ppm (**50a**, $\text{X} = \text{Cl}$) und liegen damit im Bereich für trivalente Zinnkerne (R_3Sn^+ mit $\text{R} = n\text{-Butyl}$: 454 ppm ;[325] $\text{R} = \text{Mes}$: 806 ppm ;[131] $\text{R} = \text{Trip}$: 714 ppm [326]), was eine Stannyliden-Koordination fundamementiert.[280,396] Außerdem liegt die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung des Hydrolyseprodukts mit 648 ppm im Bereich der DFT-berechneten isotropen Verschiebung auf Basis der geometrie-optimierten Molekülstruktur (778 ppm).

4.6.7 Schlussfolgerung

Aus den gezeigten Aktivierungen kleiner Moleküle wurde deutlich, dass sich der nukleophile bzw. LEWIS-basische Teil der Iridiumtetrelavinyl-Kationen am Iridiumzentrum konzentriert. Dies ist womöglich auch den Trimethylphosphan-Liganden geschuldet, welche durch ihre starken σ -Donor-Eigenschaften die Elektronendichte am Iridiumatom drastisch erhöhen.[327] Auch wenn die Phosphane die Oxidationsstufe des Iridiumatoms formal nicht verändern, ist dieses nichtsdestotrotz sehr elektronenreich und somit stark nukleophil. Durch die durchgeführten DFT-Rechnungen konnte außerdem festgestellt werden, dass das Gruppe 14-Element aufgrund einer nur einfachen π -Rückbindung des Iridiumatoms ein Elektronendefizit aufweist und damit ein vakantes p-Orbital besitzt. Hierdurch ist das Tetrelatom stark elektrophil bzw. LEWIS-sauer und die positive Ladung lokalisiert sich an diesem. Durch die ausgeprägte Symbiose des elektrophilen Gruppe 14-Elementes mit dem nukleophilen Iridiumatom sind die gezeigten Bindungsadditionen rapide und regioselektiv. Darüber hinaus konnte aufgezeigt werden, dass die Iridiumtetrelavinyl-Kationen rare Beispiele für Hauptgruppenelement-Liganden mit LEWIS-saurer, kooperativer Funktionalität sind.

4.7 Weitere Untersuchungen zu den Iridiumtetrelavinyl- und Iridoplumbylenkationen

Ein Teil des zugrundeliegenden Kapitels wurde bereits im Journal *Chemical Science* der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY veröffentlicht, wobei hier vereinzelt das dort enthaltene Bildmaterial wiederverwendet wurde.^[4] Außerdem waren Teile dieses Kapitels bereits Gegenstand der Bachelorarbeiten von JONAS CASPERS^[19] sowie JANINA BOLTEN^[20] und wurden in jenen so oder in ähnlicher Weise berichtet.

4.7.1 Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid – 1,2-H-Wanderung

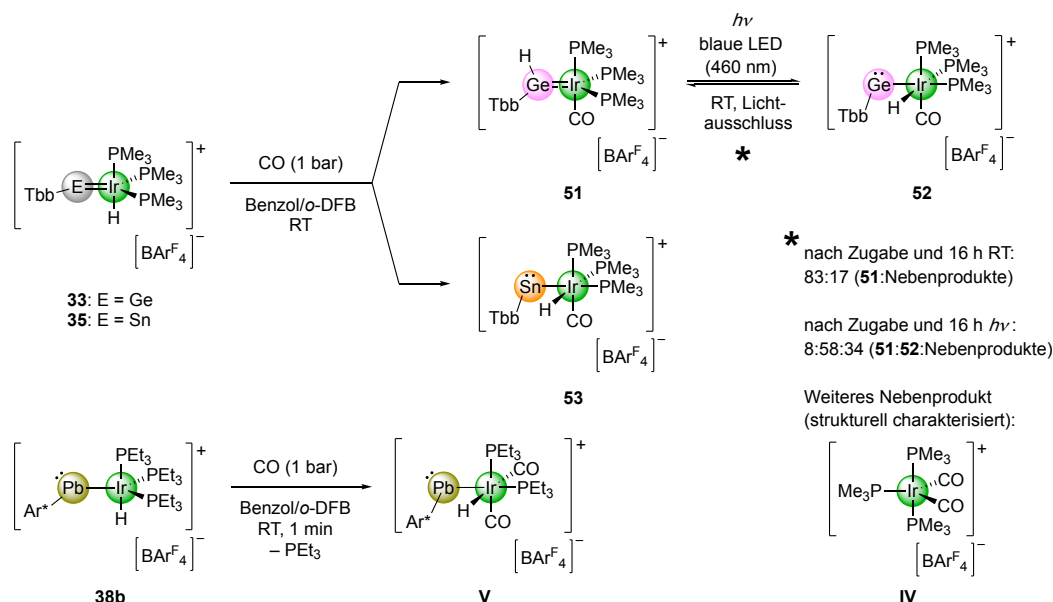
Durch das Einführen eines Kohlenmonoxid-Liganden (starker π -Akzeptor-Ligand^[23]) soll durch ein elektronenärmeres Iridiumzentrum dessen niedrige Oxidationsstufe destabilisiert werden. Hierdurch könnten eine Deprotonierung (und damit bessere Gegebenheiten für eine $E \equiv Ir$ -Dreifachbindung) oder eine 1,2-H-Wanderung des iridiumgebundenen Hydrides möglich werden.

Hierzu wurden die Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **33**, **35** und auch das kationische Hydrido-iridoplumbylen $[Ar^*Pb-IrH(PEt_3)_3][BAr_4^F]$ (**38b**) bei Raumtemperatur mit einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre versetzt. Während sich für das Germanium- und das Zinnderivat eine einfache CO-Koordination beobachten lässt, findet am Bleiderivat eine zweifache Koordination unter Dissoziation eines Triethylphosphan-Liganden statt (Schema 69).

Nach der Umsetzung des Germaniumderivates **33** mit Kohlenmonoxid kann vorerst eine grüne Lösung beobachtet werden. Dabei herrscht ein Gleichgewicht vor, bestehend aus dem thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermyliden $[(TbbGeH)Ir(CO)(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**51**, orange bis gelb) und dem kinetisch kontrollierten Iridogermyn $[TbbGe-IrH(CO)(PMe_3)_3][BAr_4^F]$ (**52**, grün), welches durch Lichteinstrahlung oder -ausschluss in eine gewünschte Richtung forciert werden kann (hierzu im Teil **NMR-Spektroskopie** mehr). Hierbei treten jedoch auch Nebenreaktionen auf, weshalb eine Ausbeutebestimmung nicht repräsentativ ist (als Nebenprodukt konnte beispielsweise das $[(Me_3P)_3Ir(CO)_2][BAr_4^F]$ (**IV**) röntgendiffraktometrisch gefunden werden). Die Bildung des Nebenprodukts ist bis dato unklar. Möglicherweise könnte durch die Koordination eines zweiten Kohlenmonoxid-Liganden am Iridiumzentrum das Elektronendefizit derart steigen, dass ein Bindungsbruch der Ge–Ir-Bindung unumgänglich ist. Im Zuge dessen sollte sich das hypothetische Monohydrid-Fragment $[TbbGeH]$ abspalten. Gefunden werden konnte dieses allerdings nicht.

Im Falle des Zinnderivates **35** lässt sich nach der Umsetzung und anschließender Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck das Iridostannylen $[\text{TbbSn}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**53**) in 97%iger Ausbeute als blauer Feststoff isolieren.

Das Bleiderivat **38b** zeigt einen sehr unsauberen und unselektiven Reaktionsverlauf, unter der Bildung des kationischen, lilafarbenen Iridoplumbylens $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**V**), welches röntgendiffraktometrisch ermittelt werden konnte. Eine Aufreinigung gelang trotz Kristallisation nicht, weshalb keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte. Aus diesem Grund wird nur auf die Molekülstruktur eingegangen. Des Weiteren zeigt dieses bei Raumtemperatur über Nacht bereits eine deutliche Zersetzung, unter anderem in Form eines auftretenden Bleispiegels.



Schema 69: Umsetzungen der kationischen Gruppe 14-Iridiumkomplexe **33**, **35** und **38b** mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und deren Reaktionen.

Kristallstrukturanalyse: Eine Kristallisation gelang lediglich für das thermodynamisch kontrollierte Iridiumhydridogermyliden $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**51**), für das in dieser Reaktion in unbekannten Mengen anfallende Nebenprodukt $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**IV**) und für das Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**V**) jeweils durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C . Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 58 und 59 graphisch dargestellt.

Das Iridiumhydridogermyliden **51** ist nach bestem Wissen und Gewissen des Autors (Suche *via* CCDC 2022.1.0), neben dem bereits vorgestellten $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**41**), das erste strukturell charakterisierte seiner Art. NMR-spektroskopisch konnte WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN das $(\text{Ar}^*\text{GeH})\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachten.^[15] Die trigonal planare Umgebung des Germaniumatoms (Winkelsumme: 359.7°) und die kurze Germanium-Iridium-Bindungslänge (Ge–Ir 2.3209 Å) lassen tendenziell auf eine Ge=Ir-Doppelbindung schließen (bislang kürzesten Germanium-Iridium-Bindungen in **31**, **33** und **34**, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden: 2.2879 Å, 2.170 Å und 2.225 Å; Einfachbindungen: 2.47 – 2.54 Å;^[468] sehr kurze Einfachbindung: 2.325 Å;^[387] von TILLEY formulierte Ge=Ir-Doppelbindung: 2.339 Å^[388]). Um hierüber besseren Aufschluss zu erhalten, müsste die Struktur jedoch quantenchemischen Rechnungen unterzogen werden.

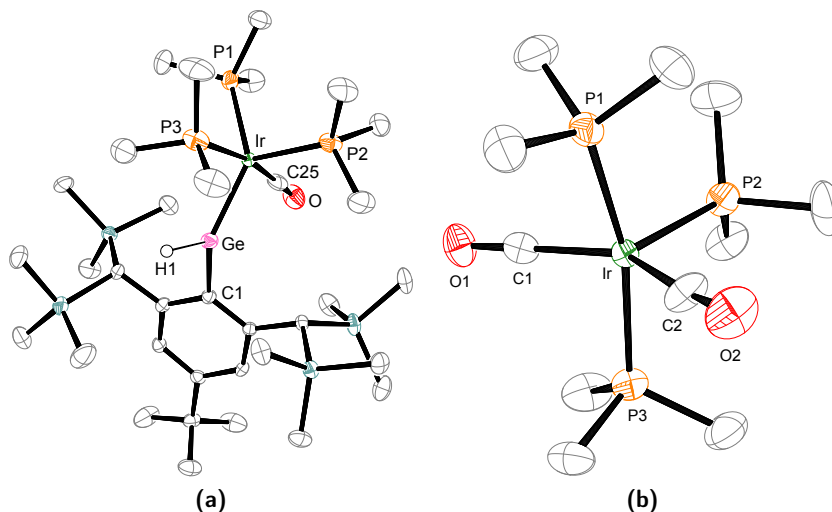


Abbildung 58: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**51**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$ und (b) $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**IV**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion sind jeweils zugunsten der Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Zudem liegt für **51** und **IV** eine Fehlordnung des Iridiumatoms (etwa 23 % und 8 %) vor, die entsprechenden Bindungslängen und -winkel des fehlgeordneten Teiles werden nicht angegeben. Im Falle von **51** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **51**: C1–Ge 1.952(5), Ge–Ir 2.3209(10), Ge–H1 1.78(10), Ir–P1 2.374(2), Ir–P2 2.3165(19), Ir–P3 2.3668(18), Ir–C25 1.881(7), C25–O 1.157(8), C1–Ge–Ir 134.70(15), C1–Ge–H1 113(3), Ir–Ge–H1 112(3), Ir–C25–O 178.1(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **IV**: Ir–P1 2.3399(13), Ir–P2 2.3804(14), Ir–P3 2.3366(14), Ir–C1 1.899(5), Ir–C2 1.890(5), C1–O1 1.152(6), C2–O2 1.169(6), C1–Ir–C2 142.4(2), Ir–C1–O1 178.7(5), Ir–C2–O2 174.5(5).

Das trigonal bipyramidal koordinierte Nebenprodukt **IV** ist dem Wissen des Autors nach zwar nicht literaturbekannt, wird indes nur zugunsten der Vollständigkeit abgebildet und nicht eingehend diskutiert, da dieses keine Relevanz für diese Arbeit besitzt. Weit entfernt verwandte E–Ir-Verbindungen sind sowohl für E = Si,^[477] Ge^[470] und Sn^[478] bekannt, wobei diese jedoch aufgrund der elektronischen Situation am Gruppe 14-Element nicht vergleichbar sind (tetravalente Gruppe 14-Atome).

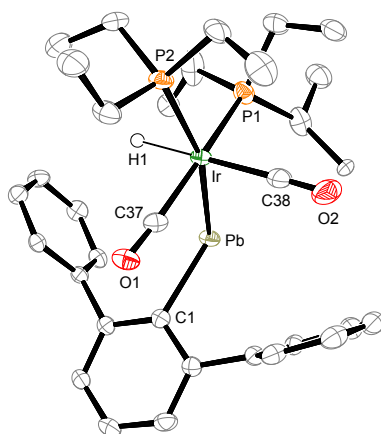


Abbildung 59: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Pb}–\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**V**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion und die *iso*-Propyl-Reste sind zugunsten der Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **V**: C1–Pb 2.268(5), Pb–Ir 2.8797(2), Ir–P1 2.3709(13), Ir–P2 2.3922(12), Ir–C37 1.920(5), Ir–C38 1.943(6), Ir–H1 1.65(2), C37–O1 1.130(6), C38–O2 1.132(7), C1–Pb–Ir 106.73(11), C37–Ir–C38 96.5(2), Ir–C37–O1 175.8(4), Ir–C38–O2 177.7(5), Pb–Ir–H1 84(3).

Aus der Molekülstruktur von **V** wird die unverkennbare Abwinkelung für Metalloplumbylene^[235, 239] am Blei-Atom deutlich (C1–Pb–Ir 106.73°). Die Pb–Ir-Bindung ist mit 2.8797 Å länger als im Edukt **38b** (2.62989 Å) und im $[\text{Ar}^*\text{Pb}–\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**37**; 2.8113 Å). Dies könnte auf die veränderte elektronische Situation am Iridiumzentrum (ausschließlich Phosphan-Liganden *vs.* Phosphan- und Carbonyl-Liganden) zurückzuführen sein. Das Iridiumzentrum ist oktaedrisch koordiniert. Das kationische Iridoplumbylen **V** erweitert hiermit die Gruppe der Iridoplumbylene.

NMR-Spektroskopie: Das Signal des iridiumgebundenen Hydrides von $[\text{Ar}^*\text{Pb}–\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**V**) kann bei –11.66 ppm als Triplett-Resonanz, verursacht durch die zwei Phosphorkerne, gefunden werden. Diesem Phänomen müssen dynamische Prozesse bzw. andere koordinative Anordnungen der Liganden in Lösung, im Vergleich zum Festkörper, zugrunde liegen. Möglicherweise liegt auch ein Spinsystem höherer Ordnung vor.

Das $[\text{TbbSn}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**53**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei -12.60 ppm eine ddd-Resonanz durch die drei magnetisch inäquivalenten Phosphorkerne ($^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 85.5\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 19.7\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 17.5\text{ Hz}$). Mit einer ^{119}Sn -NMR-Resonanz bei 2922 ppm liegt das Iridostannylen im Bereich für bekannte Metallostannylene (2736 ppm für $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; 15 2915 ppm ^[243] für $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{FeCp}(\text{CO})_2$; $2116 - 2650\text{ ppm}$ für Metallostannylene der Gruppe 6^[234]), was spektroskopisch das Vorliegen eines Metallostannylens fundamentierte.

Das Gleichgewicht zwischen dem thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermiden $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**51**, orange bis gelb) und dem kinetisch kontrollierten Iridogermiden $[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**52**, grün) wurde mehrfach durch Lichteinstrahlung ($\lambda = 460\text{ nm}$) und -ausschluss beeinflusst und anhand der diagnostischen Hydrid-Signale im ^1H -NMR-Spektrum und anhand von Foto-Aufnahmen dokumentiert. Abbildung 60 zeigt den entsprechenden Spektrenverlauf.

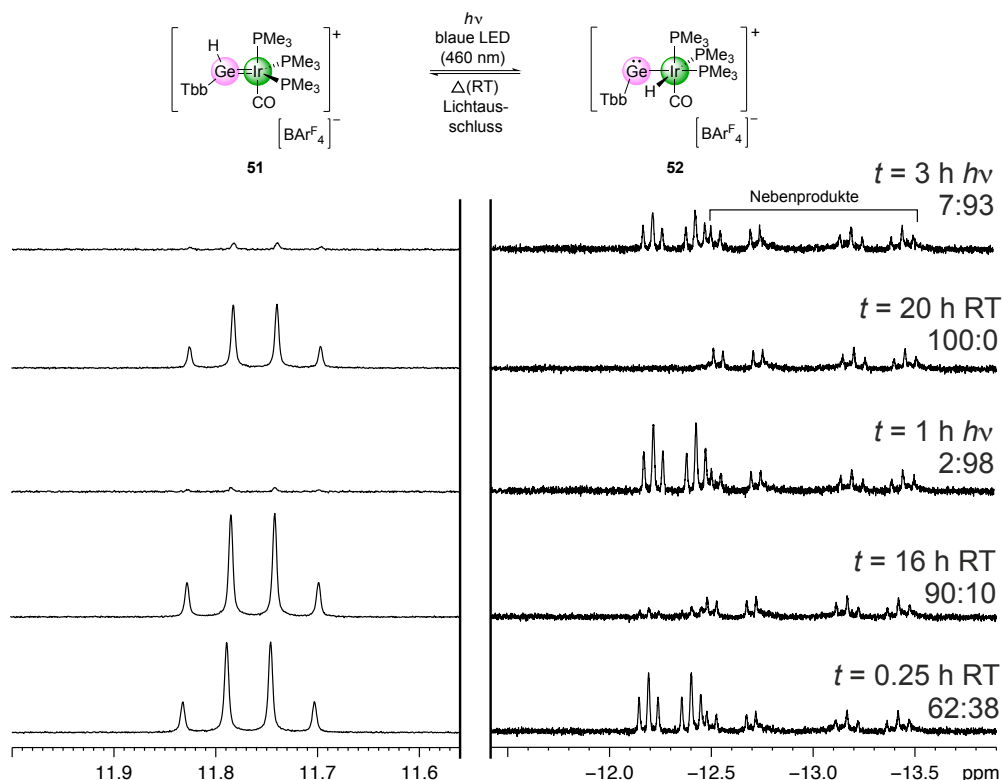


Abbildung 60: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Resonanzen des germanium- (links) und iridiumgebundenen (rechts) Hydrides von $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**51**, links) und $[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**52**, rechts) bei Raumtemperatur in Benzol-d_6 . Anmerkung: Bei der Verhältnisbestimmung wurde, entgegen des Experimentaltells, der Anteil der Nebenprodukte mit Hydrid-Resonanzen außen vor gelassen. Der Anteil der Nebenprodukte blieb in etwa konstant, jedoch konnten im Alkyl- und Aromatenbereich auf Dauer neue Signale detektiert werden.

Das iridiumgebundene Hydrid von **52** kann im ^1H -NMR-Spektrum bei -12.29 ppm gefunden werden (dt , $^2J_{\text{31P-H}} = 85.3$ Hz, $^2J_{\text{31P-H}} = 18.5$ Hz), das germaniumgebundene Hydrid von **51** hingegen bei 11.77 ppm (q , $^3J_{\text{31P-H}} = 17.2$ Hz). Derartige Tieffeld-Verschiebungen sind charakteristisch für Metallhydridotetryliden-Resonanzen.^[2, 15, 218, 248, 256] Aus den Spektren wird deutlich, dass direkt nach der Umsetzung mit Kohlenmonoxid (Spektrum nach etwa 15 Minuten) ein Verhältnis von 62:38 **51:52**, also ein erheblicher Anteil am kinetisch kontrollierten Produkt, vorliegt. Aufgrund dessen ist die Lösung zu Beginn grün verfärbt. Die Reaktion unter Kühlung durchzuführen war nicht zielführend und zeigt neue Nebenprodukte.

Durch eine ein- bis zweistündige Lichteinstrahlung mittels blauer LED ($\lambda = 460$ nm) kann das Gleichgewicht fast ausschließlich auf die Seite des kinetisch kontrollierten Produktes **52** forciert werden (grüne Lösung). Nach etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur liegt lediglich das thermodynamisch kontrollierte Produkt **51** vor (orangefarbene bis gelbe Lösung). Der Prozess wurde viermal wiederholt, jedoch steigt auf Dauer die Anzahl der Nebenprodukte (zwischen Alkyl- und Aromatenbereich), der Anteil der Iridiumhydrid-Nebenprodukte bleibt jedoch in etwa konstant. In Abbildung 61 ist der Farbverlauf mittels Foto-Aufnahmen dokumentiert, zum Vergleich ist auch das Iridostannylen **53** abgebildet. Auffallend sind die leuchtenden Farben der Iridotetrylene ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$).

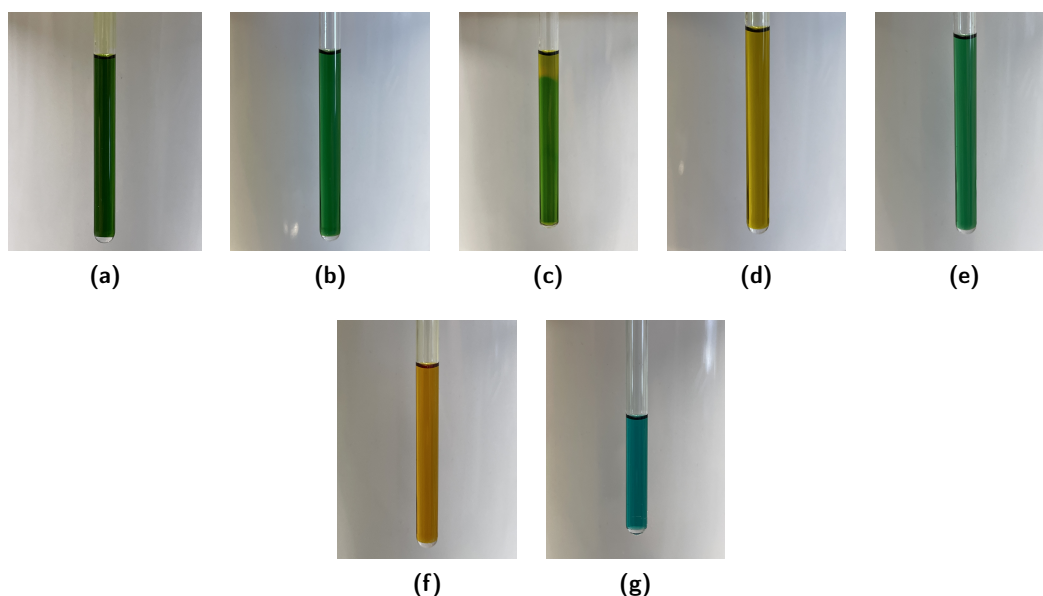
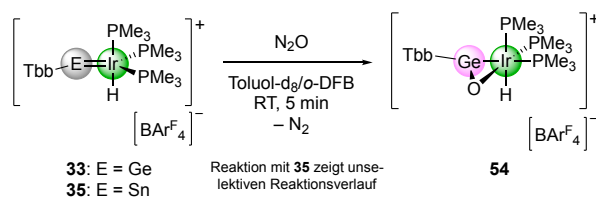


Abbildung 61: (a) direkt nach Umsetzung mit CO , (b) nach Bestrahlung mit 460 nm über Nacht, (c) nach etwa zwei Stunden unter Lichtausschluss und (d) nach Lichtausschluss über Nacht. (e) und (f) zeigen den wiederholten Prozess, hierbei sind bereits unterschiedliche Farbnuancen zu erkennen. (g) zeigt zum Vergleich das Iridostannylen **53**.

Einordnung in die Literatur: Das vorgestellte Gleichgewicht bestärkt die Aussage von TILLEY, welche besagt, dass das Silicium und das Germanium, entgegen des Zinns und des Bleis, bevorzugt die Metall-Hydridotetryliden-Form (Schema 20, links) einnehmen,^[245–247] denn das Zinnderivat bildet ausschließlich die Iridostannylene-Form $[\text{TbbSn}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**53**) aus. Über ein vergleichbares Gleichgewicht einer 1,2-H-Wanderung in der Art der Germaniumkomplexe wurde bereits von WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN in einem Wolfram-Germanium-System berichtet.^[2,15] In diesem Fall handelt es sich um eine, im ersten Schritt ligand-induzierte, reversible 1,2-H-Wanderung in einem heterobimetallischen System, wodurch das hier gezeigte Beispiel dieses Forschungsfeld bereichert.

4.7.2 Reaktivität gegenüber Lachgas

Ziel der Umsetzung der Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen **33** und **35** mit Lachgas (Distickstoffmonoxid) war die Übertragung des Sauerstoffatoms auf das Gruppe 14-Element und der daraus resultierenden Darstellung eines iridium-basierten Germanons^[473,474] bzw. Stannons. Das Germaniumderivat **33** benötigt unter einer Atmosphäre Lachgas etwa fünf Minuten bei Raumtemperatur für eine vollständige Reaktion (Schema 70). Dabei bildet sich unter Gelbfärbung der Lösung das Oxogermairidium-Kation $[\text{TbbGe}(\text{O})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**54**), welches nach Entfernen des Lösemittels in 96%iger Ausbeute als gleichfarbiger Feststoff isoliert werden kann. Nach der Reaktion muss jedoch alsbald auf mindestens -20°C gekühlt werden, um eine Weiterreaktion zu verhindern. Die Lagerung erfolgte bei -38°C . Für das Zinnderivat **35** waren ebenfalls für eine Farbänderung zu Orange fünf Minuten bei Raumtemperatur nötig, jedoch war eine sehr unselektive Reaktion zu beobachten. Eine sanftere, langsamere Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen wurde nicht durchgeführt. Möglicherweise ist das zu **54** analoge Oxostannairidium-Kation aber auch zu reaktiv, um isoliert werden zu können.



Schema 70: Reaktion des Iridiumgermavinyl-Kations **33** mit Lachgas unter der Bildung des Oxogermairidium-Kations $[\text{TbbGe}(\text{O})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**54**).

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einem Ansatz in reinem *o*-Difluorbenzol, durch Einengen und anschließendem Übersichten mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die dabei erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 62 zu sehen.

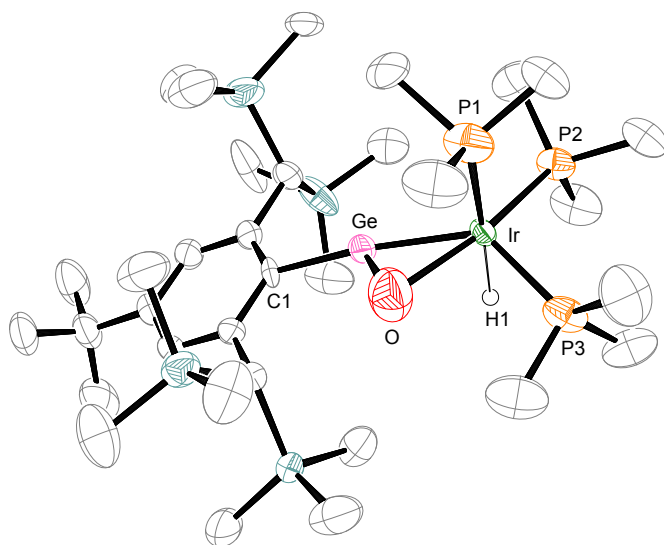


Abbildung 62: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{TbbGe}(\text{O})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**54**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion und ein Molekül co-kristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Die Molekülstruktur zeigt unter anderem eine Fehlordnung der Schwera-tome (etwa 23 %), welche ebenfalls ausgeblendet ist und deren Bindungslängen und -winkel nicht angegeben werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Ge 1.940(5), Ge–Ir 2.340(2), Ge–O 1.792(7), Ir–O 2.221(6), Ir–P1 2.407(2), Ir–P2 2.2494(16), Ir–P3 2.243(2), Ir–H1 1.69(2), C1–Ge–Ir 172.00(19), C1–Ge–O 117.2(3), Ge–Ir–H1 80.1(11), Ge–O–Ir 70.4(2), O–Ge–Ir 63.4(2), O–Ir–Ge 46.18(18), O–Ir–H1 89.2(11).

Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass eine Übertragung des Sauerstoffatoms auf das Iridiumgermavinyl-Kation erfolgreich war. Dennoch ist kein Germanon entstanden, sondern vielmehr ein oxoverbrücktes Germairidium-Kation, wobei das Sauerstoffatom sowohl an das Germanium- als auch an das Iridiumatom bindet. Während die Germanium-Sauerstoff-Bindung mit Ge–O 1.792 Å und die Iridium-Sauerstoff-Bindung mit Ir–O 2.221 Å als Doppelbindungen ausgeschlossen werden können (Ge=O: 1.6468 Å,^[473] 1.6494 Å,^[474] Ir–O: 2.211 Å^[479]), ist die kurze Germanium-Iridium-Bindung mit Ge–Ir 2.340 Å nicht eindeutig im Bereich der entsprechenden Einfach- bzw. Doppelbindungen anzusiedeln (sehr kurze Ir–Ge-Einfachbindung: 2.325 Å;^[387] klassische Ir–Ge-Einfachbindung: 2.484 Å im $(\text{Me}_3\text{Ge})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$;^[470] von TILLEY formulierte Ge=Ir-Doppelbindung: 2.339 Å^[388]). Nichtsdestotrotz wird auch bei der Ge–Ir-Bindung von einer Einfachbindung ausgegangen, obwohl diese relativ kurz ist und tendenziell am Übergangsbereich zur Doppelbindung liegt. Hinzu kommt nämlich der bemerkenswert stumpfe C1–Ge–Ir-Winkel mit 172.00°, welcher ebenfalls sehr untypisch ist und beim Vorliegen einer Doppelbindung eine extreme Ringspannung verursachen müsste. Hierdurch besitzt das Germaniumatom auf der gegenüberliegenden

Seite der Oxoverbrückung eine große Angriffsfläche und eine, durch den stumpfen C1–Ge–Ir-Winkel, untypische, jedoch trigonal planare Geometrie (Winkelsumme: 359.6°). Aufgrund der Oxoverbrückung liegt das Iridiumatom verzerrt oktaedrisch vor. Für die abschließende Bestimmung der Bindungssituationen sind allerdings quantenchemische Rechnungen von Nöten. Vergleichbare dreigliedrige Ringe sind dem Autor für die Kombinationen Si–W–O^[480] und Si–Mn–O^[481] bekannt. Bei diesen werden jedoch Silaaldehyd^[480] bzw. Silanon-Strukturen^[481] diskutiert.

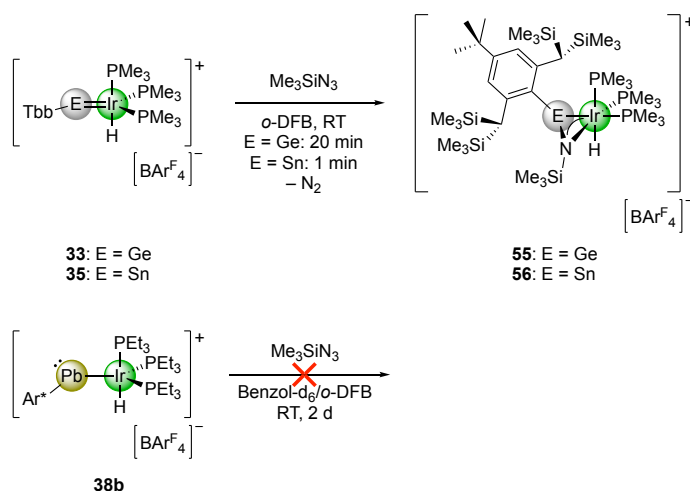
NMR-Spektroskopie: Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit des Produktes **54**, wurde das Iridiumgermavinyl-Kationen **33** mit Lachgas (1 atm) für fünf Minuten bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und alsbald bei –20 °C NMR-spektroskopisch analysiert. Der Transportweg fand unter Trockeneis-Kühlung, in welcher die Probe nach fünf Minuten unmittelbar gelagert wurde, statt. Selbst bei diesen Bedingungen sind geringfügig Nebenprodukte zu beobachten. Durch die Oxoverbrückung ist im ¹H-NMR-Spektrum eine Einschränkung der Dynamik zu beobachten. Dies äußert sich in den zwei Singulett-Resonanzen der Trimethylsilyl-Protonen. Für das iridiumgebundene Hydrid manifestiert sich eine ddd-Resonanz, welche durch die Kopplung zu den drei magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen entsteht (–9.82 ppm, ²J_{31P-H} = 13.9 Hz, ²J_{31P-H} = 17.2 Hz, ²J_{31P-H} = 127 Hz).

Einordnung in die Literatur: Wie bereits erwähnt, ist für die Gruppe 14 ein solches vergleichbares Strukturmotiv bislang nur für die Kombinationen Si–W–O^[480] von HASHIMOTO sowie TOBITA und Si–Mn–O^[481] von KATO bekannt. Bei diesen werden Silaaldehyd^[480] bzw. Silanon-Strukturen^[481] diskutiert, wobei aufgrund der hier vorliegenden Molekülstruktur nicht von einer Analogie ausgegangen werden kann. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit waren weitere Untersuchungen erschwert.

4.7.3 Reaktivität gegenüber Trimethylsilylazid

Neben dem Darstellungsversuch eines Germanons bzw. Stannons im vorigen Kapitel sollte ebenfalls versucht werden die entsprechenden *N*-Analoga der Carbonyle darzustellen: die Imine. Zur Darstellung eines Germa- bzw. Stannaimins und eventuell auch Plumbaimins wurden die Kationen **33**, **35** und **38b** mit Trimethylsilylazid umgesetzt, um nach Stickstoff-Abspaltung die entsprechenden Imine zu bilden. Für das Germavinyl-Kation **33** ist eine Reaktionsdauer von 20 Minuten nötig, während das Stannavinyl-Kation **35** bei Raumtemperatur sofort vollständig abreagiert. Es bilden sich die, zu den Umsetzungen mit Lachgas analogen, dreigliedrigen Azatetrelairidium-Kationen [TbbE(NSiMe₃)IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**55**: E = Ge und **56**: E = Sn). Das kationische Iridoplumbylen **38b** zeigt auch nach etwa zwei Tagen keine signifikante Reaktion.

Die gebildeten Azatetrelairidium-Kationen **55** und **56** müssen alsbald nach Abschluss der Reaktion (Schema 71) auf mindestens $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt werden, um Weiterreaktionen zu vermeiden. Nach Waschen mit *n*-Pentan können die Azatetrelairidium-Kationen $[\text{TbbE}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ in guten Ausbeuten erhalten werden (**55**: E = Ge, gelb-orange, 82 %; **56**: E = Sn, rot-orange, 85 %). Das Azagermairidium-Kation **55** zeigt bereits nach zwei Stunden bei Raumtemperatur eine deutliche Zersetzungsreaktion unter unselektivem Reaktionsverlauf. Mögliche Zersetzungsprodukte sind nicht bekannt. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit wurden die Azatetrelairidium-Kationen nur bei tieferen Temperaturen gehandhabt.



Schema 71: Reaktion der Iridiumtetrelavinylium-Kationen **33** und **35** mit Trimethylsilylazid unter der Bildung der Azatetrelairidium-Kationen $[\text{TbbE}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**55**: E = Ge und **56**: E = Sn).

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle konnten jeweils durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Abbildung 63 zeigen die entsprechenden Molekülstrukturen.

Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass das $[\text{Me}_3\text{SiN}]$ -Fragment unter Stickstoff-Abspaltung in das Tetrelavinylium-Kationen-Fragment inkorporiert werden konnte. Bemerkenswert ist die planare Koordinationssphäre des Stickstoffatoms, mit einer leichten Abwinkelung in eine trigonal pyramidale Geometrie. Besonders hervorzuheben sind, wie auch im Oxogermairidium-Kation **54**, die stumpfen C1–E–Ir-Winkel mit 166.50° (E = Ge) und 171.40° (E = Sn). Durch diese Geometrie besitzt das Tetrelatom auf der gegenüberliegenden Seite der Azaverbrückung eine große Angriffsfläche und eine, durch den stumpfen C1–E–Ir-Winkel, untypische, leicht verzerrte, trigonal planare Geometrie (Winkelsumme: 356.5° für E = Ge und 350.8° für E = Sn).

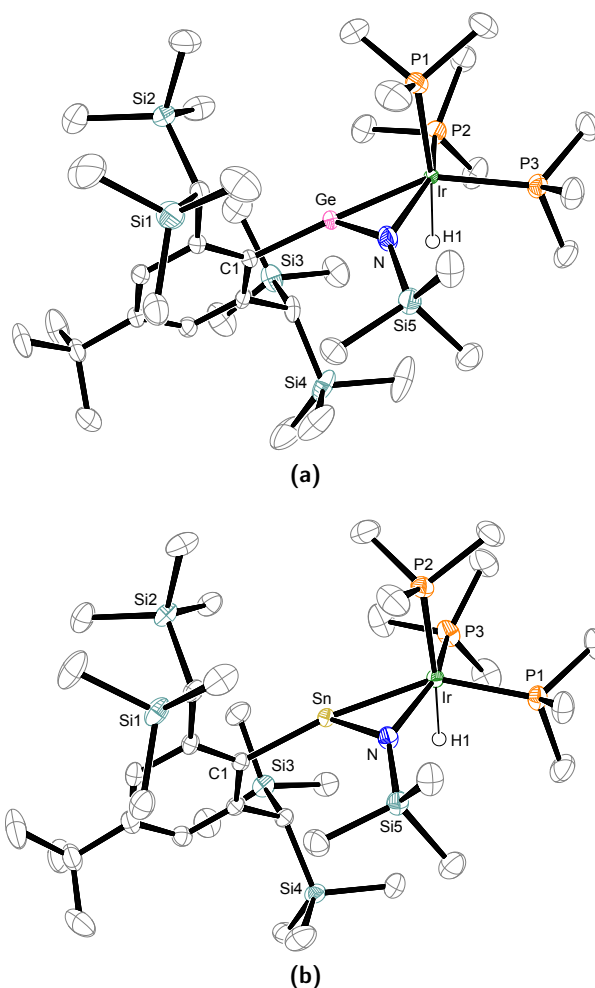


Abbildung 63: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $[\text{TbbGe}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**55**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) $[\text{TbbSn}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**56**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, das $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion und co-kristallisiertes *o*-Difluorbenzol (**55**) sind zugunsten der Übersicht ausgeblendet. H1 wurde jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Beide Molekülstrukturen zeigen eine Fehlordnung des Iridiumatoms (etwa 26 % und 3 %). Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel dieser sind nicht angegeben. Im Falle von **55** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **55**: C1–Ge 1.958(3), Ge–N 1.765(3), Ge–Ir 2.3918(8), Ir–N 2.284(3), Ir–P1 2.3771(12), Ir–P2 2.2490(11), Ir–P3 2.2925(12), Ir–H1 1.685(19), C1–Ge–Ir 166.50(10), C1–Ge–N 125.34(14), Ge–N–Ir 71.12(10), N–Ge–Ir 64.61(10), N–Ir–Ge 44.27(8), Ge–Ir–H1 77.8(8), N–Ir–H1 84.7(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **56**: C1–Sn 2.1282(19), Sn–N 1.9827(18), Sn–Ir 2.5482(2), Ir–N 2.2501(18), Ir–P1 2.2829(7), Ir–P2 2.3711(7), Ir–P3 2.2565(6), Ir–H1 1.61(4), C1–Sn–Ir 171.40(5), C1–Sn–N 121.46(7), Sn–N–Ir 73.72(6), N–Sn–Ir 57.96(5), N–Ir–Sn 48.32(4), Sn–Ir–H1 79.3(13).

Weder die Tetrel-Stickstoff-Bindungen E–N (Ge–N 1.765 Å und Sn–N 1.9827 Å) noch die Iridium-Stickstoff-Bindungen Ir–N (**55**: 2.284 Å und **56**: 2.2501 Å) liegen im gängigen Bereich für die jeweiligen Doppelbindungen. Dies wird bei der Betrachtung der Bindungslängen im Germainin $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}][(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Mes})\text{N}]\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (Ge–N: 1.8203 Å und 1.7992 Å; Ge=N: 1.6899 Å),^[469] im Stannaimin $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}=\text{NDip}$ (Sn–N: 2.015 Å und 2.030 Å; Sn=N: 1.921 Å)^[482] und in einem Aryldiazenidoiridium-Komplex mit Ir=N: 2.028 Å^[483] deutlich (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl). Die E–N-Bindungen liegen damit zwischen den jeweiligen Bindungslängen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Die in Schema 71 gezeichnete Delokalisierung des Elektronenpaares kann der Grund einer solch fast planaren Geometrie am Stickstoffatom sein (vgl. Abwinkelung in Aziridinen^[484]), jedoch lassen die Bindungslängen auch keine genauen Aussagen über mögliche Doppelbindungen, welche eine Planarität verursachen, zu. Möglich wäre auch eine Delokalisierung des Elektronenpaares über den gesamten, dreigliedrigen E–N–Ir-Ring, eventuell begünstigt durch die kationische Ladung. Die gefundenen Tetrel-Iridium-Bindungen stellen mit Ge–Ir 2.3918 Å und Sn–Ir 2.5482 Å tendenziell kurze Einfachbindungen dar (Ge–Ir: 2.47 – 2.54 Å^[468] sowie sehr kurze Ge–Ir: 2.325 Å^[387] und als Ge=Ir formuliert: 2.339 Å;^[388] Sn–Ir: 2.6259 – 2.6744 Å^[478]), aber auch dort können eindeutige Doppelbindungen ausgeschlossen werden. Für genauere Aussagen über die Bindungsmodi sind allerdings in allen Fällen quantenchemische Rechnungen notwendig.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde aufgrund der thermischen Empfindlichkeit bei –20 °C durchgeführt. Dabei erfolgte die Darstellung *in situ*, aus Löslichkeitsgründen in einem Lösemittelgemisch aus 0.30 mL Toluol-*d*₈ und 0.30 mL *o*-Difluorbenzol. Durch die Azaverbrückung ist im ¹H-NMR-Spektrum eine gehinderte Rotation um die E–Ir-Bindung und eine insgesamt immens eingeschränkte Dynamik zu beobachten. Dies äußert sich vor allem in den ¹H- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren. In den ¹H-NMR-Spektren kann für jede Trimethylsilyl-Gruppe des Tbb-Liganden jeweils eine Singulett-Protonen-Resonanz detektiert werden. Ebenso manifestieren sich in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren, neben dem Signal des [Me₃SiN]-Fragmentes, mehrere Resonanzen für die Tbb-Trimethylsilyl-Gruppen (Abbildung 64). Die Protonen-Resonanzen der iridiumgebundenen Hydride erscheinen als ddd-Resonanzen, bedingt durch die Kopplung zu den drei magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen. Die ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Resonanz ist mit 310 ppm (d, ²J_{119Sn-31P} = 1656 Hz) im erwarteten, aber eher unteren Bereich für trivalente Zinnkerne (R₃Sn⁺ mit R = *n*-Butyl: 454 ppm;^[325] R = Mes: 806 ppm;^[131] R = Trip: 714 ppm^[326]). Dies könnte beispielsweise auf einen Doppelbindungscharakter zurückzuführen sein, da im Stannaimin $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}=\text{NDip}$ ebenfalls eine unge-

wöhnliche Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -Resonanz (≈ -4 ppm) zu beobachten ist.^[482] Möglicherweise spielt aber der elektronische Einfluss des elektronegativen Stickstoffatoms die entscheidende Rolle,^[267] da beispielsweise in der trivalenten Zinnverbindung $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ebenfalls eine ^{119}Sn -Resonanz bei 42 ppm detektiert wurde.^[485]

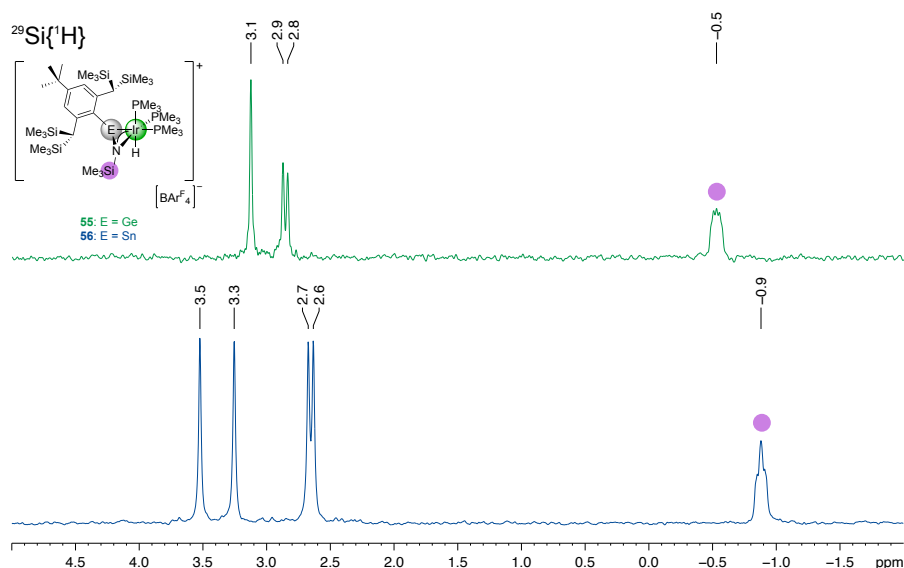


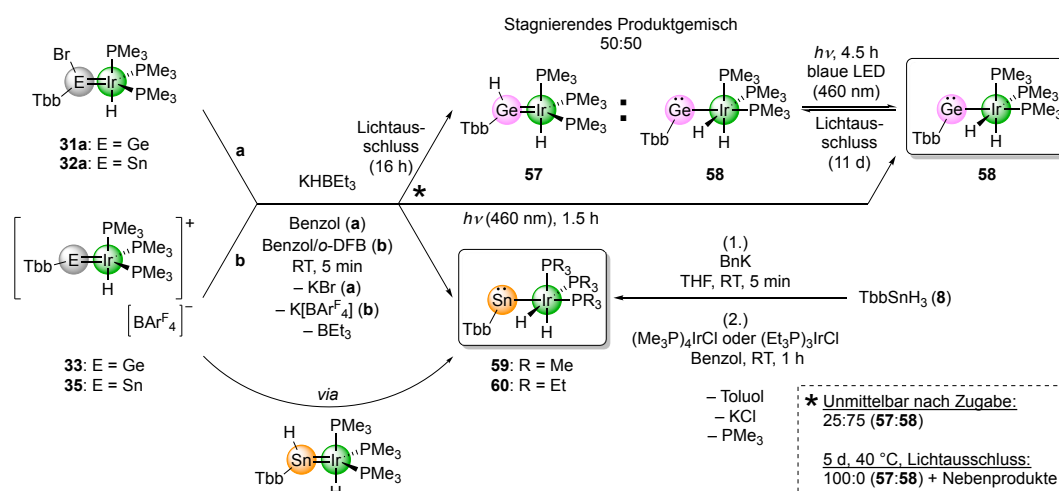
Abbildung 64: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (119.23 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol) der Azatetrelairidium-Kationen $[\text{TbbE}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**55**: E = Ge, grün; **56**: E = Sn, blau). Die Multiplizitäten der $[\text{Me}_3\text{SiN}]$ -Fragment- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen sind durch Phosphorkern-Kopplungen zu erklären (dt-Resonanz mit $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 2.6$ Hz und $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 5.2$ Hz für **55**; breite Triplett-Resonanz mit $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 4.4$ Hz für **56**).

Einordnung in die Literatur: Die Strukturen der dargestellten Azatetrelairidium-Kationen $[\text{TbbE}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**55**: E = Ge und **56**: E = Sn) sind in der Literatur, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, in dieser Art nicht bekannt. Bedingt vergleichbar sind diese mit den Dreiring-Motiven der Elemente Ge–N–W (HASHIMOTO und TOBITA)^[256] und Si–N–M in Kombination mit den Metallen Scandium,^[486] Yttrium,^[487] Lanthan,^[487] Titan,^[488] Hafnium,^[489] Vanadium,^[490] Niob^[491] und Molybdän.^[492] Diese sind deshalb nur bedingt vergleichbar, da das Gruppe 14-Element stets tetra- und nicht trivalent vorliegt.

4.7.4 Hydrid-Addition und 1,2-H-Wanderung

Durch eine Hydrid-Addition sollte untersucht werden, an welcher Position des Iridiumgerma- bzw. -stannavinyl-Kations (**33** und **35**) das nukleophile Hydrid-Anion angreift. Nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.6 *Aktivierung kleiner Moleküle – Metall-Ligand-Kooperativität* sollte das Hydrid-Anion das elektrophile Gruppe 14-Element bevorzugen. Ein weiterer Beweggrund der Hydrid-Addition ist die Untersuchung der Mobilität der Wasserstoffatome in den daraus resultierenden heterobimetallischen Hydrid-Systemen.^[2, 15, 229]

Als Hydrid-Spender wurden Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Lithiumaluminiumhydrid, Kaliumtriethylborhydrid und Kaliumhydrid verwendet. Als geeignet stellte sich Kaliumtriethylborhydrid heraus. Zur Untersuchung wurden das Iridiumgerma- und das -stannavinyl-Kation **33** und **35** jeweils in Lösung mit Kaliumtriethylborhydrid umgesetzt. Als Gegenprobe wurden auch die Hydrido-iridiumtetrylidene (TbbEBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn) entsprechend umgesetzt (für weitere Untersuchungen wurde aus atomökonomischen Gründen diese Synthesesequenz bevorzugt). Schema 72 zeigt die untersuchten Reaktionen.



Schema 72: Mögliche Synthesesequenzen zur Darstellung der Iridotetrylene TbbE–IrH₂(PR₃)₃ (**58**: E = Ge, R = Me; **59**: E = Sn, R = Me; **60**: E = Sn, R = Et) mit der Beobachtung des intermediären (TbbGeH)IrH(PMe₃)₃ (**57**).

Während die Zinnkomplexe **32a** und **35** bei Raumtemperatur auf Anhieb fast ausschließlich zum Iridostannylen **59** reagieren, bildet sich für die Germaniumkomplexe **31a** und **33** ein Produktgemisch aus dem erwarteten Hydrid-Additionsprodukt am Germaniumatom **57** und dem Iridogermolen **58** (25:75). Das Verhältnis des Produktgemisches äquilibriert bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss bei einem 50:50-Verhältnis und ist nach 16 Stunden erreicht (nach elf Tagen ist keine weitere Veränderung zu beobach-

ten). Eine Isolierung des reinen, gelben Iridiumhydridogermylidens **57** war nicht möglich. Durch Bestrahlung des stagnierten 50:50-Produktgemisches mit einer blauen LED ($\lambda = 460\text{ nm}$) bei Raumtemperatur für viereinhalb Stunden kann das reine, hellgrüne Iridogermynen **58** dargestellt werden, welches unter Kühlung ($\leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) zur Unterbindung der Rückreaktion gehandhabt werden muss. Anderenfalls findet die Wiedereinstellung des Gleichgewichtes zum 50:50-Produktgemisch statt. Das Iridiumhydridogermyliden **57** stellt somit das thermodynamisch kontrollierte und das Iridogermynen **58** das kinetisch kontrollierte Produkt dar, wobei das Gleichgewicht der 1,2-H-Wanderung mittels Lichtausschluss (Δ , thermodynamisch) und LED-Bestrahlung ($h\nu$, $\lambda = 460\text{ nm}$, kinetisch) gesteuert werden kann. Das Erwärmen einer Iridogermynen-Lösung **58** auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluss über fünf Tage kann das Gleichgewicht für die thermodynamisch kontrollierte Reaktion zwar begünstigen (100:0 **57:58**), allerdings setzen dabei in geringem Maße unbekannte Nebenreaktionen ein.

Die Substitution des Bromides an **32a** mittels Kaliumtriethylborhydrid wurde ebenfalls bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- d_8 durchgeführt. Nach Erwärmen der Probe für 30 Minuten auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte im ^1H -NMR-Spektrum ein Produktgemisch aus dem zum Germaniumkomplex analogen Iridiumhydridostannylen, dem Iridostannylen **59** und nicht umgesetztem Edukt **32a** beobachtet werden. Das Verhältnis vom Iridiumhydridostannylen zum Iridostannylen **59** betrug 20:80. Aufgrund des geringen Umsatzes war eine Charakterisierung oder Isolierung nicht möglich. Jedoch ist auch im Falle der Zinnderivate von einer anfänglichen Addition des Hydrides am Zinnatom auszugehen. Das kinetisch kontrollierte Iridiumhydridostannylen ist jedoch deutlich reaktiver als das -germylen **57**. Eine vergleichbare Gleichgewichtssituation konnte für die Zinnderivate nicht gefunden werden.

Das Iridostannylen **59** lässt sich alternativ ausgehend vom Iridiumelektrophil $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$ mit dem *in situ* dargestellten, nukleophilen Dihydridostannylanion **12** in einer Salzmetathese darstellen. Darüber hinaus wurde auch das ethyl-basierte $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ analog unter der Bildung des Iridostannylens **60** umgesetzt. In allen Fällen muss eine 1,2-H-Wanderung der tetrelgebundenen Hydride auf das Iridiumzentrum stattfinden, auch wenn der entsprechende Dihydridostannyl-Iridium-Komplex bei der Substitution mit dem Stannylanion **12** nicht beobachtet werden konnte. Das Zinnatom wird somit formal reduziert, während das Iridiumzentrum oxidiert wird. Eine solche Reaktivität fand WIDEMANN in der Arbeitsgruppe um WESEMANN bei der Umsetzung der terphenyl-basierten Dihydridotetrylanionen $[\text{Ar}^*\text{EH}_2]^-$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit VASKAS Komplex.^[15] Hierbei konnte er die Produkte der einfachen 1,2-H-Wanderung $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) und der doppelten 1,2-H-Wanderung für das Zinn $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ nachweisen.^[15]

Die Iridotetrylene lassen sich nach Kristallisation mit den folgenden Ausbeuten isolieren: 42 % hellgrüne Kristalle von $\text{TbbGe-IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**58**) aus *n*-Pentan bei -38°C ; 54 % grün-gelbe Kristalle von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**59**) durch langsames Evaporieren einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C ; 76 % intensiv-orangefarbene Kristalle von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C .

Kristallstrukturanalyse: Die erhaltenen Einkristalle der Iridotetrylene (*vide supra*) waren jeweils röntgenbeugungsfähig. Geeignete Einkristalle des Iridiumhydridogermylidens **57** für die Röntgendiffraktometrie konnten ebenso aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden. Abbildung 65 zeigt die entsprechenden Molekülstrukturen. Die Molekülstrukturen zeigen, dass die Position des wandernden Hydrid-Substituenten sowohl am Iridiumhydridogermyliden **57** als auch am Iridogermynen **58** determiniert werden konnte. Das Iridiumhydridogermyliden **57** gehört nach bestem Wissen und Gewissen des Autors (Suche *via* CCDC 2022.1.0), neben dem bereits vorgestellten $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**) und $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**51**), zu den ersten strukturell charakterisierten seiner Art. NMR-spektroskopisch konnte WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN das $(\text{Ar}^*\text{GeH})\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachten.^[15] Die trigonal planare Umgebung des Germaniumatoms in **57** (Winkelsumme: 360°) und die sehr kurze Germanium-Iridium-Bindungslänge (Ge-Ir 2.3111 Å) lassen tendenziell auf eine Ge=Ir -Doppelbindung schließen (bislang kürzesten Germanium-Iridium-Bindungen in **31**, **33** und **34**, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden: 2.2879 Å, 2.170 Å und 2.225 Å; Einfachbindungen: 2.47 – 2.54 Å;^[468] sehr kurze Einfachbindung: 2.325 Å;^[387] von TILLEY formulierte Ge=Ir -Doppelbindung: 2.339 Å^[388]). Dies muss allerdings über quantenchemische Rechnungen verifiziert werden. Strukturell vergleichbar ist **57** mit dem bereits vorgestellten Iridiumhydridogermyliden **51**.

Die Iridotetrylene zeigen die typische, starke Abwinkelung^[234,243] am Gruppe 14-Element (**58**: C1-Ge-Ir 115.60° ; **59**: C1-Sn-Ir 110.8° ; **60**: C1-Sn-Ir 115.00°). Die Ge-Ir -Bindung in **58** ist mit 2.384 Å kürzer als klassische Einfachbindungen (2.47 – 2.54 Å^[468]) aber länger als eine sehr kurze Einfachbindung (2.325 Å^[387]), was eventuell auf die sterische Kompatibilität der kleinen PMe_3 -Liganden und dem Tbb-Liganden zurückzuführen sein könnte. Die Sn-Ir -Bindungslängen unterscheiden sich mit 2.542 Å und 2.6353 Å (PMe_3 *vs.* PEt_3) deutlich voneinander, was das Argument der sterischen Kompatibilität bestärkt. Darüber hinaus wird dies durch das sterisch noch anspruchsvollere Iridostannylen $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ von WIDEMANN (Arbeitsgruppe WESEMANN) mit 2.6660 Å untermauert.^[15] Die gefundenen Bindungslängen sind zudem kleiner als klassische Iridium-Zinn-Einfachbindungen (2.6259 – 2.6744 Å).^[478]

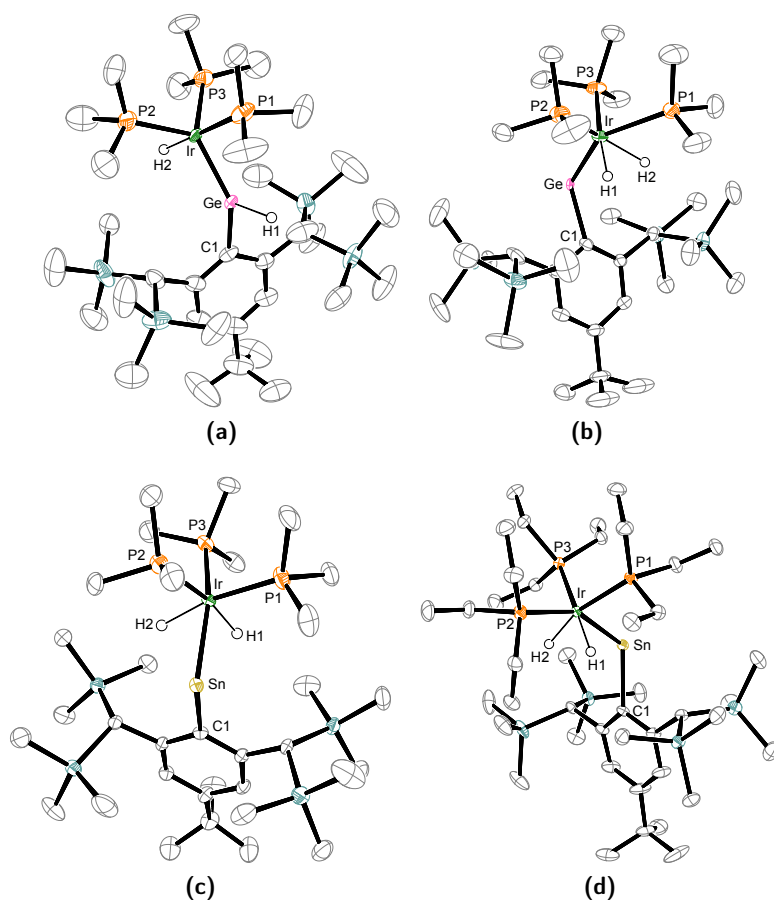


Abbildung 65: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) **57** (monoklin, $P2_1/c$), (b) **58** (monoklin, $C2c$), (c) **59** (triklin, $P\bar{1}$) und (d) **60** (monoklin, $P2_1/c$) in der jeweils in Klammern gesetzten Raumgruppe. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und co-kristallisiertes *n*-Pentan (**60**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 und H2 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Die PMe_3 -basierten Molekülstrukturen zeigen Fehlordnungen, vor allem der Schweratome, welche ebenfalls ausgeblendet sind (etwa 39 % und 46 %; **59** sogar dreifache Fehlordnung). Darüber hinaus kristallisiert **59** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. Aufgrund der Fehlordnungen werden auch keine Bindungslängen und -winkel des zweiten Moleküls angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **57**: C1–Ge 1.976(7), Ir–P1 2.280(3), Ir–P2 2.257(3), Ir–P3 2.279(3), Ge–Ir 2.3111(17), Ge–H1 1.69(5), Ir–H2 1.66(2), C1–Ge–Ir 139.4(2), C1–Ge–H1 99.9(17), Ir–Ge–H1 120.7(17), Ge–Ir–H2 90(2). **58**: C1–Ge 2.036(3), Ge–Ir 2.384(2), Ir–P1 2.625(2), Ir–P2 2.2337(18), Ir–P3 2.107(2), Ir–H1 1.71(5), Ir–H2 1.80(5), C1–Ge–Ir 115.60(10), Ge–Ir–H1 91.0(18), Ge–Ir–H2 77.6(17). **59**: C1–Sn 2.210(18), Sn–Ir 2.542(17), Ir–P1 2.269(4), Ir–P2 2.240(5), Ir–P3 2.435(5), Ir–H1 1.68(2), Ir–H2 1.69(2), C1–Sn–Ir 110.8(3), Sn–Ir–H1 76(3), Sn–Ir–H2 68(4). **60**: C1–Sn 2.229(3), Sn–Ir 2.6353(2), Ir–P1 2.3249(6), Ir–P2 2.3400(7), Ir–P3 2.3414(7), Ir–H1 1.53(4), Ir–H2 1.591(19), C1–Sn–Ir 115.00(7), Sn–Ir–H1 77.2(14), Sn–Ir–H2 74.3(8).

Das in guten Ausbeuten erhältliche triethylphosphan-basierte Iridogermynen **60** bildet aus einer intensiv-orangefarbenen *n*-Pentan-Lösung große gleichfarbige Kristalle. Foto-Aufnahmen dieser sind in Abbildung 66 zu sehen. Nach Trocknung der Kristalle resultiert ein dunkelgelber Feststoff.

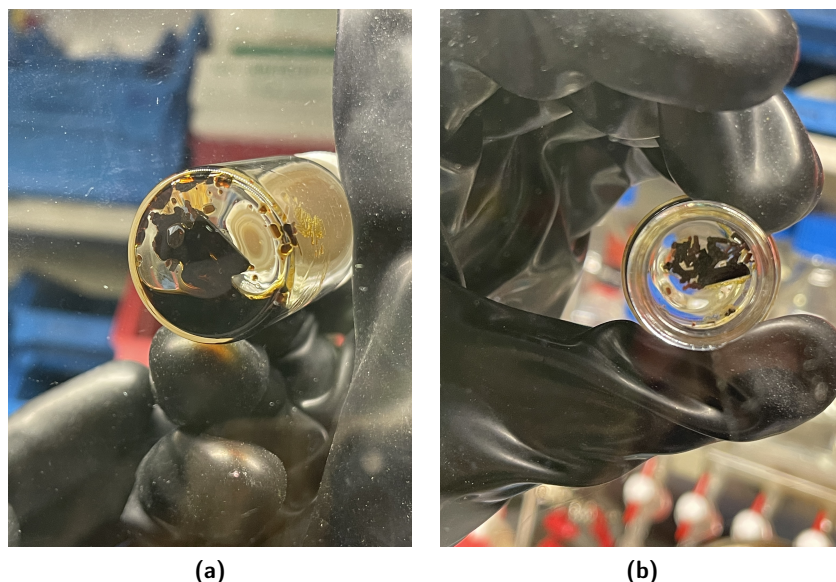


Abbildung 66: Foto-Aufnahmen der erhaltenen Kristalle von **60**. (a) Mit der *n*-Pentan-Mutterlauge und (b) nach Entfernen der Mutterlauge mittels Spritze.

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektroskopie ist für die Beobachtung der vorliegenden heterobimetallischen Hydrido-Systeme essentiell und wertvoll. Während die ^1H -NMR-Resonanzen der tetrelgebundenen Hydride der Hydridotetryliden-[REH]-Fragmente (hier: $\text{R} = \text{Tbb}$) charakteristische Tieffeldverschiebungen ($> 10 \text{ ppm}$)^[245, 248, 256] aufweisen, zeigen vergleichbare Übergangsmetallhydrid-Resonanzen starke Hochfeldverschiebungen ($< -8 \text{ ppm}$).^[15, 346, 478] Zudem sind charakteristische Kopplungsmuster und Multiplizitäten durch den NMR-aktiven Phosphorkern gegeben. Exemplarisch ist in Abbildung 67 eine temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische (500.13 MHz) Aufnahme der iridiumgebundenen Hydride des Iridostannylens **60** zu sehen. Alle Verbindungen in dieser Arbeit mit einem $[(\text{E})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P})_3]$ -Fragment zeigen für die Iridiumhydride eine solche oder sehr ähnliche Resonanz. Um was für ein Spinsystem es sich dabei handelt, ist bis dato unklar. Anhand der Spektren wird deutlich, dass zumindest bis -40°C kein dynamischer Prozess eingefroren werden konnte, weshalb eine dynamik-geschuldete Aufspaltung sehr unwahrscheinlich ist.

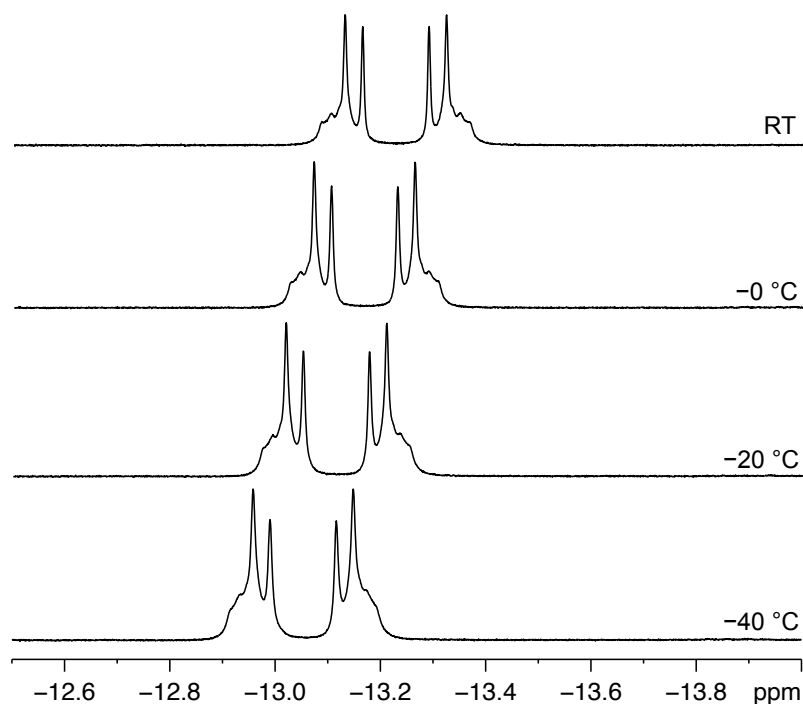


Abbildung 67: Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische (500.13 MHz) Aufnahme der iridiumgebundenen Hydride des Iridostannylens **60**. Alle Verbindungen in dieser Arbeit mit einem $[(E)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P})_3]$ -Fragment zeigen für die Iridiumhydride eine solche oder sehr ähnliche Resonanz.

Die ^1H -NMR-Resonanzen der Germaniumkomplexe wurden bei 0°C wie folgt zugeordnet: -10.79 ppm (**57**: m, $(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\underline{\text{H}})(\text{PMe}_3)_3$), 12.04 ppm (**57**: dq, $(\text{TbbGeH})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$, $^3J_{31\text{P-H}} = 13.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5\text{ Hz}$) und -11.07 ppm (**58**: m, $\text{TbbGe-Ir}(\underline{\text{H}})_2(\text{PMe}_3)_3$).

Abbildung 68 zeigt den ^1H -NMR-Spektren-Verlauf der Hinreaktion zum kinetisch kontrollierten Iridogermynen **58** durch LED-Belichtung ($\lambda = 460\text{ nm}$) und die Rückreaktion zum thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermyniden **57** durch Lichtausschluss bei Raumtemperatur oder 40°C . Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur, weshalb die chemischen Verschiebungen nicht exakt mit den bei 0°C bestimmten Werten übereinstimmen.

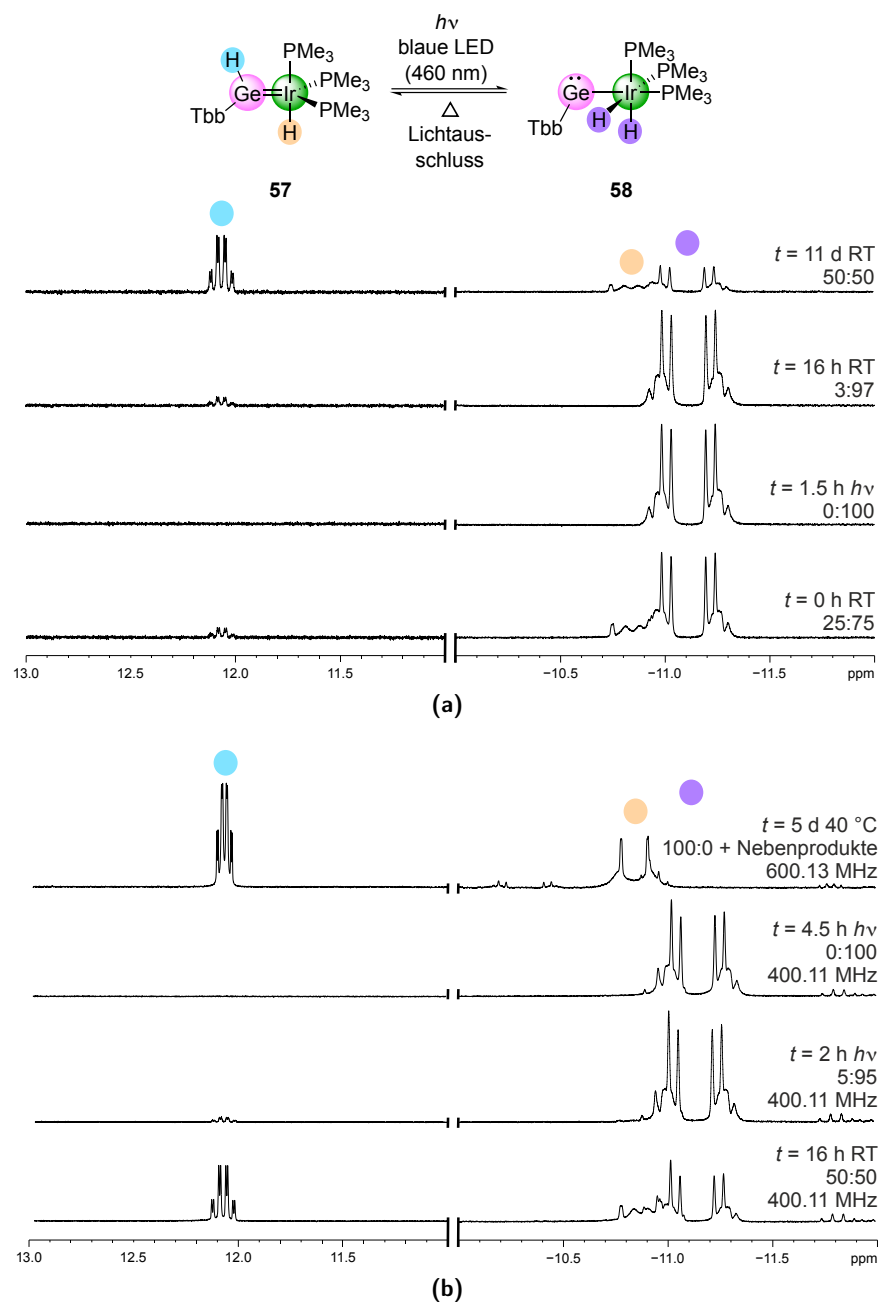


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren-Verlauf des Gleichgewichtes zwischen **57** und **58** in Toluol- d_8 . Ausgehend vom (a) Reaktionsstart und (b) 50:50-Produktgemisch aus. Die Manipulation des Gleichgewichtes gelang hin zum thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermiden **57** durch Lagerung bei Lichtausschluss und Raumtemperatur oder 40°C (Δ) und zum kinetisch kontrollierten Iridogermiden **58** mittels blauer LED ($h\nu$, $\lambda = 460 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur.

Abbildung 69 zeigt darüber hinaus den Farbverlauf der reversiblen 1,2-H-Wanderung zwischen dem kinetisch kontrollierten Iridogermiden **58** und dem thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermiden **57**.

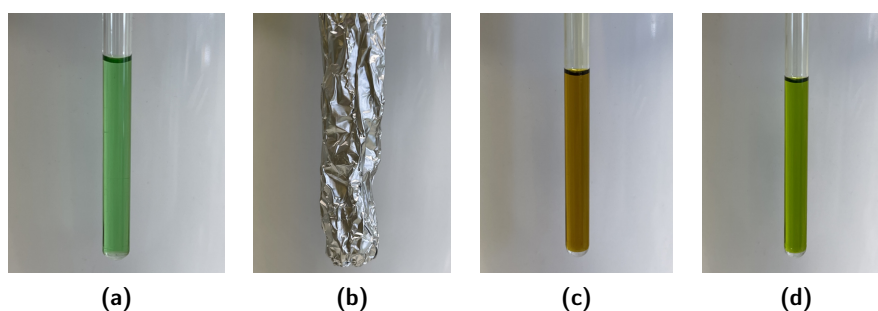


Abbildung 69: (a) Iridogermynen **58**, (b) Lagerung unter Lichtausschluss mit Aluminiumfolie, (c) 50:50-Produktgemisch **57:58** und (d) Iridogermynen **58** nach erneuter $h\nu$ -Bestrahlung.

Das analoge Iridiumhydridostannylen ($\text{TbbSnH})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3$ konnte bei 0°C aus der Umsetzung des Iridiumbromidostannylen **32** mit einem Äquivalent Kaliumtriethylborhydrid nachgewiesen werden (Abbildung 70): -11.57 ppm (m, ($\text{TbbSnH})\text{Ir}(\underline{\text{H}})(\text{PMe}_3)_3$) und 16.07 ppm (dq, ($\text{TbbSn}\underline{\text{H}})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$).

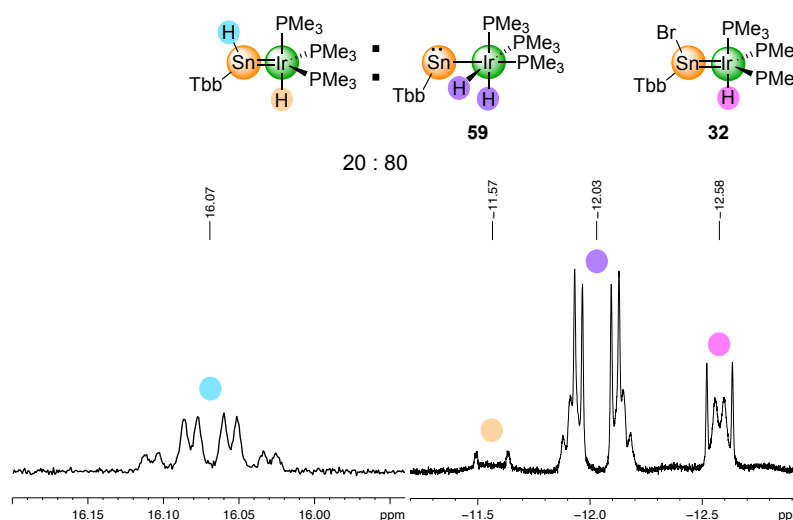


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum (500.11 MHz) der Umsetzung des Iridiumbromidostannylen **32** mit einem Äquivalent Kaliumtriethylborhydrid nach einer halbe Stunde bei 0°C in Toluol-d_8 . Hierbei kann ein 20:80-Produktverhältnis aus dem Iridiumhydridostannylen ($\text{TbbSnH})\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3$ und dem Iridostannylen **59**, neben nicht reagiertem Edukt, beobachtet werden.

Derartige Tieffeld-Verschiebungen sind charakteristisch für Metallhydridotetryliden-Resonanzen.^[2, 15, 245–247] Bereits nach einer halben Stunde bei 0°C ist bei -12.03 ppm mehrheitlich (80 % **59** vs. 20 % Hydridostannylen), neben noch signifikanten Mengen Edukt, die Multipllett-Resonanz des iridiumgebundenen Hydrides des Iridostannylen **59** zu sehen.

Bei -40°C kann nur eine sehr langsame bis gar keine Reaktion beobachtet werden. Des Weiteren findet nach zwei Stunden bei -20°C ebenfalls eine langsame Reaktion statt, welche jedoch auch überwiegend das Iridostannylen **59** zeigt.

Äußerst bemerkenswert sind die gefundenen ^{119}Sn -NMR-Resonanzen der Iridostannylene: 3835 ppm (**59**, br. d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 327\text{ Hz}$) und 3827 ppm (**60**, d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 458\text{ Hz}$). Diese Verschiebungen sind signifikant weiter tieffeld-verschoben als von bekannten Metallostannylenen (bspw. 2915 ppm^[243] für $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{FeCp}(\text{CO})_2$ oder 2116 – 2650 ppm für Metallostannylene der Gruppe 6^[234]). Überraschenderweise sind die Verschiebungen sogar annähernd so stark tieffeld-verschoben wie das elektronisch extrem situierte $[(\{\text{OC}\}_5\text{Cr})_3\text{Sn}]^{2-}$ mit 3924 ppm,^[267,272] welches, nach bestem Wissen und Gewissen des Autors, die Obergrenze der bekannten ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen darstellt. Diese starke Entschirmung liegt im energetisch niedrig liegenden π^* -Orbital, dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), bedingt durch die Kohlenmonoxid-Liganden, begründet.^[267,272] Solch eine elektronisch extreme Situation liegt in den Iridostannylenen allerdings nicht vor, weshalb die beobachteten ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen umso bemerkenswerter sind. Auch das kationische Wolframostannylen $[\text{Cp}^*(\text{OC})_3\text{W}-\text{Sn}(\text{NHC})]^+$ von LEBEDEV und FILIPPOU zeigt mit 3318 ppm keine solch starke Tieffeld-Verschiebung.^[225] Das bekannte Iridostannylen $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ von WIDEMANN kann darüber hinaus deutlich weiter gen Hochfeld gefunden werden (2736 ppm).^[15] Eine genaue Erklärung für die extremen Tieffeld-Verschiebungen ist nicht bekannt und wurde auch nicht weiter mittels quantenchemischen Rechnungen untersucht. PANDEY konnte über DFT-Rechnungen anhand POWERS Metallostannylenen feststellen, dass die chemische Verschiebung zunimmt, je kleiner die Energiedifferenz ΔE ($= \text{LUMO} - \text{HOMO}$) zwischen LUMO und HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ist.^[493] So könnten beispielsweise die Phosphan-Substituenten einen entscheidenden Einfluss auf die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen haben.

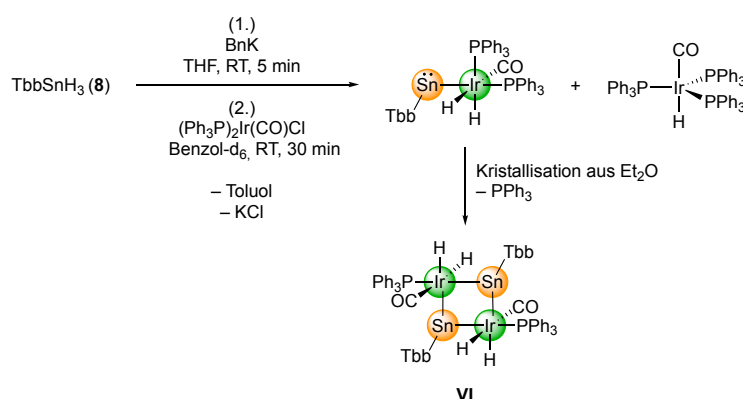
Einordnung in die Literatur: Das Iridiumhydridogermyliden **57** zählt mit dem *in situ* beobachteten $(\text{Ar}^*\text{GeH})\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] und dem bereits vorgestellten $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**51**) zu den ersten Hydridogermylidenen des Iridiums und reiht sich bei den bekannten Hydridogermylidenen des Molybdäns,^[218] Wolframs^[256] und Rutheniums^[248] ein. Über 1,2-H-Wanderungen, wie die hier beobachteten, berichtete bereits WIDEMANN (Arbeitsgruppe WESEMANN) in den VASKA-Komplex-basierten Hydridotetrylidenen $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$).^[15] Die Reversibilität der 1,2-H-Wanderung zwischen dem Hydridoiridiumgermyliden **51** und dem Iridogermyliden **52** ist vergleichbar mit einem Wolfram-Germanium-System, über welches ebenfalls WIDEMANN bereits berichtete.^[2,15] Somit wird mit dem hier gezeigten Beispiel das Feld der reversiblen 1,2-H-Wanderungen in heterobimetallischen Systemen erweitert.

Das Gleichgewicht von **57** und **58** bestärkt zudem in gewissem Maße die Aussage von TILLEY, welche besagt, dass das Silicium und das Germanium bevorzugt die Metall-Hydridotetryliden-Form (Schema 20, links), das Zinn und vor allem das Blei hingegen bevorzugt die Hydridometallotetrylen-Form einnehmen (Schema 20, rechts).^[245–247] Die Tatsache, dass das Iridiumhydridostannylen $(\text{TbbSnH})=\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3$ nur bei tiefen Temperaturen detektiert werden konnte, spricht ebenfalls für die Hypothese TILLEYS.^[245–247]

Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen der Iridostannylene liegen mit 3835 ppm (**59**) und 3827 ppm (**60**) im Obergrenzbereich der dem Autor bekannten ^{119}Sn -NMR-Tieffeld-Verschiebungen.^[225, 267, 272]

Darüber hinaus stellt **58** das bis dato erste, strukturell charakterisierte Iridogermyn dar (Suche *via* CCDC 2022.1.0) und auch die Iridostannylene **59** und **60** sind neben dem $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] von WIDEMANN bislang die Einzigen ihrer Art.

Stannylanion **12 und VASKAS Komplex:** Neben den Umsetzungen des kalium-basierten Stannylanions **12** mit den Iridiumelektrophilen $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$ und $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$, welche in diesem Kapitel bereits vorgestellt wurden, wurde das Stannylanion **12** ebenfalls mit VASKAS Komplex $((\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{IrCl})$ umgesetzt. Dies erfolgte analog zu den Arbeiten von WIDEMANN in der Forschungsgruppe WESEMANN.^[15] WIDEMANN konnte dabei das bereits erwähnte Iridostannylene $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ über die Umsetzung des terphenyl-basierten Organodihydrido-zinn-Anions $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2][\text{Li}(\text{thf})_3]$ mit VASKAS Komplex darstellen.^[15] Das Stannylanion **12** wurde in Tetrahydrofuran *in situ* dargestellt und im Anschluss in Benzol- d_6 mit VASKAS Komplex umgesetzt (Schema 73).



Schema 73: Reaktion des Stannylanions **12** mit VASKAS Komplex unter der Bildung des monomeren Dihydrido-iridostannylen $\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})$.^[494] Nach Kristallisation aus Diethylether konnte unter Abspaltung eines Triphenylphosphan-Moleküls die dimere Struktur $[\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})]_2$ (**VI**) gefunden werden.

Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die Lösung grün. Generell ist ein unselektiver Reaktionsverlauf zu beobachten, unter anderem aufgrund der Bildung erheblicher Mengen des gelben Iridiumhydrids $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})$ ^[494] (q , -10.35 ppm). Neben dem monomeren Dihydrido-iridostannylen $\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ im ^1H -NMR-Spektrum (pro Hydrid eine ddd-Resonanz: -8.32 ppm und -8.67 ppm), kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch auch freies Triphenylphosphan ($\delta \approx -5$ ppm)^[495] beobachtet werden. Nach Kristallisation aus Diethylether bei -38°C konnte das dimere Dihydrido-iridostannylen $[\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})]_2$ (**VI**), welches aus der Abspaltung eines Triphenylphosphans pro Iridostannylen-Einheit resultiert, mittels Röntgenstrukturanalyse gefunden werden (Abbildung 71). Eine Aufreinigung per Kristallisation war jedoch nicht möglich, weshalb eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ausblieb.

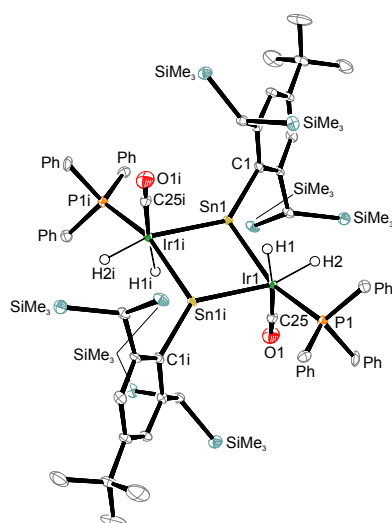


Abbildung 71: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{TbbSn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})]_2$ (**VI**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie drei Moleküle co-kristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1/H1i und H2/H2i wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn1 2.170(3), Sn1–Ir1 2.6048(2), Sn1–Ir1i 2.6425(2), Sn1–Sn1i 3.1651(4), Ir1–H1 1.579(18), Ir1–H2 1.61(5), Ir1–P1 2.3378(7), Ir1–C25 1.884(3), C25–O1 1.153(4), C1–Sn1–Sn1i 171.15(7), C1–Sn1–Ir1 134.05(7), C1–Sn1–Ir1i 119.69(7), Sn1–Ir1–Sn1i 74.193(7), Ir1–Sn1–Ir1i 105.807(7), Ir1–Sn1–Sn1i 53.448(6), Ir1–Sn1i–Sn1 52.359(6), C25–Ir1–P1 101.49(9), C25–Ir1–Sn1 100.71(9), C25–Ir1–Sn1i 96.05(10), O1–C25–Ir1 176.2(3).

Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass das Dimer ein Inversionszentrum besitzt und die Zinn- und Iridiumatome einen viereckigen Ring aufspannen, wobei diese jeweils alternierend angeordnet sind. Weshalb ein Dimer ausgebildet wird, ist unklar. Möglicherweise lässt das Zusammenspiel zwischen den Substituenten am Iridiumatom und dem Tbb-Liganden am Zinnatom eine solche Packung im Festkörper, unter

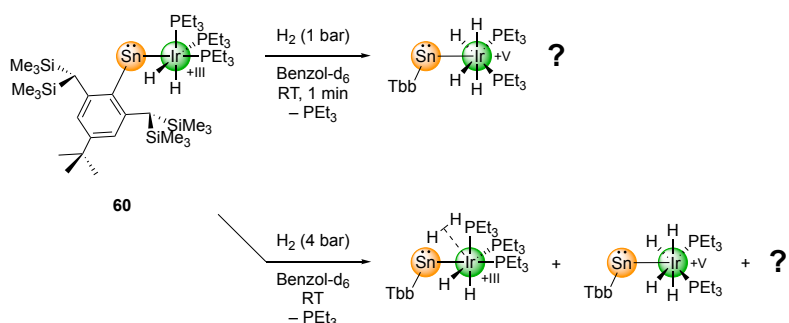
Abspaltung eines Triphenylphosphan-Liganden, zu. Die Rückbildung des Monomers $\text{TbbSn-Ir(H)}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ könnte durch Versetzen der Einkristalle (Dimer **VI**) mit Triphenylphosphan versucht werden, jedoch war die Menge an isolierten Kristallen hierfür zu gering. Die Zinn-Iridium-Bindungen liegen mit Sn1-Ir1 2.6048 Å und Sn1-Ir1i 2.6425 Å im vergleichbaren Bereich der Sn-Ir-Bindung des monomeren Iridostannylen $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (2.6660 Å).^[15] Das freie Elektronenpaar am Zinnatom des hypothetischen Monophosphan-Monomers ($\text{TbbSn-Ir(H)}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})$) bildet, der Molekülstruktur nach, eine σ -Bindung zum Iridiumatom des benachbarten Monomers aus, weshalb das Zinnatom eine trigonal planare Geometrie aufweist (C1-Sn1-Ir1 134.05°, C1-Sn1-Ir1i 119.69°, Ir1-Sn1-Ir1i 105.807°; Winkelsumme: 359.5°). Ein weiteres vergleichbares Strukturmotiv fand ADAMS im $\text{H}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_4(\text{GePh}_3)_2(\mu\text{-GePh}_2)_2$ mit einem viergliedrigen Ge-Ir-Ge-Ir-Ring.^[468]

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die nukleophile Substitution an VASKAS Komplex analog zu WIDEMANNS Arbeiten möglich war.^[15] Jedoch war es, aufgrund der unsauberen Reaktion, nicht möglich die eindeutige Struktur in Lösung und im Festkörper zu determinieren. Es konnte zwar das dimere Dihydrido-iridostannylen $[\text{TbbSn-Ir(H)}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})]_2$ (**VI**) im Festkörper gefunden werden, jedoch ist den Anzeichen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nach das monomere Dihydrido-iridostannylen $\text{TbbSn-Ir(H)}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ anzunehmen. Nichtsdestotrotz findet analog zu WIDEMANNS Arbeiten und zu den Iridiumelektrophilen $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$ und $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ nach der nukleophilen Substitution mit dem Stannylanion **12** eine 1,2-H-Wanderung beider Hydrid-Substituenten vom Zinn- auf das Iridiumatom statt.

Das Iridostannylen $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) wird im Folgenden auf seine Reaktivität untersucht.

4.7.4.1 Reaktivität von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ gegenüber H_2

Das Element Iridium ist dafür bekannt, dass es Polyhydrid-Verbindungen bilden kann, wobei das Iridium in der Oxidationsstufe +v vorliegt.^[496] Im Folgenden wurde versucht, ausgehend vom Iridostannylen $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**), polyhydridische Spezies darzustellen. Hierzu wurde dieses zum einen mit einer Wasserstoff-Atmosphäre (1 bar) und zum anderen unter erhöhtem Druck bei 4 bar mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht (Schema 74).



Schema 74: Umsetzung des Iridostannylens $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) mit Wasserstoff-Gas.

Es konnten keinerlei Einkristalle erhalten werden, weshalb beispielsweise die Dissoziation eines Triethylphosphan-Substituenten im Festkörper nicht abschließend bestätigt werden konnte. Sobald das Iridostannylen mit Wasserstoff-Gas versetzt wird, kann eine Hellorange-Färbung beobachtet werden. Sowohl mit einem Wasserstoff-Druck von 1 bar als auch 4 bar konnte freies Triethylphosphan im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (≈ -20 ppm)^[347] detektiert werden.

Bei einer 1 bar-Wasserstoff-Atmosphäre konnte ein Hauptprodukt im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = -10.44$ ppm) gefunden werden (Abbildung 72, **B**). Diese Triplet-Resonanz könnte aus der Kopplung zu den zwei übrigen Phosphorkernen der Triethylphosphane resultieren (vgl. Schema 74). Durch Integration und Referenzierung auf die Trimethylsilyl-Protonen (36 H) können dem Signal vier Protonen zugeordnet werden, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass es sich um ein Iridium(v)-tetrahydrid handeln könnte. Die Resonanz ist ähnlich zu dem vergleichbaren Iridium(v)-tetrahydrid $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_4(\text{SiPh}_3)$ (Triplet, -10.20 ppm).^[496] Zinnsatelliten konnten nicht beobachtet werden.

Die Reaktion mit 4 bar Wasserstoff wurde über etwa ein halbes Jahr bei Raumtemperatur gelagert (Abbildung 72, **C – E**; es ist unklar, wie sich der Druck über das halbe Jahr hin verhielt, jedoch konnte nach wie vor molekularer Wasserstoff im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden). Neben der Bildung des vermeintlichen Tetrahydrids kann direkt nach

Umsetzung und fünf Tage danach bei -8.73 ppm eine breite Resonanz gefunden werden (Abbildung 72, **C** & **D**), welche innerhalb eines halben Jahres verschwindet (Abbildung 72, **E**). Diese könnte womöglich aus einer η^2 -Koordination eines Wasserstoff-Moleküls resultieren. Breite Resonanzen sind für η^2 -koordinierten Wasserstoff bekannt.^[497,498]

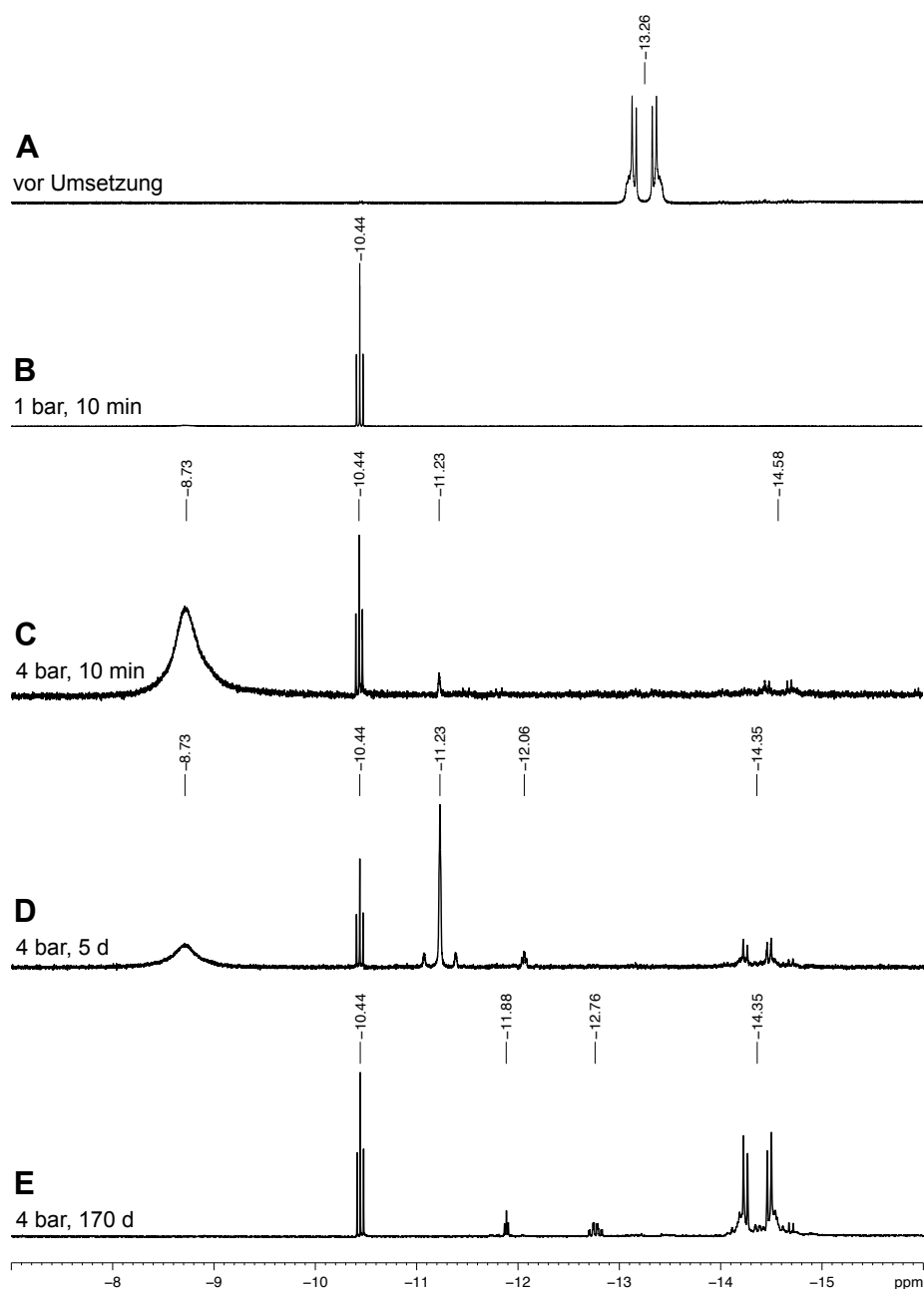


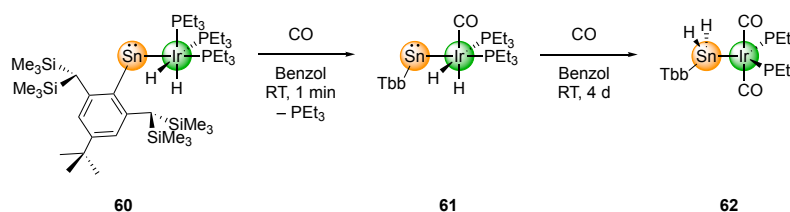
Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung des Iridostannylens $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) mit 1 bar und 4 bar Wasserstoff-Gas bei Raumtemperatur in Benzol-d_6 .

Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur kann bei -11.23 ppm deutlich eine Hydrid-Resonanz mit Zinnsatelliten gefunden werden (Abbildung 72, **D**), welche im weiteren Verlauf wieder stark abnimmt. Hierbei konnte zwar keine Struktur identifiziert werden, jedoch zeigt sich zumindest, dass aufgrund der Kopplung des Zinnkerns mit einem iridiumgebundenen Hydridkern eine intakte Sn–Ir-Bindung vorliegt. Von einer Spaltung der Iridium-Zinn-Bindung bei 4 bar muss also nicht zwangsläufig ausgegangen werden.

Neben weiteren Nebenprodukten kann nach 170 Tagen (Abbildung 72, **E**) ein Hauptprodukt bei -14.36 ppm ausgemacht werden. Diese Resonanz ähnelt der des Iridostanny-lens $\text{TbbSn–IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**; Abbildung 72, **A**), jedoch ist sie weiter hochfeld-verscho-ben. Um was für ein Produkt es sich handelt ist unklar, jedoch muss dieses strukturell (oktaedrisches Iridiumzentrum mit zwei Hydriden und drei Phosphanen) dem Edukt äh-neln. Denkbar wäre eine Hydrierung des Zinnatoms unter Bildung eines Stannylrestes, eine hierzu passende Resonanz konnte jedoch nicht detektiert werden. Bei allen genannten Produkten handelt es sich lediglich um Vermutungen. Weitere Untersuchungen wurden zu den Wasserstoff-Reaktionen nicht angestellt.

4.7.4.2 Reaktivität von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ gegenüber CO

Mit Kohlenmonoxid wurde untersucht, ob ein Ligandenaustausch am $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) möglich ist. Ziel dahinter ist, durch den starken π -Akzeptor-Liganden CO,^[23] ein elektronenärmeres Iridiumzentrum, entsprechend des Iridostannylen $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] von WIDEMANN, zu generieren. Dadurch sollte die Oxidationsstufe +III des Iridiums destabilisiert werden und es wird sich eine andere Reaktivität erhofft. Schema 75 zeigt die Reaktion vom Iridostannylen **60** mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur.



Schema 75: Reaktion des Iridostannylen **60** mit einem Äquivalent Kohlenmonoxid zum Iridostannylen **61** und mit zwei Äquivalenten zum Dihydridostannyliridium-Komplex **62**, jeweils bei Raumtemperatur.

Zur Isolierung des Iridostannylen **61**, welches durch die Substitution eines Triethylphosphans mit einem Kohlenmonoxid-Liganden gebildet wird, muss die Reaktion unmittelbar nach dem Farbumschlag von Grün gelb zu Türkis, durch Entfernen der Kohlenmonoxid-Atmosphäre, unterbrochen werden. Anderenfalls kann die Weiterreaktion zum Dihydridostannyliridium-Komplex **62** beobachtet werden, welche nach insgesamt etwa vier Tagen bei Raumtemperatur beendet ist. Hierbei ist ein Farbwechsel zu Orange bis Gelb zu beobachten. Der beobachtete Farbumschlag über vier Tage hinweg ist in Abbildung 73 mittels Foto-Aufnahmen visualisiert.

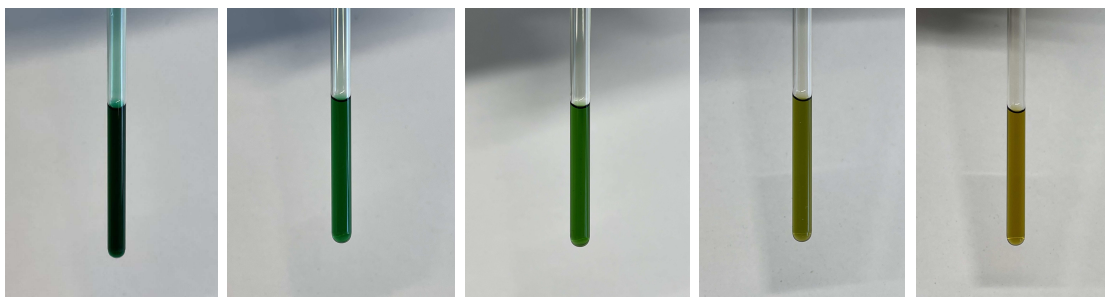


Abbildung 73: Foto-Aufnahmen einer NMR-Probe (benzolische Lösung) der Reaktion des Iridostannylen **61** zum Dihydridostannyliridium-Komplex **62**. Links zu sehen ist Tag 1, direkt nach der Umsetzung des Iridostannylen **60** mit Kohlenmonoxid. NMR-spektroskopisch ist hier ausschließlich das Iridostannylen **61** detektierbar. Darauf folgend ist in etwa 24-Stunden-Schritten dieselbe Probe unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre dargestellt. Ganz rechts ist die Reaktion nach vier Tagen zum Dihydridostannyliridium-Komplex **62** vollständig abgeschlossen.

Das Iridostannylen **61** wurde ohne Aufreinigungsschritte verwendet, da die Reinheit für die Folgechemie ausreichend war (Ausbeute: 96 % türkisfarbener Feststoff; Reinheit per NMR-Spektroskopie: $\approx 95\%$). Für eine höhere Reinheit kann **61** aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in kristalliner Form erhalten werden. Der Dihydridostannyliridium-Komplex **62** kann nach Entfernen des Lösemittels in Form eines leicht verunreinigten, blassgelben Feststoffes als Produkt erhalten werden (92 %; $\approx 97\%$ Reinheit per NMR-Spektroskopie). Für eine hohe Reinheit konnten aus einer langsam evaporierenden *n*-Pentan-Lösung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten werden (57 %).

Ligand-induzierte reduktive Eliminierung: Die durch den zweiten Kohlenmonoxid-Liganden induzierte, reduktive Eliminierung von einem formalen Wasserstoff-Molekül und anschließende 1,2-H-Wanderung ist bemerkenswert und konnte in dieser Art, nach bestem Wissen und Gewissen, vom Autor nicht in der Literatur gefunden werden. Beispiele für ligand-induzierte, reduktive Eliminierungen sind Alkaneliminierungen von Zirkonium(IV)-Komplexen,^[499] Wasserstoffeliminierungen von dinuklearen Platinhydriden^[500] oder Aromateneliminierungen von Wolframverbindungen.^[501] Der genaue Mechanismus ist nicht bekannt, jedoch kann für die zweifache 1,2-H-Wanderung von einer konzertierten Sequenz ausgegangen werden, da zu keiner Zeit ein Hydridostannylen-[TbbSnH]-Fragment mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Es manifestierte sich lediglich jederzeit ein Produktgemisch aus **61** und **62**. Der Auslöser für die 1,2-H-Wanderung könnte darin begründet liegen, dass das Iridium-Zentrum, welches in TbbSn–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (**61**) formal in der Oxidationsstufe +III vorliegt, das durch den zusätzlichen CO-Liganden (starker π -Akzeptor-Ligand)^[23] weiter zunehmende Elektronendefizit kompensieren muss. Ein Ausweg von der Destabilisierung der Oxidationsstufe +III ist die reduktive Eliminierung von formal einem Wasserstoff-Molekül „H₂“, wodurch die Oxidationsstufe des Iridiumatoms im TbbSnH₂–Ir(CO)₂(PEt₃)₂ (**62**) schlussendlich formal +I beträgt.

Kristallstrukturanalyse: Die isolierten Kristalle von **61** und **62** (*vide supra*) waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet. Abbildung 74 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen. Das Iridostannylen TbbSn–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (**61**) ist analog zum Iridostannylen Ar^{*}Sn–Ir(H)₂(CO)(PPh₃)₂^[15] von WIDEMANN im Arbeitskreis WESEMANN. Das Iridiumzentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Darüber hinaus beträgt die metallotetrylen-typische Abwinkelung^[234, 243] am Stannylen-Zinnatom C1–Sn–Ir 106.57° und die Sn–Ir-Bindung 2.5968 Å. Diese sind vergleichbar mit dem Ar^{*}Sn–Ir(H)₂(CO)(PPh₃)₂ (Sn–Ir 2.666 Å, C1–Sn–Ir 104.99°).^[15] Die hier gefundene Sn–Ir-Bindungslänge ist jedoch etwas kürzer und darüber hinaus auch kürzer als klassische Sn–Ir-Einfachbindungen (2.6259 – 2.6744 Å).^[478]

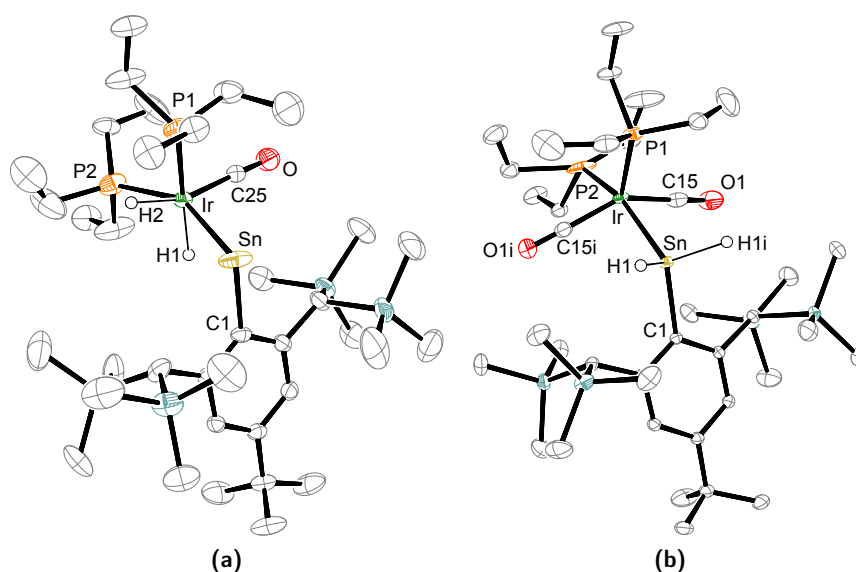
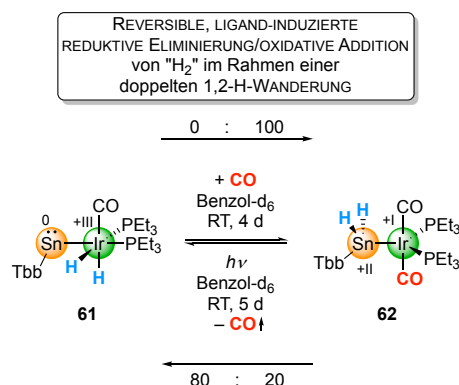


Abbildung 74: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) $\text{TbbSnH}_2\text{-Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**62**) in orthorhombischer Raumgruppe $Pnma$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Zugunsten der Übersicht sind alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome ausgeblendet. H1/H1i und H2 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. **61** zeigt eine horizontal gespiegelte Fehlordnung durch die Sn–Ir-Bindung bezüglich des CO- und der Hydrid-Liganden (50 %), welche mit den Daten jedoch ausreichend modellierbar war. Auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel des fehlgeordneten Teiles wird verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **61**: C1–Sn 2.207(3), Sn–Ir 2.5968(3), Ir–P1 2.3209(9), Ir–P2 2.4164(10), Ir–C25 1.891(6), Ir–H1 1.69(2), Ir–H2 1.68(2), O–C25 1.144(8), C1–Sn–Ir 106.57(7), Sn–Ir–H1 76(4), Sn–Ir–H2 89(2), Ir–C25–O 178.3(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **62**: C1–Sn 2.181(2), Sn–Ir 2.65984(18), Sn–H1/H1i 1.78(2), Ir–C15 1.892(2), Ir–P1 2.3434(6), Ir–P2 2.3203(7), O–C15 1.156(3), C1–Sn–Ir 123.54(6), C1–Sn–H1/H1i 104.6(7), C15–Ir–C15i 148.03(12), P1–Ir–P2 108.19(2).

Die gefundene Sn–Ir-Einfachbindung im Dihydridostannyliridium-Komplex $\text{TbbSnH}_2\text{-Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**62**) liegt mit 2.65984 Å erwartungsgemäß im Bereich von klassischen Sn–Ir-Einfachbindungen.^[478] Das Iridiumatom ist hier nun verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert und weist eine sehr hohe Symmetrie auf. Besonders deutlich wird dies auch am orthorhombischen Kristallsystem. Die Verzerrung manifestiert sich beträchtlich am vergleichsweise sehr stumpfen C15–Ir–C15i-Winkel mit 148.03°. Der ideale Winkel in trigonalen Bipyramiden hingegen beträgt 180° für die axialen Substituenten (120° für die äquatorialen Substituenten).^[327]

NMR-Spektroskopie: Analog zum $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] können für die iridiumgebundenen Hydride von $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) jeweils eine ddd-Resonanz bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung beobachtet werden: -10.49 ppm ($^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 21.3$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 15.6$ Hz, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 3.7$ Hz) und -9.83 ppm ($^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 109$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 3.7$ Hz). Diese resultieren aus den Kopplungen zu den magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen und zum jeweils benachbarten Hydrid-Liganden. Diagnostisch für die Addition des zweiten CO-Liganden und der daraus resultierenden doppelten 1,2-H-Wanderung ist der Wechsel der hochfeld-verschobenen Resonanzen der iridiumgebundenen Hydride ins Tieffeld, durch die nun zinngebundenen Hydride. Die Resonanz der zinngebundenen Hydride im $\text{TbbSnH}_2-\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**62**) kann bei 4.70 ppm in Form eines Triplets, flankiert von Zinnsatelliten mit für tetravalente Zinnhydrid-Verbindungen typisch großen Kopplungskonstanten^[268] ($^3J_{31\text{P}-\text{H}} = 7.7$ Hz, $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 1400$ Hz, $^1J_{117\text{Sn}-\text{H}} = 1339$ Hz), gefunden werden. Die Triplett-Aufspaltung wird durch die chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkerne bewirkt. Dies verdeutlicht, neben den Resonanzen des Tbb-Liganden, die hohe Symmetrie des Moleküls. Ein weiterer NMR-spektroskopischer Beweis für die 1,2-H-Wanderung liegt in den ^{119}Sn -NMR-Resonanzen: 3321 ppm (d, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 336$ Hz) für **61** und -388 ppm (tt, $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 1406$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 320$ Hz) für **62**. Die Verschiebung von **61** ist, wie bereits erwähnt, charakteristisch für Metallostannylen, wenngleich sie stärker tieffeld-verschoben ist als das analoge $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ von WIDEMANN (2736 ppm).^[15] Dies kann lediglich über die unterschiedliche elektronische Situation des Tbb- und der Phosphan-Liganden erklärt werden. Der für tetravalente Zinnkerne^[267,268] typische Verschiebungsbereich von **62** ist vergleichbar mit denen des Dihydridostannylrhodium-Komplexes $(\text{TbbSnH}_2)-\text{Rh}(\text{dmpe})_2$ (**30**) mit -323 ppm und seinem Terphenyl-Analogon $(\text{dmpe})_2\text{Rh}-\text{SnH}_2\text{Ar}^*$ mit -325 ppm.^[15,229]

Reversibilität der ligand-induzierten 1,2-H-Wanderung: Sehr bemerkenswert ist, dass die ligand-induzierte reduktive Eliminierung des Wasserstoffs am Iridiumzentrum mit anschließender 1,2-H-Wanderung reversibel ist. Es konnte gezeigt werden, dass mittels fünftägiger Bestrahlung mit UV-Licht (Quecksilberdampfampe des Typs TQ150 des Herstellers *Peschl Ultraviolet GmbH*) der Kohlenmonoxid-Ligand dissoziiert werden kann und, im Falle einer Entfernung dessen aus dem Gleichgewicht (einmal täglich Gefäß nach außen öffnen), die Rückreaktion, also oxidative Addition von Wasserstoff am Iridiumzentrum, mit 80%igem Umsatz beobachtet werden kann. Es handelt sich somit um eine reversible, ligand-induzierte 1,2-H-Wanderung mit einer reduktiven Eliminierung und oxidativen Addition sowohl am Übergangsmetall als auch am Gruppe 14-Element. Bei der 1,2-H-Wanderung durch die CO-Assoziation wird das Zinnatom formal von 0 auf +II oxidiert sowie das Iridiumatom von +III auf +I reduziert, bei der 1,2-H-Wanderung im Rahmen der CO-Dissoziation umgekehrt (Schema 76).



Schema 76: Reversible, ligand-induzierte 1,2-H-Wanderung mit einer reduktiven Eliminierung und oxidativen Addition von Wasserstoff sowohl am Iridiumzentrum als auch am Zinnzentrum.

Nach bestem Wissen und Gewissen des Autors ist ein solches Gleichgewicht ein sehr seltenes Beispiel. Abbildung 75 verdeutlicht die reduktive Eliminierung des Wasserstoffs am Iridiumatom und Abbildung 76 die oxidative Addition des Wasserstoffs an ebendiesem anhand von Ausschnitten aus den ¹H-NMR-Spektren. Gezeigt sind die Ausschnitte der Verschiebungsbereiche der metallgebundenen Hydride (**61**: ddd, -10.49 ppm und ddd, -9.83 ppm; **62**: t (+ Zinnsatelliten, nicht abgebildet), 4.70 ppm). Es sollte angemerkt werden, dass zu einem geringen Teil auch unbekannte Nebenreaktionen durch das UV-Licht induziert werden. Eine erneute CO-Umsetzung wurde nicht durchgeführt.

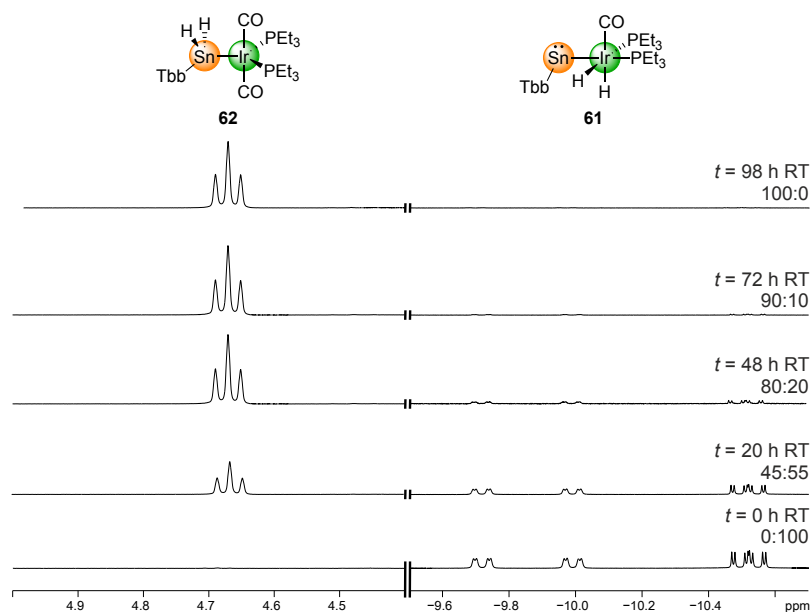


Abbildung 75: ¹H-NMR-Spektren-Verlauf der ligand-induzierten, reduktiven Eliminierung von Wasserstoff am Iridiumatom mit anschließender 1,2-H-Wanderung auf das benachbarte Zinnatom unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre (1 bar).

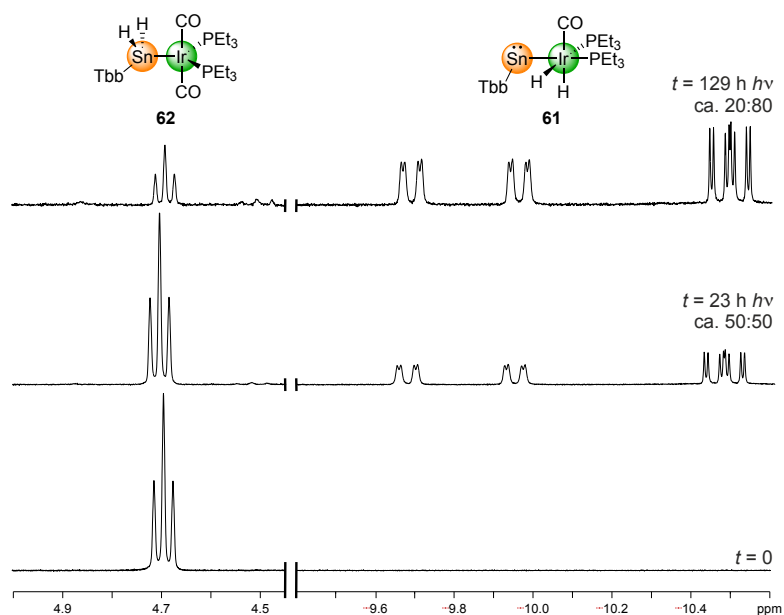


Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektren-Verlauf der ligand-induzierten, oxidativen Addition von Wasserstoff an das Iridiumatom durch eine 1,2-H-Wanderung vom Zinnatom auf das Iridiumatom.

Wichtige Anmerkung: Die angeführte Beschreibung der Oxidationsstufen im Iridostannylen **61** und Dihydridostannylliridium-Komplex **62** basiert auf einer heterolytischen Spaltung der Sn–Ir-Bindungen und ist lediglich ein Vorschlag vom Autor. Hierbei ist die Oxidationsstufe des Zinnatoms in **61** mit 0 eher unrealistisch. Durch eine homolytische Spaltung der Sn–Ir-Bindungen ist ebenso eine alternative Bestimmung möglich: Sn^{+1} und Ir^{+II} für **61** sowie Sn^{+III} und Ir^0 für **61**.

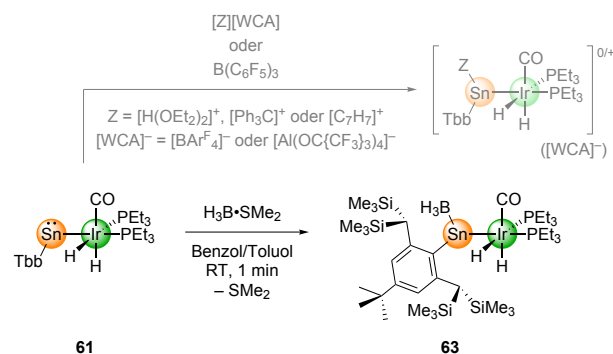
Nach der Vorstellung der Reaktivität von $\text{TbbSn–IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) gegenüber Kohlenmonoxid, bei dem unter anderem das $\text{TbbSn–IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) isoliert wurde, wird nun auf die Reaktivität beider Verbindungen gegenüber LEWIS-Säuren eingegangen.

4.7.4.3 Reaktivität der PEt_3 -basierten Iridostannylene gegenüber LEWIS-Säuren

Ziel der Umsetzung der Iridostannylene $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) und $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) mit LEWIS-Säuren ist primär die Abstraktion eines iridiumgebundenen Hydrides. Hierdurch werden sich höhere Bindungsmodi zwischen dem Iridium- und dem Zinnatom erhofft, da durch das elektronenärmere Iridium-Zentrum andere elektronische Gegebenheiten vorliegen (die theoretisch resultierenden Kationen sind analog bzw. ähnlich zu den Iridiumstannavinyl-Kationen $[\text{ArSn=IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**: $\text{Ar} = \text{Tbb}$ und **36**: $\text{Ar} = \text{Ar}^*$)). Zum Einsatz kamen das Tritylium-, Tropylium- und Diethyloxonium-Ion in Form von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$,^[357] $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$,^[321] $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ^[357] und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ^[385] sowie das Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, BCF).

Bei der Umsetzung des Iridostannylens $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ^[321] konnte neben der Bildung von sehr geringen Mengen Triphenylmethan (s, ≈ 5.37 ppm)^[322] vor allem die Bildung von GOMBERG's Dimer (**GD**)^[359–361] (≈ 4.88 ppm (br.), ≈ 5.82 ppm (dd), ≈ 6.27 ppm (dd)) beobachtet werden. Eine Hydrid-Abstraktion war somit nicht möglich, vielmehr müssen dem Mechanismus Ein-Elektronenübertragungsreaktionen zugrunde liegen, da **GD** das Dimer des Trityl-Radikals darstellt.^[359–361] Offensichtlich agiert das Trityl-Kation in dieser Reaktion unter anderem als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.^[358] Mögliche Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden. Eine analoge Reaktivität konnte WIDEMANN in der Arbeitsgruppe WESEMANN für das $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachten.^[15] Das sehr ähnliche Iridostannyl $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) sollte als Nächstes mit LEWIS-Säuren umgesetzt werden.

Für das Iridostannyl $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) findet in allen Fällen eine Addukt-Bildung des jeweiligen Kations (H^+ , $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ und $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$) bzw. des Borans BCF an das freie Elektronenpaar des Zinnatoms statt (Schema 77). Bei einer Umsetzung mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ war auch eine röntgendiffraktometrische Bestätigung möglich, jedoch waren die vermessenen Kristalle nicht für eine qualitativ hochwertige Messung geeignet. In keiner der Reaktionen finden eindeutig selektive Reaktionsverläufe statt. Des Weiteren ist das analoge, protonierte Iridostannyl $[(\text{Ar}^*\text{SnH})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ von WIDEMANN bereits bekannt und wurde für das Tbb-basierte System nicht weiter verfolgt.^[15] Da keine sauberen Addukte isoliert werden konnten, wurde als LEWIS-Säure zusätzlich das Boran-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$) verwendet (Schema 77). Hierbei kann das rote, temperatursensitive LEWIS-Säure-Base-Addukt $(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})\text{-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**63**) erhalten werden.



Schema 77: Umsetzungen des Iridostannylens $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) mit LEWIS-Säuren unter der Bildung vom LEWIS-Säure-Base-Addukt $(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})\text{-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**63**).

Nach Extraktion mit *n*-Pentan kann $(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})\text{-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**63**) in Form eines roten Feststoffes mit 87%iger Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der Temperatursensitivität muss die Verbindung bei -38°C gelagert werden. Produkte des unselektiven Verlaufs der Weiterreaktion konnten nicht isoliert oder identifiziert werden.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden. Abbildung 77 visualisiert die erhaltene Molekülstruktur.

Ein vergleichbares Strukturmotiv konnte vom Autor in der Literatur nicht gefunden werden, jedoch ist die Sn–B-Bindung mit $2.284\text{ \AA}$ sehr ähnlich zu der in einem literaturbekannten Sn–BH₃-Addukt ($\text{Ar}_2\text{Sn-BH}_3$ mit $\text{Ar} = 2,6\text{-Bis(dimethylamino)phenyl}$) mit $2.262\text{ \AA}$.^[502] Das Zinnzentrum besitzt eine trigonal planare ($\text{C1-Sn-B } 115.76^\circ$, $\text{C1-Sn-Ir } 121.57^\circ$, $\text{Ir-Sn-B } 122.08^\circ$) und das Iridiumatom eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Darüber hinaus ist die Sn–Ir-Bindung mit $2.6174\text{ \AA}$ eher im Bereich von Sn–Ir-Einfachbindungen anzusiedeln ($2.6259 - 2.6744\text{ \AA}$).^[478] Die erhaltene Molekülstruktur verdeutlicht die unerwartet hohe LEWIS-Basizität des Zinnatoms im Iridostannylene. Die Vorstellung, dass selbst die sterisch anspruchsvollen LEWIS-Säuren, wie beispielsweise das Trityl-Kation, koordinativ kompatibel sind, ist überraschend. Es unterstreicht jedoch den geringeren sterischen Anspruch des Tbb-Liganden im Vergleich zum Ar*-Liganden ($\text{Ar}^*\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$)^[15] und der hieraus folgenden unterschiedlichen Reaktivität. WIDEMANN beobachtete bei der Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit dem Trityl-Kation radikalische Prozesse und keine Addukt-Bildungen.^[15] Sicherlich spielen die unterschiedlichen Phosphane (alkyl- vs. phenylbasiert) auch eine entscheidende Rolle.

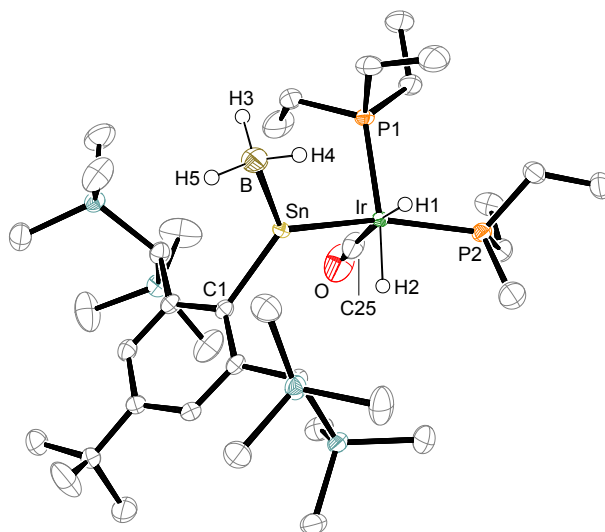


Abbildung 77: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})\text{-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**63**) in monoklinischer Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 – H5 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Die Schweratome Sn und Ir sind, ausreichend modellierbar, fehlgeordnet (etwa 17%), wobei jedoch auf die Angabe der Bindungslängen und -winkel der Fehlordnung verzichtet wird. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.1553(19), Sn–Ir 2.6174(8), Sn–B 2.284(2), B–H3 1.13(3), B–H4 1.07(3), B–H5 1.11(3), O–C25 1.143(3), Ir–P1 2.3638(11), Ir–P2 2.3456(7), Ir–H1 1.62(3), Ir–H2 1.58(3), C1–Sn–B 115.76(9), C1–Sn–Ir 121.57(5), Ir–Sn–B 122.08(8), Ir–C25–O 176.6(2), Sn–Ir–H1 77.1(10), Sn–Ir–H2 76.3(11).

NMR-Spektroskopie: Für die NMR-spektroskopischen Studien wurde $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) in Benzol- d_6 oder Toluol- d_8 gelöst und bei Raumtemperatur mit Boran-Dimethylsulfid versetzt. Die rote Lösung wurde schließlich in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt und unter Kühlung gelagert oder, ebenfalls unter Kühlung, NMR-spektroskopisch vermessen. Die Resonanzen der iridiumgebundenen Hydride können im ^1H -NMR-Spektrum analog zum Edukt **61** und $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ^[15] jeweils als ddd-Resonanz gefunden werden: -11.02 ppm ($^2J_{31\text{P-H}} = 105$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 16.3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz) und -10.85 ppm ($^2J_{31\text{P-H}} = 18.9$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 15.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz). Die borgebundenen Hydride können bei 2.65 ppm als breite Resonanz detektiert werden. Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz, welche nun bei 2008 ppm gefunden werden kann, untermauert die im Vergleich zum Edukt **61** erhöhte Koordinationszahl. Diese ist bemerkenswert stark tieffeld-verschoben für trivalente Zinnkerne (*vide infra*). Gründe hierfür könnten in einer schwachen und sehr dynamischen Sn–B-Wechselwirkung liegen, wodurch im Mittel eine chemische Verschiebung zwischen der des Eduktes **61** (3321 ppm) und der von trivalenten Zinnkernen resultiert (z.B. R_3Sn^+ mit R = *n*-Butyl: 454 ppm;^[325] R = Mes: 806 ppm;^[131] R = Trip: 714 ppm^[326]).

Schlussfolgerung: Eine Hydrid-Abstraktion mittels LEWIS-Säuren war nicht möglich. Jedoch wurde eine unterschiedliche Reaktivität zum $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachtet, da dieses z.B. mit dem Trityl-Kation nur radikalische Prozesse eingeht.^[15]

4.7.4.4 Weitere Umsetzungen von $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$

Neben der Umsetzung mit LEWIS-Säuren wurde auch die Reaktivität gegenüber Wasserstoff- und Ethylen-Gas bei Raumtemperatur untersucht, um entweder mit Wasserstoff polyhydridische Verbindungen darzustellen oder mit Ethylen das Iridiumatom zu dehydrieren. Mit Letzterem fand keine Reaktion statt. Die Reaktion mit Wasserstoff-Gas wies einen unselektiven Reaktionsverlauf auf. Beide Ansätze wurden nicht weiter verfolgt.

Aus der Reaktion von $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ konnten keine möglichen Produkte isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten jedoch auf die Spaltung der Zinn-Iridium-Bindung unter der Bildung des NHC-stabilisierten Organozinn(II)-hydrides $\text{TbbSnH}(^{\text{Me}}\text{NHC})$ (^1H : Multiplett mit Satelliten bei 7.58 ppm; vgl. $\text{TbbSnH}(^{\text{iPr}}\text{NHC})$ (**19**) bei 7.82 ppm) und einer unbekannten Iridium-Hydrid-Spezies (^1H : Quartett bei -13.08 ppm) hin.

4.7.5 Erfolgreiche oder ungewisse Umsetzungen

Mit den Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**) und $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) wurden in Benzol/*o*-Difluorbenzol weitere Umsetzungen durchgeführt. Da bei den folgenden Experimenten entweder keine Reaktionen stattfanden oder die Datenlage nicht ausreichend ist, um genaue Aussagen über Produktbildungen treffen zu können, sind im Folgenden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

4.7.5.1 Deprotonierungsversuche

Der Gedanke der Deprotonierung des iridiumgebundenen Hydrides beruht darauf, dass das $[\text{P}_3\text{IrE}]$ -Fragment des theoretischen Deprotonierungsproduktes $\text{TbbEIr}(\text{PMe}_3)_3$ isoster zum $[\text{P}_3\text{Rh}\equiv\text{E}]$ -Fragment des Rhodiumstannylidins bzw. -plumbylidins von WIDEMANN ist.^[15, 229] Somit sollten durch eine erfolgreiche Deprotonierung an den Iridiumgerma- bzw. -stannavinyl-Kationen die sterischen (tetraedrisches Iridiumzentrum) und elektronischen Faktoren (isovalenzelektronisch) in der Weise begünstigt sein, dass die Voraussetzungen für $\text{Ir}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindungen ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) gegeben sind.

Für die Deprotonierungsversuche kamen diverse BRØNSTED-Basen zum Einsatz, welche in Tabelle 11 mit den dazugehörenden Beobachtungen enumeriert sind. Löslichkeits-

probleme konnten nicht behoben werden, da die Kationen sich in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Tetrahydrofuran zersetzen.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Deprotonierungsversuche an den Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**: E = Ge und **35**: E = Sn) mit unterschiedlichen BRØNSTED-Basen in Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol.

Base	33 (Ge)	35 (Sn)
Kaliumhydrid	keine Reaktion bei RT (Löslichkeitsprobleme)	analog zu 33
Trityllithium	nicht durchgeführt	kein iridiumgebundenes Hydrid beobachtbar, jedoch unselektiver Reaktionsverlauf
1,8-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)naphthalin (Protonenschwamm)	keinerlei Deprotonierung bei RT, 4 h 60 °C und 46 h 80 °C	nach 46 h 80 °C lediglich Anzeichen von Zersetzungsreaktionen

Es war nicht möglich eine Deprotonierung an den Vinylkationen **33** und **35** zu bewerkstelligen. Im Falle des Kaliumhydrides scheitert es, dem Empfinden des Autors nach, an der Löslichkeit in Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol. Für das Trityllithium ist im Falle des Zinnderivates **35** lediglich ein sehr unselektiver Reaktionsverlauf zu beobachten. Das 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (Protonenschwamm) zeigt bei Raumtemperatur weder mit **33** noch mit **35** eine Reaktion. Selbst bei 60 °C und 80 °C ist im Falle des Germaniumderivates **33** keine Reaktion zu sehen. Das Zinnderivat **35** zeigt nach 46 h bei 80 °C Zersetzungsreaktionen, welche aber auch auf die Temperatur zurückgeführt werden könnten. Die BRØNSTED-Acidität des Hydrides ist damit, genau wie in den Hydridoiridiumtetrylidenen $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn), nicht hoch genug bzw. die BRØNSTED-Basizität der erprobten Basen ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{Protonenschwamm}) \approx 11.1$, exemplarischer Wert in Tetrahydrofuran)^[332] nicht ausreichend. Dies ist insofern bemerkenswert, da das Iridiumfragment trotz der positiven Ladung der Tetrelavinyl-Kationen und der damit einhergehenden erhöhten Elektrophilie nach wie vor BRØNSTED-basischen Charakter besitzt.

Auch am kationischen Iridoplumbylen $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) wurde eine Deprotonierung mit Benzylkalium und dem Protonenschwamm versucht – erfolglos.

4.7.5.2 Erwärmen oder UV-Licht

Im Rahmen der Deprotonierungsversuche von **33** und **35** wurden Lösungen dieser Kationen für 46 Stunden auf bis zu 80 °C erhitzt. Nach vier Stunden bei 60 °C zeigt das Stannavinyl-Kation **35** in Lösung keinerlei Veränderung. Lediglich nach 46 Stunden

bei 80 °C können für dieses geringe Anzeichen von Zersetzungsreaktionen beobachtet werden. Das Germavinyl-Kation **33** bleibt selbst bei diesen Bedingungen unverändert.

Bei der Bestrahlung der Vinylkationen mit einer Quecksilberdampfampe des Typs TQ150 des Herstellers *Peschl Ultraviolet GmbH* finden jeweils unselektive Reaktionsverläufe statt, wobei keine Produkte isoliert oder identifiziert werden konnten.

4.7.5.3 Reaktivität gegenüber weiteren E–H-Bindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Zum Einsatz kamen als C–H-Bindungen oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe Methan-Gas (nur für **33**), Ethylen-Gas (nur für **35**), 2,3-Dimethylbutadien, Trimethylsilylacetylen und Cyclopentadienyl(formylcyclopentadienyl)eisen (Ferrocencarboxaldehyd) (nur für **33**), jeweils bei Raumtemperatur.

Mit Methan konnte keine Reaktion beobachtet werden. 2,3-Dimethylbutadien zeigt jeweils keine signifikante Reaktion. Für Ethen und Trimethylsilylacetylen können zwar Reaktionen beobachtet werden, jedoch mit unselektivem Reaktionsverlauf. Dem Empfinden des Autors nach wäre eine heterolytische Spaltung der C–H-Bindungen möglich, mit der Übertragung des formalen Protons auf das Iridiumatom (erkennbar an charakteristischen Iridium-Hydrid-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum). Gleiches gilt für die Umsetzung mit dem Ferrocencarboxaldehyd. Cycloadditionen mit den ungesättigten Substraten können aufgrund der ^1H -NMR-Spektren tendenziell ausgeschlossen werden.

Gegenüber Boran-Dimethylsulfid $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ (**33** und **35**) und Phenylsilan PhSiH_3 (**33**) finden sehr unselektive Reaktionsverläufe statt.

Neben der Reaktivität gegenüber Ammoniak wurden auch ein primäres und sekundäres Amin eingesetzt: Anilin (nur für **33**) und Di-*iso*-propylamin (sowohl **33** als auch **35**). Nach fünf Stunden bei 60 °C kann mit Anilin die analoge Reaktion wie bei der Umsetzung mit Ammoniak beobachtet werden, jedoch handelt es sich um eine unvollständige Umsetzung. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, besitzt jedoch Potential für eine selektive, vollständig ablaufende Reaktion. Bei Erhöhung des Substitutionsgrades mit zwei *iso*-Propyl-Resten am Stickstoffatom zum sekundären Amin kann mit **33** keinerlei Reaktion mehr beobachtet werden. Für das Zinnderivat **35** ist ein unvollständiger und unselektiver Reaktionsverlauf zu beobachten, jedoch ist eine ähnliche Reaktivität wie zum Ammoniak zu vermuten.

4.7.5.4 Weitere Untersuchungen

Gegenüber Stickstoff-Gas konnte für **35** keine Reaktion gefunden werden. Dem hinzuzufügen ist jedoch, dass Spuren des Hydrolyseproduktes $[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**48**) gefunden werden konnten, was auf geringere Wasserreste zurückzuführen ist.

Der Austausch eines oder mehrerer Trimethylphosphan-Substituenten mit zwei Äquivalenten an Triphenylphosphan gelang nicht. Nach Erhitzen auf 60 °C über Nacht konnte für **33** keine und für **35** eine unbekannte Reaktion festgestellt werden.

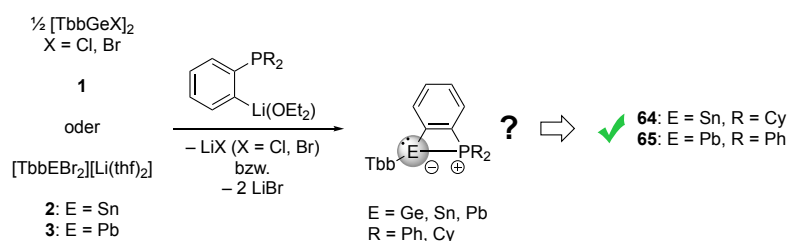
Reduktionsversuche wurden ebenfalls durchgeführt. Mit Cobaltocen und Natrium konnten für **35** keine Reaktion beobachtet werden, für **33** wurde dies nicht getestet. Problematisch bei der Umsetzung mit Natrium ist die schlechte Löslichkeit von diesem. Als besser lösliches Reduktionsmittel wurde das Magnesium(I)-Reduktionsmittel $[\text{MesNacNacMg}]_2$ ($[(\text{HC}\{\text{MeCNMe}\}_2)\text{Mg}]_2$) von den Gruppen um JONES und STASCH verwendet ($^{\text{R}}\text{NacNac} = \beta\text{-Diketiminat}$).^[503,504] Für **33** konnte mit einem halben Äquivalent ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet werden. Für das Zinnderivat **35** konnte keine signifikante Reaktionen festgestellt werden, weshalb ein Überschuss von $[(\text{HC}\{\text{MeCNMe}\}_2)\text{Mg}]_2$ eingesetzt wurde. Hierbei wies das ^1H -NMR-Spektrum einen unvollständigen und unselektiven Reaktionsverlauf auf.

Mit den vorgestellten Reaktivitätsuntersuchungen soll das Kapitel nun abgeschlossen werden

4.8 Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare (E = Sn, Pb)

Angelehnt an die Arbeiten von KREBS in der Arbeitsgruppe WESEMANN^[8, 279–281] soll in dem vorliegenden Kapitel versucht werden, die zu den LEWIS-Paaren $\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PR}_2$ (E = Ge, Sn, Pb; R = Ph, Cy) analogen Tbb-Derivate darzustellen. Die Beweggründe hierfür sind Kapitel 3 *Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation* zu entnehmen.

Hierzu wurden die Tetrylidene bzw. Tetrylidenate **1**, **2** und **3** in verschiedenen Löse-mitteln und bei verschiedenen Temperaturen mit einem Äquivalent der Lithiophosphane $(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PR}_2$ (R = Ph, Cy) umgesetzt (Schema 78). Nicht alle Umsetzungen führten zu den gewünschten LEWIS-Paaren, die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.



Schema 78: Schematische Zusammenfassung der Versuche zur Darstellung der Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare analog zu den LEWIS-Paaren $\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PR}_2$ (E = Ge, Sn, Pb; R = Ph, Cy) nach KREBS^[8, 279, 281] in der Arbeitsgruppe WESEMANN.

Tabelle 12: Getestete Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare in Schema 78.

E	Ge	Sn	Pb
R = Ph	Benzol, RT:		Benzol, RT:
	Toluol, -38°C :		
	Et_2O , -38°C :	Et_2O , -38°C :	
	Toluol, $60 \rightarrow 80^\circ\text{C}$:		
R = Cy	Ge	Sn	Pb
	Benzol, RT:	Benzol, RT:	nicht getestet

Im Rahmen der Untersuchungen konnte weder für R = Ph, noch für R = Cy ein viergliedriges Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar dargestellt oder NMR-spektroskopisch beobachtet werden. In Diethylether bei -38°C gab es NMR-spektroskopische Anzeichen für das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar $\text{TbbSn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$, wobei allerdings bis dato keine Isolierung möglich war.

Hingegen konnte das LEWIS-Paar $\text{TbbSn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2$ (**64**) dargestellt, isoliert und charakterisiert werden. Für das Blei wurde lediglich das *o*-(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat verwendet, wobei erfolgreich das LEWIS-Paar $\text{TbbPb}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (**65**) dargestellt und charakterisiert werden konnte.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle der LEWIS-Paare **64** und **65** für die Röntgendiffraktometrie konnten jeweils aus konzentrierten *n*-Pentan-Lösungen bei -38°C erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 78 graphisch dargestellt.

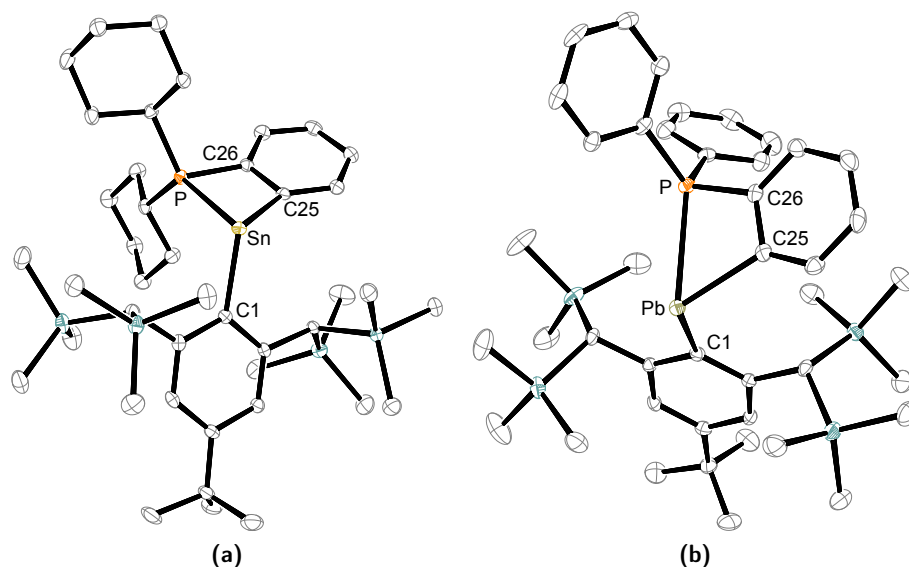


Abbildung 78: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbSn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2$ (**64**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$ und (b) $\text{TbbPb}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (**65**) in triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes *n*-Pentan (im Falle von **64**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **64**: C1–Sn 2.2396(16), Sn–C25 2.2569(16), Sn–P 2.7462(4), C1–Sn–C25 108.22(6), C1–Sn–P 104.62(4), C25–Sn–P 62.74(4), C25–C26–P 109.64(12), Sn–C25–C26 107.41(11), C26–P–Sn 79.27(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **65**: C1–Pb 2.314(3), Pb–C25 2.336(3), Pb–P 2.9203(8), C1–Pb–C25 106.08(9), C1–Pb–P 100.92(7), C25–Pb–P 60.14(7), C25–C26–P 111.9(2), Pb–C25–C26 109.4(2), C26–P–Pb 77.99(9).

Aus beiden Molekülstrukturen wird deutlich, dass sowohl in **64** als auch in **65** im Festkörper das Phosphor- und das Tetrylidenatom eine direkte LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung aufweisen (Sn–P 2.7462 Å und Pb–P 2.9203 Å). Dies wird nicht zuletzt durch das rigide Ligandenrückgrat forciert, wobei sich die Wechselwirkung der Tetrylidenatome mit dem Phosphoratom ebenfalls in den verkleinerten Innenwinkeln E–C25–C26 und C25–C26–P des viergliedrigen Ringes äußert. Diese

weichen mit 107.41° und 109.64° (**64**) sowie 109.4° und 111.9° (**65**) von den idealen 120° -Winkeln des Benzols^[505] ab. Es wird deutlich, dass sich die Winkel mit steigender Ordnungszahl und somit größerem Atomradius des Tetrylidenatoms aufweiten. Diese Beobachtungen machte KREBS ebenfalls bei den Ar^* -basierten LEWIS-Paaren.^[8, 279–281] Des Weiteren zeigen die Tetrylidenatome jeweils ein freies Elektronenpaar, was an der starken Abwinkelung der C1-E-P -Winkel deutlich wird ($\text{E} = \text{Sn}$: 104.62° und $\text{E} = \text{Pb}$: 100.92°). Die Befunde liegen sehr nahe an denen der LEWIS-Paare von KREBS mit $\text{Sn-P} = 2.734 \text{ \AA}$ und $i\text{-C-Sn-P} = 102.3^\circ$ sowie $\text{Pb-P} = 2.8941 \text{ \AA}$ und $i\text{-C-Pb-P} = 102.0^\circ$.^[8, 280, 281]

NMR-Spektroskopie: Eine direkte LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem Phosphor- und dem jeweiligen Tetrylidenatom kann auch in Lösung (Benzol-d_6) gefunden werden. Dies wird am Betrag der Kopplungskonstanten der Zinn- bzw. Bleisatelliten in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deutlich (**64**: -19.6 ppm , $^1J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 821 \text{ Hz}$; **65**: -77.6 ppm , $^1J_{^{207}\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 512 \text{ Hz}$). Die beobachteten Kopplungen der Satelliten sind in guter Übereinstimmung mit den Dublett-Aufspaltungen der ^{119}Sn - und ^{207}Pb -Resonanzen (**64**: 267 ppm , $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 817 \text{ Hz}$; **65**: 4552 ppm , $^1J_{^{207}\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 511 \text{ Hz}$). Diese Befunde decken sich mit denen der LEWIS-Paare von KREBS: $\delta(^{31}\text{P}) = -17.1 \text{ ppm}$, $\delta(^{119}\text{Sn}) = 259 \text{ ppm}$, $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 977 \text{ Hz}$, $^1J_{^{117}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 932 \text{ Hz}$ und $\delta(^{31}\text{P}) = -69.2 \text{ ppm}$, $\delta(^{207}\text{Pb}) = 4988 \text{ ppm}$, $^1J_{^{207}\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 473 \text{ Hz}$.^[8, 280, 281]

Dominierende Nebenreaktion: Alle nicht erfolgreichen, gezeigten Reaktionen in Schema 78 und Tabelle 12 zeigen als Hauptprodukt eine Reaktion der Tetrylidene mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Lithiophosphans, charakteristisch an den ^7Li - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erkennen, wobei ein halbes Äquivalent des Tetrylidens übrig bleibt. Diese Nebenreaktion konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht umgangen werden. Auch bei der Bildung der LEWIS-Paare **64** und **65** kann dies als Nebenreaktion beobachtet werden. Die Reaktivität der LEWIS-Paare wurde aufgrund der vorherrschenden Nebenkomponten nicht genauer untersucht, da nicht zuletzt die gebildeten Verbindungen neue Pfade eröffneten, auf welche im Folgenden näher eingegangen wird.

4.9 PEP-Pincersysteme

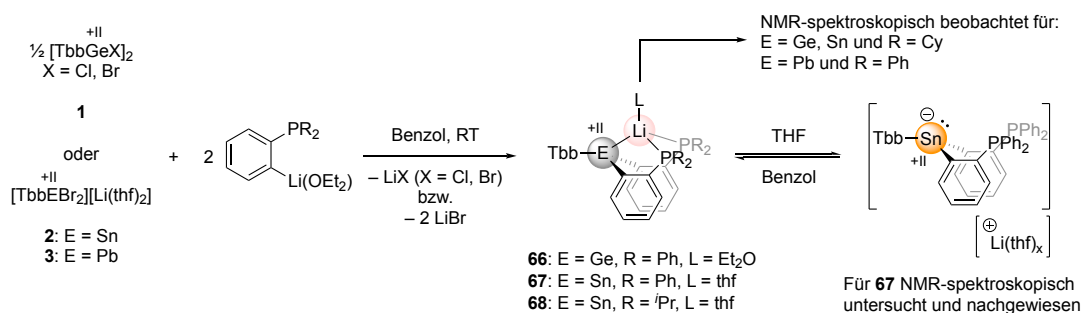
Dieser Forschungszweig ergab sich aus der Synthese der Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare **64** und **65**, wobei ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf die palindromischen PSnP-Pincersysteme gelegt wurde. Besonders die Synthese von PSnP-Pincer-basierten Metallkomplexen und deren weitergehende Reaktivität standen hierbei im Vordergrund. Zu Beginn soll jedoch die Darstellung des Pincer-Grundgerüsts, welches die Grundlage hierfür schaffte, näher beleuchtet werden.

4.9.1 Darstellung der PEP-Pincer-Vorstufen

Als Pincer-Vorstufen wurden sowohl monoanionische und neutrale als auch kationische Edukte verwendet. Zunächst soll auf die anionischen Spezies eingegangen werden, welche hauptsächlich für die Folgechemie eingesetzt wurden. Es wurde auch eine germanium-basierte Spezies isoliert und charakterisiert, welche hier ebenfalls mit vorgestellt werden soll.

4.9.1.1 Monoanionische PEP-Pincer-Vorstufen

Im Rahmen der Darstellung der LEWIS-Paare **64** und **65** wurden für die Tetrylidene **1**, **2** und **3** entweder als Haupt- oder im Falle von **64** und **65** als Nebenprodukt die Zweifachsubstitution der Lithiophosphane an die Tetrylidene beobachtet. Im Zuge dessen wurden das Digermen **1** und das Stannylidenat **2** mit zwei Äquivalenten Lithiophosphan umgesetzt und dabei die monoanionischen, palindromischen Pincer-Vorstufen **66** (E = Ge, R = Ph, L = Et₂O), **67** (E = Sn, R = Ph, L = thf) und **68** (E = Sn, R = ⁱPr, L = thf) isoliert (Schema 79).



Schema 79: Darstellung der monoanionischen, palindromischen PEP-Pincer-Vorstufen **66** (E = Ge, R = Ph, L = Et₂O), **67** (E = Sn, R = Ph, L = thf) und **68** (E = Sn, R = ⁱPr, L = thf).

Im Falle des Germaniums kann die Bildung von **66** zuerst als Substitution eines Halogenides und im Anschluss als Insertion des intermediär gebildeten $\text{TbbGe}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung eines weiteren Lithiophosphans betrachtet werden. Für das Zinnderivat kann aufgrund des Stannylidenates von einer zweifachen Substitution ausgegangen werden. In beiden Fällen findet keine Redoxreaktion statt, da sowohl in den Edukten als auch in den Produkten die Tetrelatome in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegen. Die monoanionischen PEP-Pincer-Vorstufen werden in 90 – 96%igen Ausbeuten als intensiv-hellgelb gefärbte Feststoffe erhalten. Sie zeigen weder als Feststoff noch in Lösung bei Raumtemperatur Anzeichen einer Zersetzung. Sie wurden in fester Form fortwährend bei Raumtemperatur und aufgrund von Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit unter Schutzgas-Bedingungen gelagert. Des Weiteren können sie ohne weitere Aufreinigungsschritte für weitere chemische Umsetzungen verwendet werden. Auf das lösemittel-abhängige Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht von **67** als Kontaktionen- und solvens-separiertes Ionenpaar wird im Unterpunkt **NMR-Spektroskopie** genauer eingegangen.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle von **66** und **67** für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C in Form von gelben Kristallen erhalten werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 79 graphisch dargestellt. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung von **68** steht bis dato aus. Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass diese im Festkörper aus *n*-Pentan als Kontaktionenpaare vorliegen. Das Lithiumkation wird tridentat und *facial* vom Gruppe 14-Element (Ge-Li 2.610 Å und Sn-Li 2.695 Å) und den zwei Phosphanen komplexiert. Zusätzlich zur Koordination des palindromischen PEP-Fragmentes, koordiniert an das Lithiumkation im Falle von **66** ein Diethylether- und im Falle von **67** ein Tetrahydrofuran-Molekül. Die Tetrelatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei das Lithiumkation aus der Tbb-Liganden-Ebene deutlich heraussteht, was an den C1-E-Li -Winkeln deutlich wird ($\text{E} = \text{Ge}$: 141.34° und $\text{E} = \text{Sn}$: 148.87°). Ein gut vergleichbares Strukturmotiv konnte vom Autor in der Literatur nicht gefunden werden. Nichtsdestotrotz sind die Element-Lithium-Bindungsabstände (Ge-Li 2.610 Å und Sn-Li 2.695 Å) in einer vergleichbaren Größenordnung wie im Organodihydridogermanianion **9** (Ge1-Li1 2.654 Å) oder in einer ähnlichen NSnN-Lithium-Pincerverbindung (2.72 Å^[506]).

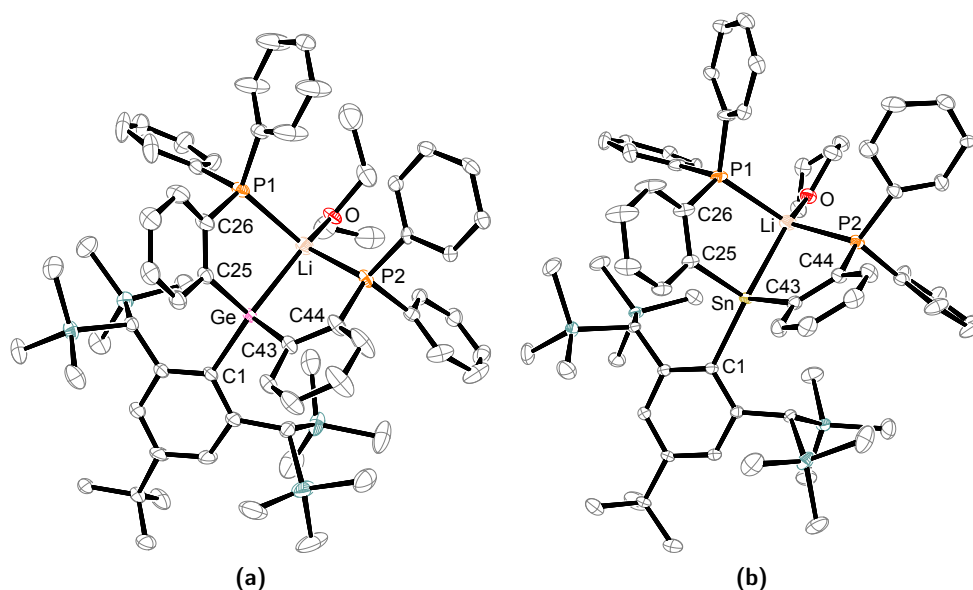


Abbildung 79: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{OEt}_2)$ (**66**) und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **66**: C1–Ge 2.0452(17), Ge–Li 2.610(3), P1–Li 2.529(3), P2–Li 2.611(4), C1–Ge–Li 141.34(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **67**: C1–Sn 2.2285(14), Sn–Li 2.695(3), P1–Li 2.604(3), P2–Li 2.519(3), C1–Sn–Li 148.87(7).

NMR-Spektroskopie: In den monoanionischen Systemen ist, aufgrund der sterisch anspruchsvollen organischen Reste und der rigiden Komplexierung des jeweiligen Lithiumkations, die Dynamik eingeschränkt, was sich in den ^1H -NMR-Spektren äußert. Für **66** und **68** können für die Trimethylsilyl-Protonen zwei Singulett-Resonanzen und für **67** eine breite Singulett-Resonanz gefunden werden. In Benzol(- d_6) liegen die monoanionischen PEP-Pincer-Vorstufen **66**, **67** und **68** außerdem ebenfalls als Kontaktionenpaare vor. Dies soll exemplarisch für das phenyl-basierte PSnP-Pincersystem **67** vorgestellt werden. Hierfür sind in Abbildung 80 die ^7Li -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **67** graphisch dargestellt. Bei der Betrachtung des ^7Li -NMR-Spektrums wird das Vorliegen eines Kontaktionenpaares deutlich, da hier durch die Kopplung zum benachbarten Zinnkern und zu den zwei benachbarten Phosphorkernen (Kernspin $I = 1/2$)^[507] ein Triplett mit ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten detektiert werden kann (3.1 ppm , $^1J_{^{119}\text{Sn}-^7\text{Li}} = 353\text{ Hz}$, $^1J_{^{117}\text{Sn}-^7\text{Li}} = 338\text{ Hz}$, $^1J_{^{31}\text{P}-^7\text{Li}} = 45.3\text{ Hz}$).

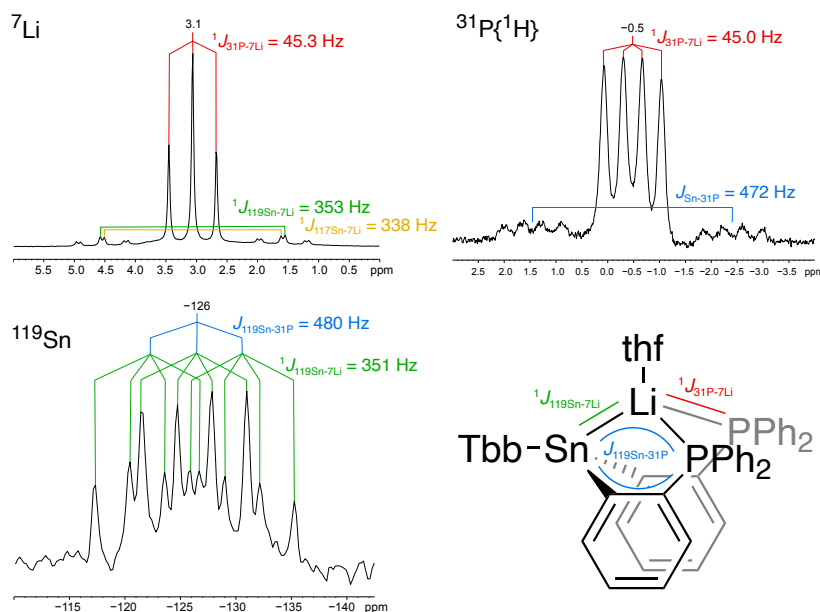
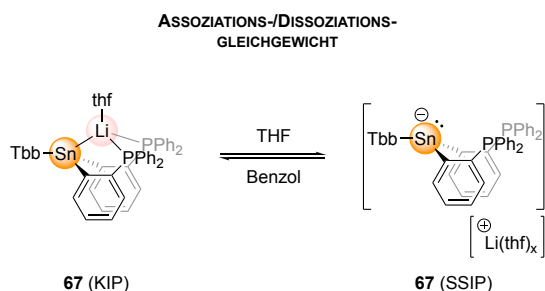


Abbildung 80: ^7Li -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) in Benzol-d_6 bei Raumtemperatur mit kolorierter Visualisierung der jeweiligen Kopplungen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann erwartungsgemäß durch die Kopplung zum ^7Li -Kern ($I = 3/2$)^[507] ein Quartett, ebenfalls flankiert mit Zinnsatelliten, beobachtet werden (-0.5 ppm, $^1J_{^{31}\text{P}-^7\text{Li}} = 45.0$ Hz, $J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 472$ Hz). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann schließlich durch die jeweiligen Kopplungen ein Triplett vom Quartett gefunden werden (-126 ppm, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 480$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^7\text{Li}} = 351$ Hz). Alle Kopplungen sind untereinander konsistent. Eine Quartett-Aufspaltung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein vergleichbarer NSnN-basierter Lithium-Pincer-Komplex von VAN KOTEN.^[506] Beim Wechsel des Lösemittels auf Tetrahydrofuran ($-\text{d}_8$) wird das Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht von **67** vom Kontaktionen- (KIP) zum solvens-separierten Ionenpaar (SSIP) verschoben (Schema 80).



Schema 80: Lösemittelabhängiges (Benzol *vs.* Tetrahydrofuran) Assoziations- und Dissoziationsgleichgewicht von **67** als Kontaktionen- (KIP, links) und solvens-separiertes Ionenpaar (SSIP, rechts).

Hierbei kann ein solvatochromes Verhalten beobachtet werden. Die Solvatochromie äußert sich in Benzol für das Kontaktionenpaar als intensiv-hellgelbe Lösung, wohingegen sich das solvens-separierte Ionenpaar in Tetrahydrofuran als rote Lösung manifestiert. Eine Foto-Aufnahme beider Lösungen ist in Abbildung 81 dargestellt.



Abbildung 81: Solvatochromie von **67** in Benzol- d_6 (links, KIP) und Tetrahydrofuran- d_8 (rechts, SSIP).

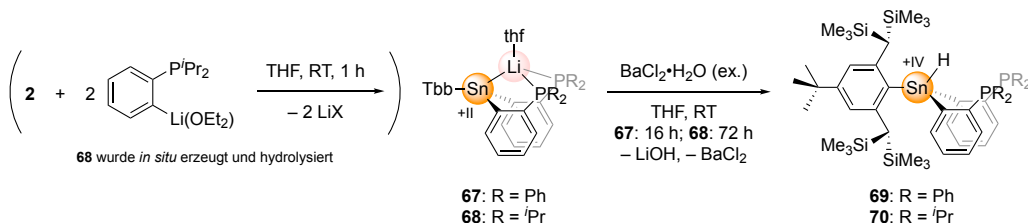
In Tetrahydrofuran- d_8 kann im ^7Li -NMR-Spektrum lediglich ein Singulett (-0.3 ppm) beobachtet werden, da das Lithiumkation nun nicht mehr komplexiert im Pincersystem vorliegt. Auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett mit Zinnsatelliten (-7.3 ppm, $^3J_{\text{Sn-31P}} = 536$ Hz), was zusammen mit der Triplet-Resonanz, aufgrund der Phosphorkerne, im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (-128 ppm, $^3J_{^{119}\text{Sn-31P}} = 545$ Hz) die Struktur des SSIPs bestätigt. Des Weiteren ist aufgrund der nicht mehr rigiden Struktur durch die Lithium-Komplexierung keine eingeschränkte Dynamik mehr zu beobachten. Dies äußert sich in einer scharfen Singulett-Resonanz der Trimethylsilyl-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum. Eine Kristallisation als solvens-separiertes Ionenpaar gelang im Rahmen der Dissertation nicht. Ein gut fundiertes und untersuchtes Gruppe 14-Element-basiertes Beispiel stellt eine entfernt vergleichbare Silenyl-Lithium-Spezies von BRAVO-ZHIVOTOVSKII und APELOIG dar, welche ebenfalls in Benzol als Kontaktionenpaar und in Tetrahydrofuran als solvens-separiertes Ionenpaar vorliegt.^[160]

Die NMR-spektroskopischen Daten von **66** und **68** sollen hier nicht weiter diskutiert werden, da diese ähnlich zu denen von **67** sind. Diese können im Kapitel 6 *Experimenteller Teil* nachgelesen werden. Zu erwähnen ist, dass das lösemittel-abhängige Gleichgewicht lediglich für **67** untersucht wurde.

Bevor auf die Reaktivitätsuntersuchungen mit Metallspezies eingegangen wird, sollen zwei neutrale PSn(H)P -Pincer-Vorstufen vorgestellt werden, deren Synthesen auf der Nukleophilie von **67** und **68** beruhen.

4.9.1.2 Neutrale PSn(H)P-Pincer-Vorstufen

Die nukleophilen monoanionischen PSnP-Pincer-Vorstufen **67** und **68** sind, wie bereits erwähnt, sehr hydrolyseempfindlich und können mit Wasser leicht zum entsprechenden tetravalenten Zinnhydrid protoniert/hydrolysiert werden. Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit wurden **67** und **68** in Tetrahydrofuran mit einem Überschuss Bariumchlorid-Monohydrat, als inertes anorganisches Salz, im Handschuhkasten umgesetzt, wobei die Hydridverbindungen TbbSnH[(C₆H₄)PR₂]₂ (**69**: R = Ph; **70**: R = *i*Pr) nach Extraktion und Filtration in 95- bzw. 99%iger Ausbeute als farblose Feststoffe erhalten wurden (Schema 81).



Schema 81: Darstellung der neutralen PSn(H)P-Pincer-Vorstufen **69** (R = Ph) und **70** (R = *i*Pr) durch Protonierung der Monoanionen **67** und **68** mit Kristallwasser (Anmerkung: **68** wurde *in situ* in Tetrahydrofuran dargestellt und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt).

Beide Verbindungen sind nicht-temperatursensitive Feststoffe, die unter Schutzgas-Atmosphäre bei Raumtemperatur unbegrenzt gelagert werden können. Des Weiteren konnten diese ohne weitere Aufreinigungsschritte für die Folgechemie verwendet werden. In Schema 81 wird zudem deutlich, dass durch die Protonierung der Monoanionen die Zinnatome formal auf die Oxidationsstufe +IV oxidiert werden, wobei erneut der mühelose Wechsel zwischen den Oxidationsstufen +II und +IV für das Zinn deutlich wird.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle von **69** und **70** für die Röntgendiffraktometrie konnten jeweils aus konzentrierten *n*-Pentan-Lösungen bei -38 °C erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 82 zu sehen. Die Zinnatome sind in beiden Molekülstrukturen verzerrt tetraedrisch umgeben. Des Weiteren sind keine besonderen Auffälligkeiten in den Strukturmotiven zu vernehmen. In der Literatur sind unzähligen Triorganozinn(IV)-hydride bekannt, jedoch wenige in einem ähnlichen Strukturmotiv mit benachbarten Phosphan-Einheiten. Am besten vergleichbar mit **69** und **70** ist das Zinnhydrid [Ph₂P(C₆H₄)₃SnH] von KAMEO und NAKAZAWA, welches drei benachbarte Phosphan-Einheiten am Zinnatom besitzt.^[508]

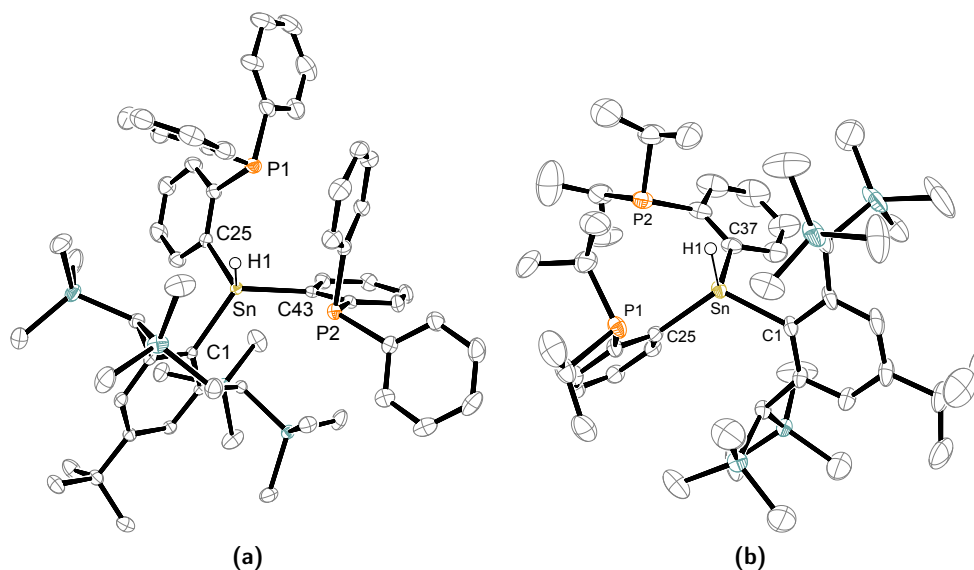


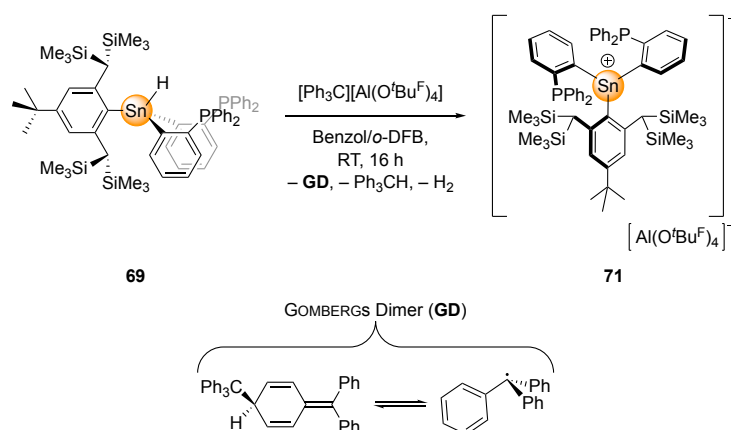
Abbildung 82: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]_2$ (**70**) in trigonaler Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Im Falle von **70** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **69**: C1–Sn 2.180(2), Sn–C25 2.169(2), Sn–C43 2.169(2), Sn–H1 1.60(4), C1–Sn–C25 104.81(9), C1–Sn–C43 120.21(8), C25–Sn–C43 104.54(9). **70**: C1–Sn 2.180(4), Sn–C25 2.167(4), Sn–C37 2.160(5), Sn–H1 1.66(6), C1–Sn–C25 119.37(16), C1–Sn–C37 105.60(18), C25–Sn–C37 105.50(18).

NMR-Spektroskopie: Die Moleküle sind im Vergleich zu den monoanionischen Vorstufen flexibler und dynamischer, weshalb in den ^1H -NMR-Spektren jeweils eine scharfe Singulett-Resonanz für die Trimethylsilyl-Protonen detektiert werden kann. Die Triplet-Resonanzen (**69**: 7.92 ppm; **70**: 8.09 ppm) der zinngebundenen Hydride zeigen, aufgrund des Sn(IV)-Kernes, große Zinnkopplungen (**69**: $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2086 \text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1994 \text{ Hz}$; **70**: $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2047 \text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1956 \text{ Hz}$). Diese sind in der Größenordnung von bekannten Organozinn(IV)-hydriden.^[268] Die Triplet-Resonanzen sind auf die Kopplungen zu den chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkernen zurückzuführen (**69**: $^4J_{31\text{P-H}} = 11.5 \text{ Hz}$; **70**: $^4J_{31\text{P-H}} = 9.8 \text{ Hz}$). In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können jeweils mit Zinnsatelliten flankierte Singulett-Resonanzen beobachtet werden (**69**: –5.1 ppm, $^3J_{\text{Sn-31P}} = 129 \text{ Hz}$; **70**: –12.2 ppm, $^3J_{119\text{Sn-31P}} = 117 \text{ Hz}$, $^3J_{117\text{Sn-31P}} = 112 \text{ Hz}$). Diese sind kongruent zu den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Triplett-Resonanzen (**69**: –241 ppm, $^3J_{119\text{Sn-31P}} = 131 \text{ Hz}$; **70**: –243 ppm, $^3J_{119\text{Sn-31P}} = 118 \text{ Hz}$), welche aufgrund der großen Zinn-Hydrid-Kopplungen (**69**: $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2086 \text{ Hz}$; **70**: $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2049 \text{ Hz}$) in den ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektren nicht aufgelöst sind.

4.9.1.3 Kationische PSnP-Pincer-Vorstufe

Bevor auf die Koordinationschemie mit Metallspezies eingegangen wird, wird letztlich die Hydrid-Abstraktion am Zinnhydrid **69** vorgestellt, wobei das erhaltene Produkt eine kationische PSnP-Pincer-Vorstufe darstellt.

Hierzu wurde das Zinnhydrid **69** in Benzol/*o*-Difluorbenzol mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ versetzt, wobei die ionische PSnP-Pincer-Vorstufe $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) gebildet wird (Schema 82).



Schema 82: Darstellung der kationischen PSnP-Pincer-Vorstufe $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) über die Hydrid-Abstraktion am Zinnhydrid **69** mittels $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ unter Abspaltung von Triphenylmethan, GOMBERGS *Dimer* und Wasserstoff.^[359–361]

Nach Aufarbeitung kann $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) als orange-roter Feststoff in 68%iger Ausbeute erhalten werden. Die Verbindung zeigt über Nacht bei Raumtemperatur in Lösung keine Weiterreaktion, längere Zeiträume wurden nicht untersucht. Aufgrund des kationischen Zinnzentrums kann von einer trigonal planaren Geometrie ausgegangen werden.

Kristallstrukturanalyse: Es war im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) zu erhalten.

NMR-Spektroskopie: Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung (Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol) der Reaktionslösung wird deutlich, dass neben der Bildung von Triphenylmethan (s, ≈ 5.37 ppm)^[322] auch GOMBERGS *Dimer* (**GD**)^[359–361] (≈ 4.88 ppm (br.), ≈ 5.82 ppm (dd), ≈ 6.27 ppm (dd)) und Wasserstoff (s, ≈ 4.44 ppm)^[323] beobachtet werden können, wobei die Entstehung von **GD** und molekularem Wasserstoff

dominiert. Obwohl eine relativ selektive und saubere Produktbildung möglich war, ist der eigentliche Mechanismus aufgrund der Mischung aus Triphenylmethan und **GD** komplex. Demnach müssen dem Mechanismus Ein-Elektronenübertragungsreaktionen zugrunde liegen, da **GD** das Dimer des Trityl-Radikals darstellt.^[359–361] Offensichtlich agiert das Trityl-Kation in dieser Reaktion unter anderem als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.^[358] Der genaue Mechanismus der Hydrid-Abstraktion zu **71** ist nicht bekannt und wurde nicht genauer untersucht.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann von einer eingeschränkten Dynamik ausgegangen werden, da für die Trimethylsilyl-Protonen zwei Singulett-Resonanzen detektiert werden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt aufgrund der Phosphor-Kopplungen eine Triplett-Resonanz bei $\delta = -2$ ppm ($^3J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 196$ Hz). Konsistent hierzu ist die Singulett-Resonanz mit Zinnsatelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($^3J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 215$ Hz, $^3J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 206$ Hz). Die deutliche Hochfeld-Verschiebung der ^{119}Sn -Resonanz (vgl. R_3Sn^+ mit $\text{R} = n\text{-Butyl}$: 454 ppm;^[325] $\text{R} = \text{Mes}$: 806 ppm;^[131] $\text{R} = \text{Trip}$: 714 ppm^[326]) ist möglicherweise auf kurzzeitige Wechselwirkungen mit dem Lösemittel, den Phenyl-Resten oder gar den Phosphanen in Lösung zurückzuführen, wodurch die Koordinationszahl des Zinnatoms im zeitlichen Mittel erhöht ist. Eine Bestätigung für diese Hypothese könnten weitere Untersuchungen, beispielsweise quantenmechanischer Art, liefern.

Untersuchung von 71 auf ein potentielles intramolekulares, frustriertes LEWIS-Paar (FLP): Unter frustrierten LEWIS-Paaren (FLPs) werden Kombinationen von LEWIS-Säuren und -Basen in Lösung verstanden, deren Bildung eines stabilen LEWIS-Säure-Base-Addukts infolge sterischer oder auch elektronischer Einflüsse unterdrückt ist.^[509,510] Durch die verbleibende LEWIS-Acidität und -Basizität konnten neue kooperative Reaktionen erreicht werden, wozu vor allem die Fixierung und Aktivierung kleiner Moleküle wie Wasserstoff gehören.^[509,510] Aufgrund des elektrophilen, LEWIS-aciden Zinnzentrums und den LEWIS-basischen Phosphanen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach keine starke Wechselwirkungen untereinander zeigen, ist das Kation **71** ein potentielles intramolekulares FLP. Zur Reaktivitätsuntersuchung wurde dieses bei Raumtemperatur mit kleinen Molekülen wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak umgesetzt (jeweils eine Atmosphäre). Lediglich letzteres Reagenz zeigte eine Reaktion, wobei über Nacht eine vollständige Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet wurde. Denkbar ist eine Addukt-Bildung des Zinnzentrums mit dem Ammoniak, allerdings können aufgrund lückenhafter Analytik keine exakten Aussagen getroffen werden.

4.9.2 Koordinationschemie an Übergangsmetallen

Dieses Kapitel befasst sich vor allem mit der Koordinationschemie des phenyl-basierten PSnP-Pincer-Fragmentes an Übergangsmetallen. Zum Einsatz kamen die folgenden, vorgestellten Pincer-Vorstufen, zu welchen jeweils der Grundgedanke der Umsetzungen erläutert werden soll:

Anionische Pincer-Vorstufe 67: Die Reaktivitätsuntersuchungen beschränken sich vornehmlich auf das phenyl-basierte PSnP-Pincersystem **67**. Aufgrund des nukleophilen Charakters des anionischen Zinnfragmentes und der potentiellen untersuchenswerten Eigenschaften eines tridentaten Pincersystems, verspricht das dargestellte System eine Basis für heterobimetallische Komplexe mit Übergangs-, aber auch Hauptgruppenmetallen. Diese könnten durch die Umsetzung mit elektrophilen Metallvorstufen zugänglich sein.

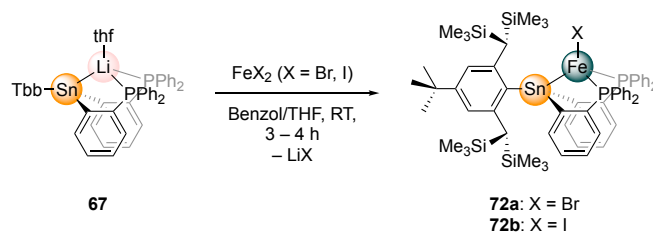
Neutrale Pincer-Vorstufe 69: Zinnhydride sind dafür bekannt, dass sie über oxidative Additionen mit der Sn–H-Bindung in die Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gebracht werden können.^[511, 512] Diese Eigenschaft soll sich hier zunutze gemacht werden. Mittels oxidativer Addition^[513–515] an Übergangsmetallen in einer niedrigen Oxidationsstufe (Oxidationsmöglichkeit um formal zwei Stufen muss gewährleistet sein), könnten somit heterobimetallische Übergangsmetallhydride dargestellt werden. Des Weiteren sollte der Chelat-Effekt durch die zusätzlichen Phosphan-Einheiten der Reaktion eine thermodynamische Triebkraft bieten.

Kationische Pincer-Vorstufe 71: Durch die Elektrophilie des kationischen Zinnatoms könnten, im Gegensatz zum nukleophilen Pincersystem **67**, nukleophile Metallfragmente in das Pincersystem eingeführt werden. Die gebildeten (kationischen) Komplexe könnten die Zugänglichkeit von PSnP-Pincer-Komplexen bereichern.

Falls die Darstellung von heterobimetallischen Komplexen über die verschiedenen Pincer-Vorstufen möglich sein sollte, so ist deren Reaktivitätsuntersuchung von hoher Priorität, vor allem im Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle durch kooperative Ligandeneinflüsse des Zinnatoms auf die Übergangsmetalle.

4.9.2.1 Gruppe 8 (M = Fe) – Halogenide

Zur Darstellung von eisen-basierten PSnP-Pincer-Komplexen wurde die monoanionische Pincer-Vorstufe **67** mit den wasserfreien Eisen(II)-halogeniden FeBr₂ und FeI₂ über eine Salzmetathese bei Raumtemperatur in einem Benzol-Tetrahydrofuran-Gemisch umgesetzt (Schema 83).



Schema 83: Darstellung der PSnP-Pincer-Eisenkomplexe $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeX}$ (X = Br/I) (**72a**/**72b**) über eine Salzmetathese.

Nach Extraktion kann das Bromid-Derivat **72a** als rostroter bis brauner Feststoff in 96%iger Ausbeute erhalten werden. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus *n*-Pentan bei -38°C kann das Iodid-Derivat in deutlich geringerer Ausbeute (39 %) in Form eines dunkelgrünen bis braunen Feststoffes isoliert werden. Beide Eisenkomplexe stellen paramagnetische Verbindungen dar und wurden durch Elementaranalysen als ausreichend sauber befunden.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie des Bromid-Derivats **72a** konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluol-Lösung bei -38°C erhalten werden. Das Iodid-Derivat **72b** wiederum konnte aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C kristallisiert werden. Die dabei erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 83 graphisch dargestellt.

In beiden Molekülstrukturen koordiniert das palindromische PSnP-Pincer-Rückgrat *facial* das Eisenatom. Außerdem wird aus den Molekülstrukturen deutlich, dass die Eisen-bezogen auf die Zinnzentren unterschiedlich stark abgewinkelt vorliegen (C1-Sn-Fe für X = Br: 144.60° und für X = I: 129.72°). Während im Eisenbromid **72a** das Eisenatom verzerrt tetraedrisch (Sn-Fe-Br 138.188°) vorliegt, kann im Iodid-Derivat **72b** hingegen eine trigonal bipyramidale Geometrie am Eisenatom gefunden werden, wobei der Sn-Fe-I -Winkel mit 175.50° fast linear ist. Diese Geometrie resultiert aus einer zusätzlichen agostischen Wechselwirkung des Eisenzentrums mit einem Wasserstoffatom einer Trimethylsilyl-Gruppe. Die gefundenen Zinn-Eisen-Bindungen ($2.6108 \text{ \AA}$ und $2.6729 \text{ \AA}$) sind länger als im vergleichbaren, aber tetradentaten, System $[\text{N}(o\text{-(NCH}_2\text{P}(i\text{Pr}_2))\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnFeX}]$ (X = Br: $2.483 \text{ \AA}$ und X = I: $2.479 \text{ \AA}$) von FREEDMAN.^[516]

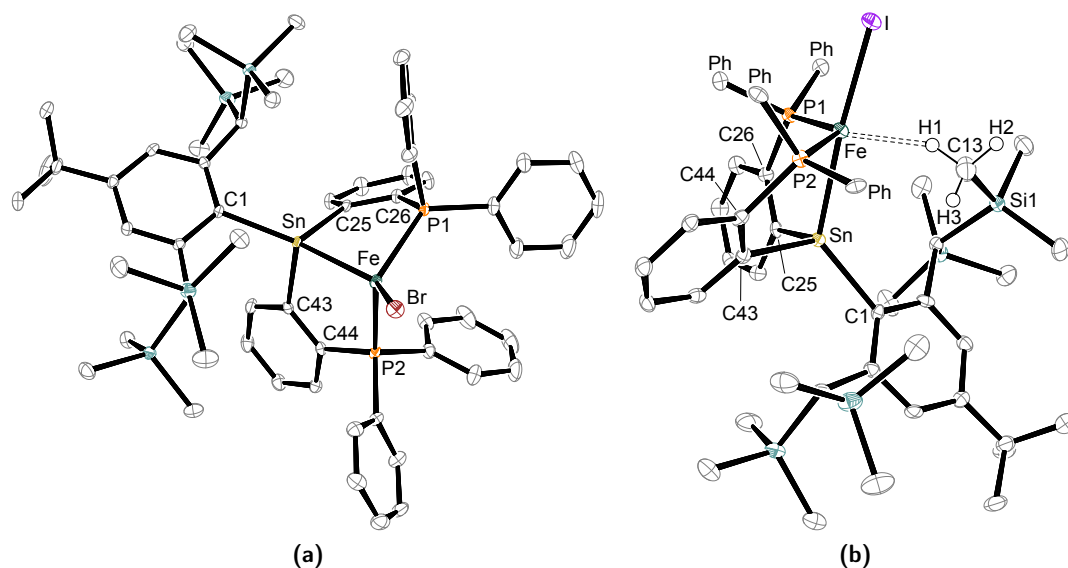


Abbildung 83: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. **72a:** Alle Wasserstoffatome sowie co-kristallisiertes *n*-Pentan sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Des Weiteren kristallisiert **72a** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. **72b:** Alle Wasserstoffatome, außer H1, H2 und H3, sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Außerdem wurden die phosphorgebundenen Phenyl-Ringe zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **72a** [die eingeklammerten Werte stehen für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül]: C1–Sn 2.194(2) [2.210(2)], Sn–Fe 2.6729(4) [2.6758(4)], Fe–Br 2.3749(4) [2.3715(4)], Fe–P1 2.4573(7) [2.4671(8)], Fe–P2 2.4650(7) [2.4673(7)], C1–Sn–Fe 144.60(6) [144.59(6)], Sn–Fe–Br 138.188(16) [135.862(17)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **72b**: C1–Sn 2.200(4), Sn–Fe 2.6108(7), Fe–I 2.5665(7), Fe–P1 2.2875(12), Fe–P2 2.2795(12), C1–Sn–Fe 129.72(11), Sn–Fe–I 175.50(3).

NMR-Spektroskopie/EVANS-Methode: Aufgrund des Paramagnetismus der Eisenkomplexe **72a/b** war eine NMR-spektroskopische Untersuchung erschwert. In Benzol- d_6 können im ^1H -NMR-Spektrum vor allem für **72a** breite Signale bei mitunter starken Hoch- und Tieffeldverschiebungen (–26.03 ppm und 46.14 ppm) detektiert werden. Für das Eiseniodid **72b** konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Singulett-Resonanz bei 262.6 ppm gefunden werden. Allerdings kann nicht bestätigt werden, ob die beobachteten Resonanzen überhaupt den isolierten Komplexen zugehörig sind.

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes der Komplexverbindungen wurde die EVANS-Methode angewandt. Das erhaltene magnetische Moment für **72a** beträgt $6.4 \mu_B$ und das für **72b** beträgt $4.7 \mu_B$. Diese Werte sind größer bzw. etwas kleiner als der spin-only-Wert μ_S für high-spin Eisen(II)-komplexe (Fe^{+II} hs: Spinsystem $S = 2$, $\mu_S = 4.90 \mu_B$).^[349] Der erhöhte Wert könnte auf magnetische Verunreinigungen zurückzuführen sein, was in weiteren magnetischen Messungen überprüft wurde.

ESR-Spektroskopie: Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte bei 10 K in 2-Methyltetrahydrofuran. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 84 graphisch dargestellt. Zufriedenstellende Signal-Rausch-Verhältnisse konnten bei einer Konzentration von jeweils 10 mg/mL erhalten werden. Aus den ESR-Spektren wird deutlich, dass das grobe Erscheinungsbild von **72a** und **72b** sich ähnelt, allerdings ist das Spektrum für **72a** schärfer aufgespalten. Die Komplexität und Anisotropie der Spektren ließen keine genauen Interpretationen oder die Bestimmung verlässlicher g -Werte zu. Die ungepaarten Elektronen könnten beispielsweise mit den Phosphorkernen koppeln, wodurch die dublett-artigen Aufspaltungen bei 2800 – 3000 G zustande kommen könnten. Hierbei handelt es sich lediglich um Spekulationen. Das grobe Erscheinungsbild ähnelt dem ESR-Spektrum eines Zinn-Eisen-Komplexes von HADLINGTON.^[423]

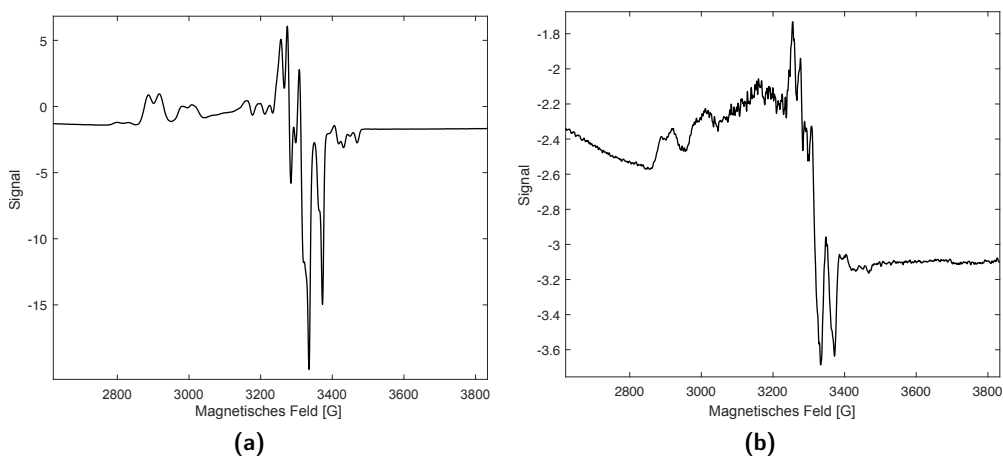


Abbildung 84: ESR-Spektren von (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) (9.358217 GHz) und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**) (9.35747 GHz) bei 10 K in 2-Methyltetrahydrofuran.

Auch die ESR-Spektren geben Anlass für die Anwesenheit von magnetischen Verunreinigungen, weshalb im Folgenden magnetische Messungen mittels SQUID-Magnetometer durchgeführt wurden.

SQUID-Messungen: Die magnetischen Messungen mittels SQUID-Magnetometer wurden von Dr. SERHIY DEMESKO an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. FRANC MEYER durchgeführt und sind in Abbildung 85 graphisch dargestellt.

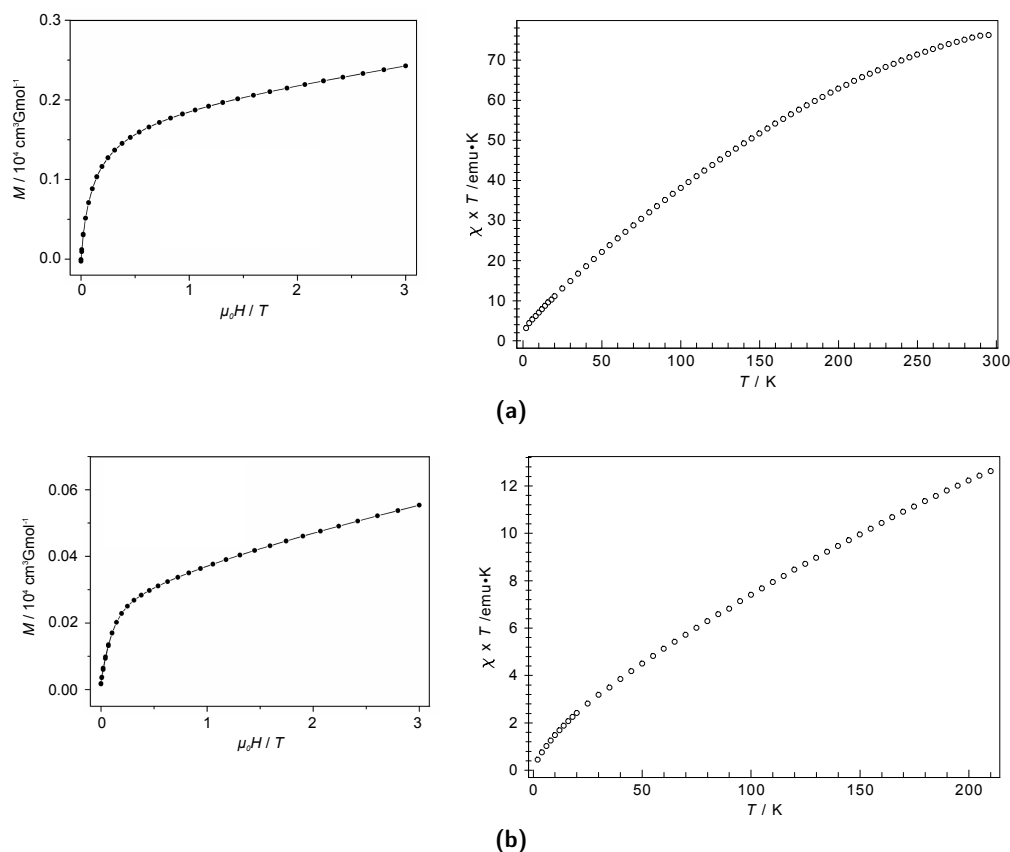


Abbildung 85: Links: Magnetisierungsmessungen M von (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**) bei 200 K in Abhängigkeit vom magnetischen Feld. Rechts: Temperaturabhängige Messungen des Produktes aus magnetischer Suszeptibilität χ und Temperatur T ($\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi T}$)^[517] von (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**).

Für eine molekulare paramagnetische Verbindung sollte für die Magnetisierungsmessung bei 200 K (Abbildung 85, links) keine Sättigung zu beobachten sein, sondern eine Linearität.^[516] Diese Befunde sind auf magnetische Verunreinigungen zurückzuführen. Im Einklang hiermit sind die temperaturabhängigen Messungen des magnetischen Momentes (Produkt aus χ und T ; Abbildung 85, rechts): Die dabei erhaltenen Werte bei 200 K sind ein Vielfaches höher als der spin-only-Wert μ_S für high-spin Eisen(II)-komplexe (Fe^{+II} hs: Spinsystem $S = 2$, $\mu_S = 4.90$, $\chi T = 3.00 \text{ emu} \cdot \text{K}$) üblich (**72a**: $\chi T \approx 60 \text{ emu} \cdot \text{K}$, $\mu_{\text{eff}} \approx 21.9 \mu_B$ und **72b**: $\chi T \approx 12 \text{ emu} \cdot \text{K}$, $\mu_{\text{eff}} \approx 9.80 \mu_B$).^[349,518] Die erheblichen Abweichungen von den durch die EVANS-Methode bestimmten magnetischen Momenten können nicht erklärt werden. Außerdem bleibt das magnetische Moment ab einer gewissen Temperatur

üblicherweise mehr oder weniger konstant,^[516,518–521] was hier nicht der Fall ist. Die enthaltenen magnetischen Verunreinigungen betragen etwa 5 % und erschweren die Bestimmung der magnetischen Momente der PSnP-Eisen(II)-halogenide **72a** und **72b** im Festkörper mittels SQUID-Magnetometer. Um welche magnetischen Verunreinigungen es sich handelt ist bis dato unklar, möglich wären Rückstände elementaren Eisens. Dennoch wurde **72b** ^{57}Fe -MÖßBAUER-spektroskopisch untersucht, aufgrund der im Vergleich zu **72a** geringeren Verunreinigungen.

^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie: Die ^{57}Fe -MÖßBAUER-spektroskopische Aufnahme von **72b** erfolgte ebenfalls durch Dr. SERHIY DEMESKO an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. FRANC MEYER und ist in Abbildung 86 graphisch dargestellt.

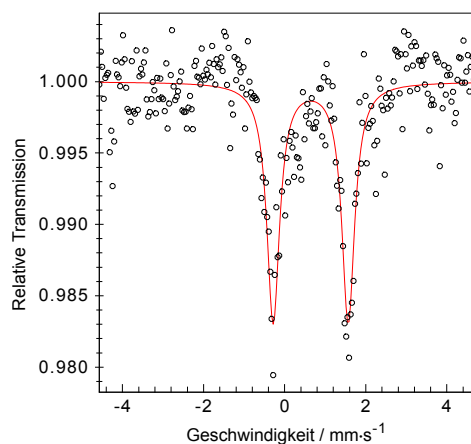


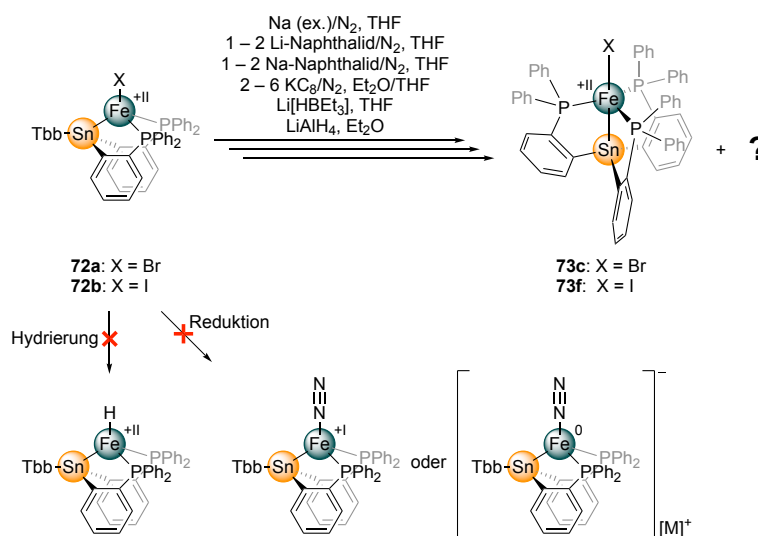
Abbildung 86: ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektrum von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**) (Kreise: Datenpunkte; Rote Linie: Kurvenanpassung (Fitting)).

Im ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektrum wird ein Hauptsignal deutlich, wobei das Signal-Rausch-Verhältnis durch das Iodid-Ion schlecht ist, wodurch die Verunreinigungen von bis zu 5 % nicht so sehr ins Gewicht fallen. Das erhaltene Hauptsignal kann als tetraedrisches high-spin Eisen(II)-zentrum mit kovalenten Metall-Ligand-Bindungen interpretiert werden.^[522]

Reduktionsversuche von **72a:** Im Hinblick auf den Fokus der Arbeit, der Aktivierung kleiner Moleküle, sollte versucht werden, unter Stickstoff-Atmosphäre das Eisen(II)-zentrum zu reduzieren, hauptsächlich ausgehend vom Bromid-Derivat **72a** (aufgrund der besseren Zugänglichkeit). Ziel hierbei ist die Fixierung von Stickstoff und die anschließende Reduktion zu Ammoniak. Die Ammoniak-Synthese an molekularen Eisen-Katalysatoren ist von hohem akademischen aber auch anwendungsbezogenem Interesse, wobei PETERS hierbei herausragende Pionierarbeiten leistete und nach wie

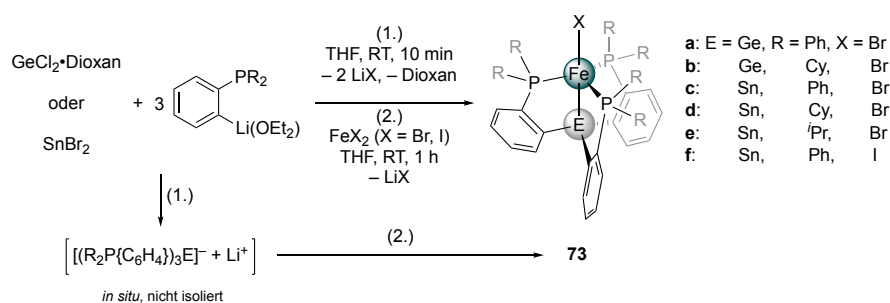
vor leistet.^[523] Auch LU zeigte bereits, dass der heterobimetallische Zinn-Eisenkomplex $[N(o\text{-}\{NCH_2P^iPr_2\}C_6H_4)_3SnFe(N_2)]$ die Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak katalysieren kann.^[524]

Als Reduktionsmittel kamen Natrium, Kaliumgraphit und Lithiumnaphthalid oder auch Hydrid-Spender wie Kaliumtriethylborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid zum Einsatz, um eventuell Hydrid-Spezies darzustellen, welche reaktiv Wasserstoff eliminieren (Schema 84).



Schema 84: Reduktionssversuche und Versuche zum Halogenid-Hydrid-Austausch an den P₃SnP-Pincer-Eisenkomplexen TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂FeX (X = Br/I) (**72a/72b**), meistens unter der Bildung der tripodalen, tetradentaten Eisen(II)-halogenide **73c** und **73f**.

Bei fast allen Experimenten wurde stets die Bildung der tripodalen, tetradentaten Eisen(II)-halogenide **73c** und **73f** beobachtet. Welcher Mechanismus dieser Bildung zugrunde liegt, ist bislang unklar. Dieses Strukturmotiv wurde bereits mehrfach von der Forschungsgruppe um PETERS (mit B, Al, Ga (Fe^{+I}) und Si (Fe^{+II}) statt Sn sowie häufig ⁱPr- statt Ph-Resten) dargestellt und das entsprechende Bor-Derivat zur Stickstoff-Reduktion verwendet.^[523,525–527] Aus diesem Grund sollte versucht werden, verschiedene Zinnderivate, aber auch Germaniumderivate, des tripodalen Strukturmotivs mit unterschiedlichen Resten an den Phosphoratomen darzustellen. Dies erfolgte analog zu folgendem Schema 85.



Schema 85: Darstellung der tripodalen, tetradentaten Eisen(II)-halogenid-Komplexe **73a–f**.

Hierfür wurden Germanium(II)-chlorid-Dioxan-Addukt und Zinn(II)-bromid in Tetrahydrofuran mit drei Äquivalenten des entsprechenden Lithiophosphans umgesetzt und die daraus resultierenden tripodalen, monoanionischen Vorstufen mit Eisen(II)-bromid bzw. -iodid in einer Salzmetathese zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung werden orangefarbene bis rote Feststoffe von **73a–f** als Produkte erhalten (Ausbeuten ca. 50 – 100 %). Aufgrund des Paramagnetismus konnten keine NMR-spektroskopischen Charakterisierungen vorgenommen werden. Zudem wurden auch keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren sind die Produkte, außer in Tetrahydrofuran, schwer löslich. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten von den Derivaten **73c**, **e** und **f** erhalten werden. Für die erfolgreichen Kristallisationen (Abbildung 87) wurde in eine konzentrierte Benzol-Lösung (**73c**), in ein konzentriertes Benzol-Tetrahydrofuran-Gemisch (6:1) (**73e**) oder in eine konzentrierte Tetrahydrofuran-Lösung (**73f**) bei Raumtemperatur langsam *n*-Pentan eindiffundiert.

Aus den Molekülstrukturen in Abbildung 87 wird deutlich, dass das Eisen(II)-zentrum stets eine rigide, trigonal bipyramidale Geometrie einnimmt (Sn–Fe–X 176.480 – 180.0°, X = Br, I) und tetradentat vom Ligandenrückgrat umschlossen wird. **73a**, **73c** und **73f** sind grundsätzlich zueinander isostrukturell. Außerdem sind die Struktur-motive analog zu denen der Forschungsgruppe um PETERS.^[523, 525–527] Die gefundenen Sn–Fe-Bindungslängen (2.5187 Å – 2.5263 Å) sind kürzer als in den Komplexen TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂FeX (**72a**: X = Br; **72b**: X = I) (2.6108 Å und 2.6729 Å).

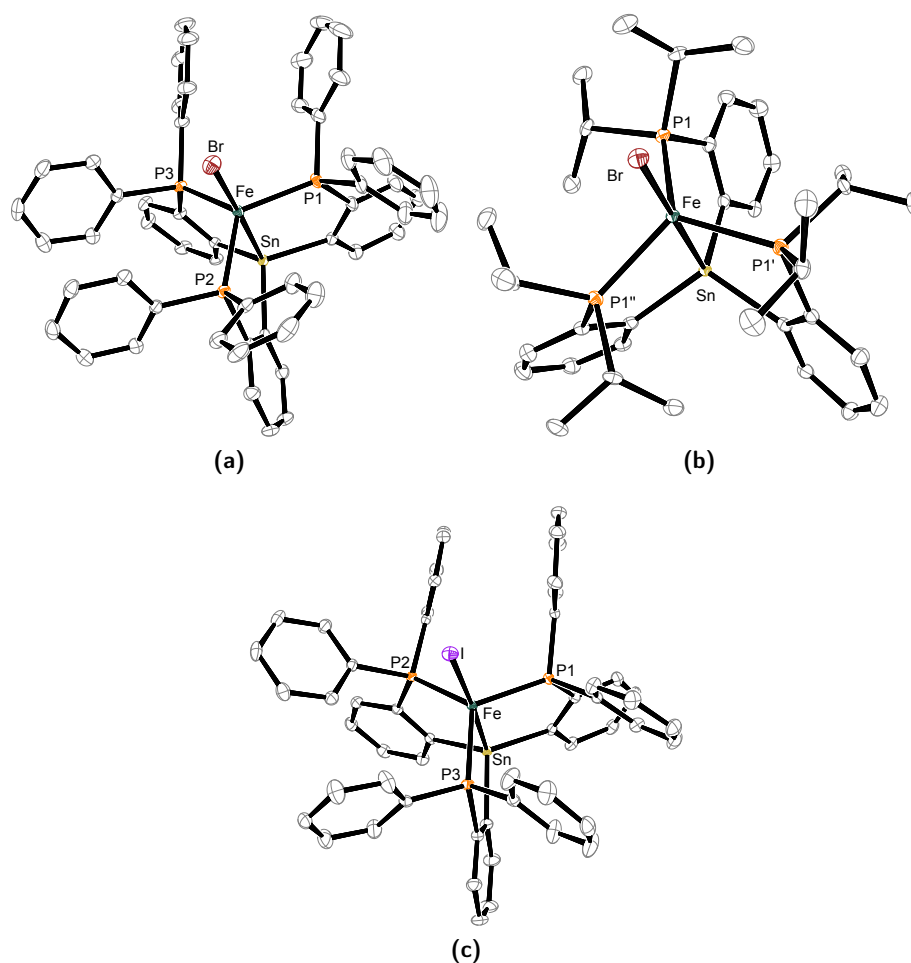


Abbildung 87: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) **73c** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$, (b) **73e** in trigonaler Raumgruppe $P\bar{3}$ und (c) **73f** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sowie co-kristallisiertes Benzol (**73c**) und Tetrahydrofuran (**73f**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Im Falle von **73e** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel Benzol mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **73c**: Sn–Fe 2.5263(5), Fe–Br 2.3938(5), Fe–P1 2.3212(9), Fe–P2 2.3221(9), Fe–P3 2.3258(9), Sn–Fe–Br 176.86(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **73e**: Sn–Fe 2.5242(8), Fe–Br 2.4058(10), Fe–P1/P1'/P1'' 2.3899(8)/2.3899(9)/2.3900(8), Sn–Fe–Br 180.0. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°] für **73f**: Sn–Fe 2.5187(3), Fe–I 2.5574(3), Fe–P1 2.3281(5), Fe–P2 2.3356(5), Fe–P3 2.3271(5), Sn–Fe–I 176.480(12).

In Abbildung 88 ist außerdem die erhaltene Molekülstruktur von **73a**, welche aufgrund schlechter Messparameter nicht diskutiert werden soll, und eine Foto-Aufnahme der dazugehörigen, hexagonalen Kristalle durch ein Lichtmikroskop dargestellt.

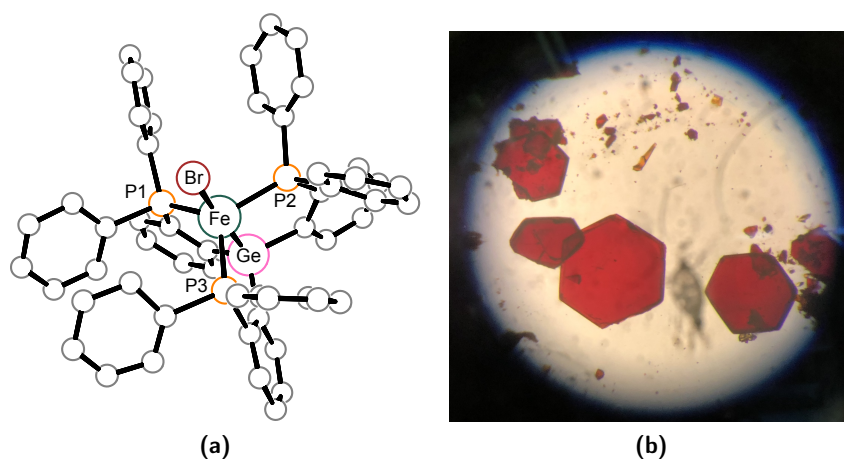


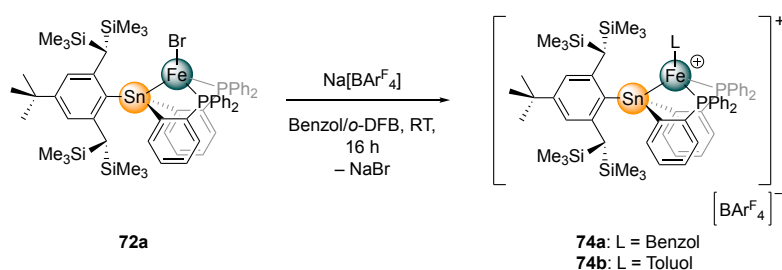
Abbildung 88: (a) PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **73a** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$ und (b) Foto-Aufnahme durch ein Lichtmikroskop ebendieser hexagonalen Kristalle von **73a** (Tetrahydrofuran/*n*-Pentan, Raumtemperatur), welche keine zufriedenstellende Kristallstrukturanalyse zuließen. Aufgrund der schlechten Messparameter wurde auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht.

Die dargestellten tripodalen, tetradentaten Gruppe 14-Eisen(II)-komplexe **73a**, **c** – **f** wurden ebenfalls versucht zu reduzieren, um Eisen(I)- oder Eisen(0)-komplexe darzustellen, welche möglicherweise Stickstoff fixieren könnten. Hierzu wurden die Komplexe **73a**, **c** – **f** unter unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer, Lösemittel, Reaktion unter Stickstoff oder Argon) mit diversen Reduktionsmitteln (1 – 2 Äquivalente Kaliumgraphit, Lithium- oder Natriumnaphthalid) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden meist bräunliche oder farblich insignifikant veränderte Lösungen zur Kristallisation gelagert. Alle untersuchten Einkristalle zeigten röntgendiffraktometrisch stets das entsprechende Edukt. Weitere Untersuchungen wurden nicht unternommen.

4.9.2.2 Gruppe 8 (M = Fe) – Eisen(II)-Kation

Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob durch eine Halogenid-Abstraktion an $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) die Darstellung eines kationischen PSnP-Pincer-Eisenkomplexes möglich ist, um ausgehend von diesem eine Reduktion durchzuführen. Dies hätte den Vorteil, dass die Bildung des tripodalen Eisen(II)-bromides **73c** verhindert ist, da kein Bromid mehr im System vorliegt.

Zur Bromid-Abstraktion von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) wurde dieses in einem Benzol/*o*-Difluorbenzol-Gemisch mit dem Natriumsalz des schwach koordinierenden Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat-Anions ($\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{F}}]$) umgesetzt. Dabei kann der ionische Eisen(II)-komplex $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{L})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{L} = \text{Benzol/Toluol}$) (**74a/74b**) in 89%iger Ausbeute (bezogen auf $\text{L} = \text{Benzol}$) erhalten werden (Schema 86).



Schema 86: Bromid-Abstraktion am $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) unter Bildung des Eisen(II)-kations $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{L})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{L} = \text{Benzol/Toluol}$) (**74a/74b**).

Der Komplex $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{L})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74a/74b**) ist ein roter, raumtemperatur-stabiler Feststoff mit diamagnetischen Eigenschaften.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) konnten aus einer langsam eingedampften, konzentrierten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Wird hingegen Toluol verwendet, kann $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74b**) in kristalliner Form erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 89 zu sehen.

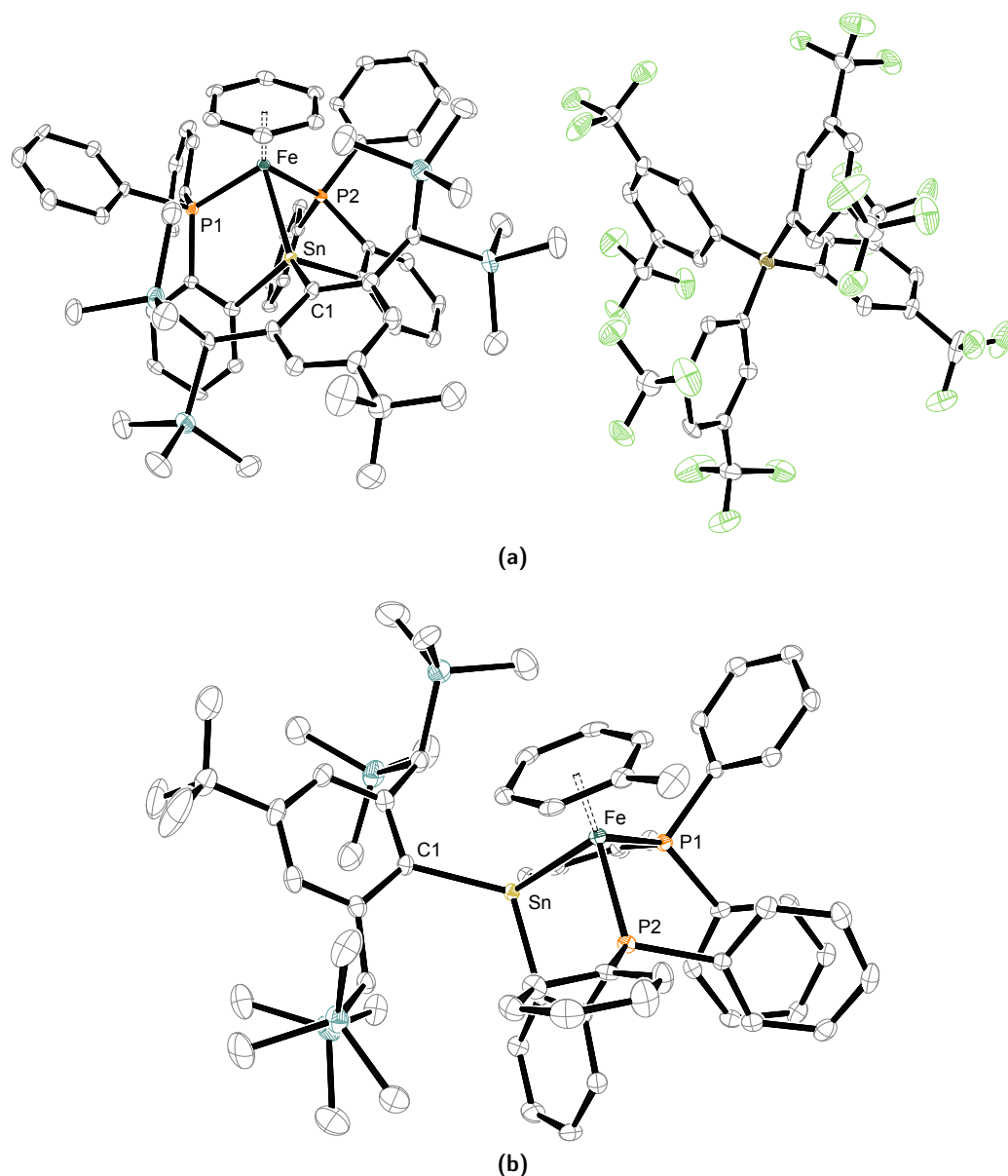
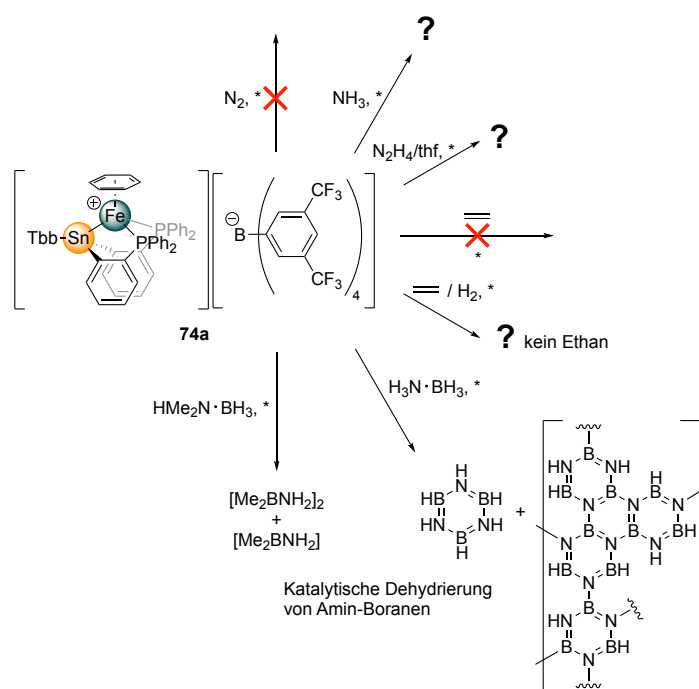


Abbildung 89: ORTEP-Darstellungen der ionischen Molekülstrukturen von (a) $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) und (b) $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74b**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. **74a:** Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. **74b:** Alle Wasserstoffatome und das Anion $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **74a:** C1–Sn 2.202(5), Sn–Fe 2.6007(10), Fe–P1 2.2475(16), Fe–P2 2.3171(16), C1–Sn–Fe 135.84(14), P1–Fe–P2 93.77(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **74b:** C1–Sn 2.177(3), Sn–Fe 2.5951(6), Fe–P1 2.3190(9), Fe–P2 2.2349(10), C1–Sn–Fe 97.29(10), P1–Fe–P2 94.10(4).

Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass das Eisen(II)-atom vom palindromischen P₃SnP-Liganden *facial*, verzerrt trigonal pyramidal komplexiert wird. Auf der Spitze der trigonalen Bipyramide, dem kationischen Eisenzentrum, ist eine η^6 -Koordination des aromatischen Lösemittels (**74a**: Benzol, **74b**: Toluol) zu beobachten. Außerdem liegen die Eisen- bezogen auf die Zinnzentren unterschiedlich stark abgewinkelt vor (C1–Sn–Fe: L = Benzol: 135.84° und für L = Toluol: 97.29°). Die Sn–Fe-Bindungslängen sind mit 2.6007 Å (**74a**) und 2.5951 Å (**74b**) etwas kürzer als im Edukt **72a**. Ein gut vergleichbares Strukturmotiv fanden MARTÍN und SOLA für das kationische $[\text{MeSi}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ mit einem analogen palindromischen, aber methyl-basierten *facialen* P₃SiP-Pincer-Fragment.^[528]

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften war eine NMR-spektroskopische Charakterisierung möglich. Durch eingeschränkte Dynamik können für die Trimethylsilylmethyl-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulett-Resonanzen beobachtet werden. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum kann durch die Kopplung zu den chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkernen eine Triplett-Resonanz beobachtet werden (182 ppm, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 345$ Hz). Kongruent hierzu sind die Zinnsatelliten der Singulett-Resonanz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (78.6 ppm, $J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 343$ Hz).

Aktivierung kleiner Moleküle mit 74a: Der kationische Eisenkomplex **74a** wurde entsprechend Schema 87 auf seine Reaktivität untersucht. Dazu wurde jener in Benzol-d₆ und *o*-Difluorbenzol gelöst und entsprechend umgesetzt. Erneut mit Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle wurde versucht eine Fixierung bzw. Koordination von molekularem Stickstoff zu erreichen, dies war jedoch erfolglos. Auch mittels ¹⁵N-Gas und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie konnte keine Koordination in Lösung beobachtet werden. Mit Ammoniak-Gas und Hydrazin-Lösung (1 M in Tetrahydrofuran) findet zwar eine Reaktion statt, allerdings können keine genauen Aussagen über Produktbildungen getroffen werden. Mit Ethen-Gas findet keine Reaktion statt. Bei einem Gemisch aus Ethen- und Wasserstoff-Gas kann zwar NMR-spektroskopisch eine Reaktion beobachtet, jedoch können keine Spezifizierungen gemacht werden. Die Bildung von Ethan, also eine (katalytische) Hydrierung, konnte nicht detektiert werden.



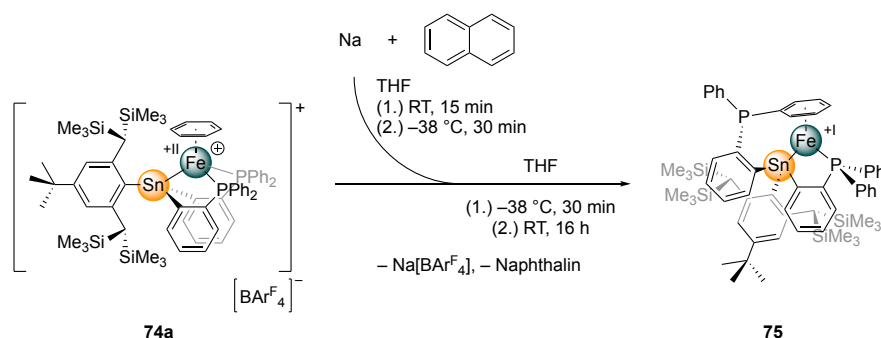
Schema 87: Reaktivitätsuntersuchungen von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ **74a** in Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur (*).

Die Umsetzung mit Amin-Boranen ($\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{HMe}_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$) zeigte, dass **74a** jene katalytisch zu dehydrieren vermag. Bestätigt wurden die erhaltenen Produkte (Schema 87) mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Diese Reaktivität ist von Nebengruppenmetallen, unter anderem auch von WIEDMAIER^[498] in der Arbeitsgruppe WESEMANN, bekannt und wurde nicht näher untersucht.^[529–535]

Im Folgenden wird schließlich auf die Reduktion des kationischen Eisenkomplexes **74a** eingegangen.

4.9.2.3 Gruppe 8 (M = Fe) – Eisen(I)

Die Reduktion des kationischen Eisenkomplexes **74a** hätte, wie bereits erwähnt, den Vorteil, dass die Bildung des tripodalen Eisen(II)-bromides **73c** verhindert ist, da kein Bromid mehr im System vorliegt. Die Reduktion von **74a** erfolgt bei -38°C und anschließend bei Raumtemperatur mit *in situ* dargestelltem Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran (Schema 88). Nach Aufarbeitung und Kristallisation wird $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) in 19%iger Ausbeute als braune Kristalle erhalten, was dem Produkt einer formalen Reduktion des Eisenzentrums auf +I entspricht. Die erhaltene Verbindung **75** besitzt paramagnetische Eigenschaften.



Schema 88: Reduktion von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BARF}_4]$ **74a** in Tetrahydrofuran mittels Natriumnaphthalid zu $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**). Das Eisenzentrum wird formal von +II auf +I reduziert.

Kristallstrukturanalyse: Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in die braune Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C können geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie isoliert werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 90 graphisch dargestellt. Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass die *faciale* Geometrie durch eine fehlende Phosphan-Koordination aufgelöst ist und ein Phenylring des nicht-kordinierenden Phosphans η^6 an das Eisen(I)-zentrum koordiniert. Dieses wird zusätzlich von dem anderen Phosphan und dem Zinnatom umschlossen. Die aufgehobene Phosphan-Koordination unterstreicht das Vorliegen einer niedrigeren Oxidationsstufe, da durch die Erhöhung der Elektronendichte am Eisenatom der π -Akzeptor (Aromat) gegenüber dem σ -Donor (Phosphan) bevorzugt wird.^[23] Zusammen mit dem verbrückenden Phenylring bilden das Phosphor-, Eisen- und Zinnatom einen fünfgliedrigen Ring.

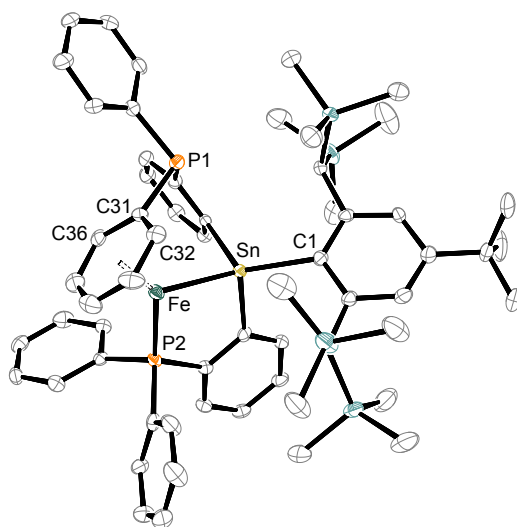


Abbildung 90: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Tetrahydrofuran sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Zusätzlich wurde ein weiteres, stark fehlgeordnetes Lösemittel-Molekül Tetrahydrofuran mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.199(5), Sn–Fe 2.5735(8), Fe–P2 2.2349(15), Fe–C31 2.071(5), Fe–C32 2.073(5), Fe–C33 2.122(5), Fe–C34 2.132(5), Fe–C35 2.120(6), Fe–C36 2.128(5), C1–Sn–Fe 140.09(13), P2–Fe–Sn 85.85(4).

Vergleichbare Struktur motive fand KREBS in der Arbeitsgruppe WESEMAN für das $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Rh}$ oder $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Ni}$, bei welchen ebenfalls ein solches fünfgliedriges Ringmotiv vorliegt und ein 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl-Ring des Ar^* -Liganden eine η^6 -Koordination mit dem Rhodium(I)- bzw. Nickel(0)-zentrum ausbildet.^[8, 280, 536] Kürzlich berichtete auch HADLINGTON über ein ähnliches Strukturmotiv.^[423] Die Sn–Fe-Bindungslänge ist mit 2.5735 Å minimal kürzer als in den kationischen Edukten $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) und $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**74b**).

NMR-Spektroskopie/EVANS-Methode: Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Eisen(I)-komplexes war eine NMR-spektroskopische Untersuchung erschwert. Zur Bestimmung des magnetischen Momentes der Komplexverbindung wurde die EVANS-Methode angewandt. Der erhaltene Wert von $2.3 \mu_{\text{B}}$ ist in einem ähnlichen Bereich wie der des tripodalen Eisen(I)-komplexes $[\text{Si}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{P}^i\text{Pr}_2)_3]\text{Fe}(\text{N}_2)$ mit $2.2 \mu_{\text{B}}$ von PETERS.^[525] Dieser Wert kann als Spinzustand $S = 1/2$ und das Eisenzentrum somit als Fe^{+1} ls (low-spin) interpretiert werden.^[525] Zur Untermuerung wurden ESR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

ESR-Spektroskopie: Die ESR-spektroskopische Messung erfolgte in Toluol bei Raumtemperatur und bei 123 K. Zu erwähnen ist, dass es sich um eine nicht-kristalline Probe handelt, weshalb geringe magnetische Verunreinigungen nicht auszuschließen sind. Die erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 91 graphisch dargestellt.

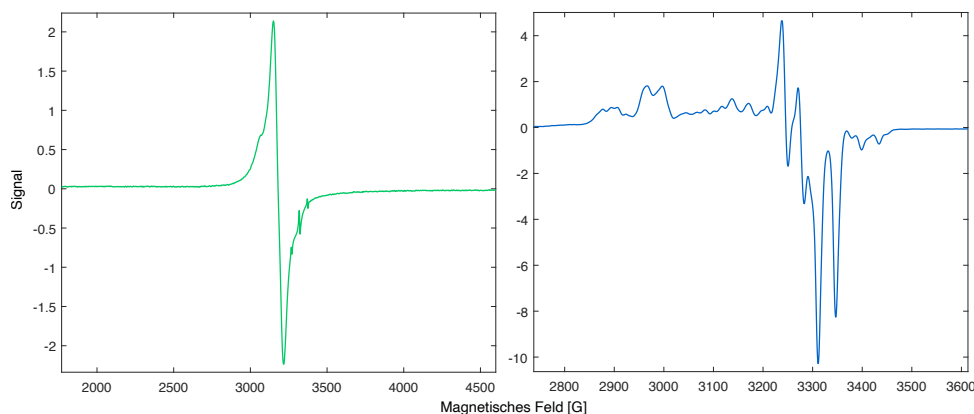


Abbildung 91: ESR-Spektren von TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Fe (**75**) in Toluol-Lösung bei 299 K (links, grün) und in erstarrter Toluol-Lösung bei 123 K (rechts, blau).

Das ESR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt ein weitgehend isotropes Signal, wobei nicht klar ist, ob die überlagerten Resonanzen auf der linken und auf der rechten Seite des Spektrums durch Verunreinigungen oder die eigentliche Substanz verursacht werden. Der berechnete g -Wert aus dem Spektrum bei Raumtemperatur beträgt 2.0912. Der g_e -Wert des Elektrons ist mit 2.002319304 beziffert,^[353] weshalb der erhaltene Wert das Vorliegen eines low-spin d⁷-Eisenkomplexes (Fe⁺¹ ls) fundamementiert. Darüber hinaus können generell solche Werte für radikalische Metallkomplexe gefunden werden.^[354] Die Komplexität und Anisotropie des Spektrums bei 123 K ließ keine genauen Interpretationen oder die Bestimmung verlässlicher g -Werte zu. Des Weiteren ist das Spektrum sehr ähnlich zu denen der Eisen(II)-halogenid-Komplexe TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂FeX (X = Br/I) (**72a**/**72b**) und das grobe Erscheinungsbild ähnelt dem ESR-Spektrum eines Zinn-Eisen-Komplexes von HADLINGTON.^[423] Eine Erklärung hierfür gibt es bis dato nicht, eventuell sind ebenfalls Spuren magnetischer Verunreinigungen (evtl. elementares Eisen) enthalten. Jedoch spricht das Spektrum bei Raumtemperatur dagegen. Zur weiteren Fundamentierung und zum Ausschließen von signifikanten magnetischen Verunreinigungen wurden im Folgenden zusätzlich SQUID-Messungen durchgeführt.

SQUID-Messungen: Die magnetischen Messungen einer kristallinen Probe mittels SQUID-Magnetometer wurden von Dr. SERHIY DEMESKO an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. FRANC MEYER durchgeführt und sind in Abbildung 92 graphisch dargestellt.

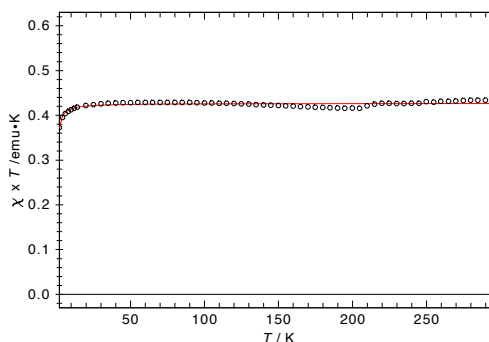


Abbildung 92: Temperaturabhängige Messung des Produktes aus magnetischer Suszeptibilität χ und Temperatur ($\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi T}$)^[517] von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) mittels SQUID-Magnetometer (Kreise: Datenpunkte; Rote Linie: Kurvenanpassung (Fitting)).

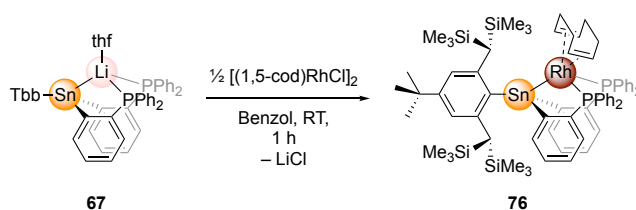
Das Produkt der magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur beträgt konstant etwa $0.42 \text{ emu}\cdot\text{K}$, was einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.83 \mu_{\text{B}}$ entspricht. Dieser Wert weicht etwas von dem per EVANS-Methode bestimmten magnetischen Moment ab, was beispielsweise auf Wägefehler zurückzuführen sein könnte. Der Kurvenverlauf und das magnetische Moment lassen eine Interpretation als Spinzustand $S = 1/2$ und damit als low-spin Fe^{+1} ($d^7 \text{ ls}$) zu.^[537] Magnetische Verunreinigungen können hier demnach ausgeschlossen werden. Dennoch ist es möglich, dass die vermessene Probe für das ESR-Spektrum magnetische Verunreinigungen enthielt.

Ausgehend von der kationischen Spezies $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) ist es somit möglich eine Reduktion von $\text{Fe}^{+\text{II}}$ auf Fe^{+1} unter der Bildung von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) durchzuführen.

Aktivierung kleiner Moleküle: Im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle wurde die Reduktion ebenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Hierbei konnte keine Stickstoff-Koordination am Eisenzentrum beobachtet werden. Aufgrund der eher mäßigen Zugänglichkeit von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) wurden keine weiteren Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführt.

4.9.2.4 Gruppe 9 (M = Rh)

Als Edukt für die Darstellung eines heterobimetallischen PSnP-Pincer-Rhodiumkomplexes wurde das 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)-chlorid-Dimer verwendet (1,5-Cyclooctadien = 1,5-COD = cod). Hierzu wurde das Anion **67** in Benzol mit der Rhodium(I)-vorstufe bei Raumtemperatur umgesetzt und nach Aufarbeitung sowie Kristallisation $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ (**76**) als gelber, kristalliner Feststoff in 46%iger Ausbeute erhalten (Schema 89).



Schema 89: Darstellung von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ (**76**) über eine Salzmetathese (cod = 1,5-COD = 1,5-Cyclooctadien).

Kristallstrukturanalyse: Das Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan und anschließender Lagerung bei -38°C liefert für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 93 zu sehen.

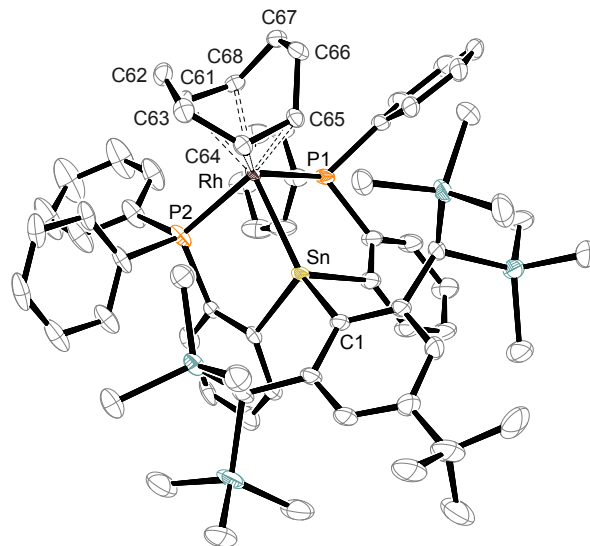


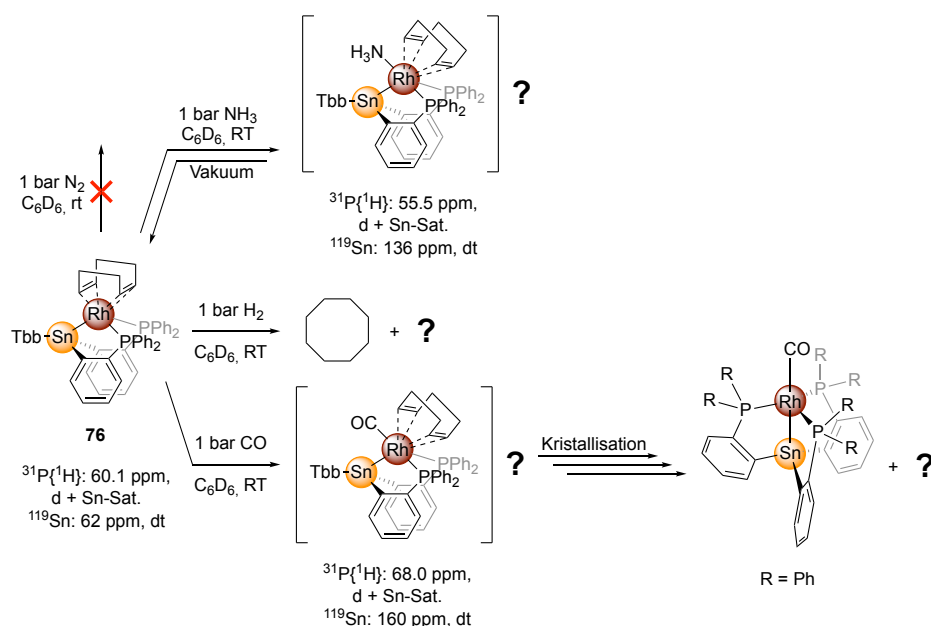
Abbildung 93: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ (**76**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Tetrahydrofuran sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.213(2), Sn–Rh 2.6238(2), Rh–P1 2.3849(6), Rh–P2 2.3437(6), Rh–C61 2.271(2), Rh–C64 2.183(2), Rh–C65 2.172(2), Rh–C68 2.250(2), C1–Sn–Rh 139.45(6), P1–Rh–P2 105.43(2).

Es zeigt sich eine *faciale* Koordination des palindromischen PSnP-Fragmentes an das Rhodiumatom, welches zusätzlich an der Spitze der trigonalen Pyramide vom 1,5-Cyclooctadien η^4 -koordiniert ($2 \times \eta^2$) wird. Die Sn–Rh-Bindungslänge ist mit 2.6238 Å zwar länger als im verwandten heterobimetallischen Komplex $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Rh}$ (2.47039 Å)^[536] von KREBS, aber dennoch vergleichbar mit anderen Zinn-Rhodium-Einfachbindungen, wie beispielsweise in den Komplexen $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)(\text{cod})(\text{dppb})]$ mit 2.645 Å^[538] (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan) oder $(\text{Ar}^*\text{SnH}_2)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ mit 2.5797 Å.^[15, 229]

NMR-Spektroskopie: Durch eine eingeschränkte Dynamik ist im ^1H -NMR-Spektrum eine Symmetrierniedrigung in Form von zwei Singulett-Resonanzen für die Trimethylsilylmethyl-Protonen beobachtbar. Sowohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (60.1 ppm, d + Satelliten, $J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 186 \text{ Hz}$, $^1J_{^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P}} = 126 \text{ Hz}$) als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (62 ppm, dt, $^1J_{^{119}\text{Sn-}^{103}\text{Rh}} = 314 \text{ Hz}$, $J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 190 \text{ Hz}$) wird die Komplexierung des Rhodiumatoms deutlich. Des Weiteren sind die Zinnsatelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit der Zinn-Phosphor-Kopplung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum untereinander konsistent. Die ^{119}Sn -Resonanz ist mit 62 ppm außerdem vergleichbar mit der von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) (182 ppm) und spricht für einen vierfach koordinierten Zinnkern.

Aktivierung kleiner Moleküle: Der Zinn-Rhodium-Komplex **76** wurde in Benzol- d_6 auf seine Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen untersucht (Schema 90).

Mit Stickstoff-Gas konnte bei Raumtemperatur keine Reaktion erzielt werden. In der Reaktion mit Wasserstoff-Gas kann eine Braunfärbung der Lösung und im ^1H -NMR-Spektrum Cyclooctan (s, $\approx 1.5 \text{ ppm}$) beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das 1,5-Cyclooctadien hydriert wird. Des Weiteren kann im selben Spektrum eine Vielzahl an Resonanzen von rhodiumgebundenen Hydriden im Hochfeld beobachtet werden. Das Faktum, dass kein definiertes Produkt, sondern ein Gemisch gebildet wird, deutet auf eine erhöhte Reaktivität der potentiellen Rhodium-Hydrid-Spezies hin. Für die Umsetzung mit Kohlenmonoxid konnte lediglich das tripodale, literaturbekannte Rhodium(I)-carbonyl $[\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_3]\text{Rh}(\text{CO})$ mittels Röntgenstrukturanalyse als ein (Neben-)Produkt identifiziert werden.^[539] Hier manifestiert sich erneut, wie bei den Eisenkomplexen, die thermodynamische Stabilität des tripodalen Strukturmotivs. Weitere Untersuchungen wurden hierzu nicht durchgeführt.



Schema 90: Reaktivitätsuntersuchungen des PSnP-Pincer-Rhodiumkomplexes $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ (**76**) bezüglich der Aktivierung kleiner Moleküle. Das identifizierte tripodale Rhodium(I)-carbonyl $[\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_3]\text{Rh}(\text{CO})$ ist literaturbekannt und wurde mittels Röntgenstrukturanalyse als ein Produkt bzw. Nebenprodukt identifiziert.^[539]

Mit Ammoniak-Gas (rot-orangefarbene Reaktionslösung) und Kohlenmonoxid-Gas (gelbe Reaktionslösung) wäre eine zusätzliche NH_3 - oder CO -Koordination am Rhodiumzentrum denkbar, was an den geringen, aber signifikanten Differenzen in den chemischen Verschiebungen der ^{31}P - und ^{119}Sn -Resonanzen deutlich wird (Schema 90). Im Falle des Ammoniak-Produktes wird eine Vakuum-Labilität vermutet, da nach Aufarbeitung vor allem das Edukt **76** (röntgendiffraktometrisch) beobachtet wurde. Aufgrund dessen wurde unter Ammoniak-Atmosphäre in einem SCHLENK-Rohr bei Raumtemperatur langsam *n*-Pentan direkt in die benzolische Reaktionslösung eindiffundiert. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, wobei sich die Lösung entfärbte und farbloser Feststoff ausfiel. Aus diesem Grund wurde die Reaktionslösung nicht mehr NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Sauerstoffspuren wurde der Peroxorhodium-Komplex $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)$ (**VII**) gebildet, dessen Molekülstruktur in Abbildung 94 graphisch dargestellt ist.

Aus der Molekülstruktur von **VII** wird deutlich, dass das 1,5-Cyclooctadien verdrängt wurde und nun neben einer Ammoniak-Koordination am Rhodiumatom auch ein dreigliedriger Peroxorhodium-Ring gebildet wurde. Solche Peroxorhodium-Ringe sind zahlreich in der Literatur bekannt, weshalb hier exemplarisch zwei Literaturstellen vermerkt sind.^[540,541] Aus der Reaktion lässt sich schließen, dass das Rhodiumzentrum durch an-

wesenden Sauerstoff von formal +I auf +III oxidiert wurde. Das Rhodiumzentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei das palindromische PSnP-Fragment eine *faciale* Koordination einnimmt. Das Ammoniak-Molekül steht *trans*-ständig zum Zinnatom (Sn–Rh–N 173.75°) und die Zinn-Rhodium-Bindung (2.5833 Å) ist etwas kürzer als im Edukt **76** (2.6238 Å). Der gebildete Dioxorhodium-Dreiring ist stark gespannt (O1–Rh–O2 41.36°, O1–O2–Rh 69.73(9)° und O2–O1–Rh 68.91°), wobei die Innenwinkel im Rahmen von literaturbekannten Peroxorhodium-Ringmotiven liegen.^[541] Die O–O-Bindungslänge liegt mit 1.441 Å erwartungsgemäß im Bereich von Peroxo-O–O-Einfachbindungen (vgl. O=O-Doppelbindung im Sauerstoff: 121 pm^[25]).^[514, 542]

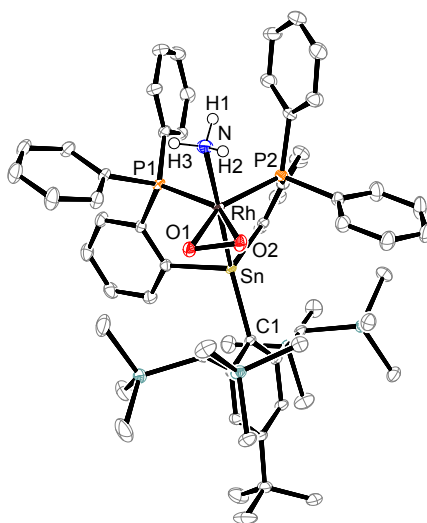
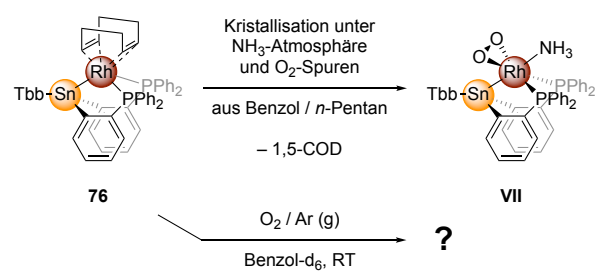


Abbildung 94: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Peroxorhodium-Komplexes TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Rh(NH₃)(O₂) (**VII**) in monoklinischer Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1, H2 und H3 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Das stark fehlgeordnete Lösemittel (uneindeutig; entweder Benzol oder *n*-Pentan) wurde mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.195(2), Sn–Rh 2.5833(2), Rh–P1 2.3057(6), Rh–P2 2.2619(6), Rh–N 2.214(2), Rh–O1 2.0461(16), Rh–O2 2.0351(16), O1–O2 1.441(2), N–H1 0.868(18), N–H2 0.904(18), N–H3 0.892(17), C1–Sn–Rh 135.16(6), Sn–Rh–N 173.75(6), O1–Rh–O2 41.36(6), O1–O2–Rh 69.73(9), O2–O1–Rh 68.91(9), P1–Rh–P2 103.83(2).

Wie der Sauerstoff ins System gelang, ist unklar. Denkbar wäre, dass nach etwa zehn Wochen Kristallisationsdauer Sauerstoff in das SCHLENK-Rohr diffundiert ist. Außerdem ist die Ansatzgröße (20.0 mg **76**) enorm kleiner als das Reaktionsgefäß (100 mL), weshalb geringe Restmengen Sauerstoff im System bereits weitreichende Folgen haben könnten. Die gefundene Reaktion ist in Schema 91 abgebildet.



Schema 91: Gefundene Reaktion von **76** mit Ammoniak und Sauerstoff unter Bildung des palindromischen PSnP-Peroxorhodium-Pincer-Komplexes **VII**. Der Versuch, eine Peroxorhodium-Verbindung mit einem Sauerstoff-Argon-Gasgemisch zu isolieren, schlug fehl.

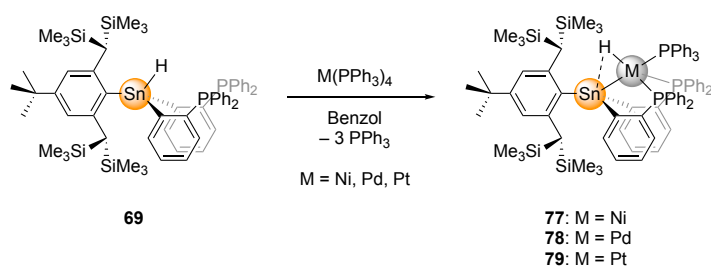
Eine separate Darstellung einer Peroxorhodium-Verbindung mit einem Sauerstoff-Argon-Gasgemisch konnte nicht erzielt werden. Es ist zwar eine Reaktion zu beobachten, jedoch konnte kein definiertes Produkt identifiziert oder isoliert werden.

4.9.2.5 Gruppe 10 (M = Ni, Pd, Pt) – Hydrid-Komplexe

Zur Darstellung von Gruppe 10-basierten PSnP-Pincer-Komplexen wurde zu Beginn die anionische Syntheseroute getestet. Dabei wurde das monoanionische, palindromische PSnP-Lithiumsalz **67** mit Gruppe 10-Elektrophilen wie Nickeldibromid, Platindichlorid oder 1,5-Cyclooctadienplatin(II)-dichlorid umgesetzt. In allen Fällen fand eine Reaktion unter Farbänderung statt und im ^1H -NMR-Spektrum waren teilweise definierte Produkte zu erkennen, allerdings war es im Rahmen der Dissertation nicht möglich eine dieser Verbindungen zu isolieren.

Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute über die neutrale PSn(H)P-Vorstufe **69** erprobt. Da hier das Übergangsmetall über eine oxidative Addition^[513–515] der Sn–H-Bindung an diesem eingeführt werden muss, wurden die Tetraakis(triphenylphosphan)metall(0)-Komplexe $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ der Gruppe 10 (M = Ni, Pd, Pt) verwendet, welche durch ihre niedrige Oxidationsstufe potentiell Redoxreaktionen eingehen können.

Zur Darstellung wurde das neutrale Zinnhydrid **69** mit den Tetraakis(triphenylphosphan)metall(0)-Komplexen $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ der Gruppe 10 (M = Ni, Pd, Pt) in Benzol unterschiedlich lange und bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt, was in Schema 92 und Tabelle 13 zusammengefasst ist. Dabei wurden die PSnP-Gruppe 10-Hydrid-Komplexe $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{MH}(\text{PPh}_3)$ (M = Ni (**77**), Pd (**78**), Pt (**79**)) erhalten.



Schema 92: Darstellungen der palindromischen PSnP-Gruppe 10-Hydrid-Komplexe $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{MH}(\text{PPh}_3)$ (M = Ni (**77**), Pd (**78**), Pt (**79**)) über oxidative Additionen bei unterschiedlichen Bedingungen, welche in Tabelle 13 zusammengefasst sind.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen zur Darstellung der PSnP-Gruppe 10-Hydrid-Komplexe $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{MH}(\text{PPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**77**), Pd (**78**), Pt (**79**)) über oxidative Additionen (Schema 92) und deren Umsätze/Ausbeuten.

M	Ni (77)	Pd (78)	Pt (79)
Temperatur	RT*	RT	80 °C
Reaktionsdauer	7 d*	24 h	7 d
Umsatz	vollständig laut ^1H -NMR-Spektrum		84 %
Ausbeute	60 %	91 %	nicht repräsentativ

*: Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt zwar die Reaktionsdauer, sorgt aber für die Begünstigung von Nebenreaktionen und war damit nicht zielführend.

Während für $\text{M} = \text{Pd}$ (**78**) die Reaktion bereits nach 24 Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen ist, wird für $\text{M} = \text{Ni}$ (**77**) eine Woche bei Raumtemperatur benötigt (Erhöhung der Temperatur ist nicht zielführend, da Nebenreaktionen begünstigt werden), um laut ^1H -NMR-Spektroskopie einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Für $\text{M} = \text{Pt}$ (**79**) war es nicht möglich einen vollständigen Umsatz zu erlangen (maximal 84 %). **77** und **78** können durch Waschen mit *n*-Pentan sauber als grün-gelber bzw. blassgelber Feststoff isoliert werden. Das gelbe Platin-Derivat **79** konnte bis dato weder durch Waschen noch durch Kristallisation sauber isoliert werden. Die PSnP-basierten Gruppe 10-Hydrid-Komplexe **77** – **79** sind raumtemperatur-stabile Verbindungen. *De facto* fand in allen Fällen eine oxidative Addition der Sn–H-Bindung an die Übergangsmetalle Nickel, Palladium und Platin statt.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten von allen drei Komplexen **77**, **78** und **79** aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 95 abgebildet. Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass im Verlauf der Reaktion drei Triphenylphosphane durch den Chelat-Effekt des palindromischen PSnP-Fragmentes verdrängt werden. Es findet eine oxidative Addition statt, wobei das zinngebundene Hydrid jeweils auf das Gruppe 10-Metall wandert. Während für das Nickel- und Palladium-Derivat das Hydrid eher zwischen dem Zinnatom und dem Gruppe 10-Atom gefunden werden konnte, zeigt das Hydrid im Platin-Komplex eine klare Separation und eine Lokalisierung am Platinatom. Dieser Befund ist jedoch nicht vollständig belegt, wenngleich die Hydride in der Restelektronendichte gefunden wurden.

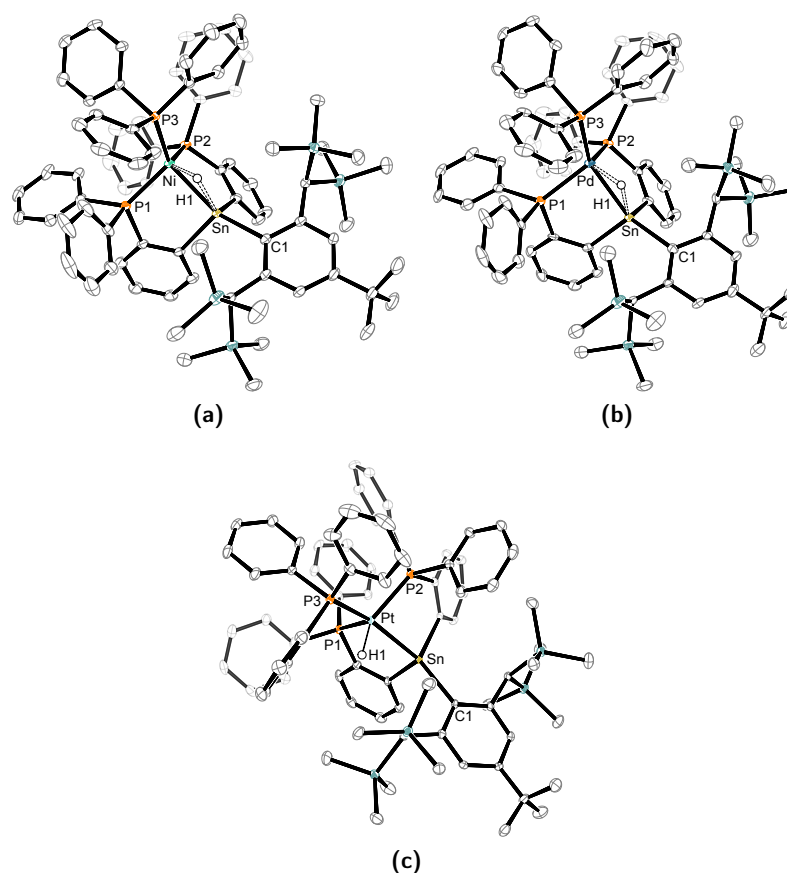


Abbildung 95: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) **77** in monoklinischer Raumgruppe $P2_1/n$, (b) **78** in monoklinischer Raumgruppe $P2_1/n$ und (c) **79** in triklinischer Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. H1 wurde jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Des Weiteren kristallisieren **77** und **78** mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wovon ebenfalls jeweils eines zur besseren Übersicht ausgeblendet wurde. Im Falle von **77** und **78** wurde das stark fehlgeordnete Lösemittel *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **77** [die eingeklammerten Werte stehen für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül]: C1–Sn 2.201(2) [2.203(2)], Sn–Ni 2.5426(3) [2.5513(3)], Ni–P1 2.2485(7) [2.2341(6)], Ni–P2 2.2268(6) [2.2211(6)], Ni–P3 2.2115(6) [2.2155(7)], Sn–H1 1.91(4) [1.86(4)], Ni–H1 1.52(4) [1.49(4)], P1–Ni–P2 111.49(2) [110.08(2)], C1–Sn–Ni 143.54(6) [143.88(6)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **78** [die eingeklammerten Werte stehen für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül]: C1–Sn 2.202(5) [2.196(5)], Sn–Pd 2.6246(5) [2.6384(5)], Pd–P1 2.4149(14) [2.4004(14)], Pd–P2 2.3624(14) [2.3622(14)], Pd–P3 2.3597(14) [2.3647(14)], Sn–H1 1.96(2) [1.95(6)], Pd–H1 1.77(2) [1.76(6)], C1–Sn–Pd 141.42(13) [142.31(13)], P1–Pd–P2 110.88(5) [109.30(5)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **79**: C1–Sn 2.202(3), Sn–Pt 2.5974(2), Pt–P1 2.4607(8), Pt–P2 2.3087(9), Pt–P3 2.3056(8), Sn–H1 2.625 (bestimmt mittels ORTEP-3 Ver. 2013.1), Pt–H1 1.36(3), C1–Sn–Pt 138.08(8), P1–Pt–P2 107.12(3).

IWASAWA fand in den vergleichbaren, palindromischen PSiP-Derivaten $\text{MeSi}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2(\text{H})\text{M}(\text{PPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), welche über die analoge Syntheseroute zugänglich sind, stützende Befunde für die vom Autor angestellte Hypothese bezüglich der Lage der Metallhydride.^[543] Für das Nickel- und Palladium-Derivat fand keine bzw. keine eindeutige oxidative Addition am Gruppe 10-Metall statt und das Wasserstoffatom verbleibt am Siliciumzentrum mit einer relativ schwachen Wechselwirkung zum Gruppe 10-Metall.^[543] Für das Platin-Derivat konnte jedoch zweifellos eine oxidative Addition erzielt werden.^[543, 544] Das Zinn könnte sich somit in einer Übergangssituation befinden, bei der zwar in allen Fällen eine oxidative Addition stattfindet, aber das Hydrid nur im Falle des Platins direkt am Gruppe 10-Metall lokalisiert ist. Ein weiteres sehr ähnliches Strukturmotiv mit dem Element Germanium fand ebenfalls IWASAWA im Pincer-Komplex $\text{MeGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$, welcher über dieselbe Syntheseroute dargestellt wurde und ebenfalls ein verbrücktes Hydrid aufweist.^[545] Vergleichbare PSnP-Gruppe 10-Hydride konnten vom Autor nicht gefunden werden.

NMR-Spektroskopie: Die oxidativen Additionen der Sn–H-Bindung an die Übergangsmetalle Nickel, Palladium und Platin wird an den Resonanzen der Gruppe 10-metallgebundenen Hydride in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren deutlich. Des Weiteren kann in allen Fällen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Bildung von freiem Triphenylphosphan ($\delta \approx -5 \text{ ppm}$)^[495] beobachtet werden. Durch eine eingeschränkte Dynamik ist in allen Fällen im ^1H -NMR-Spektrum eine Symmetrierniedrigung, in Form von zwei Singulett-Resonanzen für die Trimethylsilylmethyl-Protonen, beobachtbar. Zur besseren Übersicht sind die chemischen Verschiebungen der metallgebundenen Hydrid- (^1H), Phosphor- ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) und Zinn-NMR-Resonanzen (^{119}Sn) in Tabelle 14 zusammengefasst. Die deutliche Hochfeld-Verschiebung, die die Hydride erfahren, weist auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Gruppe 10-Metall hin. Die Hydrid-Resonanzen folgen demselben Verlauf wie die von IWASAWAs Pincer-Komplex $\text{MeSi}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2(\text{H})\text{M}(\text{PPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ($\delta(^1\text{H}) = -4.86 \text{ ppm}$ (**77**), -0.85 ppm (**78**) und -9.30 ppm (**78**) *vs.* -2.90 ppm (Ni), 0.25 ppm (Pd) und -7.88 ppm (Pt)).^[543] Es kann deshalb von ähnlichen Wechselwirkungen ausgegangen werden. Dennoch war, analog zur Röntgenstrukturanalyse, keine eindeutige Lokalisierung der Hydride im Nickel- und Palladium-Derivat per NMR-Spektroskopie möglich. Die Verschiebungsbereiche deuten jedoch auf eine eindeutige Wechselwirkung sowohl zum Zinnatom als auch zum Gruppe 10-Metall hin, da beispielsweise reine Palladiumhydride weiter im Hochfeld ($< -6 \text{ ppm}$)^[546] und tetravalente Zinnhydride weiter im Tieffeld gefunden werden (vgl. Edukt **69**: 7.92 ppm). Zudem zeigt das $\text{MeGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ eine sehr ähnliche chemische Verschiebung für die Hydrid-Resonanz ($\delta(^1\text{H}) = -1.00 \text{ ppm}$), welches ebenfalls verbrückend zwischen dem Germanium- und dem Palladiumatom vorliegt.^[545]

Tabelle 14: Zusammenfassung der metallgebundenen Hydrid- (^1H), Phosphor- ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) und Zinn-NMR-Resonanzen (^{119}Sn) der PSnP-basierten Gruppe 10-Hydrid-Komplexe **77**, **78** und **79** in Benzol- d_6 .

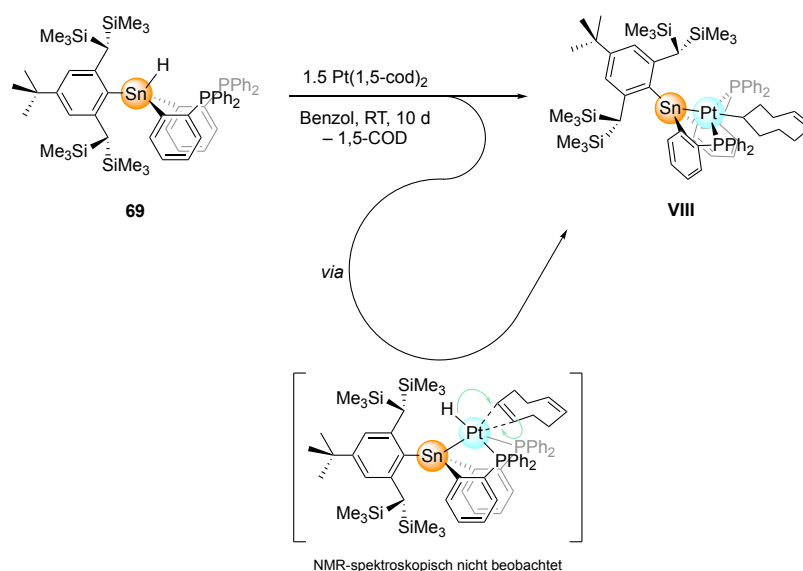
	Ni (77)	Pd (78)	Pt (79)
^1H (400.11 MHz)	−4.86 ppm, dt + Sat. $J_{\text{Sn-H}} = 514 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 34.5 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 13.6 \text{ Hz}$	−0.85 ppm, dt + Sat. $J_{119\text{Sn-H}} = 966 \text{ Hz}$ $J_{117\text{Sn-H}} = 927 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 37.0 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 5.2 \text{ Hz}$	−9.30, dt + Sat. $^1J_{195\text{Pt-H}} = 804 \text{ Hz}$ $J_{\text{Sn-H}} = 97.8 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 65.8 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-H}} = 16.1 \text{ Hz}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 MHz)	46.1 ppm, t; 48.0 ppm, d $^2J_{31\text{P-31P}} = 11.0 \text{ Hz}$	35.1 ppm, t + Sat.; 39.9 ppm, d $^2J_{\text{Sn-31P}} = 914 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-31P}} = 9.2 \text{ Hz}$	20.3 ppm, s + Sat.; 26.8 ppm, d + Sat. $^1J_{195\text{Pt-31P}} = 1756 \text{ Hz}$ $^2J_{31\text{P-31P}} = 13.6 \text{ Hz}$
^{119}Sn (111.92 MHz)	−52 ppm, dd $J_{119\text{Sn-H}} = 516 \text{ Hz}$ $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 880 \text{ Hz}$	−52 ppm, dd $J_{119\text{Sn-H}} = 959 \text{ Hz}$ $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 916 \text{ Hz}$	−1 ppm, d + Sat. $^1J_{195\text{Pt-119Sn}} = 8599 \text{ Hz}$ $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 1515 \text{ Hz}$

Ferner können die NMR-spektroskopischen Daten von **79** mit dem nicht-pincer-basierten und nicht-hydridverbrückten $\text{Ph}_3\text{Sn-PtH}(\text{PCy}_3)_2$ ($\delta(^1\text{H}) = -5.84 \text{ ppm}$, $\delta(^{119}\text{Sn}) = -21.8 \text{ ppm}$) verglichen werden, wenngleich die Hochfeld-Verschiebung der Hydrid-Resonanz von **79** deutlicher ist, weshalb von einem separierten Platin-Hydrid ausgegangen werden kann.^[547] Auch die Platinsatelliten ($^1J_{195\text{Pt-H}} = 804 \text{ Hz}$) sprechen für ein ausschließlich am Platin lokalisiertes Hydrid.^[548]

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass auf Basis der zugrundeliegenden Daten die postulierte Hydrid-Verbrückung zwischen dem Zinnatom und dem Gruppe 10-Metall Nickel und Palladium am plausibelsten erscheint. Im Falle des Platin-Komplexes **79** ist das Hydrid indes zweifelsohne am Platinatom lokalisiert.

Weitere Gruppe 10-Vorstufen: Im Zuge der Darstellung von PSnP-basierten Gruppe 10-Hydriden wurden unter anderem auch Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), Bis(tricyclohexylphosphan)palladium(0) und Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) als Edukte verwendet. In allen Fällen konnte bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 eine Reaktion beobachtet werden, jedoch zeigte lediglich die Umsetzung mit Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) eine mehr oder weniger selektive Reaktion. Im ^1H -NMR-Spektrum kann nach Zugabe von insgesamt 1.5 Äquivalenten (weshalb ist bislang unklar) des Platin-Komplexes und zehn Tagen bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung sowie eine Dunkelbraunfärbung der Lösung beobachtet werden. Der vollständige Umsatz beinhaltet, dass keine Hydrid-Resonanz des Eduktes mehr beobachtbar war. Dies deutet auf die Übertragung des

Hydrid-Substituenten auf eines der 1,5-Cyclooctadiene hin. Eine ähnliche Beobachtung konnte für das Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) gemacht werden. Die intermediär entstehenden Hydrid-Verbindungen zeigen somit Reaktionen mit Olefinen in Form von Hydrometallierungen, wie es von vergleichbaren Verbindungen bekannt ist.^[545] Ein möglicher Reaktionspfad von **69** mit Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) ist in Schema 93 abgebildet.



Schema 93: Möglicher Reaktionspfad von **69** mit Bis(1,5-cyclooctadien)platin(0) unter der Bildung von **VIII**. Das intermediär gebildete Platin-Hydrid konnte nicht beobachtet werden.

Das intermediär gebildete Platin-Hydrid konnte nicht beobachtet werden, jedoch ist dieses, auf Basis der vorherigen Befunde, eine mögliche Zwischenstufe zur Bildung von **VIII**. Eine weitere Möglichkeit wäre ein konzertierter Mechanismus. Im Rahmen der Dissertation war es nicht möglich das Reaktionsprodukt **VIII** sauber zu isolieren, weshalb eine NMR-spektroskopische Untersuchung ausblieb. Dennoch konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C wenige, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden. Die entsprechende Molekülstruktur der erhaltenen Verbindung $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ (**VIII**) ist in Abbildung 96 graphisch dargestellt.

Die Molekülstruktur bestätigt das postulierte Reaktionsprodukt **VIII**. Dabei manifestiert sich ein Platinzentrum, welches eine verzerrt quadratisch planare Geometrie einnimmt ($\text{Sn-Pt-C61 } 175.84^{\circ}$ und $\text{P1-Pt-P2 } 146.72^{\circ}$), weshalb es als Pt^{II} (d^8) interpretiert werden muss.^[327] Außerdem wird somit die Übertragung des Hydrides auf ein 1,5-Cyclooctadien deutlich.

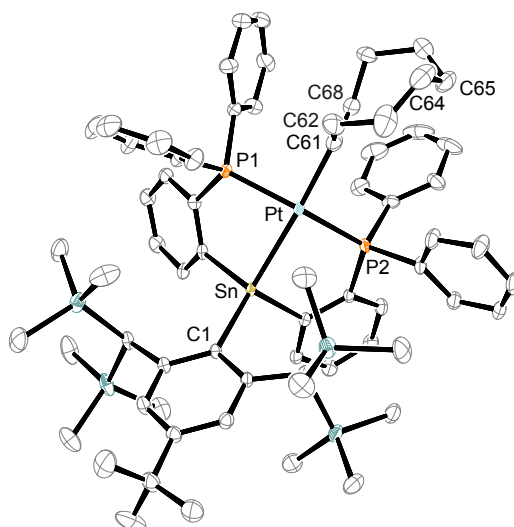


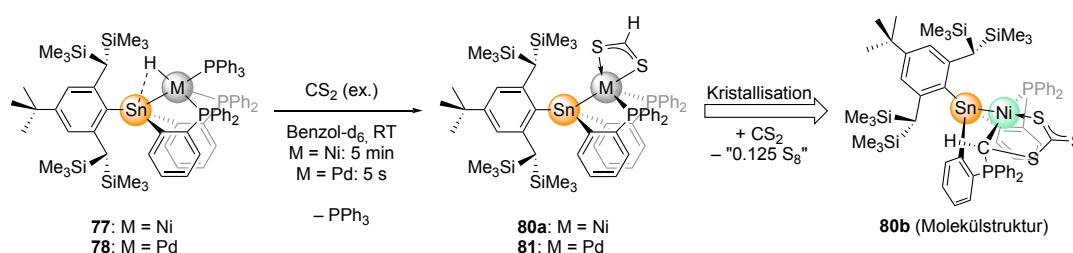
Abbildung 96: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ (**VIII**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Zusätzlich wurde ein stark fehlgeordnetes Lösemittel-Molekül *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.199(3), Sn–Pt 2.6140(2), Pt–P1 2.2662(8), Pt–P2 2.2609(8), Pt–C61 2.080(3), C61–C62 1.483(5), C61–C68 1.4951(10), C64–C65 1.445(5), C1–Sn–Pt 133.88(8), Sn–Pt–C61 175.84(10), P1–Pt–P2 146.72(3).

Unter Hydroplatinierung wird eine Platin-Kohlenstoff-Bindung aufgebaut (Pt–C61 2.080 Å), deren Bindungslänge im Bereich bekannter Bindungen liegt.^[549] Somit verbleibt am Cyclooctenyl-Rest eine Doppelbindung, welche möglicherweise zwischen C64 und C65 lokalisiert ist (1.445 Å), da diese etwas kürzer ist, als die übrigen C–C-Bindungen. Dies sollte jedoch nur unter Vorbehalt diskutiert werden, da an jener Position eine Fehlordnung vorliegt und die durchschnittliche Bindungslänge für C=C-Doppelbindungen 134 pm beträgt.^[25] Eine vergleichbare Reaktivität und ein vergleichbares Strukturmotiv lieferte IWASAWA im Pincer-Komplex $\text{MeGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdEt}$ ^[545] oder auch LIANG im ferner verwandten Pincer-Komplex $\text{N}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})$, welcher über das entsprechende Amin mit $\text{Ni}(1,5\text{-cod})_2$ dargestellt wurde.^[550]

Der vorgestellte Reaktionspfad zeigt, dass die dargestellten PSnP-basierten Gruppe 10-Hydrid-Verbindungen, entsprechend verwandter Komplexe,^[545] allem Anschein nach Hydrometallierungen eingehen, weshalb diese dahingehend weiter untersucht werden könnten. Im Rahmen dieser Dissertation wurden im Bezug auf Olefine indes keine weiteren Untersuchungen unternommen, jedoch bezüglich des Kohlenstoffdisulfids.

4.9.2.6 Gruppe 10 (M = Ni, Pd) – Aktivierung von CS₂

Im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle wurden Hydrometallierungsversuche des Nickel- und Palladium-Hydrids **77** und **78** mit Kohlenstoffdisulfid CS₂ untersucht. Hierzu wurden diese bei Raumtemperatur in Benzol-d₆ mit einem Überschuss an Kohlenstoffdisulfid versetzt. Während die Lösung des Nickel-Derivates **77** sich über fünf Minuten hinweg tief-braun-rot verfärbt, färbt sich das Palladium-Derivat **78** schlagartig leuchtend orange. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung ist eine vollständige Umsetzung zu den Hydrometallierungsprodukten **80a** bzw. **80b** und **81** festzustellen (Schema 94). **80a** und **81** entsprechen Metaldithioformiaten.



Schema 94: Hydrometallierung von Kohlenstoffdisulfid mit **77** und **78** unter der Bildung der Metaldithioformiate **80a** und **81**. Bei der Kristallisation des Nickeldithioformiates **80a** konnte das Produkt **80b** isoliert werden, welches nur durch die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent CS₂ unter der formalen Abspaltung von „ $\frac{1}{8}$ S₈“ gebildet werden kann. Ob die Verbindung überwiegend als **80a** oder **80b** vorliegt, ist bis dato unklar. Sollte sie als **80b** vorliegen, ist das Molekül so dynamisch, dass sich in der NMR-Spektroskopie ein symmetrisches Molekül herausmittelt.

Die Dithioformiate **80** und **81** ließen sich nicht als reine Feststoffe isolieren, da durch den Vorgang des Trocknens unter vermindertem Druck eine unbekannte, unvollständige, im Fall von M = Pd (**81**) indes reversible, Reaktion im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten ist. Dies äußert sich für **81** unter anderem in der Rotfärbung des Feststoffes. Durch die Zugabe von wenigen Tropfen Kohlendisulfid kann dieses Gleichgewicht wieder zum Palladiumdithioformiat **81** verschoben werden. Das Nickel-Derivat **80** zeigt beim Trocknen eine irreversible Weiterreaktion.

Kristallstrukturanalyse: Das Produkt **80b** konnte aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung mit wenigen Tropfen Benzol bei –38 °C isoliert werden. Für M = Pd (**81**) konnten wenige, geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei –38 °C erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 97 zu sehen.

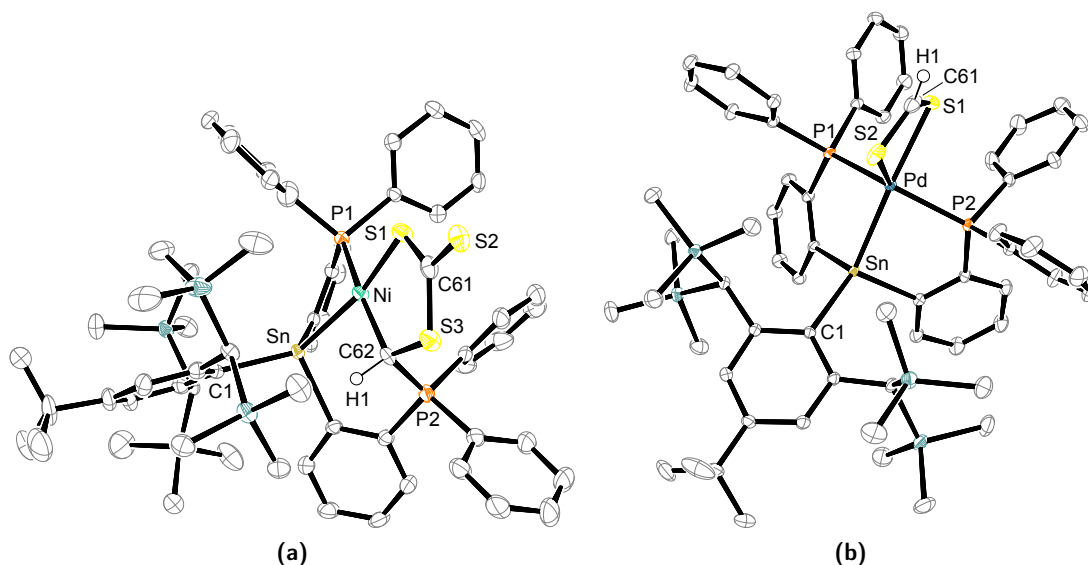


Abbildung 97: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_3\text{H})$ (**80b**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$ und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdS}(\text{CH})\text{S}$ (**81**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome, außer H1, sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Für **80b** wurde zur besseren Übersicht co-kristallisiertes Benzol sowie *n*-Pentan und für **81** co-kristallisiertes Benzol ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **80b**: C1–Sn 2.210(5), Sn–Ni 2.4931(7), Ni–S1 2.1878(15), Ni–P1 2.1661(14), Ni–C62 1.969(5), S1–C61 1.696(6), S2–C61 1.667(6), S3–C61 1.751(6), S3–C62 1.834(6), P2–C62 1.789(6), C1–Sn–Ni 128.89(13), S1–Ni–Sn 167.56(5), C61–S1–Ni 105.1(2), P1–Ni–C62 164.19(17), P1–Ni–Sn 85.33(4), S1–C61–S2 126.0(4), S1–C61–S3 119.3(3), S2–C61–S3 114.7(3), S3–C62–Ni 114.7(3), P2–C62–Ni 107.9(3), P2–C62–S3 109.5(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **81**: C1–Sn 2.1870(11), Sn–Pd 2.56973(12), Pd–P1 2.3191(3), Pd–P2 2.3146(3), Pd–S1 2.4424(3), Pd–S2 2.8166(4), S1–C61 1.6760(16), S2–C61 1.6660(16), C1–Sn–Pd 134.51(3), P1–Pd–P2 136.349(11), P1–Pd–S1 95.845(11), P2–Pd–S1 92.443(11), S1–Pd–Sn 175.993(9), S1–Pd–S2 67.017(12), S1–C61–S2 121.79(8).

Aus der Molekülstruktur von **80b** wird deutlich, dass das Nickelzentrum ($\text{Ni}^{+II} d^8$) verzerrt quadratisch planar vorliegt (S1–Ni–Sn 167.56° und P1–Ni–C62 164.19°). Anhand der Bindungslängen S1–C61 $1.696 \text{ \AA}$ und S2–C61 $1.667 \text{ \AA}$ kann hier von einer delokalisierten Doppelbindung ausgegangen werden (vgl. S3–C61 $1.751 \text{ \AA}$ und S3–C62 $1.834 \text{ \AA}$). Quantenchemische Rechnungen wurden hierzu jedoch nicht durchgeführt. Aus der Molekülstruktur des Palladiumdithioformats wird deutlich, dass das Palladiumzentrum stark verzerrt quadratisch planar vorliegt ($\text{Pd}^{+II} d^8$), bestehend aus Sn, Pd, P1, P2 und S1 (P1–Pd–P2 136.349° und S1–Pd–Sn 175.993°) mit einer zusätzlichen, schwächeren Wechselwirkung mit (Pd–S1 $2.4424 \text{ \AA} < \text{Pd–S2 } 2.8166 \text{ \AA}$). Auch im Dithioformat kann von einer delokalisierten Doppelbindung über S1, C61 und S2 (S1–C61 $1.6760 \text{ \AA}$ und S2–C61 $1.6660 \text{ \AA}$) ausgegangen werden. Auch hierzu wurden

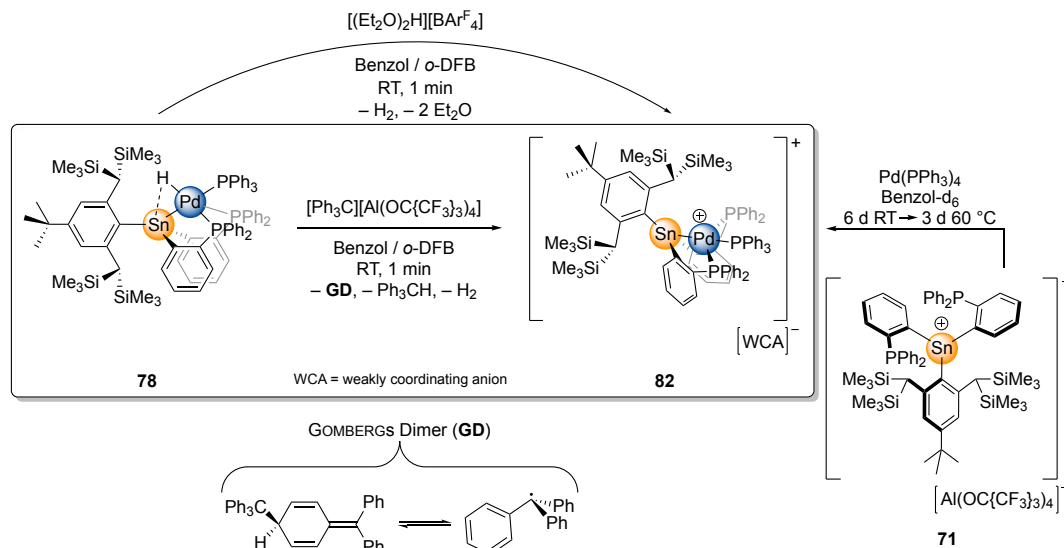
keine unterstützenden quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Dithioformiate des Iridiums sind beispielsweise auch bekannt.^[551] Außerdem ist das Dithioformiat-Strukturmotiv der Gruppe 10-Metalle verwandt mit den gut untersuchten Dithiocarbamaten ebendieser. Aufgrund der Vielzahl an Strukturen sind beispielhaft zwei Literaturstellen in Form von Nickel- und Palladium-Dithiocarbamaten vermerkt.^[552, 553]

NMR-Spektroskopie: Durch eine hohe Symmetrie bzw. eine hohe Dynamik ist in den ^1H -NMR-Spektren für beide Komplexe lediglich eine Singulett-Resonanz für die Trimethylsilylmethyl-Protonen beobachtbar. Ob das Nickel-Derivat überwiegend als Nickeldithioformiat **80a** oder als **80b** vorliegt, ist bis dato unklar. Sollte es als **80b** vorliegen, ist das Molekül so dynamisch, dass sich in der NMR-Spektroskopie ein symmetrisches Molekül herausmittelt. Tieftemperatur-Experimente wurden nicht durchgeführt. Die erfolgreichen Hydrometallierungen werden an der deutlichen Tieffeld-Verschiebung der Hydrid-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum deutlich. Diese können jeweils bei $\delta = 11.91$ ppm in Form eines Triplets, durch die Phosphor-Kopplungen, mit Zinnsatelliten (**80**: $^4J_{\text{Sn-H}} = 26.4$ Hz, $^4J_{31\text{P-H}} = 2.9$ Hz und **81**: $^4J_{\text{Sn-H}} = 47.7$ Hz, $^4J_{31\text{P-H}} = 2.7$ Hz) gefunden werden. Dieser Befund spricht im Falle von **80** tendenziell für die Form **80a**, da eine solche Tieffeld-Verschiebung charakteristisch für Dithioformiat-Protonen ist und beispielsweise für Iridium-Dithioformiate genauso gefunden werden kann.^[551]

Sowohl **77** als auch **78** ist in der Lage Kohlenstoffdisulfid in Form von Hydrometallierungen zu aktivieren, weshalb weitere Aktivierungen kleiner Moleküle vorstellbar sind. Allerdings wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen unternommen. Trotz Berücksichtigung der NMR-spektroskopischen und röntgendiffraktometrischen Daten konnte keine genaue Aufklärung der Struktur des Nickel-Derivats **80** in Lösung und im Festkörper erzielt werden. Das Palladiumhydrid **78** wurde zusätzlich auf eine Hydrid-Abstraktion untersucht, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

4.9.2.7 Gruppe 10 (M = Pd) – Hydrid-Abstraktion

Die Hydrid-Abstraktion am Palladiumhydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (**78**) erfolgt bei Raumtemperatur in einem Benzol/*o*-Difluorbenzol-Gemisch mithilfe des Tri-*n*-butyl-Kations $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (Schema 95). Beide Substanzen werden in gelöster Form miteinander vermischt, wobei sich die Reaktionslösung gelb-orange verfärbt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation wird $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**82**) als orangefarbener Feststoff in 72%iger Ausbeute erhalten. Des Weiteren kann $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$ auch durch die Protonierung und anschließende Wasserstoff-Eliminierung mittels BROOKHARTS Säure^[385] (starke BRØNSTED-Säure) oder ausgehend von der kationischen PSnP-Vorstufe $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) jeweils in einem Benzol/*o*-Difluorbenzol-Gemisch dargestellt werden. Zweiteres zeigt nach längerer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur zusätzlich Nebenprodukte. Im Folgenden soll nur der Hauptreaktionspfad diskutiert werden (Schema 95, Kasten).



Schema 95: Darstellung von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)][\text{WCA}]$ (**82**) durch Hydrid-Abstraktion am Palladiumhydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (**78**). $[\text{WCA}]^- = [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ oder $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$.

Kristallstrukturanalyse: Durch Lösen des nach dem Aufarbeiten resultierenden Öls in *o*-Difluorbenzol und Übersichten mit *n*-Pentan können bei -38°C orangefarbene, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 98 graphisch dargestellt.

Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass das Platinzentrum verzerrt quadratisch planar vorliegt (P1-Pd-P2 139.34° und Sn-Pd-P3 170.06°). Hierdurch wird die d^8 -Elektronenkonfiguration deutlich.^[327]

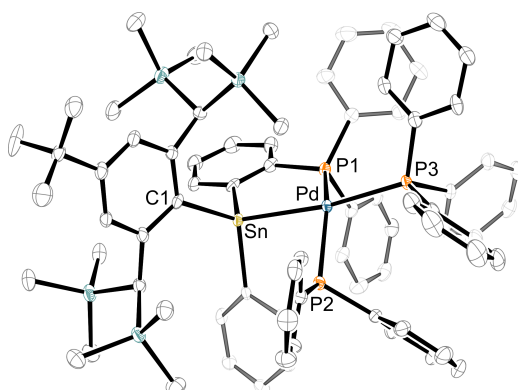


Abbildung 98: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des kationischen Palladiumkomplexes $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**82**) in orthorhombischer Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und das schwach koordinierende Anion $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Zusätzlich wurden die stark fehlgeordneten Lösemittel-Moleküle von *o*-Difluorbenzol und *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn 2.181(5), Sn–Pd 2.6486(5), Pd–P1 2.3531(15), Pd–P2 2.3554(15), Pd–P3 2.4648(14), Sn–Pd–P1 82.88(4), Sn–Pd–P2 81.08(4), Sn–Pd–P3 170.06(4), P1–Pd–P2 139.34(5), P1–Pd–P3 99.60(5), P2–Pd–P3 102.57(5).

Dieses Strukturmotiv ist sehr nah verwandt mit dem $[\text{PhGe}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ von KAMEO und BOURISSOU, welches als katalytisch aktives Intermediat in palladium- und nickel-katalysierten Germa-SUZUKI-Kupplungen isoliert werden konnte.^[554]

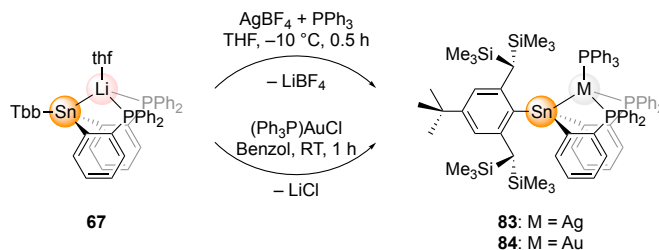
NMR-Spektroskopie: Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung (Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol) der Reaktionslösung wurde deutlich, dass neben der Bildung von Triphenylmethan (s, ≈ 5.37 ppm)^[322] auch GOMBERG's *Dimer* (**GD**)^[359–361] (≈ 4.88 ppm (br.), ≈ 5.82 ppm (dd), ≈ 6.27 ppm (dd)) und Wasserstoff (s, ≈ 4.44 ppm)^[323] beobachtet werden können. Welcher Mechanismus der dennoch selektiven Hydrid-Abstraktion genau zugrunde liegt, ist bis dato unklar und wurde nicht eingehender untersucht. Allenfalls müssen Ein-Elektronenübertragungsreaktionen vonstatten gehen, da **GD** das Dimer des Trityl-Radikals darstellt.^[359–361] Offensichtlich agiert das Trityl-Kation in dieser Reaktion unter anderem als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.^[358]

Aktivierung kleiner Moleküle: Aufgrund der Elektrophilie des kationischen und, wenngleich verzerrt, quadratisch planaren Palladiumzentrums stellt der Komplex **82** eine potentiell katalytisch aktive bzw. reaktive Verbindung dar. Deshalb wurde dieser in Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol auf die Reaktivität gegenüber Wasserstoff- und Ammoniak-Gas getestet: Während mit Wasserstoff innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur NMR-

spektroskopisch keinerlei Wechselwirkungen oder Reaktionen zu registrierten sind, findet mit Ammoniak eine sofortige Aufhellung der orange-gelben Lösung statt. Denkbar wäre eine LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung des elektrophilen Palladium-Kations mit dem nukleophilen Ammoniak-Stickstoff. Da bis dato keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, können keine genauen Aussagen über Produktbildungen gemacht werden. Auf eine tiefergehende NMR-spektroskopische Untersuchung wurde aufgrund dessen verzichtet.

4.9.2.8 Gruppe 11 (M = (Cu), Ag, Au)

Zur Darstellung von PSnP-basierten Münzmetall-Komplexen erwies sich zuallererst Triphenylphosphangold(I)-chlorid als geeignet. Da das Tris(triphenylphosphan)silber(I)-chlorid nicht zielführend war, wurde für die Darstellung des Silber-Analogon ein 1:1-Gemisch aus Silbertetrafluoroborat und Triphenylphosphan verwendet. Dies wurde auf das Kupfer in Form von Kupfer(I)-chlorid und Triphenylphosphan übertragen. Hierbei konnte jedoch kein Produkt isoliert und charakterisiert werden, wenngleich nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Produktbildung plausibel erschien. Während für das Silberderivat bei -10°C in Tetrahydrofuran gearbeitet wurde, konnte die Reaktion für das Gold bei Raumtemperatur in Benzol durchgeführt werden (Schema 96).



Schema 96: Darstellung der Münzmetall-Komplexe $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{M}(\text{PPh}_3)$ (**83**: M = Ag und **84**: M = Au) über Salzmetathesen.

83 kann nach Aufarbeitung als gelber Feststoff in 94%iger Ausbeute erhalten werden. Eine weitere Aufreinigung ist durch Kristallisation aus einer *o*-Difluorbenzol-Lösung bei -38°C möglich. **84** wird nach Kristallisation als orange-gelbe Kristalle (65 %) erhalten. Der Silberkomplex **83** zeigt bei Raumtemperatur über mehrere Tage eine langsame Zersetzung unter Bildung eines grauen Feststoffes, der Goldkomplex **84** zeigt über denselben Zeitraum keinerlei Zersetzung.

Röntgenstrukturanalyse: Die einzig aus *o*-Difluorbenzol bei -38°C erhaltenen Kristalle von **83** waren lediglich zur Konnektivitätsbestätigung ausreichend. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie von **84** konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C erhalten werden. Die ermittelten Molekülstrukturen sind in Abbildung 99 zu sehen.

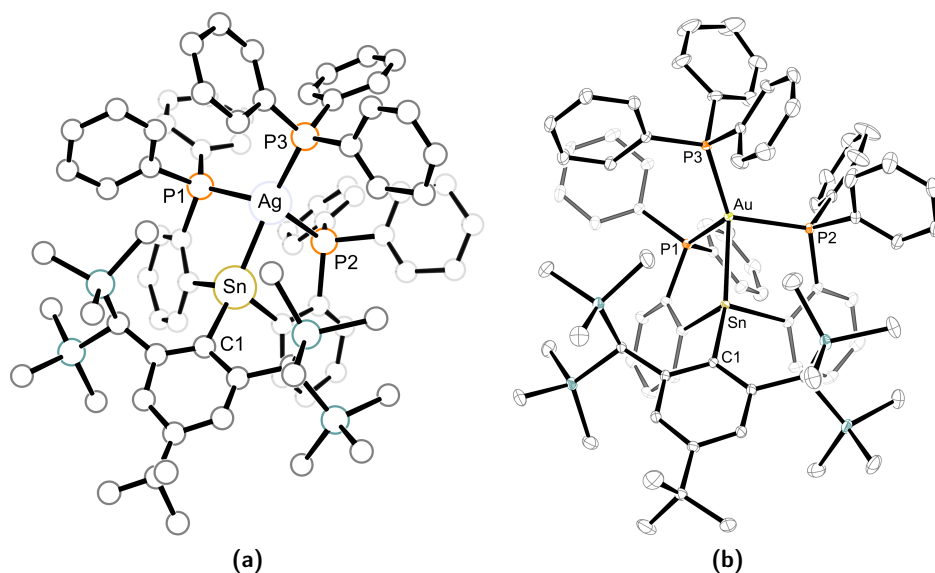


Abbildung 99: (a) PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur des Silberkomplexes $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ag}(\text{PPh}_3)$ (**83**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Aufgrund der schlechten Messparameter wurde auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet, außerdem wurden keine Wasserstoffatome angerechnet. Eine Diskussion der strukturellen Daten ist aus den genannten Gründen nicht angebracht. (b) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**84**) in triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Tetrahydrofuran sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **84**: C1–Sn 2.2091(13), Sn–Au 2.65962(11), Au–P1 2.4727(4), Au–P2 2.4298(4), Au–P3 2.3383(4), C1–Sn–Au 152.50(4), Sn–Au–P3 134.348(9), P1–Au–P2 107.152(13).

Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass **83** und **84** zueinander isostrukturell sind. Beide Münzmetalle sind verzerrt tetraedrisch umgeben (Sn–Au–P3 134.348° und P1–Au–P2 107.152°). Der Sn–Au-Abstand $2.65962 \text{ \AA}$ ist vergleichbar zum dimeren $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Cl})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Au}]_2$ ($2.5769 \text{ \AA}$) von KREBS aus der Arbeitsgruppe WESE-MANN.^[8, 536]

NMR-Spektroskopie: Die PSnP-basierten Triphenylphosphan-Münzmetall-Komplexe zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils Spektren höherer Ordnung. Diese können im Falle des Goldes als AB_2 - und im Falle des Silbers, aufgrund zweier NMR-aktiver Silber-Isotope (51.839 % ^{107}Ag und 48.161 % ^{109}Ag mit jeweils Spin $I = 1/2$), als doppeltes AB_2X -Spinsystem interpretiert werden.^[507] Mithilfe des in TopSpin 4.0.9^[555] implementierten Programms DAISY wurden Simulationen durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren und die entsprechenden Simulationen sind in Abbildung 100 graphisch dargestellt.

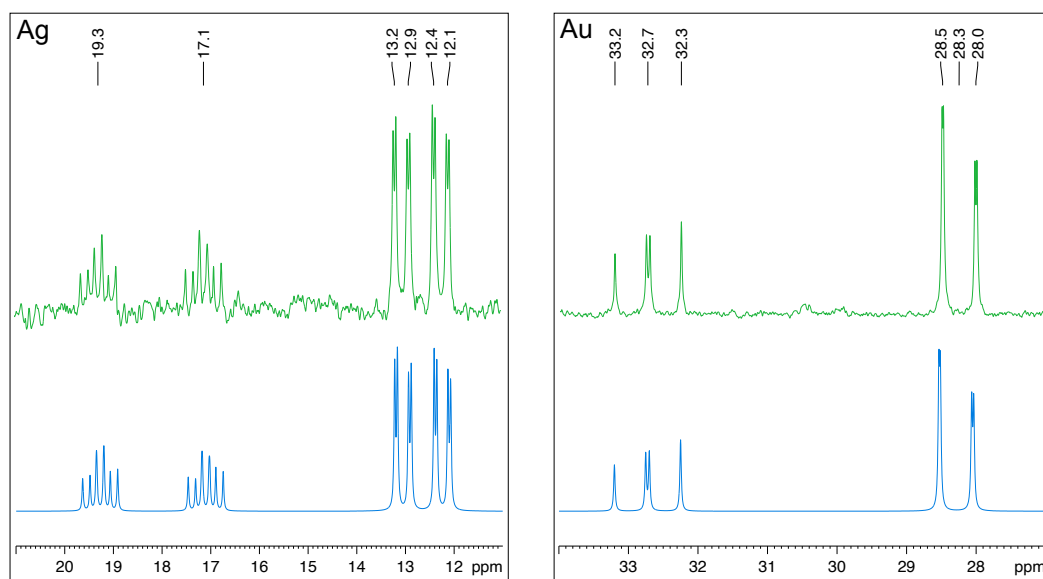


Abbildung 100: Aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161.97 MHz, grün) von **83** (links) und **84** (rechts) und entsprechende Simulationen (blau) als AB_2X - und AB_2 -Spinsysteme mithilfe von DAISY/TopSpin 4.0.9. **83**/ $2 \times \text{AB}_2\text{X}$: 12.7 ppm, $^1J_{^{109}\text{Ag}-^{31}\text{P}} = 140 \text{ Hz}$, $^1J_{^{107}\text{Ag}-^{31}\text{P}} = 122 \text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 46.0 \text{ Hz}$; 18.2 ppm, $^1J_{^{109}\text{Ag}-^{31}\text{P}} = 376 \text{ Hz}$, $^1J_{^{107}\text{Ag}-^{31}\text{P}} = 327 \text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 46.0 \text{ Hz}$. **84**/ AB_2 : 28.3 ppm, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 77.3 \text{ Hz}$; 32.7 ppm, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 77.3 \text{ Hz}$.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt für den Goldkomplex **84** ein einfaches Dublett vom Triplet, während der Silberkomplex **83**, ebenfalls aufgrund der zwei NMR-aktiven Silber-Isotope,^[507] ein komplexeres Spektrum aufweist. Hier können zwei Dubletts vom Dublett vom Triplet beobachtet werden. Es wurde keine Silber-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren sind in Abbildung 101 dargestellt.

Die beobachteten Resonanzen der NMR-Spektren korrelieren mit der Struktur im Festkörper. Des Weiteren können im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund eingeschränkter Dynamik für die Trimethylsilyl-Protonen des Tbb-Liganden zwei Resonanzen beobachtet werden.

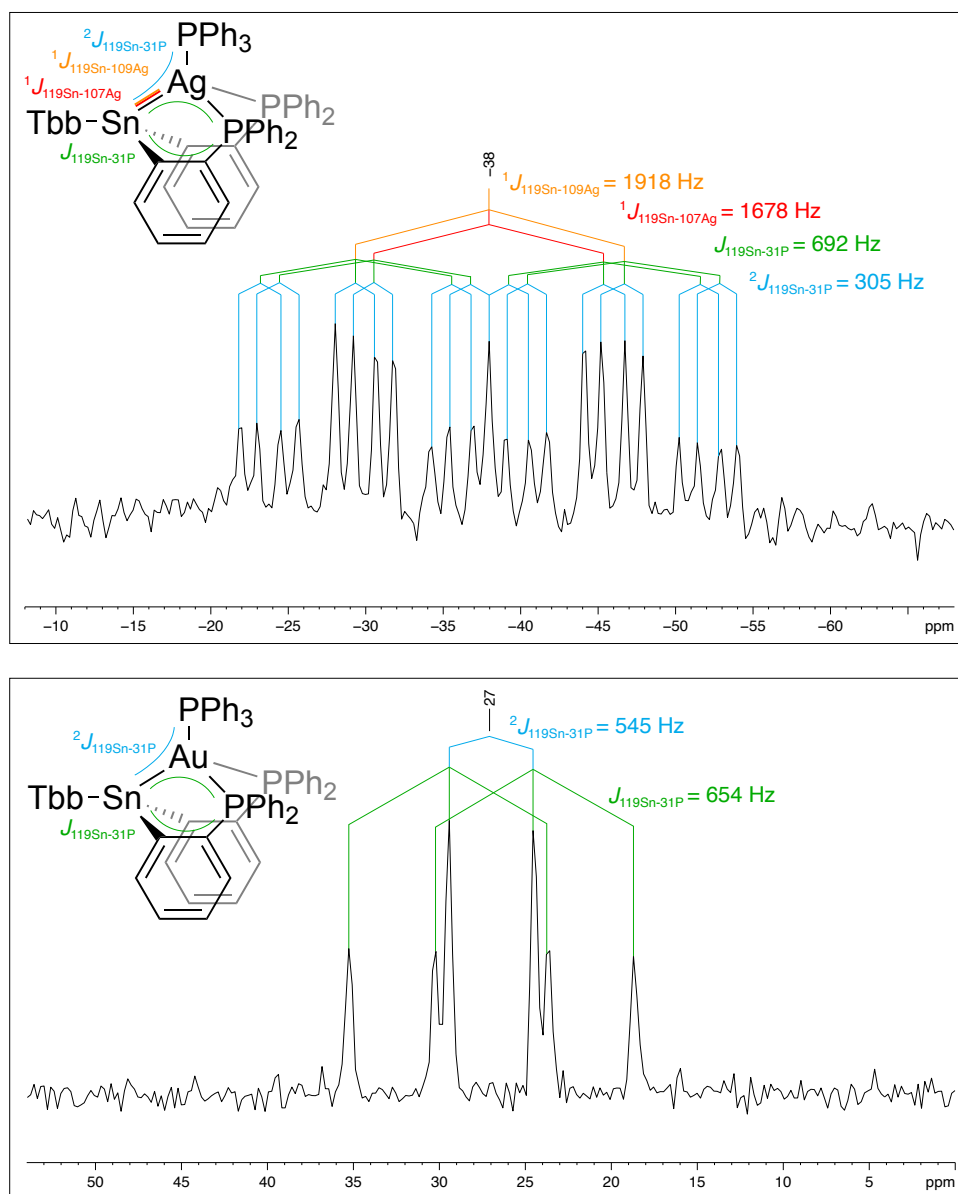


Abbildung 101: Aufgenommene ^{119}Sn -NMR-Spektren (111.92 MHz) von **83** (oben; -38 ppm) und **84** (unten; 27 ppm).

Reaktivitätsuntersuchungen: Aufgrund der thermischen Sensitivität des Silberkomplexes **83** wurden lediglich mit dem Goldkomplex **84** weitere Untersuchungen unternommen. Hierbei sollte zur Erhöhung der Reaktivität versucht werden, das Triphenylphosphan mittels LEWIS-Säuren abzuspalten. Zum Einsatz kamen das Bortrichlorid-Dimethylsulfid- und das Boran-Tetrahydrofuran-Addukt. Im Falle des Bortrichlorids kann über vier Tage bei Raumtemperatur nur zu einem geringen Teil eine unselektive Reaktion beobachtet werden. Mit Boran-Tetrahydrofuran-Addukt kann instantan eine sehr unselektive Reaktion und eine gleichzeitige tiefe Rotfärbung der gelb-orangefarbenen Lösung beobachtet werden. In beiden Fällen konnte weder ein Reaktionsprodukt

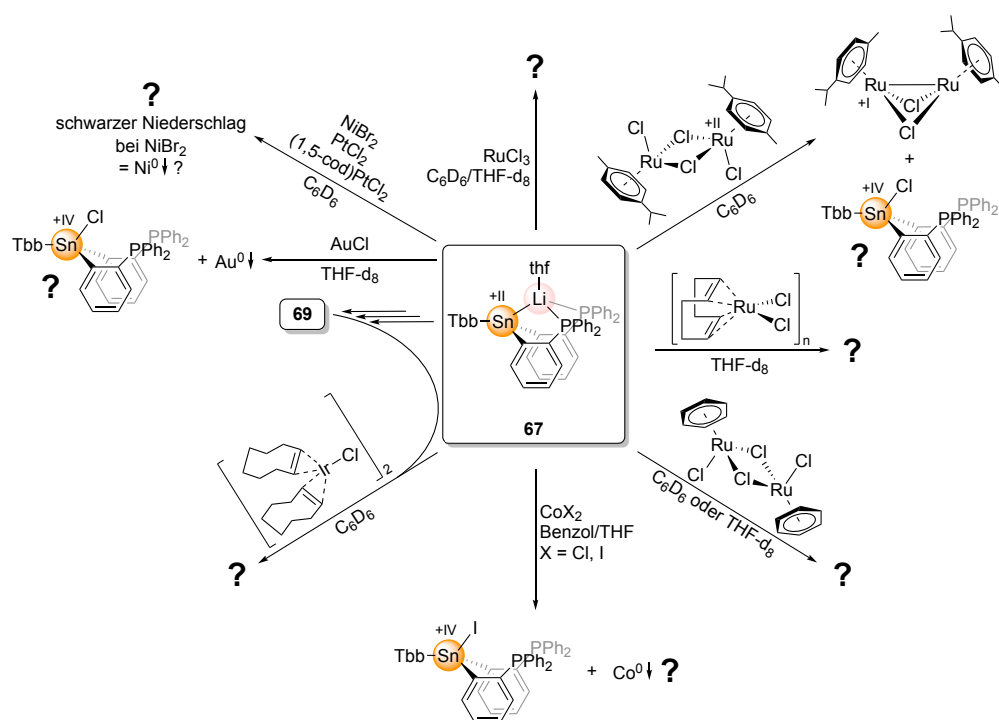
isoliert noch konnten per NMR-Spektroskopie genauere Aussagen über mögliche Produktbildungen gemacht werden. Weitere Reaktionspfade wurden nicht verfolgt.

Neben den isolierten palindromischen PSnP-Pincer-Metallkomplexen soll zu guter Letzt auf nicht erfolgreiche bzw. ausstehende Reaktionen und eine mehrfach beobachtete Reaktivität des PSnP-Pincer-Anions **67** eingegangen werden.

4.9.2.9 Umsetzungen mit weiteren d-Metallen (M = Ru, Co, Ir, Ni, Pt, Au)

Neben den bereits erwähnten, ungewissen Reaktionen des Pincer-Anions **67** mit Gruppe 10-Elektrophilen wie Nickeldibromid, Platindichlorid oder 1,5-Cyclooctadienplatin(II)-chlorid wurden auch Reaktionen mit Cobalt-, Ruthenium- und Iridium-Elektrophilen durchgeführt (Schema 97). Außerdem wurde auch die neutrale PSnP-Vorstufe **69** mit $[(\text{coe})_2\text{IrCl}]_2$ umgesetzt (COE = Cycloocten). Alle Umsetzungen zeigten zwar eine Reaktion, dennoch können für die meisten keine präzisen Aussagen über Produktbildungen getroffen werden. Im Falle des Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimers, des Cobalt(II)-iodids und Gold(I)-chlorids konnten definitiv Redoxreaktionen beobachtet werden. Es konnte zum einen das literaturbekannte Reduktionsprodukt Chloro(*p*-cymol)ruthenium(I)-Dimer^[556] und zum anderen das Oxidationsprodukt von **67** $\text{TbbSnI}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden. Für die Reaktion mit CoX_2 und NiBr_2 konnten schwarze Niederschläge (eventuell elementares Cobalt oder Nickel) und im Falle des AuCl konnte das Ausfallen von elementarem Gold beobachtet werden.

Viele der Reaktionen zeigten zudem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz zwischen -5 und -8 ppm, was vergleichbar mit dem Hydrid **69** und freiem Triphenylphosphan^[495] ist. Diese Verschiebung entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach dem Oxidationsprodukt $\text{TbbSnX}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Diese Reaktionspfade zeigen die Redoxaktivität des PSnP-Pincer-Anions **67** unter Anwesenheit von gewissen Übergangsmetallen. Somit sind dies nicht zu vernachlässigende Nebenreaktionen, vor allem auch in Anbetracht der paramagnetischen Eisenhalogenide **72**, bei denen eine NMR-spektroskopische Charakterisierung erschwert ist.



Schema 97: Reaktivitätsuntersuchungen von **67** mit elektrophilen Übergangsmetallkomplexen und die Reaktion von **69** mit $[(\text{coe})_2\text{IrCl}]_2$.

4.9.3 Koordinationschemie mit Hauptgruppenelementen

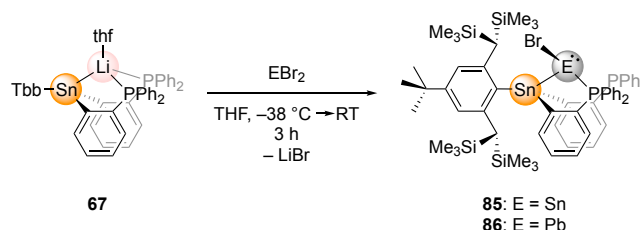
Dieses Kapitel befasst sich schlussendlich mit der Koordinationschemie des phenyl-basierten PSnP-Pincer-Fragmentes an Hauptgruppenmetallen, ausgehend von dem Monoanion **67**.

4.9.3.1 Darstellungsversuche zu den Gruppen 2 und 13

Als Gruppe 2-Verbindungen kamen wasserfreies Calcium- und Bariumdiiodid zum Einsatz. Für die Gruppe 13 wurden Indiumhalogenide in verschiedenen Oxidationsstufen verwendet: Indium(I)-bromid, Indium(II)-chlorid und Indium(III)-bromid. Die Durchführung fand in Tetrahydrofuran(-d₈) statt. Allen Reaktionen ist gemein, dass NMR-spektroskopisch und optisch keinerlei Veränderungen beobachtet werden konnten. Aus diesem Grund wurden die Metalle der Gruppe 2 und das Indium nicht weiter verfolgt.

4.9.3.2 Gruppe 14-Metalle – Bromide

Zur Darstellung der PSnP-basierten Gruppe 14-Metallkomplexe (Sn, Pb) wurde das Monoanion **67** bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tetrahydrofuran mit Zinn(II)- und Blei(II)-bromid in einer Salzmetathese zur Reaktion gebracht (Schema 98).



Schema 98: Darstellung der PSnP-basierten Gruppe 14-Bromide $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{EBr}$ (**85**: $\text{E} = \text{Sn}$ und **86**: $\text{E} = \text{Pb}$) durch Salzmetathese des Monoanions **67** mit EBr_2 .

Nach Aufarbeitung können $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnBr}$ (**85**) als gelber Feststoff in 96%iger und $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbBr}$ (**86**) als orangefarbener Feststoff in 93%iger Ausbeute erhalten werden. Entgegen dem Zinnbromid **85** zeigt das Bleiderivat **86** bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung, weshalb dieses bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wurde. Des Weiteren ist vor allem die Löslichkeit des Bleiderivats **86** in Benzol, Toluol und *n*-Pentan schlecht, in Tetrahydrofuran gut. Die Löslichkeit des Zinnderivats ist in diesen Lösemitteln etwas besser.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten von **85** durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit

n-Pentan bei -38°C erhalten werden. Geeignete Einkristalle von **86** wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C erzielt. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 102 graphisch dargestellt.

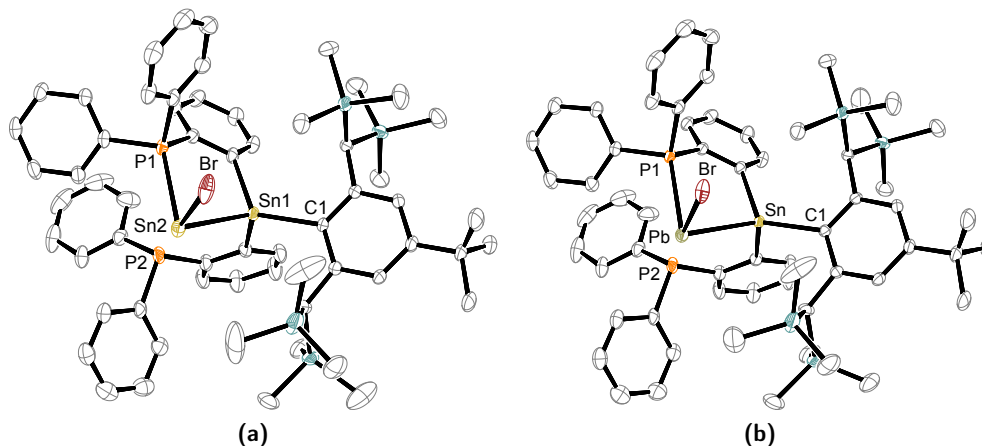


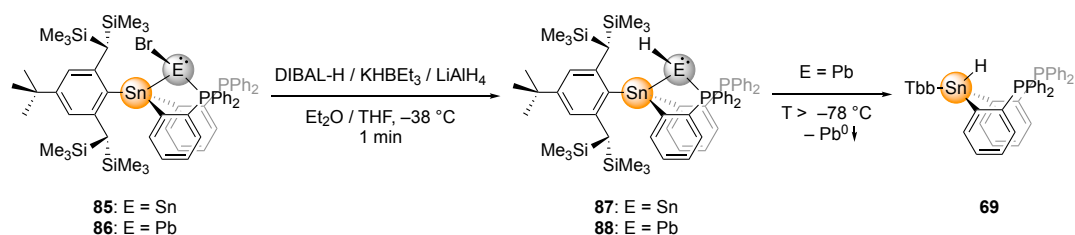
Abbildung 102: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen (a) TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnBr (**85**) und (b) TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PbBr (**86**), jeweils in trikliner Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. In beiden Fällen wurde stark fehlgeordnete Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **85**: C1–Sn1 2.192(2), Sn1–Sn2 2.8975(3), Sn2–Br 2.6758(4), Sn2–P1 2.7126(7), C1–Sn1–Sn2 126.42(7), Br–Sn2–P1 90.238(17), Br–Sn2–Sn1 102.041(10), P1–Sn2–Sn1 77.419(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **86**: C1–Sn 2.188(3), Sn–Pb 2.96531(19), Pb–Br 2.7922(3), Pb–P1 2.8042(7), C1–Sn–Pb 126.39(6), Br–Pb–Sn 102.997(7), Br–Pb–P1 89.753(15), P1–Pb–Sn 75.905(14).

Aus den Molekülstrukturen wird deutlich, dass durch Salzmetathesen erfolgreich, zueinander isostrukturelle, phosphan-stabilisierte Stannyl(IV)-tetrylidene(II) aufgebaut wurden. Zudem wird erkenntlich, dass im Festkörper eine der Phosphan-Koordinationen aufgehoben ist und das vakante p-Orbital am Tetrylidenatom (Sn, Pb) durch die jeweilig andere Phosphaneinheit abgesättigt wird. Das freie Elektronenpaar am Tetryliden wird durch die starke Abwinkelung der E–Br-Bindung ersichtlich (Br–Sn2–Sn1 102.041° und Br–Pb–Sn 102.997°). Die Sn1–Sn2-Bindung des Stannylstannylidens **85** mit 2.8975 Å liegt sehr nahe an der des strukturell verwandten Ar^{*}Sn(Cl)[(C₆H₄)PPh₂]₂SnCl, gefunden von KREBS im Arbeitskreis WESEMANN, mit einer Sn–Sn-Bindungslänge von 2.8837 Å.^[8,557] Beim Darstellungsversuch des analogen Ar^{*}Sn(Cl)[(C₆H₄)PPh₂]₂PbCl in *n*-Hexan berichtete dieser außerdem über eine Redoxreaktion zum Ar^{*}Sn(Cl)₂[(C₆H₄)PPh₂] und Pb⁰. Kürzlich konnte MAGDA ZWEIGART im Rahmen ihrer noch nicht abgeschlossenen Dissertation das Ar^{*}Sn(Br)[(C₆H₄)PPh₂]₂PbBr darstellen.^[558] Dieses ist somit nahe verwandt mit dem Stannylplumbyliden **86**.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund einer ausgeprägten Dynamik kann in beiden Fällen lediglich eine Singulett-Resonanz für die Trimethylsilyl-Protonen beobachtet werden. Die Dynamik äußert sich zusätzlich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche, wider Erwarten, lediglich jeweils eine scharfe Singulett-Resonanz mit den entsprechenden Satelliten zeigen (**85**: 18.9 ppm, $^1J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 386$ Hz; **86**: 21.6 ppm, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 173$ Hz, $J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 35.6$ Hz). Dies bedeutet, dass entgegen der Festkörper-Struktur in Lösung ein dynamisches Wechselspiel zwischen den beiden Phosphan-Koordinationen vonstatten geht. Die ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Resonanz der Tetrylidene können bei -256 ppm bzw. 1860 ppm als Triplets gefunden werden. Diese Verschiebung spricht vor allem beim Stannyliden für eine höhere Koordinationszahl als 3.^[267,268] Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen der Stannyl-Zinnkerne wurden bei -8 ppm (**85**) und 673 ppm ($^1J_{207\text{Pb}-119\text{Sn}} = 16828$ Hz, **86**) als Singulets detektiert. Dieser extreme Unterschied ist durch den Einfluss des Schweratoms Blei auf den Zinnkern zu verstehen. Eine solche starke Tieffeld-Verschiebung des tetravalenten Zinnkerns ist auf den SO-HALA-Effekt (engl. spin-orbital heavy-atom effect on the light-atom) zurückzuführen, bei dem es durch Spin-Bahn-Kopplungen vom Schweratom Blei zu starken Entschirmungen des benachbarten Zinnkerns kommt.^[119–121]

4.9.3.3 Gruppe 14-Metalle – Hydride

Als Hydrid-Spender für die Tetrylidene **85** und **86** wurden erfolgreich Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Kaliumtriethylborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid verwendet. Am geeignetsten stellte sich für beide Fälle Lithiumaluminiumhydrid heraus. Die Reaktionen erfolgten bei -38°C in Tetrahydrofuran oder Diethylether (Schema 99).



Schema 99: Darstellung der PSnP-basierten Gruppe 14-Hydride $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{EH}$ (**87**: E = Sn und **88**: E = Pb).

Während das Zinnhydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) bei Raumtemperatur gehandhabt und bei -38°C für mehrere Wochen zersetzungsfrei gelagert werden kann, müssen für das Bleihydrid deutlich aufwändigere Maßnahmen getroffen werden. Das Bleihydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbH}$ (**88**) ist extrem temperatur-, licht- sowie luftsensitiv und zeigt in Lösung bereits bei -38°C binnen eines Tages Anzeichen einer

Zersetzung, erkennbar an der Verfärbung der grün-gelben Lösung über zu Rot und das Abscheiden eines Bleispiegels. Beim Versuch das Lösemittel unter vermindertem Druck zu entfernen, kann ebenfalls, selbst unter Kühlung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, eine Zersetzung beobachtet werden, weshalb aus der Reaktionslösung kristallisiert werden muss. Bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann über Nacht eine vollständige Zersetzung beobachtet werden, bei Raumtemperatur binnen zwei Stunden. Bei der Zersetzung bildet sich in hoher Selektivität visuell sichtbares, elementares Blei und ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtbares $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) sowie in sehr geringer Menge molekularer Wasserstoff. Die Verbindung wurde nie in größeren Mengen als Feststoff isoliert, lediglich in geringer kristalliner Ausbeute. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte *in situ* bei tiefen Temperaturen. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde unter Lichtausschluss und unter Kühlung aller verwendeter Utensilien (Spritzen, Kanülen, Spritzenfilter, NMR-Rohr, etc.) gearbeitet. Das Zinnhydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) kann mit 95%iger Ausbeute als beigefarbener Feststoff isoliert werden.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle von **87** für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielt werden. Von **88** konnten geeignete Einkristalle über Nacht aus einer konzentrierten, filtrierten Reaktionslösung in Diethylether erhalten werden. Die beiden Molekülstrukturen sind in Abbildung 103 zu sehen.

Aus den Molekülstrukturen wird erkenntlich, dass die zueinander isostrukturellen, phosphan-stabilisierten Stannyl(IV)-tetryliden(II)-hydride erfolgreich dargestellt werden können. Erneut zeigt sich, analog zu den Edukten, im Festkörper eine Aufhebung einer der Phosphan-Koordinationen, wobei das vakante p-Orbital am Tetrylidenatom (Sn, Pb) durch das jeweils andere Phosphan abgesättigt wird. Das freie Elektronenpaar am Tetryliden wird durch die starke Abwinkelung der E–H-Bindung deutlich (auf die Diskussion der E–H-Bindungslängen und Sn–E–H-Bindungswinkel wird aufgrund der allgemein unsicheren Wasserstoff-Positionsbestimmung in röntgendiffraktometrischen Messungen verzichtet). Die Bindungslängen Sn1–Sn2 mit $2.8536\text{ \AA}$ und Pb–Sn mit $2.9271\text{ \AA}$ sind etwas kürzer als in den Edukten **85** und **86**. Vergleichbare Struktur motive konnten vom Autor nach bestem Wissen und Gewissen nicht gefunden werden.

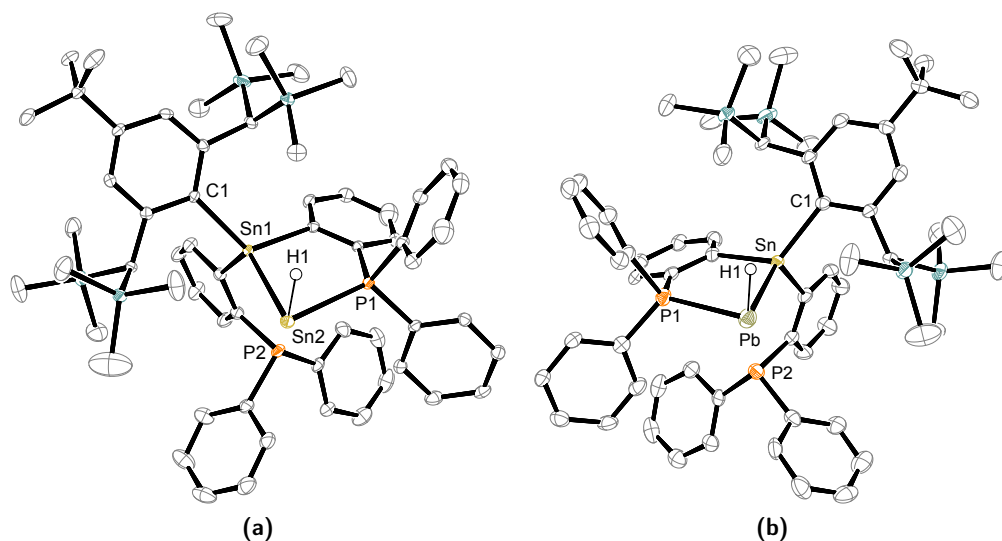


Abbildung 103: ORTEP-Darstellungen der isostrukturellen Molekülstrukturen (a) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) und (b) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbH}$ (**88**), jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und zwei Moleküle co-kristallisiertes *n*-Pentan (**87**) bzw. ein Molekül co-kristallisierter Diethylether (**88**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Das Wasserstoffatom H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **87**: C1–Sn1 2.197(3), Sn1–Sn2 2.8536(3), P1–Sn2 2.6701(9), Sn2–H1 1.700(17), C1–Sn1–Sn2 121.44(9), P1–Sn2–Sn1 79.03(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **88**: C1–Sn 2.181(6), Pb–Sn 2.9271(19), Pb–P1 2.755(3), Pb–H1 1.85(2), C1–Sn–Pb 120.51(16), P1–Pb–Sn 78.32(6).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum ist für das Zinnhydrid **87** bei Raumtemperatur, aufgrund einer hohen Dynamik, nur eine Resonanz für die Trimethylsilyl-Protonen sichtbar. Dieses spaltet bei tiefen Temperaturen (-60°C) für **87** und auch **88** in zwei breite Signale auf. Entgegen dem Zinnbromid **85** ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Zinnhydrids **87** ein sehr breites Signal bei Raumtemperatur zu beobachten (13.4 ppm, Benzol- d_6). Dies bedeutet, dass in diesem Fall das Lösungsstrukturverhalten in Richtung der Festkörper-Struktur tendiert, stärker als bei den entsprechenden Bromid-Verbindungen, die jeweils ein scharfes Singulett aufweisen. Es geht ein deutlich weniger dynamisches Wechselspiel zwischen den beiden Phosphan-Koordinationen vorstatten, da der Koaleszenzpunkt deutlich höher liegt. Bei welcher Temperatur der Koaleszenzpunkt vorliegt, wurde nicht überprüft.

Beim Herunterkühlen auf -60°C kann der Tieftemperatur-Grenzfall mit zwei Singulett-Resonanzen, welche von Zinnsatelliten flankiert sind, beobachtet werden (-11.1 ppm, $^3J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 281$ Hz und 35.9 ppm, $^1J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1416$ Hz). Die Dynamik kann somit eingefroren werden. Das deutlich dynamischere Bleihydrid **88** zeigt selbst bei

-10°C noch eine Singulett-Resonanz mit Bleisatelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (7.8 ppm, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 720\text{ Hz}$). Die Existenz des Plumbylidenhydrids kann eindeutig über die ^1H -gekoppelte ^{207}Pb -NMR-Resonanzen bewiesen werden (393 ppm, dt, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 1128\text{ Hz}$, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 725\text{ Hz}$). Diese ist zudem deutlich weiter hochfeld-verschoben als im Bleibromid **86**. Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz des Zinnhydrides (-624 ppm , d, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1407\text{ Hz}$) besitzt eine zu große Linienbreite, in der die Sn–H-Kopplung untergeht. Diese Verschiebung ist ebenfalls einer höheren Koordinationszahl als 3 geschuldet, durch eine Wechselwirkung mit beiden Phosphanen.^[267, 268] Die Stannyl-Zinnkern-Resonanzen mit den entsprechenden Satelliten sind mit -19 ppm (**87**, $^1J_{119\text{Sn}-\text{Sn}} = 5751\text{ Hz}$) und 221 ppm (**88**, $^1J_{207\text{Pb}-119\text{Sn}} = 13523\text{ Hz}$) vergleichbar mit den Edukten. Jedoch ist der SO-HALA-Effekt (engl. spin-orbit heavy-atom effect on the light-atom)^[119–121] auf den Stannyl-Zinnkern weniger drastisch als beim Bromid **85**. Dafür kommt dieser jedoch bei der Bleihydrid-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum deutlich zum Tragen. Diese kann als Singulett bei 27.47 ppm gefunden werden und ist flankiert von charakteristischen Zinn- und Bleisatelliten, die mit dem ^{207}Pb -NMR-Spektrum konsistent sind ($^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 1133\text{ Hz}$, $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 151\text{ Hz}$). Die Zinnhydrid-Resonanz wurde bei 7.69 ppm detektiert und liegt im Bereich der aromatischen Protonen-Signale ($^1J_{\text{Sn}-\text{H}} = 94.2\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 12.7\text{ Hz}$). Die Triplet-Aufspaltung durch die Phosphorkerne verdeutlicht erneut das dynamische Verhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum des Bleihydrids **88** ist in Abbildung 104 graphisch dargestellt.

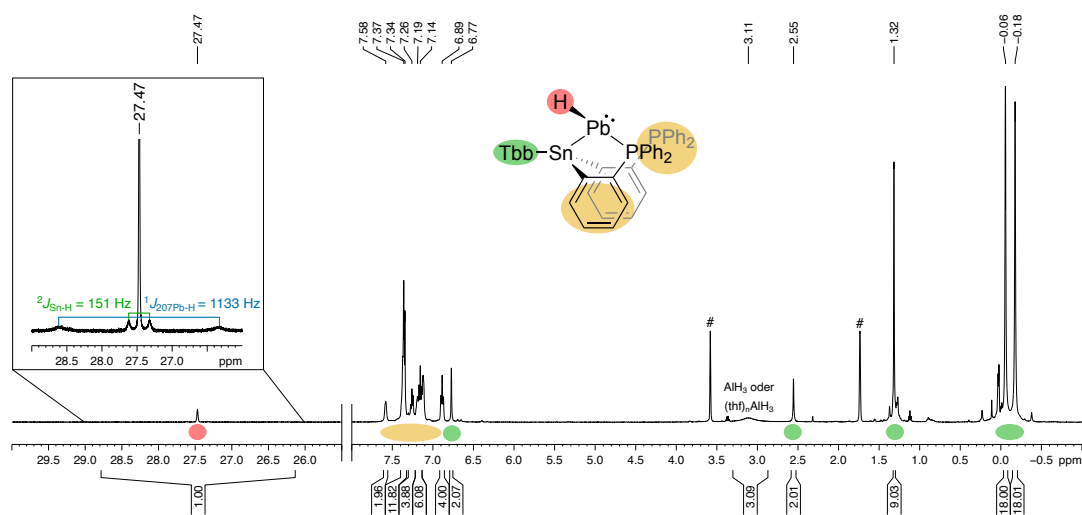
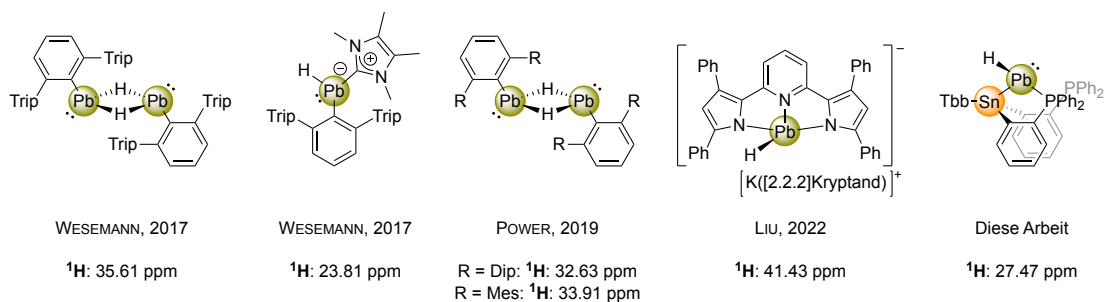


Abbildung 104: ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz) der Reaktionslösung von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbBr}$ (**86**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran- d_8 bei -60°C . Hierbei wird das Bleihydrid $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbH}$ (**88**) beobachtet. AlH_3 bzw. $(\text{thf})_n\text{AlH}_3$ resultiert als Nebenprodukt (ca. 3.11 ppm).

Das breite Signal bei 3.11 ppm könnte den Hydriden des als Nebenprodukt anfallenden Alans AlH_3 oder Alan-Tetrahydrofuran-Addukts $(\text{thf})_n\text{AlH}_3$ zugeordnet werden, da die Hydrid-Resonanzen der *N*-Methylpyrrolidin-Addukte des Alans bei ähnlichen Verschiebungen gefunden werden.^[559]

Einordnung in die Literatur: Derartige Struktur motive sind dem Autor nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt. Im folgenden Schema 100 sind alle literaturbekannten, strukturell charakterisierten Organoblei(II)-hydrid-Verbindungen und das dargestellte Blei(II)-hydrid **88** graphisch zusammengefasst.



Schema 100: Literaturbekannte, strukturell charakterisierte Organoblei(II)-hydride in Gegenüberstellung mit dem dargestellten $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbH}$ (**88**) und deren ^1H -NMR-Hydrid-Resonanzen.^[75, 560, 561] Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl; Tbb = 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl.

Aus dem Schema wird allem voran deutlich, dass alle literaturbekannten Blei(II)-hydride, außer einem kürzlich publizierten anionischen Bleihydrid,^[561] arylgebunden sind. Im Falle von **88** handelt es sich um das erste phosphan-stabilisierte stannylgebundene Blei(II)-hydrid. Die chemische Verschiebung der Hydrid-Resonanz liegt mit 27.47 ppm im ^1H -NMR-Spektrum weiter im Hochfeld als die der hydrid-verbrückten Blei(II)-hydride und als die des stickstoff-komplexierten Plumbylidenhydrids.^[75, 560, 561] Aufgrund der Absättigung des p-Orbitals ist die Verschiebung von **88** am besten mit dem NHC-stabilisierten Blei(II)-hydrid aus der Arbeitsgruppe WESEMANN vergleichbar, wobei die Resonanz des stannyl-basierten Blei(II)-hydrids **88** tieffeld-verschoben ist.^[75] Die ^{207}Pb -NMR-Resonanz manifestiert ein umgekehrtes Verhalten mit 393 ppm *vs.* 894 ppm,^[75] wobei derartige Differenzen in der ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie nicht überbewertet werden sollten.^[273, 274]

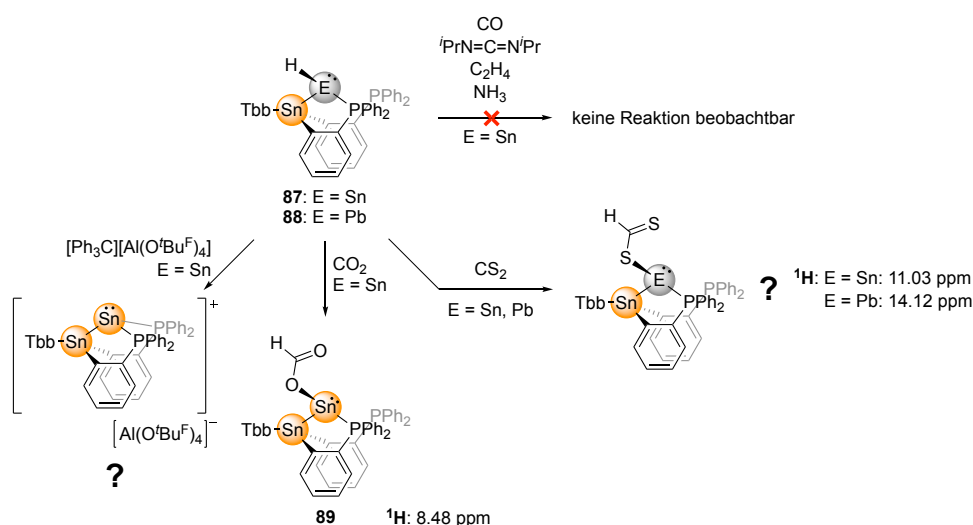
Die Hydrid-Resonanz des Zinn(II)-hydrids **87** kann mit 7.69 ppm am besten mit dem dreifach koordinierten NHC-stabilisierten $\text{Ar}^*\text{SnH}(\text{EtNHC})$ (6.93 ppm) von SINDLINGER aus der Arbeitsgruppe WESEMANN verglichen werden,^[299] da die Resonanz des entfernt vergleichbaren Pincer-Zinn(II)-hydrids ($^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{SnH}$ ($^{\text{R}}\text{NacNac}$ = β -Diketiminat)

von der Gruppe um ROESKY mit 13.83 ppm signifikant weiter tieffeld-verschoben ist.^[123] Ein Grund hierfür könnte eine im zeitlichen Mittel höhere Koordinationszahl des Zinnkerns in Verbindung **87** sein, aufgrund einer möglichen Vierfachkoordination durch die Phosphane.

Im Fokus stand auch hier die Aktivierung kleiner Moleküle in Form von Hydrotetrylidenierungen. Auf diese soll im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden.

4.9.3.4 Gruppe 14-Metalle – Reaktivitätsübersicht

Der hohen Empfindlichkeit des Bleihydrids **88** geschuldet, wurde dieses lediglich mit Kohlenstoffdisulfid auf seine Reaktivität untersucht. Das Zinnhydrid **87** hingegen wurde gegenüber Ammoniak-Gas sowie ungesättigten Verbindungen wie Kohlenmonoxid, Ethen und Di-*iso*-propylcarbodiimid untersucht (Schema 101). In keinem Fall konnte NMR-spektroskopisch oder visuell eine Reaktion registriert werden. Lediglich mit Kohlenstoffdisulfid und dem leichteren Analogon Kohlenstoffdioxid findet eine Reaktion statt. Auch das Bleihydrid **88** zeigt mit Kohlenstoffdisulfid eine Reaktion.



Schema 101: Übersicht über die Reaktivitätsuntersuchungen der Stannyltetrylidenhydride $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{EH}$ (**87**: E = Sn und **88**: E = Pb).

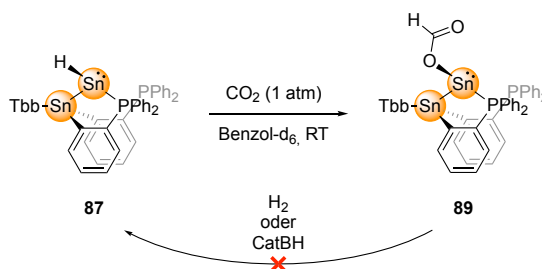
Die Reaktionen mit Kohlenstoffdisulfid zeigen in beiden Fällen im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzen bei 11.03 ppm (Sn) und 14.12 ppm (Pb), was für erfolgreiche Hydroelementierungen unter Bildung der Dithioformate spricht. Das Bleihydrid wurde bei -38°C zur Reaktion gebracht und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsprodukt dessen zeigt bereits bei Raumtemperatur über Nacht Zersetzungsreaktionen.

Weder das Reaktionsprodukt des Zinnhydrids noch das des Bleihydrids konnte isoliert oder gar charakterisiert werden. Eine Aufreinigung im Rahmen der Dissertation war ebenfalls nicht möglich, weshalb die Umsetzungen nicht weiter verfolgt wurden.

Eine Hydrid-Abstraktion am Zinnhydrid **87** mittels Trityl-Kation ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$) war zwar allem Anschein nach laut NMR-Spektroskopie erfolgreich, allerdings zeigte das Produkt bei Raumtemperatur eine Weiterreaktion und es war nicht möglich, ein Produkt zu isolieren. Auch diese Reaktion wurde nicht weiter verfolgt. Im Folgenden soll lediglich auf die Hydrostannylierung bzw. Hydrostannyldenierung am Kohlenstoffdioxid eingegangen werden.

4.9.3.5 Gruppe 14-Metalle – Aktivierung von CO_2

Die Aktivierung von kleinen Molekülen wie CO_2 in Form von Hydroelementierungen der Gruppe 14 sind bekannte Reaktionen in der Literatur.^[124, 125, 562] Für die Reaktion wurde die beige-gelbe Lösung von **87** bei Raumtemperatur mit Kohlendioxid (1 atm) umgesetzt (Schema 102). Nach Aufarbeitung kann $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnO}(\text{CH})\text{O}$ (**89**) als gelber, raumtemperatur-stabiler Feststoff in 91%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 102: Hydrostannyldenierung von Kohlenstoffdioxid mit $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) unter Bildung des Stannyldenformats **89**.

Eine Rückreaktion zu $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) mittels Wasserstoff-Gas unter der Bildung von Ameisensäure war nicht möglich, da keine Reaktion stattfand. Mit Catecholboran (CatBH) konnte ebenfalls nicht die Rückbildung von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) erzielt werden, lediglich ein unselektiver Reaktionsverlauf zu unbekannten Produkten.

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle von **89** für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 105 zu sehen.

Aus der Molekülstruktur wird deutlich, dass die Hydrostannylidenierung unter Bildung des Zinnformiats **89** erfolgreich war. Dabei ist, entsprechend der Edukte, eine der beiden Phosphan-Koordinationen im Festkörper aufgehoben. Die Absättigung des vakanten p-Orbitals erfolgt durch ein einzelnes Phosphan. Das Stannyliden ist nach wie vor intakt, was an der starken Abwinkelung der Sn2–O1-Bindung (O1–Sn2–Sn1 90.87°), also am freien Elektronenpaar am Zinnatom Sn2, deutlich wird. Die Zinn-Zinn-Bindung ist mit Sn1–Sn2 2.8939 Å etwas länger als im Zinnhydrid **87**. Durch die Reaktion von (DipNacNac)SnH mit CO₂ erzielte ROESKY das gut vergleichbare Stannylidenformiat (DipNacNac)SnO(CH)O.^[562] Die gefundenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen O1–C61 1.2880 Å und O2–C61 1.2046 Å im Formiat sind in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen im Formiat von ROESKY (C–O: 1.299 Å und 1.209 Å).^[562]

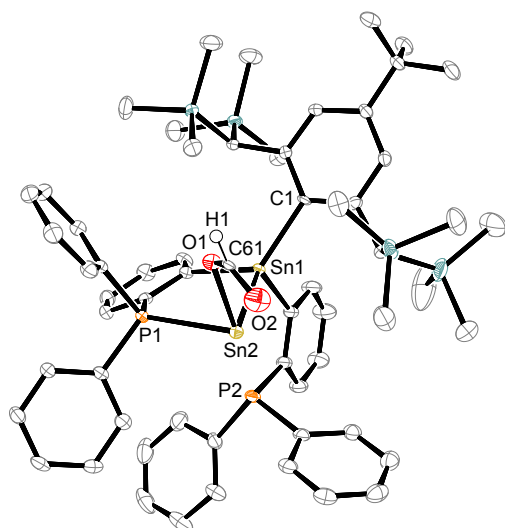


Abbildung 105: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnO(CH)O (**89**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome, außer H1, sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Zusätzlich wurden die stark fehlgeordneten Lösemittel-Moleküle *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[410, 411] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–Sn1 2.200(2), Sn1–Sn2 2.8939(2), P1–Sn2 2.6945(6), O1–C61 1.2880(10), O2–C61 1.2046(10), O1–Sn2 2.1728(18), C1–Sn1–Sn2 125.51(6), C61–O1–Sn2 109.90(13), O1–Sn2–P1 80.53(5), O1–Sn2–Sn1 90.87(4), P1–Sn2–Sn1 77.980(13), O1–C61–O2 128.3(2).

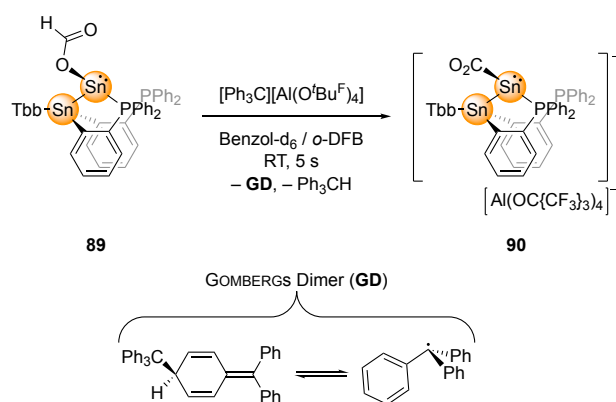
NMR-Spektroskopie: Generell spricht das ¹H-NMR-Spektrum für eine hohe Symmetrie und eine ausgeprägte Dynamik. Deshalb ist lediglich eine Singulett-Resonanz für die Trimethylsilyl-Protonen zu beobachten. Entgegen der einfachen Phosphan-Koordination im Festkörper, ist in Lösung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur eine Singulett-Resonanz mit Zinnsatelliten zu beobachten (24.5 ppm, $J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 452$ Hz). Dies spricht für eine wechselhafte, dynamische Interaktion der beiden Phosphan-Einheiten

mit dem Stannyliden. Die Resonanz des Formiatprotons im ^1H -NMR-Spektrum ist diagnostisch im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 8.48 ppm zu finden. Dieses ist vergleichbar mit dem Formiat $(^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{SnO}(\text{CH})\text{O}$ (8.97 ppm).^[562] Auch die ^{119}Sn -NMR-Resonanz des Stannyliden-Zinnkerns ist mit -365 ppm fast identisch zu der Verschiebung im Formiat $(^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{SnO}(\text{CH})\text{O}$ (-360 ppm).^[562] Ein Grund für die vergleichsweise starke Hochfeld-Verschiebung könnte eine im zeitlichen Mittel höhere Koordinationszahl des Zinnkerns im Formiat **89** sein, die durch eine Vierfachkoordination des Zinnkerns bedingt durch die Phosphane zustande kommt. Der Stannyl-Zinnkern wurde bei 43 ppm detektiert ($^1J_{119\text{Sn-Sn}} = 7106$ Hz).

Zu guter Letzt sollte versucht werden den Formiat-Wasserstoff als Hydrid zu abstrahieren.

4.9.3.6 Gruppe 14-Metalle – Hydrid-Abstraktion am Stannylidenformiat

Die Hydrid-Abstraktion am $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnO}(\text{CH})\text{O}$ (**89**) erfolgte mittels Trityl-Kation $([\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4])$ in Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol bei Raumtemperatur (Schema 103). Nach Aufarbeitung kann $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{SnCO}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**90**) als raumtemperatur-stabiler, gelber, kristalliner Feststoff (67 %) erhalten werden.



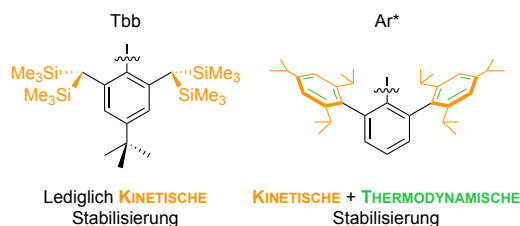
Schema 103: Hydrid-Abstraktion am Stannylidenformiat **89** mittels Trityl-Kation $([\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4])$ unter der Bildung von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{SnCO}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**90**).

Kristallstrukturanalyse: Im Rahmen dieser Dissertation gelang es nicht geeignete Einkristalle von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{SnCO}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**90**) für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Aus diesem Grund konnte die tatsächliche Struktur nicht aufgeklärt werden. Es ist somit unklar, welche Bindungsverhältnisse am Zinnatom und in der OCO-Einheit vorherrschen. Ein potentiell vergleichbares Strukturmotiv konnte vom Autor in der Literatur nach bestem Wissen und Gewissen nicht gefunden werden.

NMR-Spektroskopie: Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung (Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol) der Reaktionslösung wird deutlich, dass die Resonanz des Formiat-Protons verschwindet. Gleichzeitig kann neben der Bildung von Triphenylmethan (s, ≈ 5.37 ppm)^[322] auch GOMBERG's *Dimer* (**GD**)^[359–361] (≈ 4.88 ppm (br.), ≈ 5.82 ppm (dd), ≈ 6.27 ppm (dd)) beobachtet werden. Nichtsdestotrotz scheint die Hydrid-Abstraktion selektiv zu verlaufen. Der zugrundeliegende Mechanismus wurde nicht aufgeklärt. Allerdings müssen diesem Ein-Elektronenübertragungsreaktionen zugrunde liegen, da **GD** das Dimer des Trityl-Radikals darstellt und das Trityl-Kation offensichtlich neben der Hydrid-Abstraktion (LEWIS-Säure) als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel agiert.^[358–361] Dem ^1H -NMR-Spektrum ist eine hohe Dynamik in Lösung zu entnehmen, da lediglich eine Singulett-Resonanz für die Trimethylsilyl-Protonen beobachtet wird. Dies deckt sich mit der einzelnen Singulett-Resonanz mit Zinnsatelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (37.2 ppm, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1671$ Hz, $^1J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1597$ Hz, $J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 25.0$ Hz). Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz des Stannyliden-Zinnkerns ist erneut stark hochfeld-verschoben (-527 ppm). Auf der zeitlichen Skala des NMR-Experimentes ist somit eine höhere Koordinationszahl am Stannyliden-Zinnkern in Verbindung **90** detektierbar. Dies könnte einer Vierfachkoordination des Zinnkerns, bedingt durch die Phosphane, geschuldet sein. Eine endgültige Strukturaufklärung blieb leider auch über die NMR-Spektroskopie aus, weshalb über die potentielle Struktur lediglich spekuliert werden kann, wenngleich eine Hydrid-Abstraktion des Formiat-Wasserstoffs eindeutig bestätigt werden konnte.

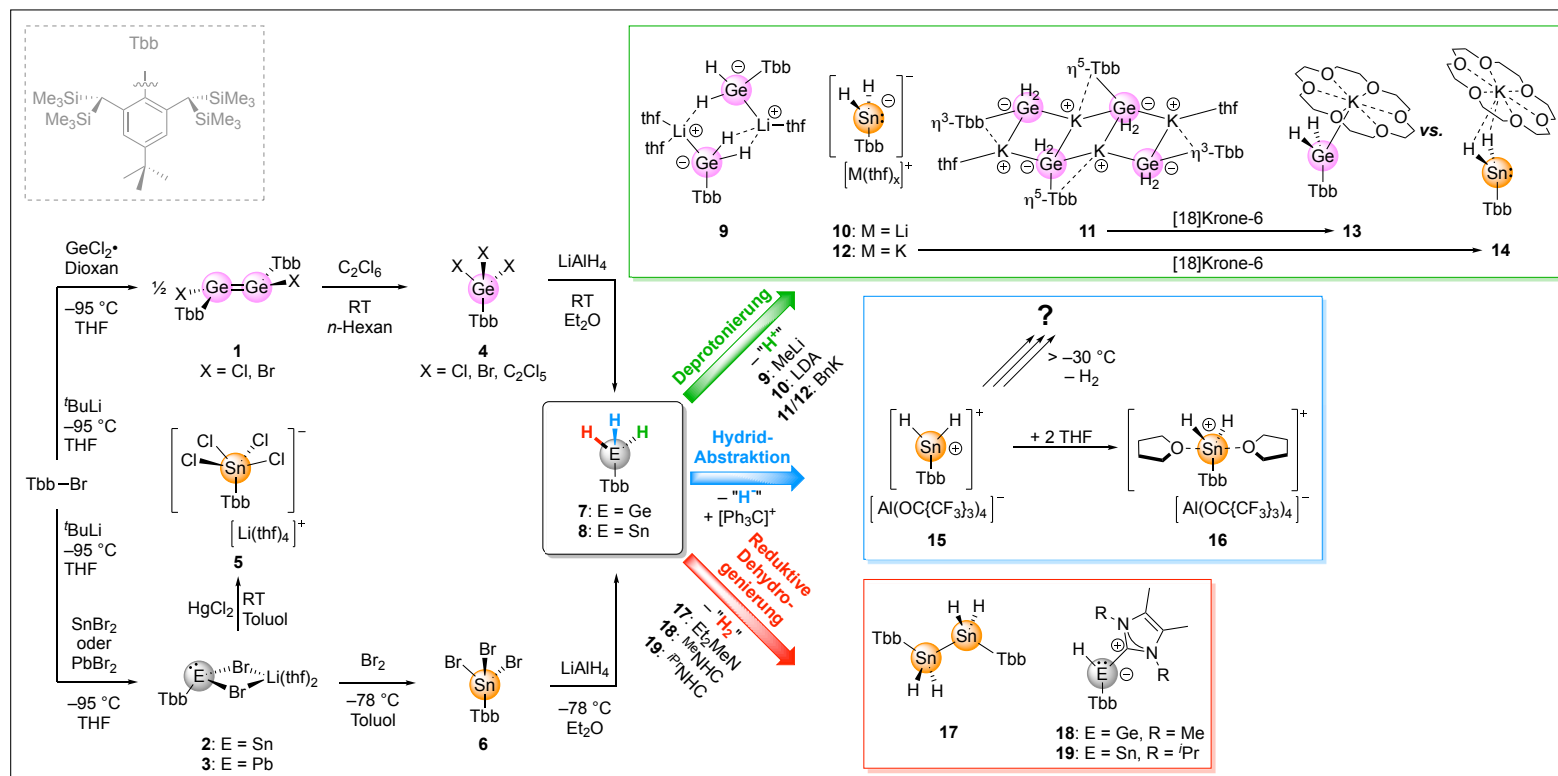
5 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigte sich mit der Einführung des Tbb-Liganden, von der Arbeitsgruppe um TOKITO^[85, 285] in die Komplexchemie von Gruppe 14-Element-Liganden in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen.^[3–6] Hierbei stand die Erzeugung neuer heterobimetallischer Komplexe mit ungewöhnlichen Bindungsmodi sowie die Aktivierung kleiner Moleküle mit ebendiesen im Fokus. Das Tbb-Ligandensystem besitzt im Gegensatz zum bereits in der Arbeitsgruppe WESEMANN etablierten Ar^{*}-Ligandensystem, entwickelt von POWER,^[278] lediglich die Möglichkeit zur kinetischen Stabilisierung von reaktiven Molekülen und Bindungen, nicht aber zur thermodynamischen Stabilisierung. Hieraus wurden sich erhöhte und andere Reaktivitäten erhofft.



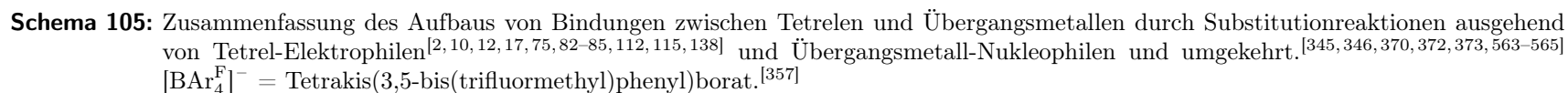
Der erste Teil der Dissertation bestand aus der Entwicklung von Syntheserouten der Organoelement(IV)-trihydride **7** und **8** (Schema 104), wobei der Autor sich vor allem an den Synthesen der bereits bekannten Organoelementtrihydride Ar^{*}GeH₃^[12, 138] und Ar^{*}SnH₃^[270, 284] aber auch anderer bekannter Trihydrid-Systeme orientierte.^[247, 293, 294] An den daraus resultierten Trihydriden **7** und **8** wurde, in Anlehnung an die bereits bekannten Arbeiten in der Arbeitsgruppe WESEMANN, die Deprotonierung^[11, 12, 282] (Schema 104, grün), Hydrid-Abstraktion^[10, 12, 138] (blau) und reduktive Dehydrogenierung^[7, 10–12, 258, 270, 289, 290, 299, 329–331] (rot) untersucht. Vor allem die durch die Deprotonierung der Trihydride erhaltenen Organoelement(II)-dihydridoanionen **9** und **12** eröffneten die Möglichkeit zum Aufbau von Element-Übergangsmetall-Bindungen. Dies ist im Einklang mit den verwandten Ar^{*}-basierten Systemen, die sich bereits als geeignete nukleophile Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Element-Übergangsmetall- und Element-Element-Bindungen herausstellten.^[11, 12, 15, 229, 254, 282, 314, 315]

Eine selektive Hydrid-Abstraktion wurde lediglich am Zinntrihydrid **8** erzielt, wobei das Organozinndihydridokation **15** NMR-spektroskopisch charakterisiert und mittels Tetrahydrofuran stabilisiert isoliert werden konnte (**16**). Genauso wurde nur am Zinnderivat eine reduktive Dehydrogenierung mittels Diethylmethylamin unter Bildung des Distannans **17** (Reduktion des Zinnatoms von +IV auf +III) realisiert. Mittels *N*-heterocyclischer Carbene gelang jedoch sowohl für **7** als auch **8** die Reduktion des Tetrel-Elementes auf +II, unter Bildung der NHC-stabilisierten Organoelement(II)-monohydride **18** und **19**.



Schema 104: Zusammenfassung der Darstellung der Organoelement(IV)-trihydride des Germaniums und Zinns sowie deren Element-Wasserstoff-Bindungsspaltung in Form von Deprotonierung, Hydrid-Abstraktion und reduktiver Dehydrogenierung.

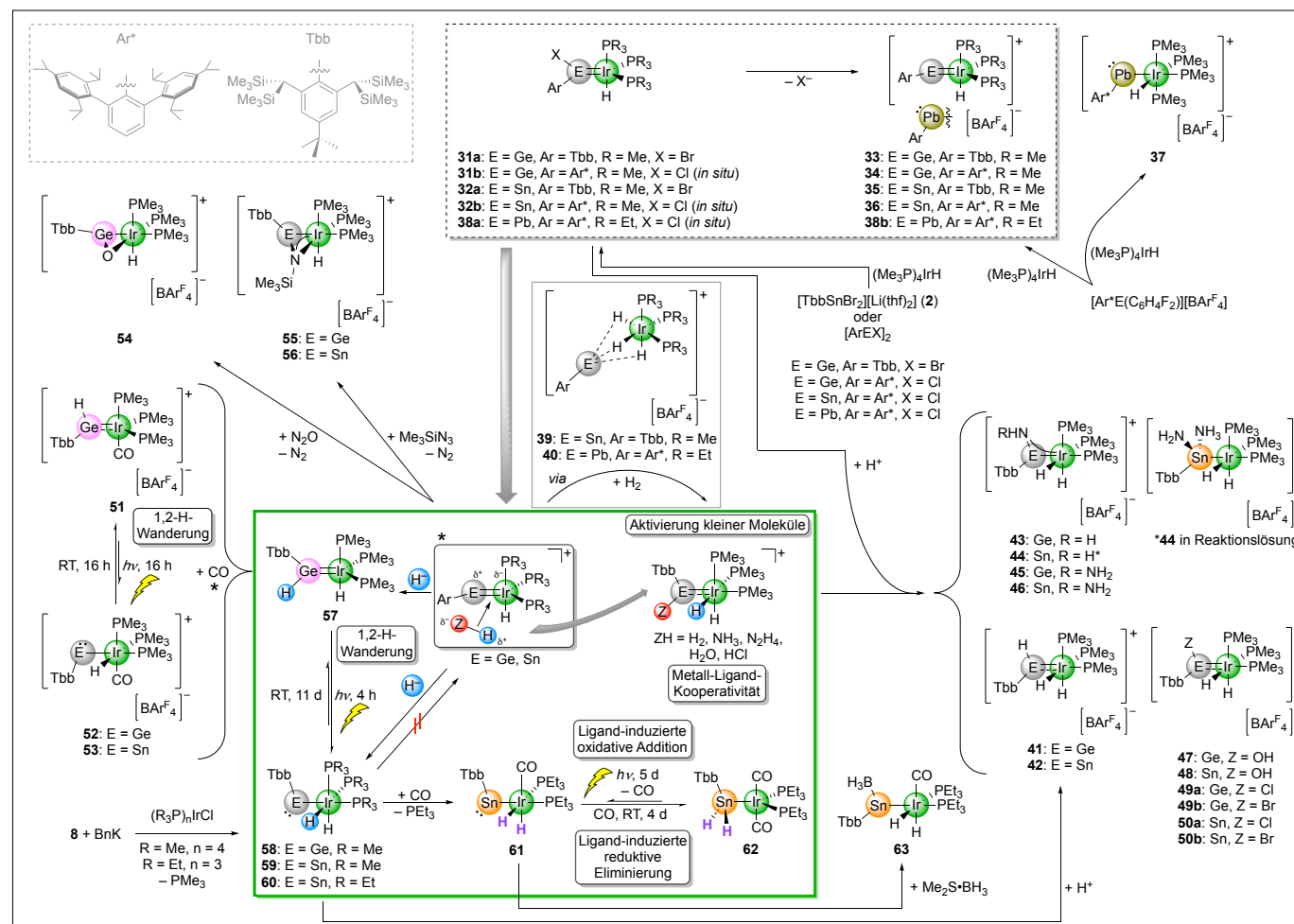
Im zweiten Teil der Arbeit beschäftigte sich der Autor mit der Umsetzung der dargestellten elektrophilen Tetrylidenate $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) sowie den nukleophilen Organoelementdihydridoanionen **9** und **12** mit nukleophilen bzw. elektrophilen Übergangsmetall-Komplexen.^[345,346,370,372,373,563–565] Auch literaturbekannte elektrophile Gruppe 14-Element-Verbindungen ($[\text{ArEX}]_2$, $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$; Ar, E, X = siehe Schema 105)^[2,10,12,17,75,82–85,112,115,138] kamen im Zuge dessen zum Einsatz. Im fortgeschrittenen Verlauf dieser Arbeiten konnten die neuartigen Cobalthydridotetrylidene $(\text{Ar}^*\text{EH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**: E = Ge; **25**: E = Sn) durch Oxidation mithilfe des Trityl-Kations in die Cobaltgerma- und -stannavinyl-Kationen $[(\text{Ar}^*\text{E})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**: E = Ge; **27**: E = Sn) mit $\text{E}=\text{Co}$ -Doppelbindungen überführt werden. Darüber hinaus konnten die Cobalttetrylidine $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a** = Sn, **28b** = Pb) als strukturell charakterisierte Moleküle mit den bis dato ersten $\text{E}\equiv\text{Co}$ -Dreifachbindungen isoliert werden (Schema 105). Das anfangs gesetzte Ziel, die Darstellung von Cobalt-Gruppe 14-Element-Dreifachbindungen, konnte damit realisiert werden. Eine eingehende Untersuchung der Cobalt-Komplexe war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Jedoch zeigten erste Untersuchungen bereits interessante Reaktivitäten der Cobalttetrylidine gegenüber kleinen Molekülen. Besonders die Aktivierung von Wasser und Kohlenstoffdioxid am Cobaltstannylidin sollte in Zukunft weiter untersucht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Cobaltstannylidin durch Protonierung in ein Cobaltstannavinyl-Kation überführt werden kann (vgl. **27**), weshalb die in dieser Arbeit vorgestellten Metalltetrelavinyl-Kationen $[\text{RE}=\text{M}(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]^+$ als die entsprechenden protonierten Metalltetrylidine $(\text{RE}\equiv\text{M}(\text{PMe}_3)_3)$ verstanden werden können.



Der Hauptteil der vorliegenden Dissertation befasste sich mit den Hydrido-iridiumtetrylidenen $(\text{TbbEBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**: E = Ge; **32a**: E = Sn), welche über eine Halogenid-Abstraktion in die neuartigen Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**: E = Ge und **35**: E = Sn) überführt wurden (Schema 106). Diese zeigen aufgrund ihrer besonderen elektronischen Situation, welche mittels quantenchemischer Rechnungen analysiert wurde, regioselektive Bindungsadditionen von kleinen Molekülen (H_2 , NH_3 , N_2H_4 , H_2O , HCl) durch Metall-Ligand-LEWIS-Säure-Kooperativität (**39** – **50**). Die Aktivierung kleiner Moleküle durch kooperative LEWIS-Säure-Ligandeneinflüsse ist in diesem Ausmaß für Gruppe 14-Element-Übergangsmetall-Komplexe fortschrittlich. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Synthese eines Iridiumplumbavinyl-Kations nicht erreicht werden konnte, da dieses bevorzugt in der Iridoplumbylen-Form vorliegt (**38b**).

Durch die Addition von Kohlenmonoxid an das Iridiumgermavinyl-Kation $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**) wurde eine ligand-induzierte, reversible 1,2-H-Wanderung zwischen dem thermodynamisch kontrollierten Iridiumhydridogermyliden $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**51**) und dem kinetisch kontrollierten Iridogermynen $[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**52**) beobachtet. Ebenso gelang die Isolierung des Oxogermairidium-Kations $[\text{TbbGe}(\text{O})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**54**) über die Aktivierung von Lachgas (N_2O) durch das Iridiumgermavinyl-Kation **33**.

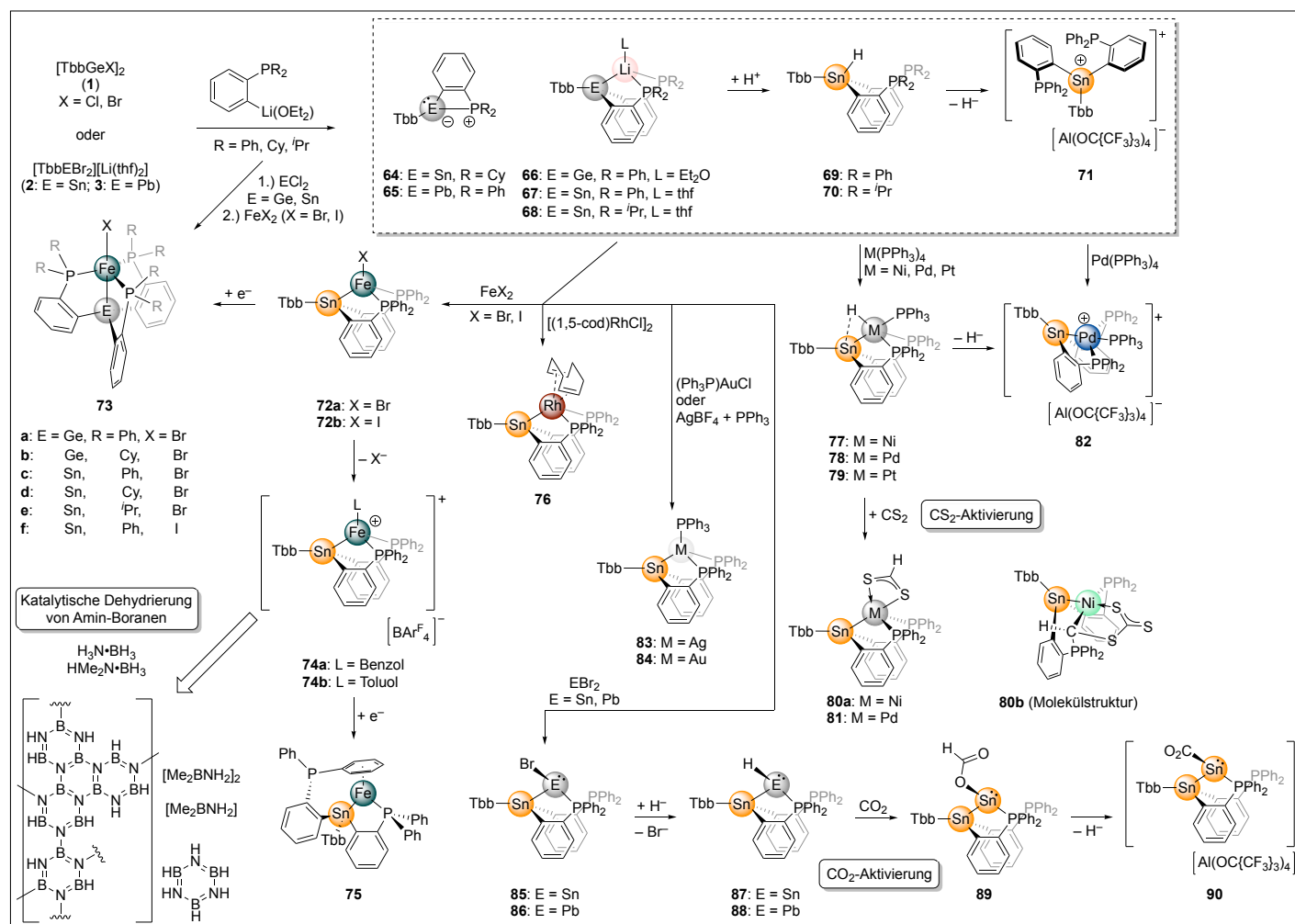
Eine weitere Besonderheit ist die Hydrid-Addition an den Iridiumgerma- und -stannavinyl-Kationen $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**: E = Ge und **35**: E = Sn). Während das Germaniumderivat ein regulierbares Gleichgewicht zwischen der Iridiumhydridogermyliden- **57** und der Iridogermynen-Form **58** aufweist, zeigt das Zinnderivat fast ausschließlich die Bildung des Iridostannylens **59**. Durch die nukleophile Substitution des Chlorids am Tris(triethylphosphan)iridium(1)-chlorid $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ konnte die Synthese des Iridostannylens **60** erzielt werden, welches nach zweifacher Kohlenmonoxid-Addition am Iridiumzentrum bei Raumtemperatur bereitwillig eine ligand-induzierte, reduktive Eliminierung von Wasserstoff am Iridiumatom eingeht. Diese 1,2-H-Wanderung besitzt ebenfalls einen reversiblen Charakter (**61** $\rightleftharpoons$ **62**), wodurch die oxidative Addition von Wasserstoff am Iridiumzentrum mittels UV-Licht induziert werden kann.



Schema 106: Zusammenfassung der Tetrel-Iridium-Verbindungen und der Aktivierung kleiner Moleküle sowie reversible reductive Eliminierungen und oxidative Additionen von Wasserstoff ([BAr^F₄]⁻ = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat^[357]).

Der dritte und letzte Abschnitt der Dissertation handelte von der Darstellung der Tbb-basierten Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare analog zu den Ar*-basierten LEWIS-Paaren $\text{Ar}^*\text{E}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PR}_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) nach KREBS in der Arbeitsgruppe WESEMANN.^[8, 279, 281] Hierbei gelang lediglich die Synthese des Zinn-Cyclohexyl- und Blei-Phenyl-Derivates **64** und **65**. Im Zuge dieser Experimente eröffnete sich ein neuer Reaktionspfad und die Synthese der palindromischen PSnP-basierten Pincer-Vorstufen **67** – **71**. Ausgehend von diesen wurden über Salzmetathesen oder oxidative Additionen neuartige heterobimetallische PSnP-Übergangsmetall-Komplexe dargestellt (Schema 107). Erwähnenswert sind hierbei vor allem die Eisenkomplexe, vorangestellt der ionische Eisenpincer-Komplex $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{L})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_7\text{H}_8$) (**74a/74b**) sowie dessen Reduktionsprodukt $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**), worin das Eisenatom formal die Oxidationsstufe +I trägt. Außerdem zeigen die PSnP-Gruppe 10-Hydrid-Komplexe die Aktivierung von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) durch Hydrometallierungen.

Neben den Übergangsmetall-Komplexen gelang über Salzmetathesen die Synthese von PSnP-Tetryliden-Pincer-Komplexen. Ausgehend von den PSnP-Tetrylidenbromiden **85** und **86** konnte die Synthese der neuartigen, niedervalenten PSnP-Tetrylidenhydride $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{EH}$ (**87**: $\text{E} = \text{Sn}$ und **88**: $\text{E} = \text{Pb}$) erzielt werden. Durch den SO-HALA-Effekt (engl. spin-orbital heavy-atom effect on the light-atom)^[119–121] zeigt das bleigebundene Hydrid eine ^1H -NMR-Resonanz bei 27.47 ppm und liegt damit im typischen Bereich für die exotische Verbindungsklasse der niedervalenten Bleihydride.^[75] Das Zinnderivat zeigt hierbei auch die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) durch eine Hydrostannylierung bzw. Hydrostannylierung (**89**).



Schema 107: Zusammenfassung der Darstellung von Tetraphenylphosphan-Lewis-Paaren und palindromischen PEP-Pincer-Metallkomplexen sowie deren Reaktivität.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Reaktionsbedingungen und Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, mittels SCHLENK-Technik unter Argon-Schutzgasatmosphäre oder in einem *MBraun* Handschuhkasten durchgeführt (Abbildung 106). Dabei wurde das zur SCHLENK-Technik verwendete Argon 5.0 (*Westfalen AG*, 99.999 %) mit Phosphor(V)-oxid (SICAPENT®), *Merck Millipore*) getrocknet.

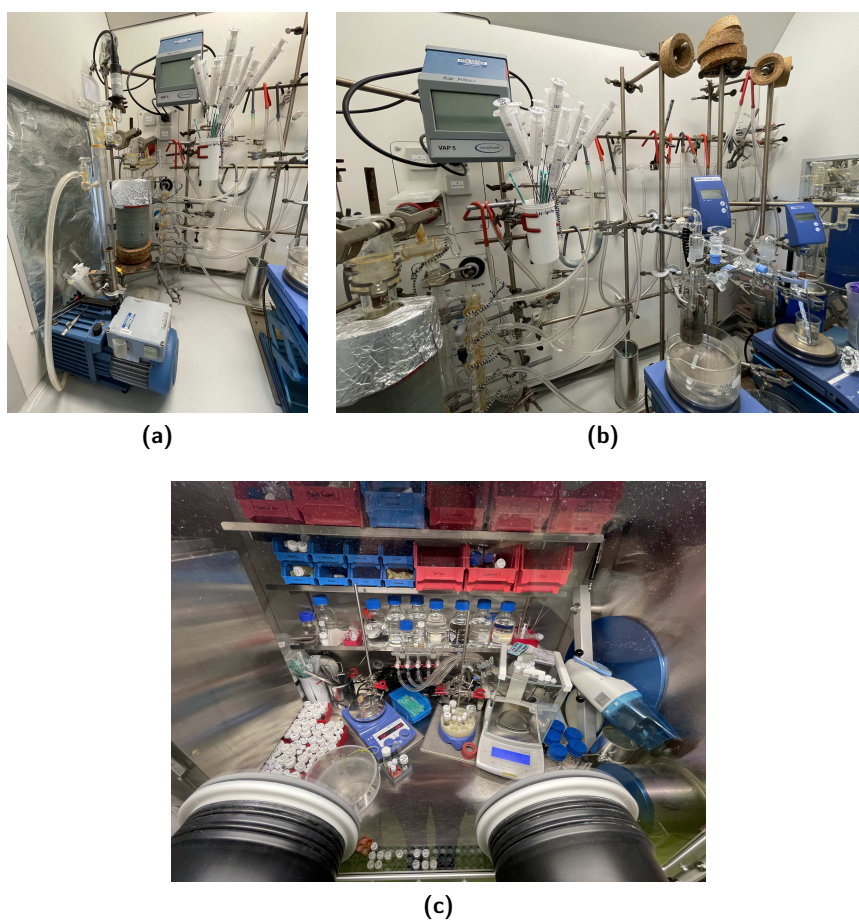


Abbildung 106: Foto-Aufnahmen der verwendeten (a)/(b) Schlenk-Apparatur und des verwendeten (c) *MBraun* Handschuhkastens.

Für die Reaktionen unter Stickstoff-Atmosphäre wurde das Stickstoff-Gas zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet.

Die verwendete Kieselgur (Celite® Standard Super Cel®, *CARL ROTH* GmbH & Co. KG), das Aluminiumoxid und das Kieselgel (Silica 60 M, 0.04 – 0.063 mm, *Macherey-Nagel*) wurden im Trockenschrank (120 °C) gelagert.

Die Filtrationen unter Schutzgas-Atmosphäre wurden, soweit nicht anders angegeben, über Glasmikrofaser-Filter (WHATMAN™, Ø 47 mm, *GE Healthcare Life Sciences*), Spritzenfilter (CHROMAFIL® Xtra PTFE, Porengröße 0.20 µm, *Macherey-Nagel*) oder über handelsübliche Glasfritten (P3 oder P4; vor Verwendung mindestens 16 Stunden bei 120 °C ausgeheizt) durchgeführt. Bei besonders feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden die Glasgeräte vor Verwendung mindestens 16 Stunden bei 120 °C ausgeheizt.

Für Belichtungsreaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe des Typs TQ150 des Herstellers *Peschl Ultraviolet GmbH* oder eine blaue LED ($\lambda = 460$ nm) verwendet. Die entsprechende Belichtungsapparatur für die Quecksilberdampfampe wurde in den Werkstätten des Chemischen Zentralinstituts der Eberhard Karls Universität angefertigt.

Der Vorgang des Co-Evaporierens beschreibt das Versetzen eines Rohproduktes mit einem leicht flüchtigen Lösemittel (in dieser Arbeit in der Regel *n*-Pentan oder *n*-Hexan) und dem anschließenden Evaporieren dessen unter vermindertem Druck, mit dem Ziel schwerer flüchtige Bestandteile mit zu entfernen.

Für die meisten kationischen Verbindungen in dieser Arbeit wurde zur Erhöhung der Löslichkeit stets *o*-Difluorbenzol beigemischt, da es sich um ein polares, nicht-koordinierendes und somit für diese Verbindungen ein chemisch inertes Lösemittel handelt.

6.1.2 Verwendete Lösemittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösemittel wurden entsprechend Tabelle 15 getrocknet. Des Weiteren wurden alle Lösemittel in drei Zyklen nach der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast und schließlich unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert.

Tabelle 15: Verwendete Lösemittel und deren Trocknungsmethoden.

Lösemittel	Trocknungsmethode
<i>n</i> -Pentan <i>n</i> -Hexan	„Solvent Purification System“ (<i>MBraun</i> SPS)
Benzol <i>o</i> -Difluorbenzol	Über aktiviertes Aluminiumoxid leiten
Toluol Diethylether Tetrahydrofuran	SPS und über Na/K destillieren
Dichlormethan	SPS und über Calciumhydrid destillieren Lagerung über Molsieb (Porendurchmesser $\varnothing$ 4 Å)
Benzol-d ₆ Toluol-d ₈ Tetrahydrofuran-d ₈	Über Na/K destillieren, Lagerung über Molsieb ($\varnothing$ 4 Å)
Acetonitril	Über Calciumhydrid destillieren
Tetrachlorkohlenstoff	keine zusätzliche Trocknung

Die kommerziell erworbenen Chemikalien (*Sigma Aldrich*, *abcr*, *TCI* und *Apollo Scientific*) wurden direkt eingesetzt und, falls nicht anders angegeben, nicht weiter aufgereinigt. Erworbene Flüssigkeiten wurden vor Verwendung entgast. *N,N*-Diethylmethylamin wurde über Calciumhydrid und im Anschluss über Kaliumhydrid destilliert. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Verwendung mittels Rotationsverdampfer zurückgewonnen und wiederverwendet. Die folgenden Verbindungen wurden entsprechend der vermerkten Literaturvorschriften oder in Anlehnung an jene dargestellt und, mit Ausnahme von 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethylbenzol, 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-bis(dibrommethyl)benzol, TbbBr und Ar*I, inert gelagert (gegebenenfalls unter Kühlung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$): 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethylbenzol,^[566] 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-bis(dibrommethyl)benzol,^[285] TbbBr,^[285] GeBr₂ · Dioxan,^[88] [TbbGeBr]₂,^[85] Ar*I,^[278] Ar*Li(OEt₂),^[278] [Ar*GeCl]₂,^[82] [Ar*SnCl]₂,^[84] [Ar*PbBr]₂,^[83] Ar*GeH₃,^[138] [Li(thf)₃][Ar*GeH₂],^[282] [Ar*GeH]₂,^[12] [Ar*SnH]₂,^[10, 112] [Ar*PbH]₂,^[115] [Na][BAR₄^F],^[357] [Ph₃C][BAR₄^F],^[357]

$[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$,^[357] $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$,^[385] $[\text{Li}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$,^[150, 320]
 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$,^[321] R_2NHC ,^[333] $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$,^[372, 373] $[\text{Na}(\text{OEt}_2)][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$,^[345]
 $(\text{dmpe})_2\text{RhCl}$,^[564] $[(\text{COE})_2\text{IrCl}]_2$,^[567] $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{IrCl}$,^[568] $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrCl}$,^[565]
 $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}_2]\text{Cl}$,^[346] $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$,^[346] $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$,^[370] $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$,^[563]
 Benzylkalium (BnK) ,^[569] $[\text{MesNacNacMg}]_2/[(\text{HC}\{\text{MeCNMes}\}_2)\text{Mg}]_2$,^[503, 504]
o-(Bromphenyl)di-*iso*-propylphosphan^[570] (Säulenchromatographie blieb erfolglos, stattdessen Rühren unter Anwesenheit von Silicagel^[571] und anschließende Filtration sowie Vakuumdestillation^[572] bei 200 °C),
o-(Lithiophenyl)di-*iso*-propylphosphan-Etherat,^[573] *o*-(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat^[8, 574] und *o*-(Lithiophenyl)dicyclohexylphosphan-Etherat.^[8, 574] Das verwendete Natriumnaphthalid^[575] wurde stets *in situ* in Tetrahydrofuran erzeugt. $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (entsprechend zu $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ^[138]) wurde *in situ* in *o*-Difluorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$), wie in der Masterarbeit des Autors beschrieben, dargestellt.^[17] Für $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (entsprechend zu $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ^[2]) wurde analog vorgegangen. Das Wolframocendihydrid zur Synthese von $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$ wurde bei *Sigma Aldrich* erworben. Das verwendete Methyllithium wurde als 1.6 M Diethylether-Lösung bei *Sigma Aldrich* erworben und unter vermindertem Druck getrocknet. Das verwendete Kaliumtriethylborhydrid wurde als 1.0 M Tetrahydrofuran-Lösung bei *Sigma Aldrich* erworben und unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein mehrfaches Co-Evaporieren mit *n*-Pentan von Nöten war. Alle (käuflich erworbenen) luft- und wasserempfindlichen Chemikalien wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre und gegebenenfalls unter Kühlung bei –38 °C gelagert.

Anmerkung: Alle in dieser Arbeit dargestellten Bleiverbindungen sind mehr oder weniger temperatur- und oft auch lichtsensitiv, weshalb diese stets bei –38 °C unter Argon-Schutzgas gelagert wurden.

Die für die Begasungsreaktionen verwendeten Gase wurden in den folgenden Reinheiten erworben (Tabelle 16) und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das verwendete Argon-Schutzgas ist ebenfalls aufgeführt. Die Apparatur für die Begasungsreaktionen wurde in den Werkstätten des Chemischen Zentralinstituts der Eberhard Karls Universität angefertigt. Die Begasungsreaktionen wurden in *J. Young* NMR-Rohren durchgeführt, indem die Argon-Atmosphäre über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und anschließend mit einer Atmosphäre des entsprechenden Gases ersetzt wurde. Für Hochdruck-Reaktionen (> 1 atm) wurden entsprechende Hochdruck-NMR-Rohre (178 mm Länge, verwendbar bis 7 bar) der Firma *Eurisotop* verwendet.

Tabelle 16: Verwendete Gase, deren Reinheiten und Anbieter.

Gas	Produkt (Reinheit), Anbieter
Ar	Argon 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
H ₂	Wasserstoff 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
N ₂	Stickstoff 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
¹⁵ N ₂	Stickstoff ¹⁵ N (98 %), <i>Sigma Aldrich</i>
NH ₃	Ammoniak 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
N ₂ O	Distickstoffmonoxid 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
CO ₂	Kohlendioxid 5.0 (99.999 %), <i>Westfalen AG</i>
CO	Kohlenmonoxid 3.7 (99.97 %), <i>Westfalen AG</i>
C ₂ H ₄	Ethen 2.5 (99.5 %), <i>Westfalen AG</i>
O ₂	Argon S4 (4 % O ₂ , 96 % Ar), <i>Westfalen AG</i>
D ₂	Deuterium (99.8 % D), <i>Sigma Aldrich</i>

6.1.3 Kristallstrukturanalyse

Die erhaltenen Einkristalle wurden in einem *MBraun* Handschuhkasten in ein hochviskoses, chemisch inertes Öl (Perfluorpolyalkylether, Viskosität 500 cSt von *abcr* oder *Parabar 10312*) gegeben und in einer *PETRI*-Schale zum Lichtmikroskop gebracht, an welchem sie schnellstmöglich ausgewählt und zur röntgendiffraktometrischen Vermessung vorbereitet wurden. Die Bestimmungen der Kristallstrukturen erfolgten an einem *Bruker* Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit-Monochromator durch Mo-K α -Strahlung. Zur Prozessierung der Daten wurden die Programme *Bruker* APEX2 Ver. 2011.8-0 mit SADABS (Absorptionskorrektur),^[576] SAINT (Datenreduzierung),^[577] SHELXS (Strukturlösung)^[578] und GUI ShelXle mit SHELXL^[578] oder WinGX suite Ver. 1.70.01^[579,580] mit SHELXL (Strukturverfeinerung) verwendet. Starke Fehlordnungen von Lösemittel-Molekülen, die eine Modellierung erschwerten, wurden, sofern notwendig, mit PLATON/SQUEEZE entfernt.^[410,411] Bei der Verwendung von PLATON/SQUEEZE wurde dies entsprechend im Kapitel 7.2 *Kristallographie* vermerkt. Für die graphische Darstellung der Molekülstrukturen und die Bestimmung zusätzlicher Strukturinformationen, die nicht der .cif-Datei entnehmbar sind, wurde das Programm ORTEP-3 Ver. 2013.1^[581] verwendet. Auf die Diskussion, nicht aber auf die Angabe von E–H- oder M–H-Bindungslängen sowie entsprechende Bindungswinkeln, wurde aufgrund der allgemein unsicheren Wasserstoff-Positionsbestimmung in röntgendiffraktometrischen Messungen verzichtet.

Anmerkung: Oft zeigen die isolierten Kristalle der Iridium-Phosphan-Komplexe bei der Röntgenstrukturanalyse Fehlordnungen, welche nicht erklärt werden können. Dennoch werden die Bindungslängen und -winkel eingehender diskutiert, da der prozentuale Anteil der Fehlordnungen meist sehr gering ist.

6.1.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie wird auch als NMR-Spektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance) bezeichnet. Diese Methode wurde nicht nur in Lösung, sondern auch im Festkörper angewandt.

6.1.4.1 NMR-Spektroskopie in Lösung

Die Aufnahmen der NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten an einem *Bruker* Avance AVIII-300 NanoBay NMR-Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf), an einem *Bruker* Avance AVII+400 NMR-Spektrometer (5 mm QNP-Probenkopf oder 5 mm H-1,X+F-19 BBFO ATM Probenkopf von *Quad Systems*), an einem *Bruker* Avance AVII+500 NMR-Spektrometer (5 mm BBO-ATM- oder 5 mm TBO-Probenkopf), an einem *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer (5 mm Prodigy BBO-Cryo-Probenkopf) oder an einem *Bruker* Avance III HDX 700 Spektrometer (5 mm Prodigy TCI-Cryo-Probenkopf). Die Temperatur und das verwendete Lösemittel der NMR-spektroskopischen Messungen sind entsprechend angegeben. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm relativ zu einem externen Standard angegeben. Dabei wurden die Spektren über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösemittels referenziert.^[507] Bei großen Abweichungen des Restprotonen- oder ^{13}C -Signals des deuterierten Lösemittels von der Literatur ($\Delta\delta(^1\text{H}) > 0.05 \text{ ppm}$; $\Delta\delta(^{13}\text{C}) > 0.7 \text{ ppm}$) wurde eine entsprechende Referenzierung auf die Literaturwerte vorgenommen.^[323] Eine Übersicht der vermessenen Kerne mit ihren wichtigsten Eigenschaften ist Tabelle 17 zu entnehmen.

Die Multiplizität der Signale wird in s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett und m = Multipllett bzw. unaufgelöst angegeben. Der Zusatz „br.“ steht für breit, „ps.“ für pseudo. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale wurde mittels Analyse der eindimensionalen ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-, sowie der zweidimensionalen ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren durchgeführt. Diese erfolgte nach bestem Wissen und Gewissen, wobei vereinzelte Fehler jedoch nicht ausgeschlossen werden können. Die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte, außer für die Verbindungen **55** und **56** (INEPT-RD- und DEPT45-NMR-Experiment), mittels INEPT-ND-NMR-Experimenten. Auf die Angabe von ^{13}C - und ^{29}Si -Satelliten wurde bewusst verzich-

tet. Bei NMR-Experimenten mit variabler Temperatur wurden die Temperaturen über einen Temperaturregler stabilisiert. Die Angaben dieser sind jedoch korrigiert.

Tabelle 17: Vermessene NMR-aktive Kerne bzw. Isotope, deren natürlichen Häufigkeiten, Referenzsysteme, Frequenz-Verhältnisse und deren entsprechenden Spektrometer-Frequenzen.^[507]

Isotop	Natürliche Häufigkeit [%] (Kernspin I) ^[507]	Spektrometer-Frequenz [MHz]					Frequenz- Verhältnis Ξ [%] ^[507]	Referenz- substanz ^[507]
		300	400	500	600	700		
^1H	99.9885 (1/2)	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29	100.000000	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^7Li	92.41 (3/2)	116.64		194.37			38.863797	LiCl
^{11}B	80.1 (3/2)	96.29		160.46	192.55		32.083974	$\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$
^{13}C	1.07 (1/2)	75.47	100.61	125.76	150.90	176.09	25.145020	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{19}F	100 (1/2)	282.40	376.48		564.69		94.094011	FCCl_3
^{27}Al	100 (5/2)	78.20			156.38		26.056859	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
^{29}Si	4.6832 (1/2)	59.63	79.49	99.36	119.23		19.867187	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{31}P	100 (1/2)	121.49	161.97	202.46	242.94		40.480742	85 % H_3PO_4
^{119}Sn	8.59 (1/2)	111.92	149.20	186.50	223.79		37.290632	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
^{207}Pb	22.1 (1/2)	62.79		104.63			20.920599	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Die Kopplungskonstanten NMR-aktiver Kerne werden in der Form $^nJ_{\text{AX-AX}}$ angegeben, wobei n der Angabe der Kopplung ($n \in \mathbb{N}$; wird nicht angegeben, wenn uneindeutig), A der Massenzahl des Isotops und X den koppelnden Elementen entspricht. Da das Element Zinn drei NMR-aktive Kerne (^{119}Sn , ^{117}Sn und ^{115}Sn) besitzt, ist eine genaue Differenzierung der Kopplungen der einzelnen Isotope aufgrund von Überlagerungen teilweise nicht möglich. In diesem Fall wird die Kopplung in der Form $^nJ_{\text{Sn-AX}}$ verallgemeinert und auf die Angabe der Massenzahl verzichtet. Wasserstoff und Deuterium werden aufgrund ihrer Nomenklatur ohne Massenzahl angegeben. Die Prozessierung, Auswertung, Simulation (DAISY) und graphische Darstellung der NMR-Spektren wurde mit dem Programm TopSpin 4.0.9^[555] der *Bruker Corporation* bewerkstelligt. Die verwendeten, deuterierten Lösemittel wurden, wie in Kapitel 6.1.2 *Verwendete Lösemittel und Chemikalien* beschrieben, gehandhabt. Luftempfindliche Proben wurden in handelsüblichen *J. Young* NMR-Rohren oder in Schraubdeckel-NMR-Rohren ($\varnothing$ 5 mm) vermessen, die zuvor mindestens 16 Stunden bei 120 °C ausgeheizt worden waren. Bei der NMR-spektroskopischen Analyse der kationischen Verbindungen wurde, wie bereits erwähnt, zur Erhöhung der Löslichkeit *o*-Difluorbenzol beigemischt. Aus diesem Grund dominiert das *o*-Difluorbenzol die ^1H - und ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren, da eine deuterierte Variante aufgrund immenser Kosten nicht in Frage kam (ermittelte, chemische Verschiebungen von *o*-Difluorbenzol in Benzol- d_6 : $\delta(^1\text{H}) = 2 \times \text{m}$, 6.53 – 6.59 ppm und 6.66 – 6.74 ppm; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 4 \times \text{m}$, 116.9 ppm und 124.3 ppm und 149.2 ppm und 151.7 ppm; $\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = \text{s}$, –138.8 ppm).

Die variablen Temperaturen der NMR-Spektren von $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) wurden vor der Aufnahme zehn Minuten lang äquilibriert. Die tatsächliche Temperatur wurde jedoch mit der Methode von VAN GEET mittels Methanol-Kapillare bestimmt.^[389,390] Die NMR-Spektren wurden mit gNMR 5.0^[391] analysiert. Die Analyse der Austauschraten erfolgte mit ACTPAR,^[392] einem nicht-linearen Programm für kleinste Quadrate, das Fehler in beiden Dimensionen berücksichtigt.

6.1.4.2 EVANS-Methode

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes paramagnetischer Verbindungen wurde die EVANS-Methode angewandt.^[349,582–584] Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an die vermerkte Literatur.^[585] Hierzu wurde eine Glaskapillare mit einer 2%igen Benzol-Lösung in Benzol- d_6 angefertigt, der Abschmelzvorgang erfolgte mit einem handelsüblichen Hand-Gasbrenner. Für die Messung wurden 2.0 – 6.0 mg der zu vermessenden paramagnetischen Substanz direkt in ein Schraubdeckel-NMR-Rohr eingewogen und das Gewicht exakt notiert. Anschließend wurde die Verbindung in etwa 0.30 – 0.60 mL der 2%igen $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung gelöst und das Gewicht des Lösemittels exakt notiert. Die Glaskapillare wurde in das NMR-Rohr gegeben und ein Standard- ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Danach wurde die Frequenz-Differenz des Lösemittel-Signals in der Kapillare zum Lösemittel-Signal, in dem die paramagnetische Substanz gelöst war, bestimmt.

Zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität wurden die folgenden mathematischen Zusammenhänge verwendet.^[586,587] Die experimentell bestimmte magnetische Suszeptibilität χ^{exp} setzt sich aus der paramagnetischen (χ^{P}) und diamagnetischen (χ^{D}) Suszeptibilität zusammen, weshalb folgender Zusammenhang gilt:

$$\chi^{\text{P}} = \chi^{\text{exp}} - \chi^{\text{D}} \quad (3)$$

Für den diamagnetischen Anteil eines Moleküls kann die folgende Näherung angenommen werden:

$$\chi^{\text{D}} \approx -\frac{M}{2} \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}} \quad (4)$$

Die Umrechnung der magnetischen Einheiten wie beispielsweise emu erfolgte mithilfe der vermerkten Literatur.^[588] Die experimentell bestimmte molare magnetische Suszeptibilität $\chi_{\text{M}}^{\text{exp}}$ einer paramagnetischen Verbindung in einem bestimmten Lösemittel setzt sich bei einer zylindrischen Probe in einem supraleitendem Magneten wie folgt zusammen:

$$\chi_M^{\text{exp}} = \frac{3 \cdot \Delta f \cdot M}{4\pi \cdot F \cdot m} + \chi_{\text{Solvens}}^{\text{D}} \quad (5)$$

Hierbei ist Δf die Frequenz-Differenz (Hz) des Lösemittel-Signals in der Kapillare zum Lösemittel-Signal, in dem die paramagnetischen Substanz gelöst ist. Des Weiteren ist M die molare Masse (g/mol) der Verbindung, F die Spektrometer-Frequenz [Hz], m die Masse der Verbindung [g] pro 1 mL Lösung und $\chi_{\text{Solvens}}^{\text{D}}$ der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität des Lösemittels. $\chi_{\text{Solvens}}^{\text{D}}$ kann der Literatur entnommen werden.^[586] Anschließend kann durch Äquivalenzumformung der Gleichungen 3 – 5 die paramagnetische Suszeptibilität bestimmt werden. Im finalen Schritt kann das magnetische Moment μ_{eff} der paramagnetischen Verbindung mithilfe der BOLTZMANN-Konstante k_B , der AVOGADRO-Konstante N_A ($= 6.02214129 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$),^[353] des BOHR-Magnetons β , der Temperatur T und der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \beta^2} (\chi^{\text{P}} T)} \quad (6)$$

Gegebenenfalls ist eine Solvens-Korrektur für z.B. co-kristallisiertes Lösemittel von Nöten.^[589]

6.1.4.3 NMR-Spektroskopie im Festkörper

Die Aufnahme des 112.01 MHz- ^{119}Sn -MAS-Festkörper-NMR-Spektrums (MAS: engl. Magic-Angle-Spinning; dt. Rotation im magischen Winkel) einer gepulverten Probe von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**), gepackt in einen ZrO_2 -Rotor mit 4 mm Durchmesser (präpariert in einem *MBraun* Handschuhkasten), erfolgte an einem *Bruker* Avance III HD-300WB Spektrometer (300WB = 300 MHz wide-bore Magnet). Da die Kreuzpolarisation nicht erfolgreich war, wurde eine direkte Anregung mit Hochleistungs-Protonenentkopplung verwendet. Zur Identifizierung des isotropen Signals wurden Probenumlaufgeschwindigkeiten von 10 und 11 kHz um den magischen Winkel verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden mithilfe der Substitutionsmethode auf externes SnMe_4 ($\Xi = 37.290632\%$) wie folgt referenziert: Eine externe Probe von Chloroform in Aceton wurde mit 2 kHz rotiert, wobei das externe Magnetfeld so eingestellt wurde, dass die chemische ^1H -NMR-Verschiebung des Chloroforms der vorgegebenen chemischen Verschiebung einer externen Probe aus 1% Tetramethylsilan in Chloroform entsprach. Die Aufnahme und Auswertung des Spektrums erfolgte durch Dr. KLAUS EICHELE am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

6.1.5 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die cw-Elektronenspinresonanz-Spektren (cw = continuous wave) wurden an einem *Bruker* EMXmicro Spektrometer mit PremiumX Mikrowellen-Brücke (X-Band) aufgenommen. Die Proben wurden gelöst (das entsprechende Lösemittel, Toluol oder 2-Methyltetrahydrofuran, und die Probenkonzentration sind bei der jeweiligen Messung angegeben, sofern ein g -Wert bestimmt werden konnte) in *Wilmad*® Quarz (CFQ)-EPR-Rohren mit Außendurchmesser O.D. 4 mm und Länge l 250 mm oder als Feststoff abgeschmolzen in Borosilikatglas-Röhrchen vermessen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur, unter Stickstoff- oder Helium-Kühlung mithilfe einer *Bruker* Variable Temperature Unit durchgeführt (die Temperaturen sind bei der jeweiligen Messung angegeben). Die Aufnahmen der ESR-Spektren wurden mit der *Bruker*-Software *Xenon* durchgeführt.^[590] Die Probenpräparation erfolgte in einem *MBraun* Handschuhkasten. Der Abschmelzvorgang erfolgte rasch an Luft mit einem handelsüblichen Hand-Gasbrenner. Die cw-ESR-Spektren sind auf den *Bruker* Strong Pitch Standard $g_{\text{iso}} = 2.0028$ referenziert.

Der g -Wert wurde mithilfe der folgenden Formel^[591] berechnet:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (7)$$

Hierbei entspricht h dem PLANCKschen Wirkungsquantum ($= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$),^[592] ν der Mikrowellen-Frequenz [MHz], β dem BOHRschen Magneton ($= 9.274 \cdot 10^{-28} \text{ J/G} = \mu_B$)^[353] und B der magnetischen Flussdichte [G]. Durch Einsetzen der beiden Konstanten vereinfacht sich die Formel wie folgt:

$$g = 0.7145 \frac{\nu}{B} \quad (8)$$

B wird experimentell über das entsprechende ESR-Spektrum bestimmt. Hierzu wurde MATLAB® R2017b^[593] von *The MathWorks*® Inc. mit dem Addon KazanViewer v2.0^[594] verwendet. Außerdem wurden hiermit die ESR-Spektren graphisch dargestellt.

6.1.6 Magnetische Messungen mittels SQUID

Die magnetischen Messungen mittels SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, dt. supraleitendes Quanteninterferenzgerät) wurden von Dr. SERHIY DEMESHKO an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. FRANC MEYER durchgeführt. Die Verbindungen wurden über den Postweg, so gut wie möglich, unter inerten Bedingungen transportiert.

Der theoretische Hintergrund zu den SQUID-Messungen wurde von BUTZLAFF, TRAUTWEIN und WINKLER in der entsprechenden Literatur niedergeschrieben.^[517]

Die temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mit einem *Quantum-Design* MPMS3 SQUID-Magnetometer, das mit einem 7 Tesla-Magneten ausgestattet ist, in einem Bereich von 295.0 bis 2.0 K bei einer magnetischen Flussdichte von 0.5 T. Die pulverförmigen Proben befanden sich in einer Polycarbonat-Kapsel, die zur Fixierung der Kristalle mit einigen Tropfen eines niedrigviskosen, inerten Öls auf Perfluoropolyether-Basis (FOMBLIN® PFPE Y45) bedeckt und in einem nicht-magnetischen Probenhalter befestigt war. Alle Rohdaten für das gemessene magnetische Moment wurden gegen die diamagnetischen Beiträge M^{dia} der Polycarbonat-Kapsel und des perfluoropolyether-basierten Öls korrigiert, welche sich wie folgt zusammensetzen:

$$M^{\text{dia}} = \chi_g \cdot m \cdot H \quad (9)$$

Hierbei werden die experimentell erhaltenen Massenssuszeptibilitäten („Gramm-Suszeptibilitäten“) der Polycarbonat-Kapsel ($\chi_g = -5.76 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g.Oe}$) und des Öls ($\chi_g = -3.82 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g.Oe}$), sowie deren Masse m und die magnetische Feldstärke H verwendet. Die Rohdaten der molaren Suszeptibilitäten wurden um den diamagnetischen Beitrag korrigiert. Die experimentell erhaltenen Daten wurden mit dem Programm *julX*^[595] unter Verwendung eines Anpassungsverfahrens (Fitting) für den Spin-Hamiltonoperator $\hat{H}$ modelliert:

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (10)$$

Hierbei stellt g den LANDÉ-Faktor, μ_B das BOHRsche Magneton und $\vec{S}$ den Spinoperator dar. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (*TIP*) wurde nach der folgenden Formel berücksichtigt:

$$\chi_{\text{calc}} = \chi + \text{TIP} \quad (11)$$

Die intermolekularen Wechselwirkungen wurden mit der Näherung der Molekularfeldtheorie unter Verwendung der WEISS-Temperatur Θ berücksichtigt:^[596]

$$\Theta = zJ_{\text{inter}}S \frac{(S+1)}{3k_B} \quad (12)$$

Diese bezieht sich auf die intermolekularen Wechselwirkungen zJ_{inter} , wobei J_{inter} der Wechselwirkungsparameter zwischen den zwei nächsten benachbarten magnetischen Zentren, k_B die BOLTZMANN-Konstante ($0.695 \text{ 1/cm}\cdot\text{K} = 1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ^[353]) und z die Anzahl der nächsten Nachbarn ist.

6.1.7 MÖßBAUER-Spektroskopie

Die MÖßBAUER-spektroskopischen Messungen für ^{57}Fe wurden von Dr. SERHIY DEMESHKO an der Georg-August-Universität Göttingen am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. FRANC MEYER durchgeführt. Die Verbindungen wurden über den Postweg, so gut wie möglich, unter inerten Bedingungen transportiert. Dort wurden die MÖßBAUER-Spektren an einem *Wissel* MÖßBAUER-Spektrometer im Transmissionsmodus unter Verwendung einer ^{57}Co -Quelle in einer Rhodium-Matrix aufgenommen. Der Antrieb der Quelle erfolgte mit konstanter Beschleunigung entsprechend einem Dreiecksgeschwindigkeitsprofil. Mit einem Closed-Cycle-Kryostat der Firma *Janis* wurde die Probe gekühlt. Die Isomerieverschiebungen sind gegen α -Eisenfolie bei Raumtemperatur angegeben. Die Simulation der experimentellen Daten wurde mit dem Programm *Mfit*^[597] unter der Verwendung der LORENTZschen Linien-Dubletts bewerkstelligt.

6.1.8 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte als KBr-Pressling an einem Vertex 70 Spektrometer der Firma *Bruker*. Die Präparation der KBr-Presslinge erfolgte inert in einem *MBraun* Handschuhkasten. Das Pressen der Presslinge und die anschließende Messungen erfolgten rasch an Luft.

6.1.9 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen wurden an einem *PerkinElmer* Lambda 35 Zweistrahl-Spektrometer durchgeführt. Die verwendeten Quarzglasküvetten (Schichtdicke $l = 1\text{ cm}$) mit Schraubdeckelverschluss wurden vor der Messung mit dem entsprechenden Lösemittel gespült, um an der Glasoberfläche haftende Wasserrückstände weitestgehend zu entfernen. Die Referenzmessung erfolgte mit dem reinen Lösemittel in einer Quarzglasküvette ($l = 1\text{ cm}$) mit Teflonstopfen. Die Konzentrationen c der Proben lagen im Bereich von $3.8 \cdot 10^{-6} - 6.8 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$, wobei die Probenpräparation unter inerten Bedingungen in einem *MBraun* Handschuhkasten stattfand. Die eigentliche Vermessung erfolgte anschließend rasch an Luft. Die Ermittlung der absorbierten Wellenlänge λ und des dekadischen Absorptionsvermögens A sowie die Auswertung der UV/Vis-Spektren erfolgte mit *SpectraGryph* v1.2.15 anhand der jeweiligen Messdaten. Die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ wurden mithilfe des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes berechnet:^[598]

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \tag{13}$$

6.1.10 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von Herrn WOLFGANG BOCK und Herrn MOHAMMAD GHANI an einem vario MICRO CUBE oder an einem UNICUBE® der Firma *elementar*® am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Die Elementaranalysen von Verbindungen mit den schwach koordinierenden Anionen $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ oder $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ ($= [\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$) wurden aufgrund des daraus resultierenden hohen Fluorgehalts nur in Ausnahmefällen durchgeführt.^[321,324]

6.1.11 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Messung per Elektronenionisation (EI) von **4** erfolgte in der Massenspektrometrie-Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Tübingen.

6.1.12 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden von Prof. Dr. LARS WESEMANN am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen und von Prof. Dr. CHRISTIAN SINDLINGER am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

Auf Basis der Molekülstrukturen wurden die Geometrien der heterobimetallischen Komplexe mit dem Programm ORCA4.2.1^[380-382] zusammen mit BP86,^[599,600] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) optimiert.^[601] Die verwendeten Basissätze waren, wie in ORCA4.2.1 implementiert: def2-TZVP für N, O, Ge, Sn, Ir und def2-SVP für alle anderen Elemente.^[602-605] Bei allen Berechnungen wurden enge oder sehr enge Konvergenzkriterien für die Optimierungen und die SCF-Konvergenz angewandt. Als Gittergrößen wurden „grid6“ und „finalgrid7“ gewählt. Das Fehlen von imaginären Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigte lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface). Die Analysen der elektronischen Strukturen wurden mit NBO7.0^[379] durchgeführt. Mithilfe von ChemCraft wurden die entsprechenden Abbildungen erstellt.^[403]

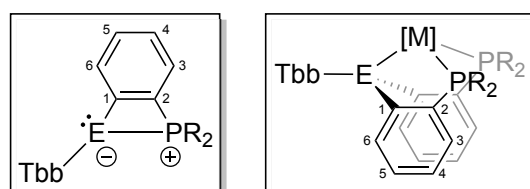
Auf der Grundlage der optimierten Strukturen wurden die chemischen Verschiebungen (NMR) auf der SO-ZORA-Ebene mit ADF berechnet^[408,606,607] (PBE-Dichtefunktional, Basissätze: TZ2P für N, O, Sn, Ir und TZP für H, C, P).^[608] Die erhaltenen ^{119}Sn -NMR-Abschirmungen (σ) wurden in chemische Verschiebungen (δ [ppm]) relativ zu den Abschirmungen von SnMe_4 ($\sigma_{\text{ref}} = 2867$ ppm) umgerechnet, welche auf demselben Berechnungsniveau berechnet wurden ($\delta_{\text{ber}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{Probe}}$).

Für die quantenchemischen Rechnungen wurden Rechenressourcen des *bwForCluster JUSTUS Ulm* in Anspruch genommen.

6.1.13 Sonstiges

Die graphischen Darstellungen der Schemata, welche Moleküle oder Reaktionsgleichungen beinhalten, wurden mit dem Programm ChemDraw v18.1 und v20.0 der Firma *PerkinElmer*® Inc. im „ACS Document 1996“-Dokumenten-Stil bewerkstelligt.^[609]

Die Nummerierungen (Schema 108) der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome bei den Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paaren oder Pincer-Systemen erfolgte nicht nach IUPAC-Systematik. Sie dienen lediglich der Zuordnung der NMR-Signale.



Schema 108: Nummerierung der Kohlenstoffatome der Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare oder Pincer-Systeme.

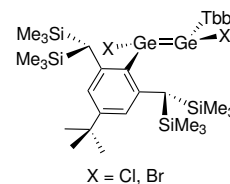
Die Verbindungen **I** – **VIII** wurden lediglich in geringen Mengen als Einkristalle isoliert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Eine Aufreinigung dieser Verbindungen gelang im Rahmen dieser Dissertation nicht, weshalb diese auch nicht im folgenden Kapitel aufgelistet sind und eine spektroskopische Charakterisierung ausblieb. Darüber hinaus sind die Moleküle aus den genannten Gründen mit römischen Zahlen nummeriert.

6.2 Synthesen

Ein Teil der folgenden Verbindungen wurde bereits veröffentlicht.^[3, 4] Des Weiteren war ein Teil der Verbindungen bereits Gegenstand der Bachelorarbeiten von JONAS CASPERS,^[19] JANINA BOLTEN^[20] und KATHRIN ZWETTLER^[21] und wurden in jenen so oder in ähnlicher Weise berichtet. Hierzu zählen insbesondere die Verbindungen **25**,^[21] **27**,^[21] **30**,^[19] **31a**,^[20] **43**,^[20] **47**,^[20] **V**,^[20] und **VI**.^[19]

6.2.1 [TbbGeX]₂ (X = Cl, Br) (**1**)

Anmerkung: Das Derivat [TbbGeBr]₂ wurde von der Arbeitsgruppe TOKITOH bereits dargestellt^[85] und wird bei der folgenden Syntheseroute ebenfalls gebildet. Eine Darstellung von reinem [TbbGeCl]₂ ist bis dato nicht möglich. Da für die Synthese von TbbGeH₃ kein reines [TbbGeX]₂ benötigt wird, wird aus Kostengründen dieser Syntheseweg bevorzugt.



In einem SCHLENK-Rohr wird TbbBr (1.00 g, 1.89 mmol, 1.0 Äq) mit Tetrahydrofuran (15.0 mL) versetzt und auf $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Aceton/Stickstoff) gekühlt. Nach einer halben Stunde wird unter Rühren *tert*-Butyllithium (2.59 mL, 1.6 M in *n*-Pentan, 4.15 mmol, 2.2 Äq) hinzuge tropft, wobei eine tief-orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird eine Stunde bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zeitgleich wird Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt (437 mg, 1.89 mmol, 1.0 Äq) in einem SCHLENK-Rohr in Tetrahydrofuran (15.0 mL) gelöst und ebenfalls auf $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird die Lösung des Lithiumsalzes [TbbLi] unter Rühren bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt langsam zugetropft. Die resultierende orangefarbene Lösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Am nächsten Tag wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende orangefarbene Feststoff wird mittels *n*-Hexan ($3 \times 10.0\text{ mL}$) bis zur vollständigen Entfärbung des Lithiumsalzes extrahiert und der Extrakt über Celite oder durch eine Kanüle mit Glasmikrofaser-Filter filtriert. Die tief-orangefarbene Lösung wird auf etwa ein Viertel des Volumens eingengt und zum Kristallisieren bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gelagert. Es werden 557 mg (997 μmol , 53 %) gelb-orangefarbene Kristalle von [TbbGeX]₂ (**1**, mit X = Cl und Br) als Produkt erhalten. Aufgrund von tief-roten Verunreinigungen ist nach der Kristallisation manchmal ein mehrfaches Waschen mit kaltem *n*-Pentan ($-38\text{ }^{\circ}\text{C}$) von Nöten. Eine zufriedenstellende Elementar- oder Röntgenstrukturanalyse war aufgrund des Halogenid-Gemisches nicht möglich. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur ([TbbGeBr]₂) überein.^[85]

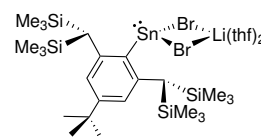
¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.30 (s, 72H, Si(CH₃)₃), 1.28 (s, 18H, ^tBu-H), 2.41 (s, 4H, CH(SiMe₃)₂), 6.97 (s, 4H, *m*-H_{Tbb}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 34.3 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 34.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 120.0 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 122.1 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 148.2 (s, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Ge}$), 152.6 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3.6 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

6.2.2 $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**)

In einem SCHLENK-Rohr wird TbbBr (1.00 g, 1.89 mmol, 1.0 Äq) mit Tetrahydrofuran (15.0 mL) versetzt und auf -95°C (Aceton/Stickstoff) gekühlt. Nach einer halben Stunde wird unter Rühren *tert*-Butyllithium (2.59 mL, 1.6 M in *n*-Pentan, 4.15 mmol, 2.2 Äq) hinzuge tropft, wobei eine tief-orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird eine Stunde bei -95°C gerührt. Zeitgleich wird Zinndibromid (526 mg, 1.89 mmol, 1.0 Äq) in einem SCHLENK-Rohr in Tetrahydrofuran (15.0 mL) gelöst und ebenfalls auf -95°C gekühlt. Anschließend wird die Lösung des Lithiumsalzes $[\text{TbbLi}]$ unter Rühren bei -95°C zum Zinndibromid langsam zugetropft. Die resultierende orangefarbene Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Am nächsten Tag wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelartige Feststoff mit *n*-Hexan (10.0 mL) co-evaporiert. Der resultierende orangefarbene Feststoff wird mittels *n*-Hexan (4×10.0 mL) extrahiert und der Extrakt über Celite oder eine Kanüle mit Glasmikrofaser-Filter filtriert. Die orangefarbene Lösung wird auf etwa ein Viertel des Volumens eingengt und zum Kristallisieren bei -38°C über Nacht gelagert. Es werden 811 mg (922 μmol , 49 %) hellgelbe Kristalle von $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) als Produkt erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Aufgrund von tief-orangefarbenen Verunreinigungen ist nach der Kristallisation manchmal ein mehrfaches Waschen mit kaltem *n*-Pentan (-38°C) von Nöten.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.33 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.30 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 1.35 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 3.04 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.56 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 6.99 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.1 (s, $\underline{\text{Li}}\text{-thf}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.7 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 25.0 (s, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 29.4 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 68.2 (s, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 122.5 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.2 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.8 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 169.9 (s, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.5 (m, SiMe_3).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 489 (s, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}$).

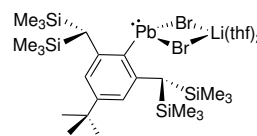
Elementaranalyse für $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2] \cdot 0.5 \text{ } n\text{-Hexan}$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{72}\text{Br}_2\text{LiO}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 45.56, H 7.87;

Gefunden: C 45.96, H 7.68.

6.2.3 $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**3**)

In einem SCHLENK-Rohr wird TbbBr (1.93 g, 3.63 mmol, 1.0 Äq) mit Tetrahydrofuran (20.0 mL) versetzt und auf -95°C (Aceton/Stickstoff) gekühlt. Nach einer halben Stunde wird unter Rühren *tert*-Butyllithium (5.00 mL, 1.6 M in *n*-Pentan, 7.99 mmol, 2.2 Äq) hinzugegeben, wobei eine tief-orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird eine Stunde bei -95°C gerührt. Zeitgleich wird Bleidibromid (1.33 g, 3.63 mmol, 1.0 Äq) in einem SCHLENK-Rohr in Tetrahydrofuran (20.0 mL) gelöst und ebenfalls auf -95°C gekühlt. Anschließend wird die Lösung des Lithiumsalzes $[\text{TbbLi}]$ unter Rühren bei -95°C langsam zum Bleidibromid getropft. Die resultierende orangefarbene Lösung wird eine Stunde bei -95°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung intensiv-Gelbgrün und es bilden sich geringe Mengen an elementarem Blei. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelartige Feststoff mit *n*-Hexan (10.0 mL) co-evaporiert. Der resultierende orangefarbene Feststoff wird mittels *n*-Pentan (3×7.00 mL) extrahiert und über Celite oder einen Spritzenfilter filtriert. Die tief-grüne Lösung wird auf etwa ein Drittel des Volumens eingeeengt und zum Kristallisieren bei -38°C über Nacht gelagert. Es werden 1.67 g (1.72 mmol, 47 %) gelbe Kristalle von $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**3**) als Produkt erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Aufgrund von tief-grünen Verunreinigungen ist nach der Kristallisation manchmal ein mehrfaches Waschen mit kaltem *n*-Pentan (-38°C) von Nöten.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.29 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.33 (s, 9H, $\text{}^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.35 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 2.88 (br. s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.61 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 7.73 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.4 (s, $\underline{\text{Li}}\text{-thf}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 25.4 (s, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 30.6 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.6 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CH}}_3$), 34.9 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CMe}}_3$), 68.5 (s, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 129.3 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 148.9 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.3 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 275.4 (s, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Pb}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.9 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

^{207}Pb [62.79 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 4570 (br. s, $\text{Tbb}\underline{\text{Pb}}$).

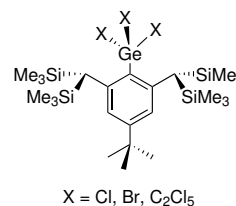
Elementaranalyse für $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{Br}_2\text{LiO}_2\text{Si}_4\text{Pb}$):

Berechnet: C 39.70, H 6.77;

Gefunden: C 39.55, H 6.80.

6.2.4 TbbGeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}_2\text{Cl}_5$) (**4**)

In einem SCHLENK-Rohr wird $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**) (869 mg, 1.56 mmol bezogen auf $\text{X} = \text{Cl}$, 1.0 Äq) mit *n*-Hexan (40.0 mL) suspendiert und Hexachlorethan (369 mg, 1.56 mmol, 1.0 Äq) in einem weiteren SCHLENK-Rohr in *n*-Hexan (10.0 mL) gelöst. Anschließend wird die Hexachlorethan-Lösung zur Suspension aus **1** bei Raumtemperatur direkt zugegeben. Die orangefarbene Suspension entfärbt sich unter Rühren innerhalb von zwei



Stunden. Die farblose Suspension wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Es werden 981 mg (1.56 mmol, 100 %, bezogen auf $\text{X} = \text{Cl}$) farbloser Feststoff vom Produktgemisch TbbGeX_3 (**4**) erhalten. Diverse Kristallisationsmethoden lieferten zur Charakterisierung keine geeigneten Einkristalle, jedoch konnten drei mögliche Produkte des Produktgemisches mittels Elektronenionisation-Massenspektrometrie, in einer NMR-Zusammensetzung von 2:1:1 (**4a**:**4b**:**4c**), ermittelt werden, wobei unklar ist, welches Produkt zu welchem Anteil vorkommt.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.14 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4b**), 0.15 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4a**), 0.16 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4c**), 1.18 (s, 18H, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{H}}$, **4a**+**4b**+**4c**), 2.94 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4b**), 3.03 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4a**), 3.15 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4c**), 6.88 (s, 1H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, **4b**), 6.89 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, **4a**), 6.91 (s, 1H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, **4c**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4b**), 0.4 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4a**), 0.5 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, **4c**), 28.5 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4c**), 28.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4a**), 28.9 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, **4b**), 30.5 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CH}}_3$, **4a**+**4b**+**4c**), 34.2 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CMe}}_3$, **4a**+**4b**+**4c**), 123.0 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$, **4b**), 123.1 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$, **4a**), 123.3 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$, **4c**), 129.8

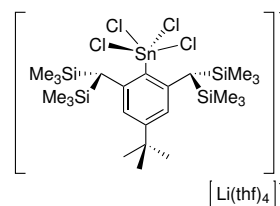
(s, *o*-C_{Tbb}, **4a**+**4b**+**4c**), 150.0 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge, **4c**), 150.2 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge, **4a**), 150.4 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge, **4b**), 154.2 (s, *p*-C_{Tbb}, **4c**), 154.4 (s, *p*-C_{Tbb}, **4a**), 154.5 (s, *p*-C_{Tbb}, **4b**).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 3.9 (m, SiMe₃, **4a**+**4b**+**4c**).

Massenspektrometrie [EI⁺, *m/z*]: 628.2 ([M]⁺, TbbGeCl₃), 674.1 ([M]⁺, TbbGeCl₂Br), 797.0 ([M+H]⁺, TbbGeCl₂(C₂Cl₅)).

6.2.5 [TbbSnCl₄][Li(thf)₄] (**5**)

Anmerkung: Analog zur Synthese von [TbbSnBr₂][Li(thf)₂] (**2**) wurde zu Beginn der Forschungsarbeit unter denselben Bedingungen, unter Einsatz von Zinndichlorid (358 mg, 1.89 mmol, 1.0 Äq) statt Zinndibromid, der halogenid-gemischte Stannylidenat-Komplex [TbbSnX₂][Li(thf)₂] (X = Cl, Br) als Edukt zur Oxidation zur Zinn(IV)-Spezies verwendet, wobei bei der Berechnung der Stoffmengen von reinem [TbbSnCl₂][Li(thf)₂] ausgegangen wurde. So konnte Verbindung **5** als Produkt der Oxidation mit Quecksilber(II)-chlorid erhalten werden. Die Synthese wurde nicht weiter verfolgt, soll aber zur Vollständigkeit im Folgenden abgebildet werden. **ACHTUNG:** Das elementare Quecksilber muss vor der Entsorgung mit HNO₃-Lösung oxidiert, mit K₂CO₃ neutralisiert und mit K₂S-Lösung als Quecksilber(II)-sulfid gefällt werden.



Es werden [TbbSnX₂][Li(thf)₂] (**91**) (72.0 mg, 91.1 µmol bezogen auf X = Cl, 1.0 Äq) und Quecksilber(II)-chlorid (34.8 mg, 127 µmol, 1.4 Äq) gemeinsam eingewogen, mit Toluol (2.00 mL) suspendiert und das Reaktionsgemisch 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach wenigen Minuten ein Farbwechsel von Orange nach Farblos beobachtet werden kann. Die farblose Lösung wird über einen Spritzenfilter vom Feststoff abgetrennt und anschließend unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt. Es werden 49.0 mg (48.7 µmol, 54 %) farbloser Feststoff von [TbbSnCl₄][Li(thf)₄] (**5**) als Produkt erhalten. Geringe Mengen an Einkristallen (10 %), welche für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren, konnten bei -38 °C durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Hexan erhalten werden.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) 0.15 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.31 (s, 9H, ^tBu-H), 2.67 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.76 (s + Satelliten, 2H, *m*-H_{Tbb}, ⁴J_{Sn-H} = 63 Hz).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -0.4 (s, $\underline{\text{Li}}\text{-thf}_4$).

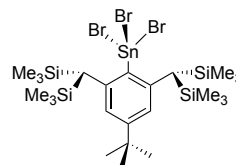
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 0.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 30.6 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33.9 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 120.0 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 121.5 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 147.1 (s, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 150.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -99 (br. s, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}$).

Elementaranalyse aufgrund signifikanter Mengen Lithiumchlorid und -bromid im Produkt nicht möglich.

6.2.6 TbbSnBr_3 (**6**)

In einem SCHLENK-Rohr wird $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) (488 mg, 555 μmol , 1.0 Äq) mit Toluol (15.0 mL) gelöst und auf -78°C (*iso*-Propanol/Trockeneis) gekühlt. Nach einer halben Stunde wird unter Rühren Brom (56.8 μL , 1.11 mmol, 2.0 Äq) hinzuge tropft, wobei eine tief-orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird eine Stunde bei -78°C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges Brom werden im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt, woraus ein farbloser bis blassgelber Feststoff resultiert. Dieser wird mittels *n*-Pentan (3×4.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die farblose Lösung wird auf ein Minimum eingengt und zum Kristallisieren bei -38°C über Nacht gelagert. Es werden 332 mg (411 μmol , 74 %) farblose Kristalle von TbbSnBr_3 (**6**) als Produkt erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse war aufgrund stetiger, starker Fehlordnung nicht möglich und genügte lediglich zur Konnektivitätsbestimmung.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.15 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.16 (s, 9H, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{H}}$), 2.69 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.88 (s + Satelliten, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, $^4J_{^{119}\text{Sn-H}} = 68$ Hz, $^4J_{^{117}\text{Sn-H}} = 65$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.5 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.3 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 122.8 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 135.1 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 150.6 (s, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 154.6 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3.8 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -308 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}$, $^4J_{^{119}\text{Sn-H}} = 64$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -308 (s, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}$).

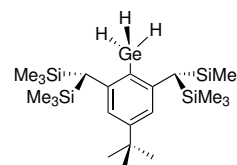
Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{Br}_3\text{Si}_4\text{Sn}$:

Berechnet: C 35.66, H 6.11;

Gefunden: C 36.05, H 6.21.

6.2.7 TbbGeH_3 (**7**)

Es werden TbbGeX_3 (**4**) (1.00 g, 1.60 mmol bezogen auf $\text{X} = \text{Cl}$, 1.0 Äq) und Lithiumaluminiumhydrid (181 mg, 4.77 mmol, 3.0 Äq) jeweils in Diethylether gelöst bzw. suspendiert (40.0 mL und 10.0 mL). Unter Rühren wird die Lösung aus **4** direkt zur Lithiumaluminiumhydrid-Suspension gegeben und die farblose Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der farblose Feststoff mit *n*-Hexan (3×20.0 mL) extrahiert und der Extrakt filtriert. Das Lösemittel der farblosen Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 833 mg (1.58 mmol, 99 %) farbloser Feststoff von TbbGeH_3 (**7**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Evaporation einer *n*-Pentan-Lösung bei -38°C über zwei Wochen erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.12 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.28 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.11 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 4.40 (s, 3H, $\text{Ge}\underline{\text{H}}_3$), 6.90 (s, 2H, *m*- $\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.8 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 30.9 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 120.9 (s, *m*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 126.3 (s, *o*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.5 (s, *i*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Ge}$), 150.5 (s, *p*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.6 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2066 (Germanium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ge}-\text{H}}$).

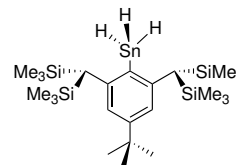
Elementaranalyse für TbbGeH_3 ($\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{GeSi}_4$):

Berechnet: C 54.84, H 9.97;

Gefunden: C 55.36, H 10.11.

6.2.8 TbbSnH₃ (8)

Anmerkung: Das Organozinntrihydrid **8** ist unter Anwesenheit von bereits geringsten Mengen Lithiumaluminiumhydrid sehr temperaturempfindlich, weshalb während der Reaktion und der Aufarbeitung bei -78°C und außerdem unter Licht- und Sauerstoffausschluss gearbeitet werden muss. Die Lagerung des Endproduktes erfolgt bei -38°C unter Lichtausschluss.



Es werden TbbSnBr₃ (**6**) (942 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äq) und Lithiumaluminiumhydrid (88.4 mg, 2.33 mmol, 2.0 Äq) gemeinsam eingewogen und auf -78°C vorgekühlt. Anschließend wird auf -78°C vorgekühlter Diethylether (20.0 mL) unter Rühren direkt zugegeben und die farblose Suspension für zwei Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der farblose Feststoff mit *n*-Pentan (5×20.0 mL) extrahiert und der Extrakt über eine Schutzgasfritte mit Celite filtriert. Das Lösemittel der farblosen Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 540 mg (945 µmol, 81 %) farbloser Feststoff von TbbSnH₃ (**8**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Evaporation einer *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.12 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, ^tBu-H), 1.90 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 5.11 (s, 3H, SnH₃, ¹J_{119Sn-H} = 1847 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 1765 Hz), 6.92 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.1 (s, Si(CH₃)₃), 31.0 (s, ^tBu-CH₃), 34.0 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.1 (s, ^tBu-CMe₃), 120.5 (s, *m*-C_{Tbb}), 132.2 (s, *o*-C_{Tbb}), 150.7 (s, *p*-C_{Tbb}), 150.8 (s, *i*-C_{Tbb}-Sn).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.1 (m, SiMe₃).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) -414 (q, TbbSnH₃, ¹J_{119Sn-H} = 1853 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) -414 (s, TbbSnH₃).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1855 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung ν_{Sn-H}).

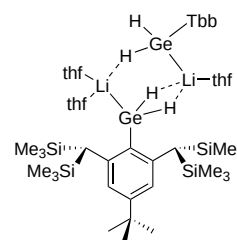
Elementaranalyse für TbbSnH_3 ($\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{SnSi}_4$):

Berechnet: C 50.42, H 9.17;

Gefunden: C 50.57, H 8.79.

6.2.9 $([\text{TbbGeH}_2][\text{Li}\{\text{thf}\}_{1.5}])_2$ (**9**)

Es werden TbbGeH_3 (**7**) (140 mg, 267 μmol , 1.0 Äq) und Methyllithium (17.6 mg, 799 μmol , 3.0 Äq) getrennt eingewogen und jeweils in Tetrahydrofuran (2.00 mL) gelöst bzw. suspendiert. Anschließend wird die Methyllithium-Suspension bei Raumtemperatur direkt zur Lösung aus **7** gegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Es kann direkt nach Zugabe eine Gasentwicklung und eine langsame Gelbfärbung beobachtet werden. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der gelb-graue Feststoff mit *n*-Pentan (3×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die blassgelbe Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und 152 mg (119 μmol , 89 %) gelber, wachsartiger Feststoff von **9** als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Evaporation einer *n*-Hexan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.29 (s, 72H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.43 (m, 12H, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 1.43 (s, 18H, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{H}}$), 2.74 (s, 4H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.13 (s, 4H, $\text{Ge}\underline{\text{H}}_2\text{Li}$), 3.72 (m, 12H, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 6.93 (s, 4H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.1 (s, $\underline{\text{Li}}\text{-thf}_{1.5}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.0 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(3,4)\text{-thf}$), 30.8 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.5 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33.8 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 68.7 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(2,5)\text{-thf}$), 119.9 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 144.8 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 145.9 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 147.8 (s, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Ge}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.1 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2060 (Germanium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ge-H}}$).

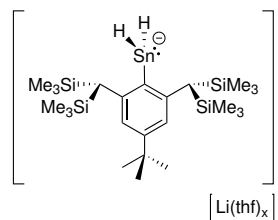
Elementaranalyse für $([\text{TbbGeH}_2][\text{Li}(\text{thf})_{1.5}])_2$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{126}\text{Ge}_2\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}_8$):

Berechnet: C 56.33, H 9.93;

Gefunden: C 56.33, H 9.74.

6.2.10 [TbbSnH₂][Li(thf)_x] (**10**)

Es werden TbbSnH₃ (**8**) (25.0 mg, 43.7 μmol, 1.0 Äq) und Lithiumdi-*iso*-propylamid (4.68 mg, 43.7 μmol, 1.0 Äq) gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit Tetrahydrofuran(-d₈) (0.40 mL) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für fünf Minuten gerührt oder NMR-spektroskopisch untersucht. Die blassgelbe Lösung wird unter vermindertem Druck von den flüchtigen Bestandteilen befreit und der zurückbleibende Feststoff in Benzol(-d₆) gelöst und mittels Spritzenfilter filtriert. Anschließend wird die blassgelbe Lösung NMR-spektroskopisch untersucht oder unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Es werden 25.0 mg blassgelber Feststoff von **10** als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden. Bei Raumtemperatur kann nach drei Stunden in Lösung das Abscheiden eines Zinnspiegels beobachtet werden. Auch nach einer Nacht bei -38 °C kann in Lösung eine Weiterreaktion beobachtet werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.36 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.43 (m, 24H, CH₂(3,4)-thf_{koord.} + frei), 1.47 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.87 (br. t, 2H, CH(SiMe₃)₂), 3.54 (m, 24H, CH₂(2,5)-thf_{koord.} + frei), 4.13 (s + Satelliten, 2H, SnH₂Li, ¹J_{119Sn-H} = 171 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 164 Hz), 6.98 (s, 2H, *m*-HTbb).

⁷Li [116.64 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) -0.1 (s, Li-thf_x).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.0 (s, Si(CH₃)₃), 25.2 (s, CH₂(3,4)-thf_{koord.} + frei), 31.6 (s, ^tBu-CH₃), 33.5 (s, CH(SiMe₃)₂), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 68.0 (s, CH₂(2,5)-thf_{koord.} + frei), 118.9 (s, *m*-CTbb), 145.8 (s, *p*-CTbb), 149.9 (s, *o*-CTbb), 152.9 (s, *i*-CTbb-Sn).

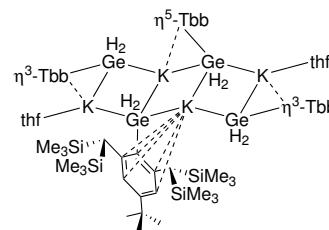
²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) 0.4 (m, SiMe₃).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) -529 (t, TbbSnH₂Li, ¹J_{119Sn-H} = 173 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) -529 (s, TbbSnH₂Li).

6.2.11 ([TbbGeH₂][K{thf}_{0.5}])₄ (**11**)

Es werden TbbGeH₃ (**7**) (30.0 mg, 57.1 μmol, 1.0 Äq) und Benzylkalium (14.9 mg, 114 μmol, 2.0 Äq) getrennt eingewogen und jeweils in Tetrahydrofuran (1.00 mL) gelöst bzw. suspendiert. Anschließend wird die Benzylkalium-Suspension bei Raumtemperatur direkt zur Lösung aus **7** gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, das farblos-rote Gemenge mit *n*-Hexan (3×0.50 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die blass-rote Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und 29.8 mg (12.4 μmol, 87 %) blass-roter Feststoff von **11** als Produkt erhalten. Farblose Einkristalle zur Konnektivitätsbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Evaporation einer *n*-Hexan-Lösung bei –38 °C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.30 (s, 144H, Si(CH₃)₃), 1.41 (m, 8H, CH₂(3,4)-thf), 1.43 (s, 36H, ^tBu-H), 2.74 (s, 8H, CH(SiMe₃)₂), 2.94 (s, 8H, GeH₂K), 3.51 (m, 8H, CH₂(2,5)-thf), 6.88 (s, 8H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.1 (s, Si(CH₃)₃), 30.5 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.5 (s, ^tBu-CH₃), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 119.9 (s, *m*-C_{Tbb}), 145.5 (s, *p*-C_{Tbb}), 147.6 (s, *o*-C_{Tbb}), 148.7 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.6 (m, SiMe₃).

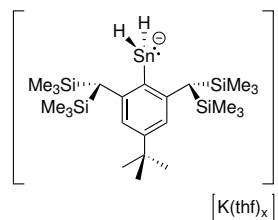
Elementaranalyse für ([TbbGeH₂][K(thf)_{0.5}])₄ (C₁₀₄H₂₂₀Ge₄K₄O₂Si₁₆):

Berechnet: C 52.07, H 9.24;

Gefunden: 51.81, H 9.10.

6.2.12 [TbbSnH₂][K(thf)_x] (12**)**

Zu einem Gemenge aus TbbSnH₃ (**8**) (21.3 mg, 37.3 μmol, 1.0 Äq) und Benzylkalium (4.85 mg, 37.3 μmol, 1.0 Äq) wird bei Raumtemperatur direkt Tetrahydrofuran (0.50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich beige und wird für fünf Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert, wonach 27.1 mg beigefarbener Feststoff von **12** als Produkt erhalten werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden. Bei Raumtemperatur kann nach drei Stunden in Lösung das Abscheiden eines Zinnspiegels beobachtet werden. Auch nach einer Nacht bei –38 °C kann in Lösung eine Weiterreaktion beobachtet werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.30 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.39 (m, 4H, CH₂(3,4)-thf_{koord.} + frei), 1.41 (s, 9H, ^tBu-H), 2.55 (br. t, 2H, CH(SiMe₃)₂), 3.49 (m, 4H, CH₂(2,5)-thf_{koord.} + frei), 3.82 (s + Satelliten, 2H, SnH₂K, ¹J_{Sn-H} = 96 Hz), 6.91 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H}-NMR [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.1 (s, Si(CH₃)₃), 25.3 (s, CH₂(3,4)-thf_{koord.} + frei), 31.5 (s, ^tBu-CH₃), 33.3 (s, CH(SiMe₃)₂), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 67.5 (s, CH₂(2,5)-thf_{koord.} + frei), 119.6 (s, *m*-C_{Tbb}), 146.7 (s, *p*-C_{Tbb}), 150.2 (s, *o*-C_{Tbb}), 152.0 (s, *i*-C_{Tbb}-Sn).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) 0.5 (m, SiMe₃).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) –534 (t, TbbSnH₂K, ¹J_{119Sn-H} = 101 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) –534 (s, TbbSnH₂K).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1859 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung ν_{Sn-H}).

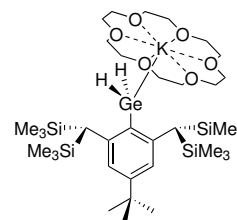
Elementaranalyse für [TbbSnH₂][K(thf)_x] (C₂₄H₅₁SnSi₄K):

Berechnet: C 47.27, H 8.43;

Gefunden: C 47.98, H 8.59.

6.2.13 [TbbGeH₂][K([18]Krone-6)] (13)

Es werden ([TbbGeH₂][K(thf)_{0.5}])₄ (**11**) (47.0 mg, 19.6 μmol, 1.0 Äq) und [18]Krone-6-Ether (20.7 mg, 78.4 μmol, 4.0 Äq) getrennt eingewogen und jeweils in Benzol (0.20 mL) gelöst. Die Kronenether-Lösung wird bei Raumtemperatur direkt zur Lösung aus **11** gegeben. Nach einer halben Stunde wird das blass-rote Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und der blass-rote Feststoff mit *n*-Hexan (3×1.00 mL) gewaschen. Der nun farblose Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 50.0 mg (60.4 μmol, 77 %) farbloser Feststoff von **13** als Produkt erhalten. Farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Hexan, welche bei –38 °C gelagert wurde, erhalten werden.



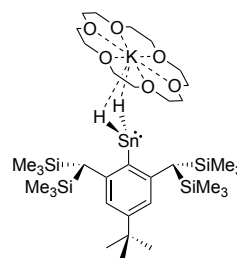
¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.41 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.52 (s, 9H, ^tBu-H), 3.18 (s, 24H, [18]Krone-6-CH₂), 3.45 (t, 2H, CH(SiMe₃)₂), ⁵J_{H-H} = 1.6 Hz), 3.56 (t, 2H, GeH₂K, ⁵J_{H-H} = 1.6 Hz), 6.97 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.1 (s, Si(CH₃)₃), 30.3 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.8 (s, ^tBu-CH₃), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 69.8 (s, [18]Krone-6-CH₂), 118.8 (s, *m*-C_{Tbb}), 143.7 (s, *p*-C_{Tbb}), 147.5 (s, *o*-C_{Tbb}), 155.5 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.4 (m, SiMe₃).

6.2.14 [TbbSnH₂][K([18]Krone-6)] (14)

Zu einem Gemenge aus TbbSnH₃ (**8**) (20.0 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) und Benzylkalium (4.56 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) wird bei Raumtemperatur Tetrahydrofuran (0.40 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich beige und wird für fünf Minuten gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch direkt auf [18]Krone-6-Ether (9.25 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) gegeben und für weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Anschließend wird der beige-farbene Feststoff mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen und der farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 24.1 mg (27.6 μmol, 79 %) farbloser Feststoff von [TbbSnH₂][K([18]Krone-6)] (**14**) als Produkt erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse



lyse geeignete Einkristalle konnten bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan über Nacht erhalten werden.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.42 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.52 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 3.18 (s, 24H, [18]Krone-6- $\underline{\text{CH}}_2$), 3.20 (t, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, $^5J_{\text{H-H}} = 1.6\text{ Hz}$), 4.41 (t, 2H, $\text{Sn}\underline{\text{H}}_2\text{K}$, $^5J_{\text{H-H}} = 1.6\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Sn-H}} = 82\text{ Hz}$), 7.01 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 33.3 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 33.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 69.7 (s, [18]Krone-6- $\underline{\text{CH}}_2$), 118.4 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 144.9 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.8 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 157.9 (s, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 1.2 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -524 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{SnH}}_2\text{K}$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 85\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -524 (s, $\text{Tbb}\underline{\text{SnH}}_2\text{K}$).

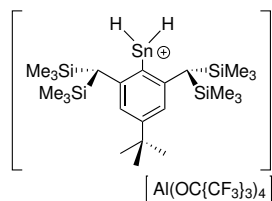
Elementaranalyse für $[\text{TbbSnH}_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{75}\text{KO}_6\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 49.47, H 8.65;

Gefunden: C 49.33, H 8.50.

6.2.15 $[\text{TbbSnH}_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**15**)

Anmerkung: Das Organozinndihydrokation **15** spaltet ab $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter reduktiver Eliminierung ein Wasserstoff-Molekül ab und wurde deshalb ausschließlich bei Temperaturen unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ *in situ* erzeugt und mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit ist die Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse nicht erfolgreich gewesen. Des Weiteren erschwert der hohe Fluorgehalt die Elementaranalyse.^[321, 324]



Es werden TbbSnH_3 (**8**) (20.0 mg, $35.0\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (42.3 mg, $35.0\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 Äq) getrennt eingewogen, jeweils in Toluol- d_8 (0.20 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und auf $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach einer Stunde wird bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ die $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ -Lösung direkt zur TbbSnH_3 -Lösung gegeben und gut durchmischt. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der orangefarbenen Lösung mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie.

Zur Untersuchung von Folgereaktionen von **15** wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet, aber andere Lösemittel(mengen) verwendet.

^1H [600.13 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.03 (s, 36H, Si(CH $_3$) $_3$), 1.21 (s, 2H, CH(SiMe $_3$) $_2$), 1.22 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 6.90 (s, 2H, *m*-H $_{\text{Tbb}}$), 8.17 (br. s, 2H, SnH $_2^+$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2411$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 2304$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.5 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 30.1 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 33.9 (s, CH(SiMe $_3$) $_2$), 34.5 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 79.4 (br. s, Al(OC{CF $_3$ } $_3$) $_4$), 121.8 (q, Al(OC{CF $_3$ } $_3$) $_4$, $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 292$ Hz), 122.3 (s, *m*-C $_{\text{Tbb}}$), 136.3 (s, *o*-C $_{\text{Tbb}}$), 151.0 (s, *i*-C $_{\text{Tbb}}$ -Sn), 156.5 (s, *p*-C $_{\text{Tbb}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -75.1 (s, Al(OC{CF $_3$ } $_3$) $_4$).

^{27}Al [156.38 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 37.1 (s, Al(OC{CF $_3$ } $_3$) $_4$).

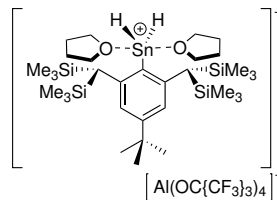
^{29}Si [119.23 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.8 (m, SiMe $_3$).

^{119}Sn [186.50 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 96 (t, TbbSnH $_2^+$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2416$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [186.50 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 96 (br. s, TbbSnH $_2^+$).

6.2.16 [TbbSnH $_2$ (thf) $_2$][Al(O $^t\text{Bu}^{\text{F}}$) $_4$] (**16**)

Es werden TbbSnH $_3$ (**8**) (20.0 mg, 35.0 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) und [Ph $_3\text{C}$][Al(O $^t\text{Bu}^{\text{F}}$) $_4$] (42.3 mg, 35.0 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) getrennt eingewogen, jeweils in Toluol(- d_8) (0.20 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und auf -38 °C gekühlt. Nach einer Stunde wird bei -38 °C die [Ph $_3\text{C}$][Al(O $^t\text{Bu}^{\text{F}}$) $_4$]-Lösung direkt zur TbbSnH $_3$ -Lösung gegeben und für 90 Minuten bei -38 °C gerührt. Anschließend wird auf -38 °C vorgekühltes Tetrahydrofuran (100 μL , 1.26 mmol, 36.0 $\text{\AA q}$) direkt zur Reaktionslösung von [TbbSnH $_2$][Al(O $^t\text{Bu}^{\text{F}}$) $_4$] (**15**) gegeben und diese langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach fünf Minuten bei Raumtemperatur entfärbt sich die orangefarbene Lösung. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der zurück-



bleibende farblose Feststoff wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Es werden 53.9 mg [TbbSnH₂(thf)₂][Al(O^{*t*}Bu^F)₄] (**16**) (35.0 μmol, 100 %) in Form eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch Lagerung einer mit *n*-Pentan überschichteten, konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung bei −38 °C erhalten werden. Die Verbindung zersetzt sich innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur. Eine Elementaranalyse ist aufgrund des hohen Fluorgehaltes nicht möglich gewesen.^[321,324]

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.00 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, ^{*t*}Bu-H), 1.22 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 1.55 (m, 16H, CH₂(3,4)-thf_(koord. + frei)), 3.53 (m, 16H, CH₂(2,5)-thf_(koord. + frei)), 6.87 (s, 2H, *m*-HTbb), 8.38 (s, 2H, SnH₂⁺-thf₂, ¹J_{119Sn-H} = 2688 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 2569 Hz).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) −0.1 (s, Si(CH₃)₃), 24.7 (s, CH₂(3,4)-thf_(koord. + frei)), 30.2 (s, ^{*t*}Bu-CH₃), 33.0 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.2 (s, ^{*t*}Bu-CMe₃), 71.4 (s, CH₂(2,5)-thf_(koord. + frei)), 79.5 (br. s, Al(OC{CF₃}₃)₄), 121.8 (q, Al(OC{CF₃}₃)₄, ¹J_{19F-13C} = 292 Hz), 122.5 (s, *m*-CTbb), 131.1 (s, *o*-CTbb), 151.5 (s, *i*-CTbb-Sn), 154.5 (s, *p*-CTbb).

¹⁹F{¹H} [282.40 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) −75.1 (s, Al(OC{CF₃}₃)₄).

²⁷Al [78.20 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 35.1 (s, Al(OC{CF₃}₃)₄).

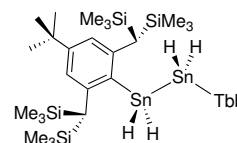
²⁹Si [59.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.2 (m, SiMe₃).

¹¹⁹Sn [186.50 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) −138 (t, TbbSnH₂⁺-thf₂, ¹J_{119Sn-H} = 2679 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [186.50 MHz, 233.15 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) −138 (s, TbbSnH₂⁺-thf₂).

6.2.17 [TbbSnH₂]₂ (**17**)

Es wird TbbSnH₃ (20.0 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) eingewogen und in Benzol (0.40 mL) gelöst. Anschließend wird *N,N*-Diethylmethylamin (84.7 μL, 700 μmol, 20.0 Äq) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende farblose bis braune Gemenge wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) extrahiert und der Extrakt filtriert. Die beigefarbene Lösung wird unter langsamer Evaporation bei –38 °C gelagert. Es werden 12.0 mg (10.5 μmol, 60 %) farblose Kristalle von [TbbSnH₂]₂ (**17**) als Produkt erhalten. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) 0.26 (s, 72H, Si(CH₃)₃), 1.35 (s, 18H, ^tBu-H), 2.05 (s, 4H, CH(SiMe₃)₂), 5.31 (s + Satelliten, 4H, H₂Sn–SnH₂, ¹J_{119Sn-H} = 1632 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 1560 Hz, ²J_{119Sn-H} = 128 Hz, ²J_{117Sn-H} = 122 Hz), 7.01 (s, 4H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) 0.9 (s, Si(CH₃)₃), 31.4 (s, ^tBu-CH₃), 34.4 (s, ^tBu-CMe₃), 35.1 (s, CH(SiMe₃)₂), 120.9 (s, *m*-C_{Tbb}), 134.4 (s, *o*-C_{Tbb}), 151.1 (s, *p*-C_{Tbb}), 151.3 (s, *i*-C_{Tbb}–Sn).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) 2.1 (m, SiMe₃).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) –423 (tt, TbbSnH₂–H₂SnTbb, ¹J_{119Sn-H} = 1632 Hz, ²J_{119Sn-H} = 128 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran-d₈]: δ (ppm) –423 (s, TbbSnH₂–H₂SnTbb).

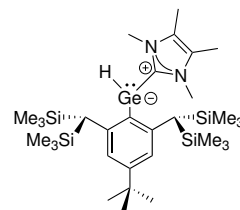
Elementaranalyse für [TbbSnH₂]₂ (C₄₈H₁₀₂Si₈Sn₂):

Berechnet: C 50.51, H 9.01;

Gefunden: C 50.69, H 9.09.

6.2.18 TbbGeH(^{Me}NHC) (18)

Es werden TbbGeH₃ (**7**) (30.0 mg, 57.1 µmol, 1.0 Äq) und ^{Me}NHC (14.2 mg, 114 µmol, 2.0 Äq) jeweils in Benzol (0.50 mL) gelöst. Anschließend wird die NHC-Lösung zur TbbGeH₃-Lösung gegeben, die Reaktionslösung in ein SCHLENK-Rohr überführt und für 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Am nächsten Tag werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und 36.7 mg **18** (56.7 µmol, 99 %) als orangefarbener Feststoff erhalten.



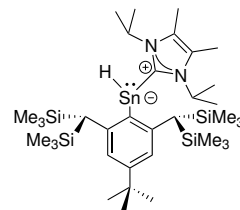
¹H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.25 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.30 (s, 6H, ^{Me}NHC-CCH₃), 1.44 (s, 9H, ^tBu-H), 3.15 (d, 2H, CH(SiMe₃)₂, ⁵J_{H-H} = 1.3 Hz), 3.32 (s, 6H, ^{Me}NHC-NCH₃), 5.29 (t, 1H, TbbGeH, ⁵J_{H-H} = 1.3 Hz), 6.92 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.3 (s, Si(CH₃)₃), 8.2 (s, ^{Me}NHC-CCH₃), 30.9 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.8 (s, ^tBu-CH₃), 34.2 (s, ^{Me}NHC-NCH₃), 34.6 (^tBu-CMe₃), 121.0 (s, *m*-C_{Tbb}), 124.7 (s, ^{Me}NHC-C=C), 146.7 (s, *p*-C_{Tbb}), 148.7 (s, *o*-C_{Tbb}), 149.6 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge), 175.6 (s, ^{Me}NHC-N₂C-Ge).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.4 (m, SiMe₃).

6.2.19 TbbSnH(ⁱPrNHC) (19)

Es werden TbbSnH₃ (**8**) (50.0 mg, 87.5 µmol, 1.0 Äq) und ⁱPrNHC (31.5 mg, 17.5 µmol, 2.0 Äq) jeweils in Benzol (1.00 mL) gelöst. Anschließend wird die NHC-Lösung zur TbbSnH₃-Lösung gegeben und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 63.7 mg (84.9 µmol, 97 %) TbbSnH(ⁱPrNHC) (**19**) als orange-brauner Feststoff erhalten.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.32 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.23 (d, 6H, ⁱPrNHC-CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 1.33 (d, 6H, ⁱPrNHC-CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 1.43 (s, 9H, ^tBu-H), 1.58 (s, 6H, ⁱPrNHC-CH₃), 2.81 (d, 2H, CH(SiMe₃)₂, ⁵J_{H-H} = 1.5 Hz), 5.63 (2×sept, 2H, ⁱPrNHC-CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 6.95 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.82 (br. m + Satelliten, 1H, TbbSnH, ¹J_{Sn-H} = 142 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 10.0 (s, $^i\text{PrNHC}-\underline{\text{CH}}_3$), 21.7 (s, $^i\text{PrNHC}-\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.9 (s, $^i\text{PrNHC}-\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 31.4 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 33.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 33.9 $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$, 54.2 (s, $^i\text{PrNHC}-\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 120.4 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 125.9 (s, $^i\text{PrNHC}-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$), 146.7 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 150.3 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$), 155.6 (s, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Sn}$), 174.9 (s, $^i\text{PrNHC}-\text{N}_2\underline{\text{C}}-\text{Sn}$).

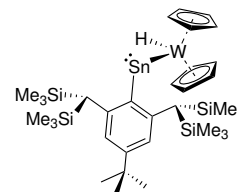
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.7 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -311 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{SnH}}$, $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 146$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -311 (s, $\text{Tbb}\underline{\text{SnH}}$).

6.2.20 TbbSn–WHCp₂ (20)

Es werden $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) (40.0 mg, 45.5 μmol , 1.0 Äq) und $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$ (14.6 mg, 11.4 μmol , 0.25 Äq) gemeinsam eingewogen, in Benzol (1.00 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und die resultierende tief-braune Lösung wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Der resultierende, dunkelblau-lilafarbene Feststoff wird mit *n*-Pentan (3×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt durch einen Spritzenfilter filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird unter vermindertem Druck auf ein Drittel des Volumens eingengt und über Nacht bei -38°C zur Kristallisation gelagert. Es werden 23.0 mg (26.0 μmol , 57 %) dunkelblau-lilafarbene Kristalle von TbbSn–WHCp₂ (**20**) als Produkt erhalten. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -12.58 (s + Satelliten, 1H, $\underline{\text{WH}}$, $^1J_{183\text{W}-\text{H}} = 94$ Hz), 0.27 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.29 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.45 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 4.50 (d, 10H, $\text{Cp}-\underline{\text{H}}$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 0.8$ Hz), 6.91 (s, 2H, $m-\underline{\text{HTbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.6 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 27.6 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.5 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 33.9 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 75.5 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 128.2 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 146.1 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$), 149.3 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 181.1 (s, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Sn}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.1 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3210 (s, TbbSnW).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1535 oder 1581 (Wolfram-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{W-H}}$).

UV/Vis (*n*-Hexan, 299.20 K): λ [nm] (ϵ [L/mol · cm]) 473 (1421, Schulter).

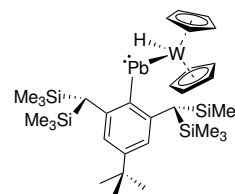
Elementaranalyse für TbbSn–WHCp₂ (C₃₄H₆₀Si₄SnW):

Berechnet: C 46.21, H 6.84;

Gefunden: C 46.37, H 6.91.

6.2.21 TbbPb–WHCp₂ (21)

Es werden [TbbPbBr₂][Li(thf)₂] (**3**) (25.0 mg, 25.8 μmol , 1.0 Äq) und [Cp₂WHLi]₄ (8.30 mg, 6.44 μmol , 0.25 Äq) jeweils in Toluol- d_8 (0.30 mL und 0.10 mL) gelöst bzw. suspendiert und auf -38°C gekühlt. Nach einer halben Stunde wird die Lösung aus **3** zur [Cp₂WHLi]₄-Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich sofort tief-lila und Lithiumbromid fällt in Form eines farblosen Feststoffes aus. Nach fünf Minuten bei -38°C wird die Suspension in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt und die tief-lilafarbene Lösung bei -40°C NMR-spektroskopisch untersucht. TbbPb–WHCp₂ (**21**) bildet sich quantitativ. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende tief-lilafarbene Feststoff mit *n*-Pentan (2×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt durch einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck werden 20.7 mg (21.3 μmol , 83 %) tief-blauer bis lilafarbener Feststoff von TbbPb–WHCp₂ (**21**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch langsames Evaporieren einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C über 48 Stunden erhalten werden.



^1H [600.13 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) -16.79 (s + Satelliten, 1H, WH, $^1J_{183\text{W-H}} = 95\text{ Hz}$), 0.31 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.10 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 1.47 (s, 9H, ^{*t*}Bu-H), 4.77 (s, 10H, Cp-H), 7.83 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [150.92 MHz, 233.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 1.9 (s, Si(CH₃)₃), 27.1 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.7 (s, ^{*t*}Bu-CH₃), 34.5 (s, ^{*t*}Bu-CMe₃), 75.7 (s, C₅H₅), 128.2 (s, *m*-C_{Tbb}), 147.0 (s, *p*-C_{Tbb}), 147.1 (s, *o*-C_{Tbb}), 268.1 (s, *i*-C_{Tbb}-Pb).

^{29}Si [99.36 MHz, 268.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 1.0 (m, SiMe₃).

^{207}Pb [104.63 MHz, 268.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 11111 (s, TbbPbW).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1534 oder 1582 oder 1639 (Wolfram-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{W-H}}$).

UV/Vis (*n*-Hexan, 299.20 K): λ [nm] (ϵ [L/mol · cm]) 515 (4893).

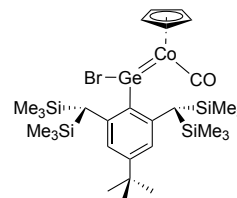
Elementaranalyse für TbbPb–WHCp₂ (C₃₄H₆₀Si₄PbW):

Berechnet: C 42.00, H 6.22;

Gefunden: C 42.64, H 5.83.

6.2.22 (TbbGeBr)=CoCp(CO) (**22**)

Es wird [TbbGeBr]₂ (45.2 mg, 37.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) in Benzol (2.00 mL) gelöst und mit Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl (CpCo(CO)₂, 10.0 μL , 75.0 μmol , 2.0 $\text{\AA}$ q) versetzt. Die resultierende dunkel-orangefarbene Lösung wird für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und 53.6 mg (71.0 μmol , 95 %) rot-brauner Feststoff von (TbbGeBr)=CoCp(CO) (**22**) als Produkt erhalten. Für eine höhere Reinheit wurde aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C kristallisiert, wobei 30.3 mg (40.2 μmol , 54 %) tief-orangefarbene Einkristalle isoliert wurden. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.24 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.27 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, ^{*t*}Bu-H), 2.50 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 4.67 (s, 5H, Cp-H), 6.81 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.7 (s, Si(CH₃)₃), 0.9 (s, Si(CH₃)₃), 30.8 (s, ^{*t*}Bu-CH₃), 31.5 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.2 (s, ^{*t*}Bu-CMe₃), 83.9 (s, C₅H₅), 121.7 (s, *m*-C_{Tbb}), 145.6 (s, *o*-C_{Tbb}), 151.5 (s, *i*-C_{Tbb}-Ge), 152.6 (s, *p*-C_{Tbb}), 206.5 (br., CO).

^{29}Si [79.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.5 (m, SiMe₃), 3.2 (m, SiMe₃).

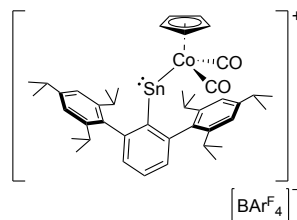
Elementaranalyse für (TbbGeBr)=CoCp(CO) (C₃₀H₅₄BrCoGeOSi₄):

Berechnet: C 47.75, H 7.21;

Gefunden: C 47.86, H 7.34.

6.2.23 [(Ar*Sn)–CoCp(CO)₂][BAr₄^F] (23a)

Zu einem Gemenge aus [Ar*SnH]₂ (100 mg, 88.0 μmol, 1.0 Äq) und [Ph₃C][BAr₄^F] (184 mg, 166 μmol, 2.0 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (2.00 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, sodass eine orangefarbene Lösung vorliegt. Anschließend wird das gebildete Kation [Ar*Sn(C₆H₄F₂)] [BAr₄^F] bei Raumtemperatur mit Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl (CpCo(CO)₂, 22.2 μL, 166 μmol, 2.0 Äq) versetzt, wobei die Lösung sich instantan tief-orange-rot färbt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa ein Viertel des Volumens eingeeengt, anschließend mit *n*-Pentan überschichtet (4.00 mL) und über Nacht bei –38 °C gelagert. Das Lösemittel wird mittels Spritze von den tief-orangefarbenen Kristallen abgenommen und diese nochmals mit *n*-Pentan (2×2.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen der tief-orangefarbenen Kristalle unter vermindertem Druck werden 250 mg [(Ar*Sn)–CoCp(CO)₂][BAr₄^F] (**23a**) (152 μmol, 92 %) als tief-orange-roter Feststoff erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren nicht für die Röntgendiffraktometrie geeignet. [(Ar*Sn)–CoCp(CO)₂][BAr₄^F] (**23a**) zeigt bei Raumtemperatur bereits über Nacht Anzeichen einer langsamen Zersetzung.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.96 (d, 12H, *o*-^{*i*}Pr-CH₃), ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 1.11 (d, 12H, *p*-^{*i*}Pr-CH₃), ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 1.18 (d, 12H, *o*-^{*i*}Pr-CH₃), ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 2.73 (sept, 2H, *p*-^{*i*}Pr-CH), ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 2.90 (sept, 4H, *o*-^{*i*}Pr-CH), ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 4.05 (br., 5H, Cp-H), 7.16 (s, 4H, *m*-H_{Trip}), 7.37 (br. m, 3H, C₆H₃), 7.59 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.28 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

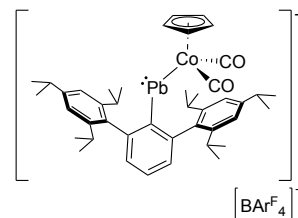
¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 22.0 (s, *o*-^{*i*}Pr-CH₃), 23.1 (s, *p*-^{*i*}Pr-CH₃), 26.4 (s, *o*-^{*i*}Pr-CH₃), 30.9 (s, *o*-^{*i*}Pr-CH), 34.2 (s, *p*-^{*i*}Pr-CH), 91.1 (br., Cp-C), 117.5 (br. m, *p*-BAr₄^F-C), 123.3 (s, *m*-C_{Trip}), 124.8 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 273 Hz), 129.5 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.4 Hz), 130.2 (s, *m*-C₆H₃), 131.3 (s, *p*-C₆H₃), 132.0 (s, *i*-C_{Trip}), 135.0 (s, *o*-BAr₄^F-C), 144.2 (s, *o*-C₆H₃), 147.0, 151.7 (s, *o*-C_{Trip}, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 162.3 (q, *i*-BAr₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz), 195.5 (br, CO), *i*-C₆H₃–Sn nicht eindeutig identifiziert.

¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.4 (s, CF₃).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1735 (s, $\text{Ar}^*\underline{\text{SnCo}}$).

6.2.24 $[(\text{Ar}^*\text{Pb})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**23b**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ (21.5 mg, 15.6 μmol , 1.0 Äq) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (34.5 mg, 31.2 μmol , 2.0 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (1.00 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, sodass eine orangefarbene Lösung vorliegt. Anschließend wird das gebildete Kation $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ bei Raumtemperatur mit Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$, 4.16 μL , 31.2 μmol , 2.0 Äq) versetzt, wobei die Lösung sich instantan tief-rot-violett färbt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa ein Viertel des Volumens eingeeengt, anschließend mit *n*-Pentan überschichtet (2.00 mL) und über Nacht bei -38°C gelagert. Das Lösemittel wird mittels Spritze vom tief-roten Feststoff abgenommen und dieser nochmals mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen des tief-roten Feststoffes unter vermindertem Druck werden 45.5 mg $[(\text{Ar}^*\text{Pb})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**23b**) (26.3 μmol , 84 %) als Produkt erhalten. $[(\text{Ar}^*\text{Pb})-\text{CoCp}(\text{CO})_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**23b**) zeigt bei Raumtemperatur bereits über Nacht Anzeichen einer langsamen Zersetzung. Bislang konnten keine geeigneten Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.95 (d, 12H, o - $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.13 (d, 12H, p - $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.15 (d, 12H, o - $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 2.75 (sept, 2H, p - $i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 2.83 (sept, 4H, o - $i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 4.03 (br., 5H, Cp- $\underline{\text{H}}$), 7.20 (s, 4H, m - $\underline{\text{HTrip}}$), 7.59 und 8.52 (m [t + d], 3H, p - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ und m - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.60 (br. s, 4H, p - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}}$), 8.28 (br. m, 8H, o - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}}$).

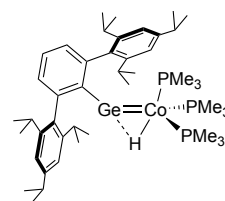
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 22.5 (s, o - $i\text{Pr-CH}_3$), 23.1 (s, p - $i\text{Pr-CH}_3$), 25.9 (s, o - $i\text{Pr-CH}_3$), 30.5 (s, o - $i\text{Pr-CH}$), 34.2 (s, p - $i\text{Pr-CH}$), 88.9 (br., Cp- $\underline{\text{C}}$), 117.5 (br. m, p - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}}$), 122.8 (s, m - $\underline{\text{CTrip}}$), 124.8 (q, $\underline{\text{CF}_3}$, $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 273$ Hz), 127.6 (s, p - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$, überlagert durch Benzol- d_6), 129.5 (br. q, m - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.6$ Hz), 132.6 (s, i - $\underline{\text{CTrip}}$), 135.0 (s, o - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}}$), 142.3 (s, m - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$), 145.3 (s, o - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$), 147.5 (s, o - $\underline{\text{CTrip}}$), 151.4 (s, p - $\underline{\text{CTrip}}$), 162.3 (q, i - $\underline{\text{BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 197.3 (br, $\underline{\text{CO}}$), i - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}\text{-Pb}$ nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{\text{}^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.4 (s, CF_3).

^{207}Pb [62.79 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 8156 (s, Ar^*PbCo).

6.2.25 $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{Ar}^*\text{GeH}]_2$ (100 mg, 180 μmol , 1.0 Äq) und Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ($\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, 65.4 mg, 180 μmol , 1.0 Äq) wird Benzol (5.00 mL) gegeben und das tief-rot-braune Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Es werden 150 mg (178 μmol , 99 %) rot-brauner Feststoff von $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**) als Produkt erhalten. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften wurde keine NMR-spektroskopische Charakterisierung vorgenommen. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie können in für analytische Zwecke ausreichenden Mengen aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



μ_{eff} (EVANS-Methode, 2 % Benzol in Benzol- d_6 , 299.20 K): $2.0 \mu_{\text{B}}$.

ESR (Toluol, 33.6 mM, 299 K): $g = 2.0342$; (Toluol, 33.6 mM, 123 K): $g = 2.0212$; (Festkörper, 299 K): $g = 2.0359$; (Festkörper, 123 K): $g = 2.0394$.

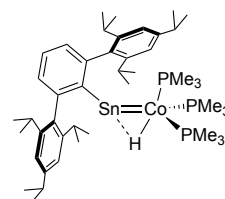
Elementaranalyse für $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{C}_{45}\text{H}_{77}\text{CoGeP}_3$):

Berechnet: C 64.15, H 9.21;

Gefunden: C 63.98, H 9.29.

6.2.26 $(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**25**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ (100 mg, 166 μmol , 1.0 Äq) und Tetrakis(trimethylphosphan)cobalt(0) ($\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, 60.4 mg, 166 μmol , 1.0 Äq) wird Benzol (5.00 mL) gegeben und das tief-braune Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und es wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Es werden 146 mg (164 μmol , 99 %) brauner Feststoff von $(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**25**) als Produkt erhalten. Aufgrund der paramagnetischen Ei-



genschaften wurde keine NMR-spektroskopische Charakterisierung vorgenommen. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie können in für analytische Zwecke ausreichende Mengen aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

μ_{eff} (EVANS-Methode, 2 % Benzol in Benzol- d_6 , 299.20 K): $1.9\ \mu_{\text{B}}$.

ESR (Toluol, 38.3 mM, 299 K): $g = 1.9963$; (Toluol, 38.3 mM, 123 K): $g = 1.9927$; (Festkörper, 299 K): $g = 2.0054$; (Festkörper, 123 K): $g = 2.0051$.

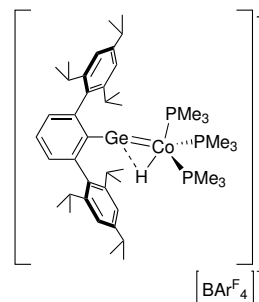
Elementaranalyse für $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{C}_{45}\text{H}_{77}\text{CoSnP}_3$):

Berechnet: C 60.82, H 8.73;

Gefunden: C 60.59, H 8.73.

6.2.27 $[(\text{Ar}^*\text{Ge})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**)

Zu einem Gemenge aus $(\text{Ar}^*\text{GeH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**24**) (30.0 mg, $35.6\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (35.5 mg, $32.0\ \mu\text{mol}$, 0.9 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich instantan tief-lila. Das Lösemittel wird nach fünf Minuten unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelartige Feststoff anschließend mit *n*-Pentan ($3 \times 1.00\ \text{mL}$) gewaschen. Nach Trocknen des tief-lila-farbenen Feststoffes unter vermindertem Druck werden 48.8 mg $[(\text{Ar}^*\text{Ge})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**26**) ($28.6\ \mu\text{mol}$, 95 %) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten bis dato nicht erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -15.16 (br. q, 1H, CoH , $^2J_{31\text{P-H}} = 9.4\ \text{Hz}$), 0.84 (m, 27H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.00 (d, 12H, *o*-*i*Pr- CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\ \text{Hz}$), 1.19 (d, 12H, *o*-*i*Pr- CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\ \text{Hz}$), 1.24 (d, 12H, *p*-*i*Pr- CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\ \text{Hz}$), 2.69 (sept, 4H, *o*-*i*Pr- CH , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\ \text{Hz}$), 2.82 (sept, 2H, *p*-*i*Pr- CH , $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\ \text{Hz}$), 6.84 und 7.20 (m [d + t], 3H, *m*- C_6H_3 und *p*- C_6H_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.7\ \text{Hz}$), 7.10 (s, 4H, *m*- H_{TriP}), 7.61 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.29 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 23.6 (s, *p*-*i*Pr- CH_3), 23.7 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 (s, *o*-*i*Pr- CH_3), 24.3 (s, *o*-*i*Pr- CH_3), 30.8 (s, *o*-*i*Pr- CH), 34.2 (s, *p*-*i*Pr- CH), 117.5 (br. m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 121.7 (s, *m*- C_{TriP}), 124.8 (q,

$\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (br. q, $m\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.8 \text{ Hz}$), 129.9 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.5 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 133.7 (s, $i\text{-C}_{\text{Trip}}$), 135.0 (s, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 143.4 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 147.3 (s, $o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 150.4 (s, $p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 157.8 (br. m, $i\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Ge}$), 162.4 (q, $i\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$).

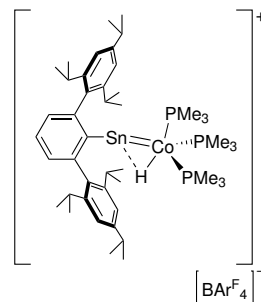
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.4 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 5.5 (br. s, $\underline{\text{PMe}}_3$).

Elementaranalyse für $[(\text{Ar}^*\text{Ge})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{77}\text{H}_{89}\text{BCoF}_{24}\text{GeP}_3$):
 Berechnet: C 54.22, H 5.26;
 Gefunden: C 53.98, H 5.29.

6.2.28 $[(\text{Ar}^*\text{Sn})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**27**)

Zu einem Gemenge aus $(\text{Ar}^*\text{SnH})=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**25**) (27.0 mg, 30.4 μmol , 1.0 Äq) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (30.3 mg, 27.3 μmol , 0.9 Äq) wird o -Difluorbenzol (0.50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich instantan tief-lila. Das Lösemittel wird nach fünf Minuten unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelartige Feststoff anschließend mit n -Pentan ($3 \times 1.00 \text{ mL}$) gewaschen. Nach Trocknen des tief-lila-farbenen Feststoffes unter vermindertem Druck werden 41.1 mg $[(\text{Ar}^*\text{Sn})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**27**) (23.5 μmol , 86 %) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch Übersichten einer konzentrierten o -Difluorbenzol-Lösung mit n -Pentan bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -15.48 (q + Satelliten, 1H, CoH , $^2J_{\text{Sn-H}} = 381 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 14.6 \text{ Hz}$), 0.91 (m, 27H, $\underline{\text{PMe}}_3\text{-H}$), 1.02 (d, 12H, $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.20 (d, 12H, $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.25 (d, 12H, $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$), 2.76 (sept, 4H, $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$), 2.83 (sept, 2H, $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$), 6.99 und 7.28 (m [d + t], 3H, $m\text{-C}_6\text{H}_3$ und $p\text{-C}_6\text{H}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$), 7.12 (s, 4H, $m\text{-H}_{\text{Trip}}$), 7.60 (br. s, 4H, $p\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.28 (br. m, 8H, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.1 (s, $\underline{\text{BAR}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 23.5 (s, *p*- ^iPr - CH_3), 23.8 (s, *o*- ^iPr - CH_3), 24.2 (s, *o*- ^iPr - CH_3), 24.8 (m, $\text{P}(\text{C}\text{H}_3)_3$), 30.6 (s, *o*- ^iPr - CH), 34.1 (s, *p*- ^iPr - CH), 117.5 (br. m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 121.9 (s, *m*- C_{Trip}), 124.8 (q, CF_3 , $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (br. q, *m*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.8 \text{ Hz}$), 129.7 (s, *p*- C_6H_3), 129.9 (s, *m*- C_6H_3), 133.8 (s, *i*- C_{Trip}), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 143.4 (s, *o*- C_6H_3), 147.6 (s, *o*- C_{Trip}), 150.5 (s, *p*- C_{Trip}), 162.4 (q, *i*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$), 174.4 (m, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Sn}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.4 (s, CF_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 5.1 (br. s, PMe_3).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 990 (br. s, Ar^*SnCo).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 990 (br. s, Ar^*SnCo).

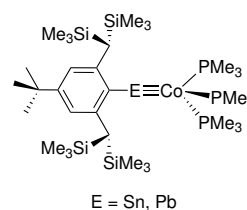
Elementaranalyse für $[(\text{Ar}^*\text{Sn})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{77}\text{H}_{89}\text{BCoF}_{24}\text{SnP}_3$):

Berechnet: C 52.79, H 5.12;

Gefunden: C 52.14, H 5.43.

6.2.29 $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (28a: E = Sn, 28b: E = Pb)

Es werden $[\text{Na}(\text{OEt}_2)][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ (70.0 mg, 152 μmol , 1.0 Äq) und $[\text{TbbEBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**: E = Sn; **3**: E = Pb) (134 mg bzw. 147 mg, 152 μmol , 1.0 Äq) gemeinsam eingewogen und auf -38°C gekühlt. Anschließend wird gefrorenes Benzol (2.00 mL) aufgetaut und zum Gemenge gegeben, woraus eine intensiv-grün-blaue bzw. braune Suspension resultiert. Das Reaktionsgemisch wird für eine halbe Stunde gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und im Anschluss mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Der ölige Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×2.00 mL) aufgenommen und über einen Spritzenfilter filtriert. Anschließend wird die Lösung so stark eingeeengt, bis ein hochviskoses Öl vorliegt (etwa 0.5 mL). Dieses wird für fünf Tage zur Kristallisation bei -38°C gelagert. Das überstehende Öl (dunkelgrün bzw. dunkelbraun) wird von den resultierenden großen tief-blauen



bzw. tief-rotbraunen Kristallen abgenommen und diese mit einem Spatel vom zähflüssigen Rückstand abgetrennt. Es werden 66.3 mg tief-blauer bzw. 67.6 mg tief-rotbrauner kristalliner Feststoff von $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a** = Sn, 77.5 μmol , 51 %; **28b** = Pb, 71.6 μmol , 47 %) als Produkt erhalten. Die isolierten Kristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.

$\text{TbbSn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28a**):

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.27 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.33 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.48 (m, 27H, $\text{PMe}_3-\underline{\text{H}}$), 3.16 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.80 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.2 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.9 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 30.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 34.6 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 121.4 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 145.4 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$), 148.6 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 179.7 (s, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Sn}$).

^{29}Si [79.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.3 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 14.6 (br. s, $\underline{\text{PMe}}_3$).

^{119}Sn [149.20 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1100 (br., $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\equiv\text{Co}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [149.20 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1100 (br., $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\equiv\text{Co}$).

$\text{TbbPb}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**28b**):

^1H [500.13 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 0.30 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.38 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.77 (m, 27H, $\text{PMe}_3-\underline{\text{H}}$), 3.15 (s + Satelliten, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$, $^4J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 30.9 \text{ Hz}$), 7.19 (s, 2H, $m-\underline{\text{HTbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) -0.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 28.5 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 29.2 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 35.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 125.5 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 144.5 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$), 146.0 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 248.1 (s, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Pb}$).

^{29}Si [99.36 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 0.9 (br. m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [202.46 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 35.6 (br. s, $\underline{\text{PMe}}_3$).

^{207}Pb [104.63 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 5022 (br., $\text{Tbb}\underline{\text{Pb}}\equiv\text{Co}$).

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{76}\text{CoP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 46.31, H 8.95;

Gefunden: C 46.39, H 8.99.

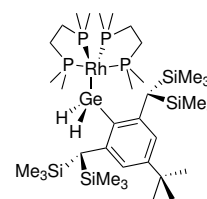
Elementaranalyse für $\text{TbbPb}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{76}\text{CoP}_3\text{Si}_4\text{Pb}$):

Berechnet: C 41.97, H 8.11;

Gefunden: C 42.55, H 8.22.

6.2.30 (TbbGeH₂)–Rh(dmpe)₂ (29)

Es werden $[\text{TbbGeH}_2][\text{Li}\{\text{thf}\}_{1.5}]_2$ (**9**) (46.0 mg, 36.0 μmol , 1.0 Äq) und $(\text{dmpe})_2\text{RhCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (44.6 mg, 86.3 μmol , 2.4 Äq – ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{dmpe})_2\text{RhCl}$ zeigt etwa ein Äquivalent Benzol) gemeinsam eingewogen. Anschließend wird Benzol (0.50 mL) hinzugegeben und die resultierende leuchtend-orangefarbene Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die nun vorliegende Suspension wird durch einen Spritzenfilter filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das feste Rohprodukt wird nochmals mit *n*-Pentan (0.50 mL) extrahiert und der Extrakt filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck werden 39.7 mg (42.8 μmol , 60 %) unreiner leuchtend-orangefarbener Feststoff von $(\text{TbbGeH}_2)\text{--Rh}(\text{dmpe})_2$ (**29**) als Produkt erhalten. Zur weiteren Aufreinigung kann unter hohem Ausbeuteverlust mit Acetonitril ($2\times 0.50\text{ mL}$) gewaschen werden. Sehr wenige Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.38 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (br. m, 32H, dmpe-H), 1.45 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 3.03 (d, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 4.27 (quint, 2H, $\text{TbbGeH}_2\text{RhP}_4$, $^3J_{31\text{P-H}} = 9.9\text{ Hz}$), 6.89 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$).

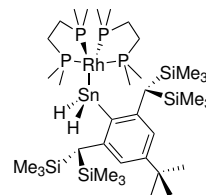
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.1 (br., dmpe-CH_3), 28.9 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.8 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 33.2 (m, dmpe-CH_2), 34.1 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 122.2 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 145.8 (s, $p\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 146.2 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 148.7 (s, $i\text{-C}_{\text{Tbb-Ge}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.3 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 25.3 (d, RhP_4 , $^1J_{103\text{Rh-31P}} = 123\text{ Hz}$).

6.2.31 (TbbSnH₂)–Rh(dmpe)₂ (30)

Es werden TbbSnH₃ (**8**) (20.0 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) und Benzykalium (4.56 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq) gemeinsam eingewogen und mit Tetrahydrofuran (0.50 mL) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich beigefarben und wird nach fünf Minuten auf (dmpe)₂RhCl·C₆H₆ (18.1 mg, 35.0 μmol, 1.0 Äq – ¹H-NMR-Spektrum von (dmpe)₂RhCl zeigt etwa ein Äquivalent Benzol) gegeben. Die resultierende leuchtend-orangefarbene Lösung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Anschließend wird der orangefarbene Feststoff mit *n*-Pentan (3×1.50 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die leuchtend-orangefarbene Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa ein Viertel des Volumens eingeeengt und über Nacht bei –38 °C gelagert. Es werden 23.0 mg (23.6 μmol, 68 %) leuchtend-orangefarbene Kristalle von (TbbSnH₂)–Rh(dmpe)₂ (**30**) als Produkt erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.37 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.33 (br. m, 32H, dmpe-H), 1.45 (s, 9H, ^tBu-H), 2.55 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 4.74 (quint + Satelliten, 2H, TbbSnH₂RhP₄, ¹J_{119Sn-H} = 730 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 698 Hz, ³J_{31P-H} = 9.9 Hz), 6.93 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.6 (s, Si(CH₃)₃), 23.3 (br., dmpe-CH₃), 31.5 (s, ^tBu-CH₃), 32.1 (s, CH(SiMe₃)₂), 32.3 (m, dmpe-CH₂), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 119.9 (s, *m*-C_{Tbb}), 146.2 (s, *p*-C_{Tbb}), 149.8 (s, *i*-C_{Tbb}–Sn), 150.4 (s, *o*-C_{Tbb}).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.4 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 32.4 (d + Satelliten, RhP₄, ¹J_{103Rh-31P} = 122 Hz, ²J_{Sn-31P} = 68 Hz).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –323 (br. dt, TbbSnH₂RhP₄, ¹J_{119Sn-103Rh} = 398 Hz, ¹J_{119Sn-H} = 739 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –323 (dq, TbbSnH₂RhP₄, ¹J_{119Sn-103Rh} = 394 Hz, ²J_{119Sn-31P} = 69 Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1650 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung ν_{Sn-H}).

Elementaranalyse für (TbbSnH₂)–Rh(dmpe)₂ (C₃₆H₈₃P₄RhSi₄Sn):

Berechnet: C 44.40, H 8.59;

Gefunden: C 44.65, H 8.31.

6.2.32 (Me₃P)₄IrH^[346]

Anmerkung: Hierbei handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, jedoch soll die Darstellung aufgrund anderer bzw. zusätzlicher Beobachtungen aufgeführt werden. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an jene Literatur.^[346]

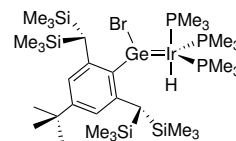
In einem SCHLENK-Rohr wird (Me₃P)₄IrCl (974 mg, 1.83 mmol, 1.0 Äq) in Tetrahydrofuran (50.0 mL) suspendiert. Anschließend wird unter Rühren Wasserstoff-Gas durch die orangefarbene Suspension geleitet, bis die Suspension, unter quantitativer Bildung von [(Me₃P)₄IrH₂]Cl (etwa 30 Minuten – gegebenenfalls ist das Nachfüllen von Lösemittel von Nöten), vollständig farblos ist. Zu der farblosen Suspension von [(Me₃P)₄IrH₂]Cl (977 mg, 1.83 mmol, 1.0 Äq) in Tetrahydrofuran wird anschließend Kalium-*tert*-butanolat (324 mg, 2.74 mmol, 1.5 Äq) in fester Form zugegeben. Die farblose Suspension klärt unter Bildung einer nur noch leicht trüben, gelben Suspension auf. Nach 45 Minuten bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelartige Feststoff mit *n*-Pentan (5.00 mL) co-evaporiert. Der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (2×10.0 mL, 7.00 mL) extrahiert und durch einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck werden 811 mg (Me₃P)₄IrH (1.63 mmol, 89 %) als blassgelber Feststoff erhalten. Eine Kristallisation aus *n*-Pentan war, analog zur Literatur,^[346] nicht möglich, weshalb keine Molekülstruktur erhalten werden konnte. Die Reinheit ist für die weiteren Umsetzungen ausreichend.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –13.80 (quint, 1H, IrH, ²J_{31P-H} = 5.9 Hz), 1.49 (m, 36H, PMe₃-H).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –57.8 (s, PMe₃).

6.2.33 (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (31a)

Zu einem Gemenge aus [TbbGeBr]₂ (150 mg, 125 µmol, 1.0 Äq) und (Me₃P)₄IrH (124 mg, 249 µmol, 2.0 Äq) wird Benzol (5.00 mL) hinzugegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der orangefarbene Feststoff mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Anschließend wird dreimal mit *n*-Pentan (2×4.00 mL, 2.00 mL) extrahiert und durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und es werden 244 mg (238 µmol, 96 %) orangefarbener, glänzender Feststoff von (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei –38 °C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –11.82 (q, 1H, IrH, ²J_{31P-H} = 20.8 Hz), 0.34 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.43 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.37 (s, 9H, ^tBu-H), 1.49 (m, 27H, PMe₃-H), 3.09 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.85 (s, 2H, *m*-HTbb).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.2 (s, Si(CH₃)₃), 1.7 (s, Si(CH₃)₃), 26.8 (m, P(CH₃)₃), 28.0 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.1 (s, ^tBu-CH₃), 34.0 (s, ^tBu-CMe₃), 121.8 (s, *m*-CTbb), 144.5 (s, *o*-CTbb), 149.3 (s, *p*-CTbb), 157.9 (m, *i*-CTbb-Ge).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.7 (m, SiMe₃), 3.4 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –45.6 (s, PMe₃).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2008 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung ν_{Ir-H}).

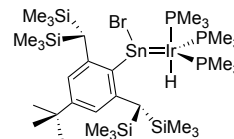
Elementaranalyse für (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (C₃₃H₇₇BrGeIrP₃Si₄):

Berechnet: C 38.71, H 7.58;

Gefunden: C 38.81, H 7.63.

6.2.34 (TbbSnBr)=IrH(PMe₃)₃ (32a)

Zu einem Gemenge aus [TbbSnBr₂][Li(thf)₂] (**2**) (200 mg, 227 μmol, 1.0 Äq) und (Me₃P)₄IrH (113 mg, 227 μmol, 1.0 Äq) wird Benzol (4.00 mL) hinzugegeben. Die resultierende rote Suspension wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der orange-rote Feststoff mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Anschließend wird dreimal mit *n*-Pentan (2×4.00 mL, 2.00 mL) extrahiert und durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und es werden 232 mg (217 μmol, 95 %) orange-roter, glänzender Feststoff von (TbbSnBr)=IrH(PMe₃)₃ (**32a**) als Produkt erhalten. Die Reinheit ist für Folgereaktionen ausreichend. Für eine höhere Reinheit kann aus konzentrierten *n*-Pentan- oder Toluol-Lösungen bei –38 °C kristallisiert werden. Aufgrund von stets starken Verzwillingungen konnte mittels Röntgendiffraktometrie keine zufriedenstellende Molekülstruktur erhalten werden, lediglich die Konnektivität konnte bestätigt werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –12.65 (q + Satelliten, 1H, IrH, ²J_{Sn-H} = 219 Hz, ²J_{31P-H} = 18.6 Hz), 0.37 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.36 (s, 9H, ^tBu-H), 1.51 (m, 27H, PMe₃-H), 2.75 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.94 (s, 2H, *m*-HTbb).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.2 (s, Si(CH₃)₃), 28.3 (m, P(CH₃)₃), 30.5 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.1 (s, ^tBu-CH₃), 34.2 (s, ^tBu-CMe₃), 122.2 (s, *m*-CTbb), 146.6 (s, *o*-CTbb), 149.7 (s, *p*-CTbb), 167.0 (m, *i*-CTbb-Sn).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.5 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –43.7 (s + Satelliten, PMe₃, ²J_{Sn-31P} = 598 Hz).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 566 (br. dq, TbbSnBr=Ir, ²J_{119Sn-31P} = 603 Hz, ²J_{119Sn-H} = 218 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 566 (br. q, TbbSnBr=Ir, ²J_{119Sn-31P} = 599 Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2010 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung ν_{Ir-H}).

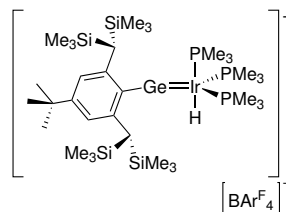
Elementaranalyse für (TbbSnBr)=IrH(PMe₃)₃ (C₃₃H₇₇BrIrP₃Si₄Sn):

Berechnet: C 37.04, H 7.25;

Gefunden: C 37.17, H 7.25.

6.2.35 [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (33)

Zu einem Gemenge aus (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) (100 mg, 97.7 μmol, 1.0 Äq) und Na[BAr₄^F] (82.2 mg, 92.8 μmol, 0.95 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (1.00 mL) und Benzol (1.00 mL) gegeben. Die resultierende tief-rote Suspension wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und dieser nochmals mit Benzol (1.00 mL) nachgewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelartige Feststoff dreimal mit *n*-Pentan (2.00 mL) gewaschen. Es werden 149 mg (82.4 μmol, 89 %) roter Feststoff von [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**33**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –11.87 (q, 1H, IrH, ²J_{31P-H} = 8.8 Hz), 0.07 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, ^tBu-H), 1.37 (m, 27H, PMe₃-H), 2.34 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.73 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 7.62 (br. s, 4H, *p*-BAR₄^F-H), 8.31 (br. m, 8H, *o*-BAR₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAR₄^F).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –0.1 (s, Si(CH₃)₃), 27.0 (m, P(CH₃)₃), 30.2 (s, ^tBu-CH₃), 30.6 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.8 (s, ^tBu-CMe₃), 117.5 (m, *p*-BAR₄^F-C), 122.3 (s, *m*-CTbb), 124.9 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 272 Hz), 129.5 (br. q, *m*-BAR₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.9 Hz), 135.0 (s, *o*-BAR₄^F-C), 146.3 (s, *o*-CTbb), 156.0 (s, *p*-CTbb), 159.1 (m, *i*-CTbb-Ge), 162.4 (q, *i*-BAR₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz).

¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (s, CF₃).

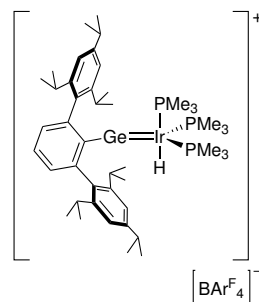
²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.3 (m, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -43.9 (br. s, PMe_3).

Elementaranalyse für $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{BF}_{24}\text{GeIrP}_3\text{Si}_4$):
 Berechnet: C 43.20, H 4.96;
 Gefunden: C 42.93, H 5.25.

6.2.36 $[\text{Ar}^*\text{Ge}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**34**)

Schritt 1: Zu einem Gemenge aus $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ (29.6 mg, 25.1 μmol , 1.0 Äq) und $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$ (25.0 mg, 50.2 μmol , 2.0 Äq) wird Benzol (2.00 mL) hinzugegeben. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Anschließend wird mit *n*-Pentan (2×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei 47.5 mg (47.0 μmol , 94 %) des Iridiumgermylidens $\text{Ar}^*\text{GeCl}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31b**) als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Das Iridiumgermylidene wurde nicht charakterisiert und das Rohprodukt im nächsten Schritt wie folgt umgesetzt:



Schritt 2: Zu einem Gemenge aus $\text{Ar}^*\text{GeCl}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31b**) (47.5 mg, 47.0 μmol , 1.0 Äq) und $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (39.5 mg, 44.6 μmol , 0.95 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) und Benzol (0.50 mL) gegeben. Die resultierende tief-rote bis orange-braune Suspension wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und dieser nochmals mit Benzol (0.50 mL) nachgewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelartige Feststoff dreimal mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen. Es werden 64.2 mg (34.9 μmol , 83 %) roter bis orange-brauner Feststoff von $[\text{Ar}^*\text{Ge}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**34**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden.

^1H [600.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.84 (q, 1H, IrH , $^2J_{31\text{P-H}} = 10.3$ Hz), 1.04 (d, 12H, *o*- $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.13 (m, 27H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.23 (d, 12H, *o*- $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.24 (d, 12H, *p*- $i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 2.75 (sept, 4H, *o*- $i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 2.81 (sept, 2H, *p*- $i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 6.90 und 7.21 (m [d + t], 3H, *m*- C_6H_3 und *p*- C_6H_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.10 (s, 4H, *m*- H_{Trip}), 7.62 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.30 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [192.55 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

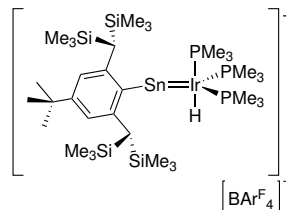
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.90 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 23.6 (s, *o*- Pr-CH_3), 23.8 (s, *p*- Pr-CH_3), 24.3 (s, *o*- Pr-CH_3), 26.4 (m, $\text{P(CH}_3)_3$), 30.9 (s, *o*- Pr-CH), 34.2 (s, *p*- Pr-CH), 117.5 (br. m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F-C}}$), 121.6 (s, *m*- CTrip), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (br. q, *m*- $\text{BAr}_4^{\text{F-C}}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.5 \text{ Hz}$), 130.0 (s, *m*- C_6H_3), 130.7 (s, *p*- C_6H_3), 132.2 (s, *i*- CTrip), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F-C}}$), 142.2 (s, *o*- C_6H_3), 147.9 (s, *o*- CTrip), 150.5 (s, *p*- CTrip), 162.4 (q, *i*- $\text{BAr}_4^{\text{F-C}}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$), 162.7 (m, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Ge}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.4 (s, CF_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -43.2 (br. s, PMe_3).

6.2.37 $[\text{TbbSn=IrH(PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**)

Zu einem Gemenge aus $(\text{TbbSnBr})=\text{IrH(PMe}_3)_3$ (**32a**) (167 mg, 156 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) und $\text{Na[BAr}_4^{\text{F}}]$ (131 mg, 148 μmol , 0.95 $\text{\AA}$ q) wird *o*-Difluorbenzol (1.00 mL) und Benzol (1.00 mL) gegeben. Die resultierende tief-braune Suspension wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und dieser nochmals mit Benzol (1.00 mL) nachgewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende gelartige Feststoff mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert und anschließend viermal mit *n*-Pentan (2.00 mL) gewaschen. Es werden 243 mg (131 μmol , 88 %) brauner Feststoff von $[\text{TbbSn=IrH(PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -11.32 (q + Satelliten, 1H, IrH , $^2J_{\text{Sn-H}} = 119 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 10.3 \text{ Hz}$), 0.08 (s, 36H, $\text{Si(CH}_3)_3$), 1.19 (s, 9H, t-Bu-H), 1.40 (br. m, 27H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.75 (s, 2H, $\text{CH(SiMe}_3)_2$), 6.81 (s, 2H, *m*- HTbb , überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 7.63 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F-H}}$), 8.31 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F-H}}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.8 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 30.3 (s, $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$), 31.8 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.7 (s, $^t\text{Bu}-\text{CMe}_3$), 117.5 (m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}$), 123.5 (s, $m\text{-CTbb}$), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.5 (br. q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}$, $^2J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 31.5$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}$), 145.7 (s, $o\text{-CTbb}$), 153.9 (s, $p\text{-CTbb}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}$, $^1J_{^{13}\text{C}-^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 177.5 (m, $i\text{-CTbb}-\text{Sn}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [282.40 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, CF_3).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.6 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -38.5 (br. s + Satelliten, PMe_3 , $^2J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 347$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1424 (br. q, $\text{TbbSn}\equiv\text{Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 349$ Hz).

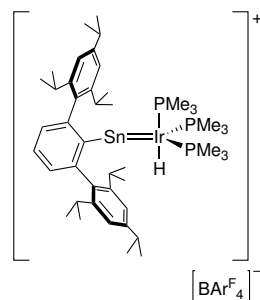
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1424 (br. q, $\text{TbbSn}\equiv\text{Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 347$ Hz).

$^{119}\text{Sn-MAS}$ (112.01 MHz, 11 kHz): $\delta_{\text{iso}} = 1284$ ppm, $\delta_{11} = 2622$ ppm, $\delta_{22} = 2208$ ppm, $\delta_{33} = -978$ ppm, $\Omega = 3600$ ppm, $\kappa = 0.77$.

Elementaranalyse für $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{BF}_{24}\text{SnIrP}_3\text{Si}_4$):
 Berechnet: C 42.12, H 4.84;
 Gefunden: C 41.67, H 5.17.

6.2.38 [Ar*Sn=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (36)

Methode A – Schritt 1: Zu einem Gemenge aus [Ar*SnCl]₂ (20.0 mg, 15.7 μmol, 1.0 Äq) und (Me₃P)₄IrH (15.6 mg, 31.4 μmol, 2.0 Äq) wird Benzol (0.50 mL) hinzugegeben. Das sich sofort rot färbende Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 31.3 mg (29.6 μmol, 94 %) des Iridiumstannylidens Ar*SnCl=IrH(PMe₃)₃ (**32b**) als roter Feststoff erhalten. Das Iridiumstannyliden wurde nicht charakterisiert und das Rohprodukt im nächsten Schritt wie folgt umgesetzt:



Methode A – Schritt 2: Zu einem Gemenge aus Ar*SnCl=IrH(PMe₃)₃ (**32b**) (31.3 mg, 29.6 μmol, 1.0 Äq) und Na[BAR₄^F] (23.6 mg, 26.6 μmol, 0.90 Äq) werden Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gegeben. Die resultierende orange-braune Suspension wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und dieser nochmals mit Benzol (0.20 mL) nachgewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelartige Feststoff dreimal mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 32.8 mg (17.4 μmol, 65 %) orange-braune Kristalle von [Ar*Sn=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**36**) als Produkt erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren nicht für die Röntgendiffraktometrie geeignet.

Methode B: Zu einem Gemenge aus [Ar*SnH]₂ (22.5 mg, 18.7 μmol, 0.95 Äq) und [Ph₃C][BAR₄^F] (41.4 mg, 37.4 μmol, 1.9 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (1.00 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, sodass eine orangefarbene Lösung vorliegt. Anschließend wird das gebildete Kation [Ar*Sn(C₆H₄F₂)][BAR₄^F] bei Raumtemperatur direkt auf (Me₃P)₄IrH (19.6 mg, 39.4 μmol, 2.0 Äq) gegeben. Das Lösemittel der tief-braunen Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende Öl wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Es werden 61.9 mg (32.8 μmol, 88 %) tief-brauner Feststoff von [Ar*Sn=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**36**) als Produkt erhalten. Zur Kristallisation wird der Feststoff in *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C gelagert. Dabei werden 39.2 mg (20.8 μmol, 56 %) tief-braune Kristalle von [Ar*Sn=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**36**) als Produkt erhalten. Diese waren nicht für die Röntgendiffraktometrie geeignet.

Über beide Methoden können im ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei bis drei Nebenprodukte beobachtet werden, welche nicht identifiziert werden konnten. Weder über Wasch- noch über Kristallisationsvorgänge war eine Aufreinigung möglich.

^1H [600.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -13.61 (q + Satelliten, 1H, IrH , $^2J_{\text{Sn-H}} = 127$ Hz, $^2J_{^{31}\text{P-H}} = 11.4$ Hz), 1.04 (d, 12H, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.18 (m, 27H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.23 (d, 12H, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.24 (d, 12H, *p*- $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 2.80 (sept, 4H, *o*- $^i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 2.81 (sept, 2H, *p*- $^i\text{Pr-CH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 7.07 und 7.27 (m [d + t], 3H, *m*- C_6H_3 und *p*- C_6H_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.13 (s, 4H, *m*- H_{Trip}), 7.63 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.32 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [192.55 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.90 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 23.6 (s, *p*- $^i\text{Pr-CH}_3$), 23.8 (s, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$), 24.4 (s, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$), 27.9 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 30.7 (s, *o*- $^i\text{Pr-CH}$), 34.1 (s, *p*- $^i\text{Pr-CH}$), 117.5 (br. m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 121.9 (s, *m*- C_{Trip}), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{^{19}\text{F-}^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.5 (br. q, *m*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{^{19}\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.5$ Hz), 129.9 (s, *p*- C_6H_3), 130.4 (s, *m*- C_6H_3), 132.8 (s, *i*- C_{Trip}), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 142.4 (s, *o*- C_6H_3), 148.0 (s, *o*- C_{Trip}), 150.7 (s, *p*- C_{Trip}), 162.4 (q, *i*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 179.0 (m, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Sn}$).

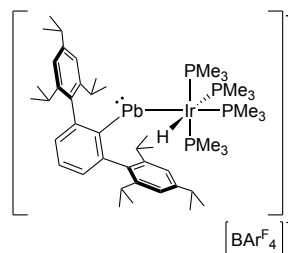
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, CF_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -39.2 (br., PMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [223.79 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1076 (br. q, Ar^*SnIr , $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 491$ Hz).

6.2.39 [Ar*Pb–IrH(PMe₃)₄][BAr₄^F] (37)

Zu einem Gemenge aus [Ar*PbH]₂ (20.0 mg, 14.5 μmol, 1.0 Äq) und [Ph₃C][BAr₄^F] (32.1 mg, 29.0 μmol, 2.0 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (4.00 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, sodass eine orangefarbene Lösung vorliegt. Anschließend wird das gebildete Kation [Ar*Pb(C₆H₄F₂)] [BAr₄^F] bei Raumtemperatur auf (Me₃P)₄IrH (14.4 mg, 29.0 μmol, 2.0 Äq) gegeben, wobei die Lösung sich instantan grasgrün färbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff anschließend mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes unter vermindertem Druck werden 44.0 mg [Ar*Pb–IrH(PMe₃)₄][BAr₄^F] (**37**) (21.5 μmol, 74 %) in Form eines grasgrünen Feststoffes als Produkt erhalten. [Ar*Pb–IrH(PMe₃)₄][BAr₄^F] (**37**) zeigt bei Raumtemperatur bereits über Nacht, durch Auftreten eines Bleispiegels, Anzeichen einer langsamen Zersetzung. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [500.13 MHz, 273.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –15.13 (ddt, 1H, IrH), ²J_{31P-H} = 104 Hz, ²J_{31P-H} = 18.8 Hz, ²J_{31P-H} = 13.4 Hz), 0.88 (m, 27H, PMe₃-H), 1.11 (d, 12H, *o*-ⁱPr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 1.26 (d, 12H, *p*-ⁱPr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 1.39 (d, 12H, *o*-ⁱPr-CH₃, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 1.96 (m, 9H, PMe₃-H), 2.83 (sept, 2H, *p*-ⁱPr-CH, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 3.21 (sept, 4H, *o*-ⁱPr-CH, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 7.06 (s, 4H, *m*-H_{Tripp}), 7.32 und 7.66 (m [t + d], 3H, *p*-C₆H₃ und *m*-C₆H₃, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 7.65 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.34 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [160.46 MHz, 273.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [125.76 MHz, 273.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 20.9 (m, P(CH₃)₃), 23.6 (m, P(CH₃)₃), 23.7 (s, *o*-ⁱPr-CH₃), 24.2 (s, *o*-ⁱPr-CH₃), 26.5 (s, *p*-ⁱPr-CH₃), 30.1 (m, P(CH₃)₃), 31.4 (s, *o*-ⁱPr-CH), 34.3 (s, *p*-ⁱPr-CH), 117.5 (br. m, *p*-BAr₄^F-C), 122.0 (s, *m*-C_{Tripp}), 124.3 (s, *p*-C₆H₃, überlagert durch Toluol-d₈), 124.8 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 272 Hz), 129.5 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.5 Hz), 135.0 (s, *o*-BAr₄^F-C), 138.0 (s, *i*-C_{Tripp}), 140.1 (s, *m*-C₆H₃), 147.0 (s, *o*-C_{Tripp}), 147.2 (s, *o*-C₆H₃), 148.6 (s, *p*-C_{Tripp}), 162.4 (q, *i*-BAr₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz), 301.5 (m, *i*-C₆H₃-Pb).

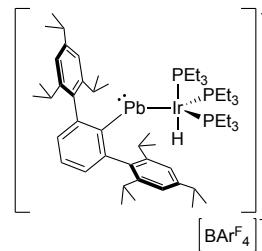
¹⁹F{¹H} [282.40 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (s, CF₃).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ [202.46 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -67.2 (br. m, 1P, $\underline{\text{PMe}_3}$), -62.5 (br. m, 2P, $\underline{\text{PMe}_3}$), 205.7 (br. m, 1P, $\underline{\text{PMe}_3}$).

^{207}Pb : Nicht gefunden.

6.2.40 $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ (56.7 mg, $41.1\ \mu\text{mol}$, 1.0 $\text{\AA}$ q) und Tris(triethylphosphan)iridium(1)-chlorid $((\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$, 47.8 mg, $82.2\ \mu\text{mol}$, 2.0 $\text{\AA}$ q) wird Benzol (0.50 mL) gegeben, wobei instantan das, in dieser Arbeit nicht isolierte, Iridiumplumbyliden $(\text{Ar}^*\text{PbCl})=\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3$ (**38a**) unter Ausbildung einer tief-schwarzen Lösung entsteht. Nach fünf Minuten Schütteln bei Raumtemperatur wird zur Iridiumplumbyliden-Lösung $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (65.5 mg, $74.0\ \mu\text{mol}$, 1.8 $\text{\AA}$ q), gelöst in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL), gegeben. Die resultierende tief-lilafarbene Suspension wird durch einen Spritzenfilter filtriert, dieser mit Benzol (1.00 mL) nachgewaschen und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelartige Feststoff wird mit *n*-Pentan ($3 \times 1.00\ \text{mL}$) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 112 mg ($53.0\ \mu\text{mol}$, 72 %) $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38b**) in Form eines tief-lilafarbenen Feststoffes erhalten. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Aufgrund einer sehr langsamen Bleispiegel-Bildung in Lösung bei Raumtemperatur (etwa nach einer Woche sichtbar), wurde **38b** bei -38°C gelagert und bei 0°C NMR-spektroskopisch charakterisiert.



^1H [600.13 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -9.52 (m, 1H, $\underline{\text{IrH}}$), 0.66 (br., 27H, $\underline{\text{PEt}_3-\text{CH}_3}$), 1.04 (d, 12H, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\ \text{Hz}$), 1.30 (d, 12H, $\underline{p\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\ \text{Hz}$), 1.35 (d, 12H, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\ \text{Hz}$), 1.39 (br., 18H, $\underline{\text{PEt}_3-\text{CH}_2}$), 2.85 (sept, 2H, $\underline{p\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\ \text{Hz}$), 3.01 (sept, 4H, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\ \text{Hz}$), 7.18 (s, 4H, $\underline{m\text{-H}_{\text{Trip}}}$), 7.55 und 7.95 (m [t + d], 3H, $\underline{p\text{-C}_6\text{H}_3}$ und $\underline{m\text{-C}_6\text{H}_3}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7\ \text{Hz}$), 7.65 (br. s, 4H, $\underline{p\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{H}}$), 8.35 (br. m, 8H, $\underline{o\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{H}}$).

^{11}B [192.55 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, $\underline{\text{BAr}_4^{\text{F}}}$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ [150.90 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 9.3 (br., $\underline{\text{PEt}_3-\text{CH}_3}$), 21.8 (s, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$), 23.4 (s, $\underline{p\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$), 25.4 (br., $\underline{\text{PEt}_3-\text{CH}_2}$), 26.2 (s, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}_3}$), 30.0 (s, $\underline{o\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}}$), 34.1 (s, $\underline{p\text{-}^i\text{Pr}-\text{CH}}$), 117.5 (br. m, $\underline{p\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}}$), 121.9 (s, $\underline{m\text{-C}_{\text{Trip}}}$), 124.6 (s, $\underline{p\text{-C}_6\text{H}_3}$, überlagert durch Toluol- d_8), 124.8 (q, $\underline{\text{CF}_3}$, $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 272\ \text{Hz}$), 129.5 (br. q, $\underline{m\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}}$, $^2J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 31.7\ \text{Hz}$), 135.0 (s, $\underline{o\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\text{C}}$), 136.0 (s,

$i\text{-C}_{\text{Trip}}$), 142.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 144.0 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 146.5 (s, $o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 149.2 (s, $p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{13\text{C-}11\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$), 328.9 (br. m, $i\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Pb}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.5 (s, CF_3).

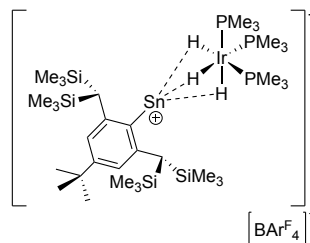
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -13.4 (br., $2 \times \text{PEt}_3$, $\underline{\text{PEt}_3}$), 4.3 (br., $1 \times \text{PEt}_3$, $\underline{\text{PEt}_3}$).

^{207}Pb [62.79 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 9270 (s, $\text{Ar}^*\underline{\text{PbIr}}$).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ [62.79 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 9270 (s, $\text{Ar}^*\underline{\text{PbIr}}$).

6.2.41 [TbbSn($\mu\text{-H}_3$)Ir(PMe $_3$) $_3$][BAr $_4^{\text{F}}$] (**39**)

Es wird [TbbSn=IrH(PMe $_3$) $_3$][BAr $_4^{\text{F}}$] (**35**) (37.0 mg, 20.0 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Toluol- (d_8) (0.10 mL) und o -Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst und die tief-braune Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Wasserstoff-Gas ersetzt (1 atm). Die Reaktionslösung wird sofort heller und verfärbt sich orange unter der quantitativen Bildung von [TbbSn($\mu\text{-H}_3$)Ir(PMe $_3$) $_3$][BAr $_4^{\text{F}}$]



(**39**). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte bei -30°C und 0°C , da das Produkt bei Raumtemperatur zum [(TbbSnH)IrH $_2$ (PMe $_3$) $_3$][BAr $_4^{\text{F}}$] (**42**) weiterreagiert. Bis dato war es nicht möglich Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Aufgrund der Unbeständigkeit durch die thermische Empfindlichkeit wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. NMR-spektroskopisch ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten.

^1H [400.11 MHz, 243.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -7.94 (m + Satelliten, 3H, Ir $\underline{\text{H}}_3$, $J_{\text{Sn-H}} = 265 \text{ Hz}$), 0.10 (s, 36H, Si($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 0.61 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}$ (SiMe $_3$) $_2$), 1.30 (s, 9H, $^t\text{Bu-}\underline{\text{H}}$), 1.51 (m, 27H, PMe $_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 6.96 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.50 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$), 8.33 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$).

^{11}B [160.46 MHz, 243.20 K, Toluol- d_8 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, $\underline{\text{BAr}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.4 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 21.9 (m, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.8 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 117.4 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 123.2 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 124.7 (q, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$, $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^2J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 31.6 \text{ Hz}$), 134.9 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 147.1 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 152.3 (s, $p\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^1J_{^{13}\text{C}-^{11}\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$), 173.3 (s, $i\text{-C}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [282.40 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -63.0 (s, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$).

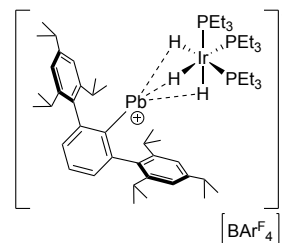
^{29}Si [99.36 MHz, 243.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.9 (br. m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [202.46 MHz, 243.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -45.2 (s, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$).

^{119}Sn [186.50 MHz, 243.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1592 (br. s, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}$).

6.2.42 $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (40)

Es wird $[\text{Ar}^*\text{Pb}-\text{IrH}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (38) (30.0 mg, 14.3 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Toluol(- d_8) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und die intensiv-braun-lila-farbene Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Wasserstoff-Gas ersetzt (1 atm). Die Reaktionslösung verfärbt sich instantan tief-rot-violett unter der quantitativen Bildung von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$



(40). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte anhand der Reaktionslösung, ohne weitere Aufreinigungsschritte. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Das resultierende Öl wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) versetzt und bei -38°C gelagert. Es werden 27.8 mg (13.2 μmol , 93 %) von $[\text{Ar}^*\text{Pb}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (40) als tief-rot-violetter, kristalliner Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C über einige Wochen erhalten werden.

^1H [500.13 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -3.55 (m, 3H, IrH_3 ; bei 400.11 MHz/299.20 K auch Satelliten: $J_{^{207}\text{Pb}-\text{H}} \approx 517 \text{ Hz}$), 0.66 (m, 27H, $\text{PEt}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_3$),

1.10 (d, 12H, o - i Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.30 (d, 12H, p - i Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.33 (d, 12H, o - i Pr-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.36 (m, 18H, PEt₃-CH₂), 2.84 (sept, 2H, p - i Pr-CH₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 3.01 (sept, 4H, o - i Pr-CH₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.13 (s, 4H, m -H_{Tripp}), 7.42 und 7.97 (m [t + d], 3H, p -C₆H₃ und m -C₆H₃, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.64 (br. s, 4H, p -BAr₄^F-H), 8.39 (br. m, 8H, o -BAr₄^F-H).

¹¹B [160.46 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [125.76 MHz, 273.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 8.0 (s, PEt₃-CH₃), 22.3 (m, PEt₃-CH₂), 23.5 (s, o - i Pr-CH₃), 23.7 (s, p - i Pr-CH₃), 25.7 (s, o - i Pr-CH₃), 31.0 (s, o - i Pr-CH₂), 34.0 (s, p - i Pr-CH₂), 117.5 (br. m, p -BAr₄^F-C), 121.7 (s, m -C_{Tripp}), 124.8 (q, C_{CF3}, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272$ Hz), 126.0 (s, p -C₆H₃), 129.5 (br. q, m -BAr₄^F-C, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.5$ Hz), 135.0 (s, o -BAr₄^F-C), 135.4 (s, i -C_{Tripp}), 140.7 (s, m -C₆H₃), 146.3 (s, o -C_{Tripp}), 147.3 (s, o -C₆H₃), 148.9 (s, p -C_{Tripp}), 162.3 (q, i -BAr₄^F-C, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz), 301.4 (s, i -C₆H₃-Pb).

¹⁹F{¹H} [282.40 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.5 (s, CF₃).

³¹P{¹H} [202.46 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) –2.4 (s, PEt₃).

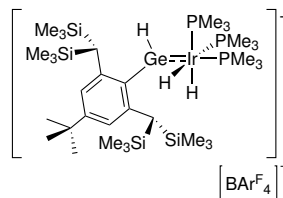
²⁰⁷Pb [104.63 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 7639 (br. s, Ar*PbIr).

²⁰⁷Pb{¹H} [104.63 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 7632 (br., Ar*PbIr).

6.2.43 [(TbbGeH)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (41)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (20.7 mg, 11.5 μ mol, 1.0 $\text{\AA}$ q) in Benzol(-d₆) (0.30 mL) und o -Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-rote Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Wasserstoff-Gas (1 atm) ersetzt (1 atm). Die Reaktionslösung wird etwas heller und verfärbt sich innerhalb von 24 Stunden

bei Raumtemperatur hellgelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff in o -Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit n -Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Die resultierenden



gelben Kristalle werden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 18.3 mg (10.1 μmol , 88 %) $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**41**) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die erhaltenen Einkristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –11.90 (m, 2H, IrH_2), 0.06 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.21 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.24 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.27 (m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 6.83 (s, 2H, *m*- HTbb), 7.63 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.33 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 13.98 (dt, 1H, GeH , $^3J_{31\text{P-H}} = 32.6$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 7.6$ Hz).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.2 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.3 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 23.9 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 31.9 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.3 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 117.6 (br. m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.1 (s, *m*- CTbb), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 273$ Hz), 129.5 (br. q, *m*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.5$ Hz), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 144.0 (br. m, *i*- CTbb-Ge), 145.2 (s, *o*- CTbb), 154.1 (s, *p*- CTbb), 162.4 (q, *i*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{13\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (s, CF_3).

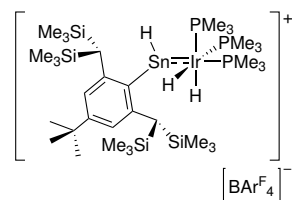
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.0 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –54.0 (d, $2 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 18.7$ Hz), –48.8 (t, $1 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 18.7$ Hz).

Elementaranalyse für $[(\text{TbbGeH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{91}\text{BF}_{24}\text{GeIrP}_3\text{Si}_4$):
Berechnet: C 43.15, H 5.07;
Gefunden: C 43.13, H 4.82.

6.2.44 $[(\text{TbbSnH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**42**)

Es wird $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (20.7 mg, 11.2 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Benzol(- d_6) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-braune Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Wasserstoff-Gas ersetzt (1 atm). Die Reaktionslösung wird sofort heller und verfärbt sich orange unter der quantitativen



Bildung von $[\text{TbbSn}(\mu\text{-H}_3)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**39**). Nach einer Woche bei Raumtemperatur reagiert **39** fast vollständig weiter unter der Bildung des Hauptproduktes $[(\text{TbbSnH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**42**) (etwa 75 % *via* ^1H -NMR-Spektroskopie) und mindestens einem unbekannten Nebenprodukt. Die nun orange-gelbe Lösung weist am Boden des NMR-Rohres ein nicht lösliches, rotes Öl auf. Aufgrund der genannten Umstände wurde keine Ausbeute bestimmt. Es konnten, aufgrund von Verzwilligungen, keine geeigneten Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte anhand der Reaktionslösung, ohne weitere Aufreinigungsschritte.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.68 (m, 2H, IrH_2 , $^2J_{\text{Sn-H}} = 195$ Hz), 0.06 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.64 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.24 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.26 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.29 (m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 6.89 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.63 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.30 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 18.59 (dt + Satelliten, 1H, SnH , $^1J_{\text{Sn-H}} = 763$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 37.5$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 4.7$ Hz).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.1 (s, $\underline{\text{BAr}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 23.8 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 24.4 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.7 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 34.4 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 35.0 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 117.6 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.4 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 124.8 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.5 (br. q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.5$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 146.8 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 150.3 (s, $i\text{-C}_{\text{Tbb-Sn}}$), 153.8 (s, $p\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{13\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.8 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.7 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

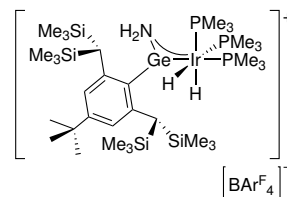
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -54.9 (d + Satelliten, $2 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 104$ Hz, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 15.9$ Hz), -41.6 (t + Satelliten, $1 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1509$ Hz, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 15.9$ Hz).

^{119}Sn [186.50 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1013 (dd, TbbSnH=Ir , $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1496$ Hz, $^2J_{119\text{Sn-H}} = 775$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [186.50 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1013 (d, TbbSnH=Ir , $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1504$ Hz).

6.2.45 [(TbbGeNH₂)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**43**)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (30.0 mg, 16.6 μmol, 1.0 Äq) in Benzol(-d₆) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-rote Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Ammoniak-Gas ersetzt (1 atm). Nach Schütteln entfärbt sich die Reaktionslösung sofort vollständig. Die farblose Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine quantitative Umsetzung beobachtet werden kann. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 24.3 mg (13.5 μmol, 81 %) [(TbbGeNH₂)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**43**) als farloser, kristalliner Feststoff erhalten. Die erhaltenen Einkristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.



Anmerkung: Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit *n*-Pentan gewaschener oder kristalliner Proben von **43** konnten stets geringe Mengen des Hydrolyseproduktes [(TbbGeOH)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**47**) beobachtet werden, zurückzuführen auf den Kontakt verhältnismäßig großer Lösemittelmengen, die Kleinstmengen an Wasser enthielten.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –12.80 (m, 2H, IrH₂), –0.02 (br. s, NH₃ (frei)), 0.06 (br. s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.11 (br. s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, ^tBu-H), 1.25 (m, 9H, PMe₃-H), 1.27 (m, 18H, PMe₃-H), 1.29 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 4.56 (br., 2H, NH₂), 6.78 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.63 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.32 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.4 (s, Si(CH₃)₃), 0.6 (s, Si(CH₃)₃), 23.5 (m, P(CH₃)₃), 23.8 (m, P(CH₃)₃), 30.6 (s, ^tBu-CH₃), 31.6 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.2 (s, ^tBu-CMe₃), 117.5 (br. m, *p*-BAr₄^F-C), 121.8 (s, *m*-CTbb), 124.9 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 273 Hz), 129.5 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.5 Hz), 135.0 (s, *o*-BAr₄^F-C), 143.2 (s, *i*-CTbb-Ge), 145.6 (s, *o*-CTbb), 153.1 (s, *p*-CTbb), 162.4 (q, *i*-BAr₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz).

¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (s, CF₃).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.5 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$), 4.2 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (d, $2 \times \underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 20.7$ Hz), -53.8 (t, $1 \times \underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 20.7$ Hz).

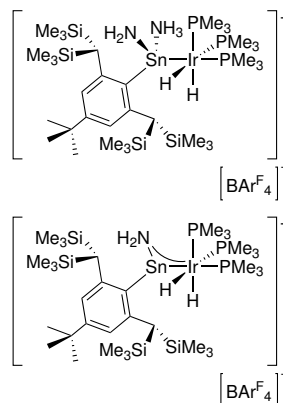
Elementaranalyse für $[(\text{TbbGeNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$
($\text{C}_{65}\text{H}_{92}\text{BF}_{24}\text{GeIrNP}_3\text{Si}_4$):

Berechnet: C 42.79, H 5.08, N 0.77;

Gefunden: C 43.16, H 4.64, N 0.52.

6.2.46 $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}] + \text{NH}_3$ (44)

Es wird $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (31.1 mg, 16.8 μmol , 1.0 Äq) in Benzol- d_6 (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-braune Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Ammoniak-Gas ersetzt (1 atm). Nach Schütteln verfärbt sich die Reaktionslösung sofort orange. Nach 30 Minuten schlägt sich ein rotes, unlösliches Öl am Boden des NMR-Rohres nieder und die Lösung verfärbt sich gelb. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine quantitative Umsetzung beobachtet werden kann (bei Verwendung von reinem *o*-Difluorbenzol als Reaktionsmedium scheidet sich kein Öl ab, mit Benzol- d_6 -Kapillare konnten jedoch NMR-spektroskopisch keine signifikanten Unterschiede detektiert werden). Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert. Es werden 12.7 mg (6.79 μmol , 41 %; bezogen auf $[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+$) $[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ / [(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3]^+ [\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ (**44**) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Die, nach gleichem Vorgehen, erhaltenen Kristalle waren nicht für eine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse geeignet.



Anmerkung: Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit *n*-Pentan gewaschener oder kristalliner Proben von **44** konnten stets geringe Mengen des Hydrolyseproduktes $[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**48**) beobachtet werden, zurückzuführen auf den Kontakt verhältnismäßig großer Lösemittelmengen, die Kleinstmengen an Wasser enthielten.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -13.67 (m + Satelliten, 2H, IrH_2 , $^2J_{\text{Sn-H}} = 242$ Hz), 0.08 (br. s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.10 (br. s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.35 (br. s, NH_3 (koord. + frei)), 1.25 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), NH_2 wurde nicht eindeutig gefunden (eventuell bei 1.28 ppm, überlagert durch PMe_3), 1.29 (m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.32 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.99 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.77 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.62 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.28 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.8 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 24.8 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 24.9 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu-C}\underline{\text{H}}_3$), 31.1 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 33.9 (s, $^t\text{Bu-C}\underline{\text{Me}}_3$), 117.5 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.5 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 124.9 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{^{19}\text{F-}^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.5 (br. q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{^{19}\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.3$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 144.5 (br. s, $i\text{-C}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 149.2 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 150.9 (s, $p\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 162.3 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.4 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$), 2.2 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -60.9 (d + Satelliten, $2 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 135$ Hz, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 16.6$ Hz), -50.1 (t + Satelliten, $1 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1827$ Hz, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 16.6$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -11 (br. d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}(\text{NH}_2)\text{Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1831$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -11 (br. d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}(\text{NH}_2)\text{Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1827$ Hz).

Elementaranalyse für 44:

Berechnet ($[(\text{TbbSnNH}_2\{\text{NH}_3\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{95}\text{BF}_{24}\text{SnIrN}_2\text{P}_3\text{Si}_4$)):

C 41.36, H 5.07, N 1.48;

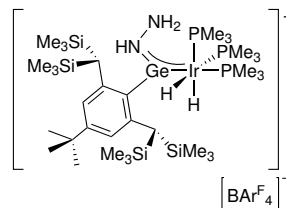
Berechnet ($[(\text{TbbSnNH}_2)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{92}\text{BF}_{24}\text{SnIrNP}_3\text{Si}_4$)):

C 41.74, H 4.96, N 0.75;

Gefunden: C 41.29, H 4.60, N 0.66.

6.2.47 [(TbbGe{NHNH₂})IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (45)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (32.4 mg, 17.9 μmol, 1.0 Äq) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst. Die tief-rote Lösung wird mit Hydrazin-Lösung (17.9 μL, 1 M in Tetrahydrofuran, 17.9 μmol, 1.0 Äq) versetzt, wobei sich die Lösung instantan blassgelb verfärbt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Pentan co-evaporiert und anschließend mit *n*-Pentan (1.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck werden 30.9 mg (16.8 μmol, 94 %) farbloser Feststoff von [(TbbGe{NHNH₂})IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**45**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –13.03 (m, 2H, IrH₂), 0.05 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.10 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, ^tBu-H), 1.27 (m, 9H, PMe₃-H), 1.28 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 1.35 (m, 18H, PMe₃-H), 2.95 (br. s, 2H, NH₂), 6.44 (br. m, 1H, NH), 6.78 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.64 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.33 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.5 (s, Si(CH₃)₃), 0.7 (s, Si(CH₃)₃), 24.0 (m, P(CH₃)₃), 24.3 (m, P(CH₃)₃), 30.6 (s, ^tBu-CH₃), 31.3 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.1 (s, ^tBu-CMe₃), 117.6 (br. m, *p*-BAr₄^F-C), 121.8 (s, *m*-CTbb), 124.8 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 272 Hz), 129.5 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.3 Hz), 135.0 (s, *o*-BAr₄^F-C), 141.8 (s, *i*-CTbb-Ge), 146.1 (s, *o*-CTbb), 152.9 (s, *p*-CTbb), 162.4 (q, *i*-BAr₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz).

¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (s, CF₃).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.5 (m, SiMe₃), 3.4 (m, SiMe₃).

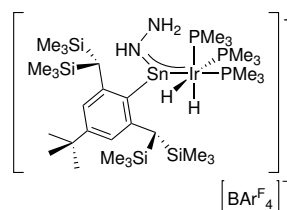
³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.3 (d, 2×PMe₃, ²J_{31P-31P} = 20.0 Hz), –53.7 (t, 1×PMe₃, ²J_{31P-31P} = 20.0 Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2036 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$), 3332 (Stickstoff-Wasserstoff-Streckschwingung $\nu_{\text{N-H}}$).

Elementaranalyse für $[(\text{TbbGe}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
 $(\text{C}_{65}\text{H}_{93}\text{BF}_{24}\text{GeIrN}_2\text{P}_3\text{Si}_4)$:
 Berechnet: C 42.45, H 5.10, N 1.52;
 Gefunden: C 42.55, H 4.83, N 1.25.

6.2.48 $[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (46)

Es wird $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (35) (33.2 mg, 17.9 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst. Die tief-braune Lösung wird mit Hydrazin-Lösung (17.9 μL , 1 M in Tetrahydrofuran, 17.9 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) versetzt, wobei sich die Lösung über zehn Minuten blassgelb verfärbt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und anschließend mit *n*-Pentan (2 $\times$ 1.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck werden 30.5 mg (16.2 μmol , 90 %) farbloser Feststoff von $[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (46) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -13.47 (m + Satelliten, 2H, IrH_2 , $^2J_{\text{Sn-H}} = 251$ Hz), 0.09 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.97 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.23 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.28 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.37 (m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 3.11 (br., 2H, NH_2), 3.52 (br., 1H, NH), 6.83 (s, 2H, $m\text{-HTbb}$), 7.64 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.34 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.7 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 25.2 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 34.2 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 34.9 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 117.6 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.1 (s, $m\text{-CTbb}$), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 273$ Hz), 129.5 (br. q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.3$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 147.5 (s, $o\text{-CTbb}$), 149.8 (m, $i\text{-CTbb-Sn}$), 153.1 (s, $p\text{-CTbb}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.2 (s, CF_3).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.9 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -60.1 (d + Satelliten, $2 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 126$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 15.9$ Hz), -45.5 (t + Satelliten, $1 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1678$ Hz, $^2J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 1604$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 15.9$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 604 (br. d, $\text{TbbSn}(\text{NHNH}_2)\text{Ir}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1682$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 604 (dt, $\text{TbbSn}(\text{NHNH}_2)\text{Ir}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1682$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 125$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2017 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir}-\text{H}}$), 3335 (Stickstoff-Wasserstoff-Streckschwingung $\nu_{\text{N}-\text{H}}$).

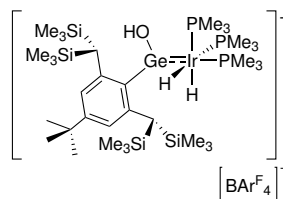
Elementaranalyse für $[(\text{TbbSn}\{\text{NHNH}_2\})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
($\text{C}_{65}\text{H}_{93}\text{BF}_{24}\text{SnIrN}_2\text{P}_3\text{Si}_4$):

Berechnet: C 41.41, H 4.97, N 1.49;

Gefunden: C 41.55, H 4.75, N 0.85.

6.2.49 $[(\text{TbbGeOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**47**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**) (29.2 mg, 16.2 μmol , 1.0 Äq) und Bariumdichlorid-Monohydrat (7.31 mg, 32.3 μmol , 2.0 Äq) wird *o*-Difluorbenzol (1.00 mL) gegeben. Die tiefrote Suspension wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich vollständig entfärbt. Das Reaktionsgemisch wird über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 28.1 mg (15.4 μmol , 95 %) farbloser Feststoff von $[(\text{TbbGeOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**47**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.69 (m, 2H, IrH_2), 0.07 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.25 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.34 (m,

18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.36 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 5.29 (d, 1H, OH , $^4J_{31\text{P-H}} = 3.8 \text{ Hz}$), 6.79 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.62 (br. s, 4H, $p\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.32 (br. m, 8H, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAR_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.2 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.4 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 23.8 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 32.0 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.3 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 117.6 (m, $p\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.1 (s, $m\text{-CTbb}$), 124.9 (q, CF_3 , $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (br. q, $m\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.4 \text{ Hz}$), 135.0 (s, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 145.0 (s, $o\text{-CTbb}$), 147.1 (s, $i\text{-CTbb-Ge}$), 154.4 (s, $p\text{-CTbb}$), 162.4 (q, $i\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, CF_3).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.6 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -58.7 (d, $2 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 20.6 \text{ Hz}$), -51.9 (t, $1 \times \text{PMe}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 20.6 \text{ Hz}$).

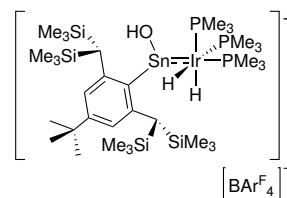
IR [KBr , $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2051 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$), 3593 (Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingung $\nu_{\text{O-H}}$).

Elementaranalyse für $[(\text{TbbGeOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{91}\text{BF}_{24}\text{GeIrOP}_3\text{Si}_4$):
Berechnet: C 42.77, H 5.03;
Gefunden: C 42.79, H 4.75.

6.2.50 $[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (48)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbSn=IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (40.0 mg, 21.6 μmol , 1.0 Äq) und Bariumdichlorid-Monohydrat (9.77 mg, 43.2 μmol , 2.0 Äq) wird o -Difluorbenzol (1.00 mL) gegeben. Die tief-braune Suspension wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich diese blassgelb färbt. Das Reaktionsgemisch wird über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Anschließend wird mit n -Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 39.1 mg (20.9 μmol , 97 %) blassgelber Feststoff von $[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**48**) als Produkt erhalten.



ten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -13.29 (m + Satelliten, 2H, $\text{Ir}\underline{\text{H}}_2$, $^2J_{\text{Sn-H}} = 235\text{ Hz}$), 0.07 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.04 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.20 (s, 9H, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{H}}$), 1.26 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 1.37 (m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 4.11 (br. s, 1H, $\text{O}\underline{\text{H}}$), 6.86 (s, 2H, *m*- $\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.63 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$), 8.32 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 24.4 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 24.8 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.5 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CH}}_3$), 34.4 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CMe}}_3$), 35.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 117.6 (m, *p*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 122.6 (s, *m*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 124.9 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}} = 272\text{ Hz}$), 129.5 (br. q, *m*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^2J_{^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}} = 31.6\text{ Hz}$), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 146.5 (s, *o*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 154.3 (s, *p*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 155.4 (s, *i*- $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 162.4 (q, *i*- $\text{BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^1J_{^{13}\text{C}\text{-}^{11}\text{B}} = 49.8\text{ Hz}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.9 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -56.3 (d + Satelliten, $2\times\underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 124\text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}} = 15.7\text{ Hz}$), -43.8 (t + Satelliten, $1\times\underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1714\text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}} = 15.7\text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 648 (br. m, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}(\text{OH})\text{Ir}$).

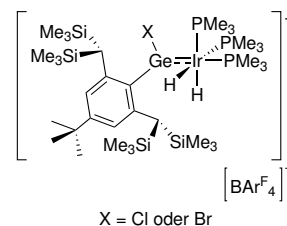
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 648 (dt, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}(\text{OH})\text{Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P}} = 1730\text{ Hz}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P}} = 128\text{ Hz}$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2024 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$), 3614 (Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingung $\nu_{\text{O-H}}$).

Elementaranalyse für $[(\text{TbbSnOH})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{91}\text{BF}_{24}\text{SnIrOP}_3\text{Si}_4$):
Berechnet: C 41.72, H 4.90;
Gefunden: C 41.45, H 4.84.

6.2.51 [(TbbGeX)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (X = Cl/Br) (49a/49b)

49a, X = Cl: Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**33**) (30.0 mg, 16.6 μmol, 1.0 Äq) in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst. Anschließend wird Chlorwasserstoff-Lösung (8.30 μL, 2 M in Diethylether, 16.6 μmol, 1.0 Äq) hinzugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag zu Gelb beobachtet werden kann. Nach fünf Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) werden 28.6 mg (15.5 μmol, 93 %) [(TbbGeCl)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**49a**) als blassgelber Feststoff erhalten. Aufgrund stets starker Verzwillingungen, unabhängig vom Lösemittel, war lediglich die Konnektivitätsbestimmung per Röntgenstrukturanalyse möglich. Die analysierten Kristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem Chlorid-Derivat **49a**.



49b, X = Br: Es wird (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) (23.6 mg, 23.1 μmol, 1.0 Äq) in Benzol(-d₆) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst. Die orangefarbene Lösung wird auf BROOKHARTS Säure ([H(OEt₂)₂][BAR₄^F], 22.2 mg, 21.9 μmol, 0.95 Äq) gegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort gelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen. Es werden 31.7 mg (16.8 μmol, 77 %) [(TbbGeBr)IrH₂(PMe₃)₃][BAR₄^F] (**49b**) als blassgelber Feststoff erhalten. Mittels NMR-Spektroskopie kann eine NMR-Reinheit von 67 % festgestellt werden, weshalb die Syntheseroute nicht bevorzugt wird. Aufgrund stets starker Verzwillingungen, unabhängig vom Lösemittel, war lediglich die Konnektivitätsbestimmung per Röntgenstrukturanalyse möglich. Die analysierten Kristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –12.21 (m, 2H, IrH₂), 0.12 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.21 (s, 9H, ^tBu-H), 1.25 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂, überlagert durch PMe₃), 1.27 (m, 9H, PMe₃-H), 1.32 (m, 18H, PMe₃-H), 6.79 (s, 2H, *m*-HTbb), 7.62 (br. s, 4H, *p*-BAR₄^F-H), 8.31 (br. m, 8H, *o*-BAR₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAR₄^F).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.5 (s, Si(CH₃)₃), 22.3 (m, P(CH₃)₃), 23.6 (m, P(CH₃)₃), 30.4 (s, ^tBu-CH₃), 32.8 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.3 (s, ^tBu-CMe₃), 117.5 (m, *p*-BAR₄^F-C), 122.3 (s, *m*-CTbb), 124.9

(q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272 \text{ Hz}$), 129.5 (br. q, $m\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.4 \text{ Hz}$), 135.0 (s, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 144.6 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.8 (s, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Ge}$), 154.7 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 162.4 (q, $i\text{-BAR}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8 \text{ Hz}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.4 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 4.5 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

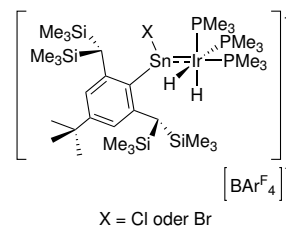
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -57.5 (d, $2 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 20.0 \text{ Hz}$), -50.9 (t, $1 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 20.0 \text{ Hz}$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2031 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2055 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

Elementaranalyse für $[(\text{TbbGeCl})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{90}\text{BClF}_{24}\text{GeIrP}_3\text{Si}_4$):
Berechnet: C 42.34, H 4.92;
Gefunden: C 42.56, H 4.73.

6.2.52 $[(\text{TbbSnX})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ($\text{X} = \text{Cl/Br}$) (**50a/50b**)

50a, X = Cl: Es wird $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (30.0 mg, 16.2 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in o -Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst. Anschließend wird Chlorwasserstoff-Lösung (8.09 μL , 2 M in Diethylether, 16.2 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) hinzugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag zu Gelb beobachtet werden kann. Nach fünf Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit n -Pentan ($2 \times 1.00 \text{ mL}$) werden 28.8 mg (15.2 μmol , 94 %) $[(\text{TbbSnCl})\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**50a**) als blassgelber Feststoff erhalten. Aufgrund stets starker Verzwillingungen, unabhängig vom Lösemittel, war lediglich die Konnektivitätsbestimmung per Röntgenstrukturanalyse möglich. Die analysierten Kristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten o -Difluorbenzol-Lösung mit n -Pentan bei -38°C erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem Chlorid-Derivat **50a**.



50b, X = Br: Es wird $(\text{TbbSnBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**32a**) (24.7 mg, 23.1 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Benzol- (d_6) (0.30 mL) und o -Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst. Die rot-orangefarbene Lösung wird auf BROOKHARTS Säure ($[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$, 22.2 mg, 21.9 μmol , 0.95 $\text{\AA q}$) gegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort gelb. Das Lösemittel wird unter

vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (2×2.00 mL) gewaschen. Der gelbe Feststoff wird in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es werden 25.7 mg (13.3 μmol , 61 %) [(TbbSnBr)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**50b**) als gelbe Kristalle erhalten. Aufgrund der etwas höheren Reinheit sollte diese Syntheseroute bevorzugt werden. Die erhaltenen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem Chlorid-Derivat **50a**.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.98 (m + Satelliten, 2H, IrH₂, $^2J_{\text{Sn-H}} = 255\text{ Hz}$), 0.12 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 0.95 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 1.21 (s, 9H, ^tBu-H), 1.27 (m, 9H, PMe₃-H), 1.32 (m, 18H, PMe₃-H), 6.89 (s, 2H, *m*-HTbb), 7.63 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.31 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.2 (s, Si(CH₃)₃), 23.8 (m, P(CH₃)₃), 24.1 (m, P(CH₃)₃), 30.5 (s, ^tBu-CH₃), 34.5 (s, ^tBu-CMe₃), 36.0 (s, CH(SiMe₃)₂), 117.6 (m, *p*-BAr₄^F-C), 123.0 (s, *m*-CTbb), 124.8 (q, CF₃, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272\text{ Hz}$), 129.5 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.5\text{ Hz}$), 135.0 (s, *o*-BAr₄^F-C), 146.2 (s, *o*-CTbb), 154.7 (s, *p*-CTbb), 157.4 (s, *i*-CTbb-Sn), 162.4 (q, *i*-BAr₄^F-C, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8\text{ Hz}$).

¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, CF₃).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.9 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -55.4 (d + Satelliten, 2×PMe₃, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 132\text{ Hz}$, $^2J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 119\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 14.7\text{ Hz}$), -42.5 (t + Satelliten, 1×PMe₃, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1777\text{ Hz}$, $^2J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 1714\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 14.7\text{ Hz}$).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 772 (br. d, TbbSn(Cl)Ir, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1785\text{ Hz}$).

¹¹⁹Sn{¹H} [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 772 (dt, TbbSn(Cl)Ir, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1784\text{ Hz}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 126\text{ Hz}$).

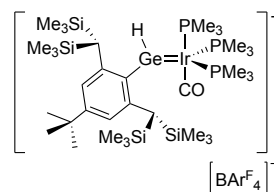
IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1970 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$), 2023 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

Elementaranalyse für [(TbbSnCl)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (C₆₅H₉₀BClF₂₄SnIrP₃Si₄):
Berechnet: C 41.31, H 4.80;
Gefunden: C 40.82, H 4.44.

Elementaranalyse für [(TbbSnBr)IrH₂(PMe₃)₃][BAr₄^F] (C₆₅H₉₀BBrF₂₄SnIrP₃Si₄):
Berechnet: C 40.36, H 4.69;
Gefunden: C 40.72, H 4.49.

6.2.53 [(TbbGeH)Ir(CO)(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**51**)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (40.0 mg, 22.1 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) in Toluol(-d₈) (0.35 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-rote Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlenmonoxid ersetzt (1 atm), wonach die Lösung geschüttelt wird und über fünf Minuten eine Grünfärbung annimmt. Das erhaltene Produktgemisch aus [(TbbGeH)Ir(CO)(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**51**, orange bis gelb, thermodynamisches Produkt) und [TbbGe–IrH(CO)(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**52**, grün, kinetisches Produkt) wird über Nacht unter vollständigem Lichtausschluss (Aluminiumfolie) gelagert. Die am nächsten Tag orangefarbene Lösung wird NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss untersucht, da es sich um das thermodynamische Produkt handelt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Pentan co-evaporiert. Es wird ein 83:17 Produktgemisch aus **51** und zwei (unbekannten) Nebenprodukten erhalten. Auf die Angabe der Ausbeute wird aufgrund des Produktgemisches verzichtet. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [600.13 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.11 (br. s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.31 (s, 9H, ^tBu-H), 1.35 (m, 27H, PMe₃-H), 1.47 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.85 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.69 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.31 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H), 11.77 (q, 1H, GeH, ³J_{31P-H} = 17.2 Hz).

¹¹B [192.55 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.0 (br. s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 22.0 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 31.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 117.4 (br. m, $p\text{-BAR}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 122.2 (s, $m\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 124.7 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 272\text{ Hz}$), 129.4 (br. q, $m\text{-BAR}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^2J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 31.6\text{ Hz}$), 134.9 (s, $o\text{-BAR}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 141.2 (s, $i\text{-}\underline{\text{CTbb}}-\text{Ge}$), 145.4 (s, $o\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 152.1 (s, $p\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 162.2 (q, $i\text{-BAR}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^1J_{^{13}\text{C}-^{11}\text{B}} = 49.7\text{ Hz}$), 182.9 (q, $\underline{\text{CO}}$, $^2J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 28.8\text{ Hz}$).

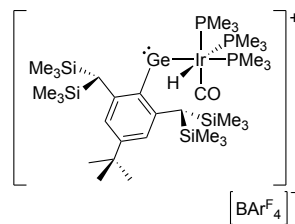
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.2 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

^{29}Si [119.23 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.7 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -53.6 (s, $\underline{\text{PMe}}_3$).

6.2.54 $[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**52**)

Es wird $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**33**) (40.0 mg, 22.1 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Toluol($-d_8$) (0.35 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-rote Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlenmonoxid ersetzt (1 atm), wonach die Lösung geschüttelt wird und über fünf Minuten eine Grünfärbung annimmt. Das erhaltene Produktgemisch aus $[(\text{TbbGeH})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**51**, orange bis gelb, thermodynamisches Produkt) und $[\text{TbbGe}-\text{IrH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**52**, grün, kinetisches Produkt) wird über Nacht mit einer blauen LED ($\lambda = 460\text{ nm}$) belichtet. Die grüne Lösung wird am nächsten Tag NMR-spektroskopisch, da es sich um das kinetische Produkt handelt, bei 0°C untersucht (dabei erfolgte die Zuordnung der NMR-Signale nach bestem Wissen und Gewissen, Fehler können allerdings aufgrund des Gemisches nicht ausgeschlossen werden). Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Pentan co-evaporiert. Die Reaktion stagniert bei Erreichen eines Produktgemisches im Verhältnis von 58:8:34 aus **52**, **51** und zwei (unbekannten) Nebenprodukten. Auf die Angabe der Ausbeute wird aufgrund des Produktgemisches verzichtet. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten bis dato nicht erhalten werden. Bei Lagerung von **52** über Nacht in Aluminiumfolie kann das thermodynamische Produkt **51** zurückgebildet werden. Die erneute Reaktion zu **52** ist ebenfalls durch Belichtung möglich. Der Gleichgewichtsprozess wurde insgesamt viermal mit derselben Probe wiederholt.



^1H [600.13 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.29 (dt, 1H, IrH, $^2J_{31\text{P-H}} = 85.3$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 18.5$ Hz), 0.11 (s, 18H, Si($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 0.17 (s, 18H, Si($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 1.33 (m, 18H, P $\underline{\text{Me}}_3$ -H), 1.38 (s, 9H, ^tBu -H), 1.49 (m, 9H, P $\underline{\text{Me}}_3$ -H), 1.74 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.81 (s, 2H, *m*-H $_{\text{Tbb}}$), 7.63 (br. s, Integral aufgrund des Produktgemisches nicht repräsentativ, *p*- BAr_4^{F} -H), 8.34 (br. m, Integral aufgrund des Produktgemisches nicht repräsentativ, *o*- BAr_4^{F} -H).

^{11}B [192.55 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, $\underline{\text{BAr}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.0 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 1.3 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 11.2 (m, P($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 16.0 (m, P($\underline{\text{CH}}_3$) $_3$), 30.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.2 (s, ^tBu - $\underline{\text{CH}}_3$), 34.0 (s, ^tBu - $\underline{\text{CMe}}_3$), 117.6 (br. m, *p*- BAr_4^{F} - $\underline{\text{C}}$), 123.2 (s, *m*- $\underline{\text{CTbb}}$), 124.9 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.6 (br. q, *m*- BAr_4^{F} - $\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.7$ Hz), 130.2 (br., *i*- $\underline{\text{CTbb}}$ -Ge), 135.1 (s, *o*- BAr_4^{F} - $\underline{\text{C}}$), 148.9 (s, *o*- $\underline{\text{CTbb}}$), 152.5 (s, *p*- $\underline{\text{CTbb}}$), 162.5 (q, *i*- BAr_4^{F} - $\underline{\text{C}}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 177.6 (m, $\underline{\text{CO}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, $\underline{\text{CF}}_3$).

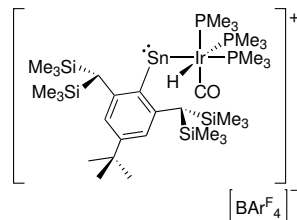
^{29}Si [119.23 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.1 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$), 2.0 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -60.6 (d, $2 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 19.2$ Hz), -21.9 (t, $1 \times \underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 19.2$ Hz).

6.2.55 [(TbbSn)–IrH(CO)(PMe $_3$) $_3$][BAr_4^{F}] (53)

Es wird [TbbSn=IrH(PMe $_3$) $_3$][BAr_4^{F}] (35) (27.9 mg, $15.1 \mu\text{mol}$, $1.0 \text{ \AA q}$) in Benzol(- d_6) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und die tief-braune Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlenmonoxid ersetzt (1 atm), wobei die Lösung sofort eine Blaufärbung annimmt. Das Lösemittel wird unter verminder-

tem Druck entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 27.5 mg ($14.6 \mu\text{mol}$, 97 %) [(TbbSn)–IrH(CO)(PMe $_3$) $_3$][BAr_4^{F}] (53) in Form eines blauen Feststoffes als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden, da stets starke Verzwillingungen vorlagen.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -12.60 (ddd, 1H, $\text{Ir}\underline{\text{H}}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 85.5$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 19.7$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 17.5$ Hz), -0.22 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.10 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.12 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.07 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 1.23 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 1.33 (s, 9H, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{H}}$), 1.36 (m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-}\underline{\text{H}}$), 6.89 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.63 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$), 8.31 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{H}}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 17.8 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 20.1 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 21.8 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 29.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.0 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CH}_3}$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{CMe}_3}$), 117.6 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 123.6 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 124.8 (q, $\underline{\text{CF}_3}$, $^1J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 272$ Hz), 129.5 (br. q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F-}^{13}\text{C}} = 31.5$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$), 145.9 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 152.0 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 162.4 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-}\underline{\text{C}}$, $^1J_{^{13}\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 170.8 (m, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 177.5 (m, $\underline{\text{CO}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.3 (s, $\underline{\text{CF}_3}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.3 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -59.8 (dd, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 31.4$ Hz, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 18.7$ Hz), -51.8 (dd, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 31.4$ Hz, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 19.3$ Hz), -33.1 (dd + Satelliten, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 320$ Hz, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 19.3$ Hz, $^2J_{31\text{P-}^{31}\text{P}} = 18.7$ Hz).

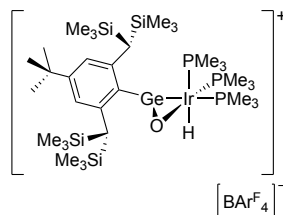
^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2922 (br. d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{-Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 327$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2922 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{-Ir}$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 327$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2024 (Carbonyl-Streckschwingung ν_{CO}), 2064 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

6.2.56 [TbbGe(O)IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (54)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (37.2 mg, 20.6 µmol, 1.0 Äq) in Toluol-d₈ (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und die tief-rote Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Lachgas (Distickstoffmonoxid) ersetzt (1 atm). Nach fünf Minuten bei Raumtemperatur kann eine Farbänderung hin zu Gelb beobachtet werden. Die gelbe Lösung wird aufgrund der thermischen Empfindlichkeit bei –20 °C NMR-spektroskopisch analysiert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Es werden 36.1 mg (19.8 µmol, 96 %) [TbbGe(O)IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**54**) als gelber Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einem Ansatz in reinem *o*-Difluorbenzol, durch Einengen und anschließendem Überschichten mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [600.13 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –9.82 (ddd, 1H, IrH), ²J_{31P-H} = 13.9 Hz, ²J_{31P-H} = 17.2 Hz, ²J_{31P-H} = 127 Hz), 0.13 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.14 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.23 (m, 9H, PMe₃-H), 1.26 (s, 9H, ^tBu-H), 1.27 (m, 9H, PMe₃-H), 1.29 (m, 9H, PMe₃-H), 2.89 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.89 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.61 (br. s, 4H, *p*-BAr₄^F-H), 8.38 (br. m, 8H, *o*-BAr₄^F-H).

¹¹B [192.55 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –6.0 (s, BAr₄^F).

¹³C{¹H} [150.92 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –0.1 (2×s, Si(CH₃)₃), 17.9 (m, P(CH₃)₃), 18.0 (m, P(CH₃)₃), 23.7 (m, P(CH₃)₃), 30.5 (s, ^tBu-CH₃), 32.5 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.8 (s, ^tBu-CMe₃), 117.7 (br. m, *p*-BAr₄^F-C), 121.2 (s, *m*-C_{Tbb}), 125.0 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 272 Hz), 129.7 (br. q, *m*-BAr₄^F-C, ²J_{19F-13C} = 31.6 Hz), 135.1 (s, *o*-BAr₄^F-C), 135.4 (m, *i*-C_{Tbb}-Ge), 150.3 (s, *o*-C_{Tbb}), 156.8 (s, *p*-C_{Tbb}), 162.6 (q, *i*-BAr₄^F-C, ¹J_{13C-11B} = 49.7 Hz).

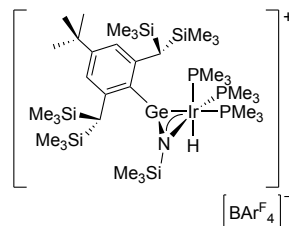
¹⁹F{¹H} [564.69 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.6 (s, CF₃).

²⁹Si [119.23 MHz, 253.20 K, Toluol-d₈ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.6 (m, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -42.1 (ps. t, $\underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz), -39.4 (dd, $\underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 5.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz), -32.2 (dd, $\underline{\text{PMe}}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 5.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz).

6.2.57 [TbbGe(NSiMe₃)IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (55)

Es wird [TbbGe=IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**33**) (30.0 mg, 16.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) in Benzol- (d_6) (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und anschließend Trimethylsilylazid (2.20 μL , 16.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) zugegeben. Innerhalb von 20 Minuten bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung orange, eine Gasentwicklung kann bei dieser Ansatzgröße nicht beobachtet werden. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelb-orangefarbene Feststoff mit *n*-Pentan (2 $\times$ 1.00 mL) gewaschen. Es werden 25.7 mg (13.6 μmol , 82 %) von [TbbGe(NSiMe₃)IrH(PMe₃)₃][BAr₄^F] (**55**) als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde aufgrund der thermischen Empfindlichkeit bei -20°C durchgeführt. Die Darstellung erfolgte analog *in situ* in einem Lösemittelgemisch aus Toluol- d_8 (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL), begründet durch die geringe Löslichkeit.



^1H [600.13 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -10.20 (ddd, 1H, IrH, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 12.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 13.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 17.9$ Hz), 0.10 (s, 9H, NSi($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 0.11 (s, 9H, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 0.17 (s, 9H, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 0.19 (s, 9H, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 0.22 (s, 9H, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 0.85 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.16 (m, 9H, $\underline{\text{PMe}}_3\text{-H}$), 1.26 (m, 9H, $\underline{\text{PMe}}_3\text{-H}$), 1.27 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.37 (m, 9H, $\underline{\text{PMe}}_3\text{-H}$), 1.62 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.73 (br., 1H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 6.78 (br., 1H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.66 (br. s, 4H, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$), 8.43 (br. m, 8H, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-H}$).

^{11}B [192.55 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -5.9 (s, $\underline{\text{BAr}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.4 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 1.0 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 1.3 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 1.4 (s, Si($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 5.1 (s, NSi($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 18.3 (m, P($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 22.6 (m, P($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 23.9 (m, P($\underline{\text{CH}}_3$)₃), 30.6 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 30.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.8 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 117.6 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 122.6 (s, $m\text{-CTbb}$), 122.9 (s, $m\text{-CTbb}$), 124.9 (q, $\underline{\text{CF}}_3$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 273$ Hz), 129.5 (q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.7$ Hz), 135.0 (s, $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$), 145.7 (s, $i\text{-CTbb-Ge}$), 147.0 (s, $o\text{-CTbb}$), 147.1 (s, $o\text{-CTbb}$), 153.2 (s, $p\text{-CTbb}$), 162.5 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}\text{-C}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz).

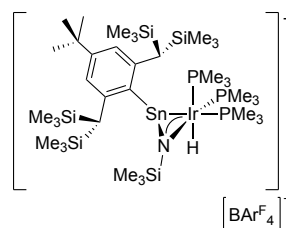
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.0 (s, CF_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ [119.23 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.5 (dt, $\text{N}\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$, $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 2.6$ Hz, $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 5.2$ Hz), 2.8 (s, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 2.9 (s, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 3.1 (s, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -48.5 (ps. t, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz), -44.0 (dd, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 5.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz), -38.7 (dd, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 5.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.7$ Hz).

6.2.58 $[\text{TbbSn}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**56**)

Es wird $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (40.0 mg, 21.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und anschließend Trimethylsilylazid (2.86 μL , 21.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) zugegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort rot-orange, eine Gasentwicklung kann bei dieser Ansatzgröße nicht beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende rot-orangefarbene Feststoff mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Es werden 35.6 mg (18.3 μmol , 85 %) von $[\text{TbbSn}(\text{NSiMe}_3)\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**56**) als rot-orangefarbener Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde aufgrund der thermischen Empfindlichkeit bei -20°C durchgeführt. Die Darstellung erfolgte analog *in situ* in einem Lösemittelgemisch aus Toluol- d_8 (0.10 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL), begründet durch die geringe Löslichkeit.



^1H [600.13 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -9.64 (ddd + Satelliten, 1H, $\text{Ir}\underline{\text{H}}$, $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 133$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 141$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 17.0$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 11.9$ Hz), 0.08 (s, 9H, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.08 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.12 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.15 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.18 (s, 9H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.44 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.08 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.25 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.44 (m, 9H, $\text{PMe}_3-\underline{\text{H}}$), 1.46 (m, 9H, $\text{PMe}_3-\underline{\text{H}}$), 1.65 (m, 9H, $\text{PMe}_3-\underline{\text{H}}$), 6.69 (br., 1H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 6.89 (br., 1H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 7.50 (br. s, 4H, $p-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{H}}$), 8.29 (br. m, 8H, $o-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{H}}$).

^{11}B [192.55 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -6.0 (s, BAr_4^{F}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.8 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 7.2 (s, $\text{NSi}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 19.3 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 22.9 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 24.9 (m, $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 30.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}_3}$), 34.5 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.5 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}_3}$), 38.0 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 117.8 (br. m, $p\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 122.8 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 123.3 (s, $m\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 125.1 (q, $\underline{\text{CF}_3}$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272$ Hz), 129.9 (q, $m\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 31.5$ Hz), 132.1 (m, $i\text{-C}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 135.2 (br., $o\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 147.2 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 148.2 (s, $o\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 153.5 (s, $p\text{-C}_{\text{Tbb}}$), 162.9 (q, $i\text{-BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [564.69 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -62.6 (s, $\underline{\text{CF}_3}$).

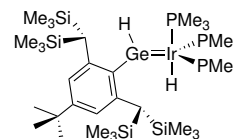
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ [119.23 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.9 (br. t, NSiMe_3 , $^3J_{31\text{P}-29\text{Si}} = 4.4$ Hz), 2.6 (s, $\underline{\text{SiMe}_3}$), 2.7 (s, $\underline{\text{SiMe}_3}$), 3.3 (s, $\underline{\text{SiMe}_3}$), 3.5 (s, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -46.9 (dd + Satelliten, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 156$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 8.8$ Hz), -45.3 (dd + Satelliten, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 85$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.9$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 8.8$ Hz), -24.7 (ps. t, $\underline{\text{PMe}_3}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1658$ Hz, $^2J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 1596$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 8.8$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [223.79 MHz, 253.20 K, Toluol- d_8 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 310 (d, $\text{TbbSn}(\text{NSiMe}_3)\text{Ir}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1656$ Hz).

6.2.59 (TbbGeH)IrH(PMe₃)₃ (57)

Anmerkung: Da bereits bei Tageslicht das thermodynamische Produkt (TbbGeH)IrH(PMe₃)₃ (**57**) zum licht-induzierten, kinetischen Produkt TbbGe–IrH₂(PMe₃)₃ (**58**) weiterreagiert, muss weitgehend unter Lichtausschluss gearbeitet werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte bei 0 °C, um mögliche Weiterreaktionen zu unterbinden.



Methode A: Zu einem Gemenge aus (TbbGeBr)=IrH(PMe₃)₃ (**31a**) (25.0 mg, 24.4 μmol , 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (3.37 mg, 24.4 μmol , 1.0 Äq) wird Benzol (0.20 mL) hinzugegeben. Nach einer Minute Schütteln wird die gelbe, leicht trübe Suspension unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Anschließend wird das Rohprodukt in *n*-Pentan (1.00 mL) aufgenommen und der Extrakt über einen Spritzenfilter fil-

triert. Es werden 21.0 mg eines Produktgemisches aus $(\text{TbbGeH})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**57**) und $\text{TbbGe}-\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**58**) erhalten (25:75). Nach Lösen in Benzol- d_6 und Lagerung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für 16 Stunden wird ein stagnierendes Gleichgewicht, welches sich bei einem 50:50-Verhältnis äquilibriert, beobachtet (nach insgesamt elf Tagen kann dasselbe Verhältnis beobachtet werden). Die NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf ebendieses Gemisch. Die Zuordnung der Signale von Verbindung **58** ist im darauffolgenden Kapitel zu finden.

Methode B: Ausgehend von $[\text{TbbGe}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**) (30.0 mg, 16.6 μmol , 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (2.29 mg, 16.6 μmol , 1.0 Äq) kann in einem Lösemittelgemisch aus Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) bei Raumtemperatur ebenfalls das Produktgemisch $(\text{TbbGeH})\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**57**) und $\text{TbbGe}-\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**58**) dargestellt werden. Aus atomökonomischen Gründen wird diese Syntheseroute jedoch nicht weiter behandelt.

Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.

^1H [600.13 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) -10.79 (m, 1H, IrH), 0.35 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 1.58 (br. m, 27H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 3.04 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.95 (s, 2H, $m\text{-HTbb}$), 12.04 (dq, 1H, GeH , $^3J_{\text{31P-H}} = 13.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5 \text{ Hz}$).

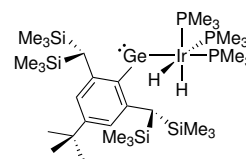
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 0.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.8 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 29.0 (br., $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 34.1 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 120.9 (s, $m\text{-CTbb}$), 144.9 (s, $o\text{-CTbb}$), 148.2 (s, $p\text{-CTbb}$), 153.3 (s, $i\text{-CTbb-Ge}$).

^{29}Si [119.23 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 2.6 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [242.94 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) -42.1 (br. s, PMe_3).

6.2.60 $\text{TbbGe}-\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**58**)

Zu einem Gemenge aus $(\text{TbbGeBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**31a**) (22.0 mg, 21.5 μmol , 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (2.97 mg, 21.5 μmol , 1.0 Äq) wird Benzol (0.20 mL) hinzugegeben. Nach einer Minute Schütteln wird die gelbe, leicht trübe Suspension unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-eva-



poriert. Anschließend wird das Produktgemisch in *n*-Pentan (1.00 mL) oder Toluol- d_8 (0.40 mL) aufgenommen und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die gelbe Lösung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur mit einer blauen LED belichtet. Die nun hellgrüne Lösung wird als Toluol- d_8 -Lösung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine vollständige Umsetzung zum TbbGe–IrH₂(PMe₃)₃ (**58**) beobachtet werden kann. Die hellgrüne *n*-Pentan-Lösung wird auf etwa ein Drittel des Volumens eingeeengt und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 8.50 mg (8.99 μmol, 42 %) hellgrüne Kristalle von TbbGe–IrH₂(PMe₃)₃ (**58**) als Produkt erhalten. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

¹H [600.13 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) –11.07 (m, 2H, IrH₂), 0.18 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 0.38 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.33 (m, 9H, PMe₃-H), 1.42 (m, 18H, PMe₃-H), 1.60 (s, 9H, ^tBu-H), 7.00 (s, 2H, *m*-HTbb).

¹³C{¹H} [150.92 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 1.5 (s, Si(CH₃)₃), 22.4 (m, P(CH₃)₃), 24.8 (s, CH(SiMe₃)₂), 27.3 (m, P(CH₃)₃), 32.1 (s, ^tBu-CH₃), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 120.4 (s, *m*-CTbb), 139.1 (s, *o*-CTbb), 149.4 (s, *p*-CTbb), 177.5 (dt, *i*-CTbb–Ge, ³J_{31P-13C} = 9.7 Hz, ³J_{31P-13C} = 5.8 Hz).

²⁹Si [119.23 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) 1.9 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [242.94 MHz, 273.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) –58.8 (d, 2×PMe₃, ²J_{31P-31P} = 14.7 Hz), –30.0 (t, 1×PMe₃, ²J_{31P-31P} = 14.7 Hz).

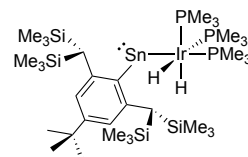
Elementaranalyse für TbbGe–IrH₂(PMe₃)₃ (C₃₃H₇₈GeIrP₃Si₄):

Berechnet: C 41.94, H 8.32;

Gefunden: C 42.27, H 8.31.

6.2.61 TbbSn–IrH₂(PMe₃)₃ (**59**)

Methode A: Zu einem Gemenge aus TbbSnH₃ (**8**) (22.0 mg, 38.5 μmol, 1.0 Äq) und Benzylkalium (5.02 mg, 38.5 μmol, 1.0 Äq) wird bei Raumtemperatur Tetrahydrofuran (0.50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich beige und nach zwei Minuten Schwenken bei Raumtemperatur wird die Lösung bis kurz vor ihrer Trocknung eingeeengt. Anschließend wird das daraus entstandene Anion **12** in Benzol (0.50 mL) gelöst und zu Tetraakis(trimethylphosphan)iridium(I)-chlorid ((Me₃P)₄IrCl, 20.5 mg, 38.5 μmol, 1.0 Äq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt,



wobei sich eine orangefarbene Suspension bildet. Es werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert und im Anschluss in *n*-Pentan (1.00 mL) aufgenommen und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die orangefarbene Lösung wird bei -38°C zum langsamen Evaporieren gelagert. Die resultierenden grün-gelben Kristalle werden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 20.7 mg (20.9 μmol , 54 %) grün-gelbe Kristalle von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**59**) als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Methode B: Ausgehend von $(\text{TbbSnBr})=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (**32a**) (21.5 mg, 20.1 μmol , 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (2.77 mg, 20.1 μmol , 1.0 Äq) kann aus Benzol (0.50 mL) oder Toluol (0.50 mL) bei Raumtemperatur und anschließender Filtration ebenfalls $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**59**) dargestellt werden. Die Syntheseroute wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Methode C: Ausgehend von $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**) (10.1 mg, 5.45 μmol , 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (750 μg , 5.45 μmol , 1.0 Äq) kann in einem Lösemitelgemisch aus Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) bei Raumtemperatur ebenfalls $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PMe}_3)_3$ (**59**) dargestellt werden. Aus atomökonomischen Gründen wird diese Syntheseroute jedoch nicht weiter behandelt.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -12.10 (m, 2H, IrH_2), 0.04 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.35 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (br. m, 18H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.50 (br. m, 9H, $\text{PMe}_3\text{-H}$), 1.52 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 7.03 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.1 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 26.3 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 29.1 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 33.8 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 120.8 (s, $m\text{-CTbb}$), 145.0 (s, $o\text{-CTbb}$), 149.9 (s, $p\text{-CTbb}$), 186.3 (m, $i\text{-CTbb-Sn}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.1 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -60.9 (d + Satelliten, $2\times\text{PMe}_3$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 209\text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 12.9\text{ Hz}$), 24.4 (t + Satelliten, $1\times\text{PMe}_3$, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 320\text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 12.9\text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3835 (br. d, TbbSn-IrH_2 , $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 327\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3835 (br. d, TbbSn–IrH₂, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 325$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2018 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

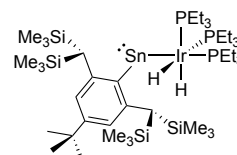
Elementaranalyse für TbbSn–IrH₂(PMe₃)₃ (C₃₃H₇₈IrP₃Si₄Sn):

Berechnet: C 39.99, H 7.93;

Gefunden: C 40.58, H 7.98.

6.2.62 TbbSn–IrH₂(PEt₃)₃ (**60**)

Zu einem Gemenge aus TbbSnH₃ (**8**) (150 mg, 262 μmol , 1.0 Äq) und Benzylkalium (34.2 mg, 262 μmol , 1.0 Äq) wird bei Raumtemperatur Tetrahydrofuran (2.00 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich beige und nach zwei Minuten bei Raumtemperatur wird die Lösung unmittelbar bis kurz vor ihrer Trocknung eingeeengt. Anschließend wird Tris(triethylphosphan)iridium(I)-chlorid ((Et₃P)₃IrCl, 153 mg, 262 μmol , 1.0 Äq) in Benzol (2.00 mL) gelöst und zum entstandenen Anion **12** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkel-orangefarbene Suspension bildet. Es werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert und im Anschluss in *n*-Pentan (2×4.00 mL, 1×1.00 mL) aufgenommen und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die intensiv-orangefarbene Lösung wird unter vermindertem Druck zu einer hochviskosen Lösung eingeeengt und anschließend bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Die resultierenden intensiv-orangefarbenen Kristalle werden unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 223 mg (200 μmol , 76 %) von TbbSn–IrH₂(PEt₃)₃ (**60**) als dunkelgelber Feststoff erhalten werden. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) –13.26 (m, 2H, IrH₂), 0.24 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 0.34 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 0.92 (m, 9H, PEt₃-CH₃), 0.97 (m, 18H, PEt₃-CH₃), 1.52 (s, 9H, ^tBu-H), 1.77 (m, 12H, PEt₃-CH₂), 1.85 (m, 6H, PEt₃-CH₂), 7.06 (s, 2H, *m*-HTbb).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.8 (s, Si(CH₃)₃), 9.0 (s, PEt₃-CH₃), 9.4 (br., PEt₃-CH₃), 25.0 (m, PEt₃-CH₂), 27.2 (br. m, PEt₃-CH₂), 27.7 (s, CH(SiMe₃)₂), 32.0 (s, ^tBu-CH₃), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 121.3 (s, *m*-CTbb), 145.3 (s, *o*-CTbb), 149.2 (s, *p*-CTbb), 190.8 (m, *i*-CTbb–Sn).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.8 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -26.4 (d, $2 \times \text{PEt}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 7.5$ Hz), 62.1 (t, $1 \times \text{PEt}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 7.5$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3827 (d, $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 458$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3827 (d, $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 458$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 2041 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir}-\text{H}}$).

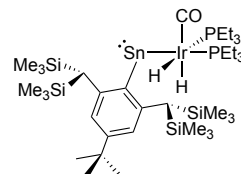
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{96}\text{IrP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 45.15, H 8.66;

Gefunden: C 45.32, H 8.67.

6.2.63 $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**)

Es wird $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) (50.5 mg, 45.2 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) in Benzol- (d_6) (0.40 mL) gelöst und die grün-gelbe Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlenmonoxid ersetzt (1 atm), wobei sich die Lösung instantan türkis verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unmittelbar unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Es werden 44.5 mg (43.3 μmol , 96 %) $\text{TbbSn}-\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) in Form eines türkisfarbenen Feststoffes als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -10.49 (ddd, 1H, IrH , $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 21.3$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 15.6$ Hz, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 3.7$ Hz), -9.83 (ddd, 1H, IrH , $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 109$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 3.7$ Hz), 0.28 (s, 2H + 18H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.76 (m, 9H, PEt_3-CH_3), 0.94 (m, 9H, PEt_3-CH_3), 1.49 (s, 9H, $t\text{-Bu-H}$), 1.59 (m, 6H, PEt_3-CH_2), 1.89 (m, 6H, PEt_3-CH_2), 7.04 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.62 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.5 (s, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 8.3 (s, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 21.2 (m, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 24.9 (m, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 27.6 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.8 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}\text{-}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 121.5 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 145.3 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 150.3 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 178.9 (m, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 182.7 (m, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.0 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -17.1 (d, $\underline{\text{P}}\text{Et}_3$, $^2J_{31\text{P-}31\text{P}} = 10.5$ Hz), 42.9 (d + Satelliten, $\underline{\text{P}}\text{Et}_3$, $^2J_{\text{Sn-}31\text{P}} = 336$ Hz, $^2J_{31\text{P-}31\text{P}} = 10.5$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3321 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{-IrH}_2$, $^2J_{119\text{Sn-}31\text{P}} = 336$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3321 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{-IrH}_2$, $^2J_{119\text{Sn-}31\text{P}} = 336$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1964 (Carbonyl-Streckschwingung ν_{CO}), 2075 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

UV/Vis (n -Hexan, 299.20 K): λ [nm] (ϵ [$\text{L/mol} \cdot \text{cm}$]) 681 (9947), 319 (50211, Schulter).

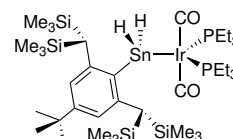
Elementaranalyse für $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ ($\text{C}_{37}\text{H}_{81}\text{IrOP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 43.26, H 7.95;

Gefunden: C 43.43, H 8.04.

6.2.64 $\text{TbbSnH}_2\text{-Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**62**)

Es wird $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{PEt}_3)_3$ (**60**) (26.0 mg, $23.3 \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) in Benzol- (d_6) (0.40 mL) gelöst und die grün-gelbe Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlenmonoxid ersetzt (1 atm), wobei sich die Lösung unter quantitativer Bildung von $\text{TbbSn-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ (**61**) instantan türkis verfärbt. Nach 96 Stunden bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung orange bis gelb und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Das wachsartige Produkt wird mit n -Pentan (1.00 mL) co-evaporiert, wonach 22.6 mg ($21.4 \mu\text{mol}$, 92 %) $\text{TbbSnH}_2\text{-Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**62**) in Form eines leicht verunreinigten, blassgelben Feststoffes als Produkt erhalten werden. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle



mit einer hohen Reinheit konnten aus einer langsam evaporierenden *n*-Pentan-Lösung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden (14.0 mg, 12.3 μmol , 57 %).

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.39 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.80 (m, 18H, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{CH}}_3$), 1.40 (s, 9H, $^t\text{Bu-}\underline{\text{H}}$), 1.51 (m, 12H, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{CH}}_2$), 2.31 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 4.70 (t + Satelliten, 2H, $\text{Sn}\underline{\text{H}}_2$, $^3J_{31\text{P-H}} = 7.7\text{ Hz}$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1400\text{ Hz}$, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1339\text{ Hz}$), 7.03 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.9 (s, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.1 (m, $\text{PEt}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 31.3 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.7 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 120.0 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 138.9 (m, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 149.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 150.9 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 187.0 (s + Satelliten, $\underline{\text{C}}\text{O}$, $^2J_{119\text{Sn-}^{13}\text{C}} = 71.2\text{ Hz}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.8 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -16.5 (s + Satelliten, $\underline{\text{P}}\text{Et}_3$, $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 320\text{ Hz}$, $^2J_{117\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 305\text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -388 (tt, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{H}_2\text{-Ir}$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1406\text{ Hz}$, $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 320\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -388 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{H}_2\text{-Ir}$, $^2J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 320\text{ Hz}$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1772 (Carbonyl-Streckschwingung ν_{CO}), 1899 (Carbonyl-Streckschwingung ν_{CO}), 1959 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Sn-H}}$).

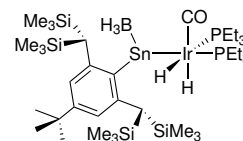
Elementaranalyse für $\text{TbbSnH}_2\text{-Ir}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{81}\text{IrO}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 43.25, H 7.74;

Gefunden: C 43.54, H 7.73.

6.2.65 (TbbSn{BH₃})–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (63)

Es wird TbbSn–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (**61**) (41.8 mg, 40.7 μmol, 1.0 Äq) in *n*-Pentan (2.00 mL) gelöst und mit Boran-Dimethylsulfid (H₃B · SMe₂, 3.86 μL, 40.7 μmol, 1.0 Äq) bei Raumtemperatur versetzt. Die türkisfarbene Lösung verfärbt sich instantan rot und wird trüb. Alle flüchtigen Bestandteile werden unmittelbar unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende Feststoff in *n*-Pentan (1.00 mL) aufgenommen und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck werden 37.0 mg (35.5 μmol, 87 %) (TbbSn{BH₃})–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (**63**) in Form eines roten Feststoffes erhalten. Aufgrund der Temperatursensitivität muss die Verbindung bei –38 °C gelagert werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer langsam evaporierenden, konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei –38 °C erhalten werden.



Für die NMR-spektroskopischen Studien wurde TbbSn–IrH₂(CO)(PEt₃)₂ (**61**) (22.5 mg, 21.9 μmol, 1.0 Äq) in Benzol-d₆ oder Toluol-d₈ (0.40 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Boran-Dimethylsulfid (H₃B · SMe₂, 2.08 μL, 21.9 μmol, 1.0 Äq) versetzt. Die rote Lösung wird direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt und gegebenenfalls unter Kühlung gelagert oder NMR-spektroskopisch vermessen.

¹H [500.13 MHz, 270.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) –11.02 (ddd, 1H, IrH, ²J_{31P-H} = 105 Hz, ²J_{31P-H} = 16.3 Hz, ²J_{H-H} = 4.3 Hz), –10.85 (ddd, 1H, IrH, ²J_{31P-H} = 18.9 Hz, ²J_{31P-H} = 15.1 Hz, ²J_{H-H} = 4.3 Hz), 0.34 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.42 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.77 (m, 9H, PEt₃-CH₃), 0.95 (m, 9H, PEt₃-CH₃), 0.99 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 1.47 (s, 9H, ^tBu-H), 1.48 (m, 6H, PEt₃-CH₂), 1.93 (m, 6H, PEt₃-CH₂), 2.65 (br., 3H, BH₃), 7.02 (s, 2H, *m*-HTbb).

¹¹B [96.29 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) –12.5 (br., BH₃).

¹¹B{¹H} [96.29 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) –12.5 (br., BH₃).

¹³C{¹H} [125.76 MHz, 270.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) 1.1 (s, Si(CH₃)₃), 1.2 (s, Si(CH₃)₃), 7.9 (s, PEt₃-CH₃), 8.2 (s, PEt₃-CH₃), 21.9 (m, PEt₃-CH₂), 23.5 (m, PEt₃-CH₂), 30.9 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.4 (s, ^tBu-CH₃), 34.2 (s, ^tBu-CMe₃), 121.4 (s, *m*-CTbb), 145.8 (s, *o*-CTbb), 150.4 (s, *p*-CTbb), 161.5 (m, *i*-CTbb–Sn), 179.4 (m, CO).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Toluol-d₈]: δ (ppm) 2.5 (m, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Toluol- d_8]: δ (ppm) -14.6 (d, PEt_3 , $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 12.3$ Hz), 5.5 (d + Satelliten, PEt_3 , $^2J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 277$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 12.3$ Hz).

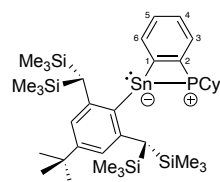
^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2008 (br., TbbSnBH_3).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1749 (Bor-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{B-H}}$), 1954 (Carbonyl-Streckschwingung ν_{CO}), 2068 (Iridium-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Ir-H}}$).

Elementaranalyse für $(\text{TbbSn}\{\text{BH}_3\})\text{-IrH}_2(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2$ ($\text{C}_{37}\text{H}_{84}\text{BIRP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):
Berechnet: C 42.69, H 8.13;
Gefunden: C 42.34, H 8.11.

6.2.66 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2]$ (**64**)

Es werden $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) (30.0 mg, $34.1\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und *o*-(Lithiophenyl)dicyclohexylphosphan-Etherat ($\text{Cy}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 12.1 mg, $34.1\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) jeweils in Benzol (0.25 mL) gelöst bzw. suspendiert. Anschließend wird bei Raumtemperatur die Lösung aus **2** zur Phosphan-Suspension gegeben. Die resultierende intensiv-gelb-orangefarbene Suspension wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff in *n*-Pentan aufgenommen und nochmals filtriert. Die gelb-orangefarbene Lösung wird über drei Tage zum langsamen Evaporieren bei -38°C zur Kristallisation gelagert. Die Lösung wird mittels Spritze abgenommen und die verbleibenden Kristalle werden unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 17.2 mg ($20.4\ \mu\text{mol}$, 60 %) orangefarbene Kristalle von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2]$ (**64**) als Produkt erhalten. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.



^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.28 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.98 – 2.19 (br. m, 20H, Cy-CH_2), 1.40 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 2.56 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.95 (s, 2H, $m\text{-HTbb}$), 6.95 (m, 1H, H_3), 7.09 (m, 1H, H_4), 7.37 (m, 1H, H_5), 8.02 – 8.05 (m, 1H, H_6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.2 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.0 (s, Cy-CH_2), 25.6 (m, Cy-CH_2), 25.8 (m, Cy-CH_2), 27.7 (m, Cy-CH_2), 28.7 (m, Cy-CH_2), 29.8 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 30.3 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 30.8 (m, Cy-CH), 33.0 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 120.6 (s, $m\text{-CTbb}$), 125.1 (m, C_4), 129.9 (m, C_5), 130.9 (s, $m\text{-CTbb}$), 135.9 (m, C_3), 136.9 (s, $o\text{-CTbb}$), 137.4 (s, C_6), 147.4 (s, $p\text{-CTbb}$), 149.1 (s, $i\text{-CTbb-Sn}$), 158.5 (d, C_1 , $^2J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.4$ Hz), 178.8 (d, C_2 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 49.9$ Hz).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.7 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -19.6 (s + Satelliten, $\text{TbbSn}\underline{\text{P}}$, $^1J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 821$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 267 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{SnP}}$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 817$ Hz).

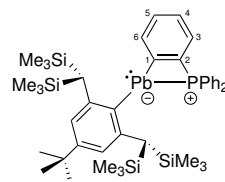
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2]$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{75}\text{PSi}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 59.91, H 8.98;

Gefunden: C 59.94, H 8.91.

6.2.67 $\text{TbbPb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (**65**)

Es werden $[\text{TbbPbBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**3**) (30.0 mg, $31.0\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und *o*-(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat ($\text{Ph}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 10.6 mg, $31.0\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) jeweils in Benzol (0.30 mL) gelöst. Anschließend wird bei Raumtemperatur die Phosphan-Lösung langsam zur Lösung aus **3** getropft. Die resultierende intensiv-orange-rote Suspension wird nach fünf Minuten bei Raumtemperatur über einen Spritzenfilter filtriert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 28.5 mg ($31.0\ \mu\text{mol}$, 100 %) orange-roter Feststoff von $\text{TbbPb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (**65**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei $-38\ ^\circ\text{C}$ erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.15 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.37 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.37 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.96 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.03 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.12 (m, 1H, $\underline{\text{H}}_4$), 7.34 (m, 1H, $\underline{\text{H}}_3$), 7.40 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.53 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.75 (m, 1H, $\underline{\text{H}}_5$), 8.68 (m, 1H, $\underline{\text{H}}_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.8 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 32.6 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 34.3 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 125.6 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 128.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.6 (s, $\underline{\text{C}}_4$), 132.5 (m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.0 (s, $\underline{\text{C}}_5$), 138.0 (m, $\underline{\text{C}}_6$), 139.4 (m, $\underline{\text{C}}_3$), 147.6 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 148.1 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.0 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 234.1 (m, $\underline{\text{C}}_1$), 237.3 (m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Pb}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.2 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -77.6 (s + Satelliten, TbbPbP , $^1J_{^{207}\text{Pb}-^{31}\text{P}} = 512$ Hz).

^{207}Pb [62.79 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 4552 (d, TbbPbP , $^1J_{^{207}\text{Pb}-^{31}\text{P}} = 511$ Hz).

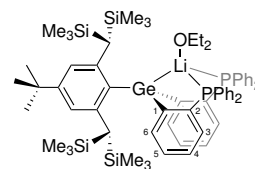
Elementaranalyse für $\text{TbbPb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{PPbSi}_4$):

Berechnet: C 54.92, H 6.91;

Gefunden: C 55.05, H 6.95.

6.2.68 $\text{TbbGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{OEt}_2)$ (**66**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbGeX}]_2$ (**1**) (100 mg, $89.6 \mu\text{mol}$ bezogen auf $\text{X} = \text{Cl}$, $1.0 \text{ \AA q}$) und *o*-(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat ($\text{Ph}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 123 mg, $358 \mu\text{mol}$, $4.0 \text{ \AA q}$) wird Benzol (4.00 mL) gegeben. Es bildet sich instantan eine intensiv-hellgelbe Suspension, welche eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und die orange-gelbe Lösung unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Nach Co-Evaporieren mit *n*-Pentan (2.00 mL) werden 193 mg ($171 \mu\text{mol}$, 96 %) $\text{TbbGe}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{OEt}_2)$ (**66**) als intensiv-hellgelber Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.00 (br. s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.18 (br. s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.94 (t, 6H, $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 1.52 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\text{H}$), 2.56 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.49 (q, 4H, $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 6.74 (m, 4H, H_{Ar}), $6.85 - 7.15$ (m, 12H, $\text{H}_{\text{Ar}} + \text{H}_3$ und/oder H_4 und/oder H_5 und/oder H_6), 6.89 (s, 2H, $m-\text{H}_{\text{Tbb}}$), 7.24 (m, 6H, H_{Ar}), 7.72 (m, 4H, H_{Ar}), 8.18 (m, 2H, H_3 und/oder H_4 und/oder H_5 und/oder H_6).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.7 (t, P_2LiGe , $^1J_{^{31}\text{P}-^7\text{Li}} = 45.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.2 (s, $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_3$), 28.2 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.3 (s, $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$), 33.7 (s, $^t\text{Bu}-\text{CMe}_3$), 65.4 (s, $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_2$), 122.8 (s, $m-\text{C}_{\text{Tbb}}$), 125.7 (s, C_{Ar}), 127.2 (s, C_{Ar} , überlagert durch Benzol- d_6), 127.9 (m, C_{Ar} , überlagert durch Benzol- d_6), 128.1 (s, C_{Ar}), 128.4 (m, C_{Ar}), 128.5 (s, C_{Ar}), 128.7 (m, C_{Ar}), 129.1 (m, C_{Ar}), 132.3 (m, C_{Ar}), 133.7

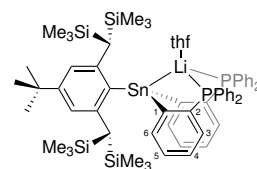
(m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 136.2 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 137.1 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 138.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 139.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 139.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 145.1 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 148.4 (br., $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Ge}$), 148.5 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 171.7 (m, $\underline{\text{C}}_1$ oder $\underline{\text{C}}_2$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.0 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$), 1.5 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -5.3 (q, TbbGeLiP_2 , $^1J_{31\text{P-}7\text{Li}} = 45.3$ Hz).

6.2.69 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) (500 mg, 568 μmol , 1.0 Äq) und o -(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat ($\text{Ph}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 389 mg, 1.14 mmol, 2.0 Äq) wird Benzol (10.0 mL) gegeben. Es bildet sich instantan eine intensiv-hellgelbe Suspension, welche vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert und die gelbe Lösung bei -38°C eingefroren. Anschließend wird unter vermindertem Druck das Benzol absublimiert. Der gelbe Feststoff wird nochmals in Benzol (10.0 mL) aufgenommen, über einen Spritzenfilter filtriert und die Lösung erneut eingefroren. Nach Absublimieren des Benzols unter vermindertem Druck werden 636 mg (543 μmol , 96 %) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) als intensiv-hellgelber Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten n -Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden. In Benzol liegt **67** als Kontaktionenpaar und in Tetrahydrofuran als Solvens-separiertes Ionenpaar vor, weshalb in beiden Lösemitteln eine NMR-Charakterisierung vorgenommen wurde.



Kontaktionenpaar (Benzol- d_6 , Gelbfärbung):

^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.14 (br. s, 36H, $\underline{\text{Si}}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.19 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 1.51 (s, 9H, $^t\text{Bu-}\underline{\text{H}}$), 2.65 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{SiMe}}_3)_2$), 3.50 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 6.97 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 6.86 – 6.96 (m, 12H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.04 – 7.15 (m, 6H, $\underline{\text{H}}_4 + \underline{\text{H}}_5$ und $\underline{\text{H}}_3$ oder $\underline{\text{H}}_6$), 7.17 – 7.25 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.70 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 8.33 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_3$ oder $\underline{\text{H}}_6$).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3.1 (t + Satelliten, $\text{P}_2\underline{\text{Li}}\text{Sn}$, $^1J_{119\text{Sn-}7\text{Li}} = 353$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-}7\text{Li}} = 338$ Hz, $^1J_{31\text{P-}7\text{Li}} = 45.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.8 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 25.4 (s, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 30.7 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.8 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{CH}}_3$), 34.2 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{CMe}}_3$), 69.7 (s, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 122.1 (s, $m\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 126.3 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 127.9 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 128.6 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 129.1 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 129.4 (m, $\underline{\text{C3}}$ oder $\underline{\text{C4}}$ oder $\underline{\text{C5}}$ oder $\underline{\text{C6}}$), 132.7 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 133.6 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 134.5 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 136.6 (m, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 139.6 (s, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 141.1 (m, $\underline{\text{C2}}$), 141.9 (m, $\underline{\text{C3}}$ oder $\underline{\text{C6}}$), 146.6 (s, $p\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 150.5 (s, $o\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 153.7 (br., $i\text{-}\underline{\text{CTbb-Sn}}$), 173.9 (m, $\underline{\text{C1}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.3 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -0.5 (q + Satelliten, $\text{TbbSnLi}\underline{\text{P}}_2$, $^1J_{31\text{P-}^7\text{Li}} = 45.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 472 \text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -126 (tq, $\text{TbbSnLi}\underline{\text{P}}_2$, $J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 480 \text{ Hz}$, $^1J_{119\text{Sn-}^7\text{Li}} = 351 \text{ Hz}$).

Solvens-separiertes Ionenpaar (Tetrahydrofuran- d_8 , intensive Rotfärbung):

^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -0.07 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.32 (s, 9H, $^t\text{Bu-}\underline{\text{H}}$), 1.81 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 3.20 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.65 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 6.56 (s, 2H, $m\text{-}\underline{\text{HTbb}}$), 6.70 – 6.87 (m, 6H, $\underline{\text{H3}}$ und/oder $\underline{\text{H4}}$ und/oder $\underline{\text{H5}}$ und/oder $\underline{\text{H6}}$ + $\underline{\text{HAr}}$), 6.93 – 6.99 (m, 6H, $\underline{\text{HAr}}$), 7.06 – 7.25 (m, 14H, $\underline{\text{HAr}}$), 7.80 (m, 2H, $\underline{\text{H3}}$ und/oder $\underline{\text{H4}}$ und/oder $\underline{\text{H5}}$ und/oder $\underline{\text{H6}}$).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -0.3 (s, $\underline{\text{Li}}(\text{thf})_x$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [75.47 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 1.5 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 25.7 (s, $\underline{\text{CH}}_2(3,4)\text{-thf}$), 29.2 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.5 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{CH}}_3$), 33.7 (s, $^t\text{Bu-}\underline{\text{CMe}}_3$), 67.5 (s, $\underline{\text{CH}}_2(2,5)\text{-thf}$), 120.1 (s, $m\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 123.8 (s, $\underline{\text{C4}}$ oder $\underline{\text{C5}}$ oder $\underline{\text{C6}}$), 126.0 (m, $\underline{\text{C4}}$ oder $\underline{\text{C5}}$ oder $\underline{\text{C6}}$), 126.3 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 126.9 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 127.0 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 131.9 (s, $\underline{\text{C4}}$ oder $\underline{\text{C5}}$ oder $\underline{\text{C6}}$), 134.0 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 134.3 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 142.1 (m, $\underline{\text{C3}}$), 143.3 (s, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 143.4 (m, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 143.6 (m, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 143.8 (s, $p\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 146.7 (s, $\underline{\text{C2}}$), 150.8 (s, $o\text{-}\underline{\text{CTbb}}$), 165.9 (m, $i\text{-}\underline{\text{CTbb-Sn}}$), 178.9 (m, $\underline{\text{C1}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 0.8 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -7.3 (s + Satelliten, $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\underline{\text{P}}]_2$, $^3J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 536 \text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -128 (t, $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2$, $^3J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 545$ Hz).

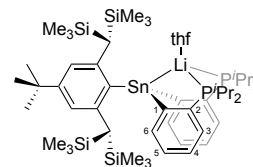
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ ($\text{C}_{64}\text{H}_{85}\text{LiOP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 65.68, H 7.32;

Gefunden: C 65.78, H 7.18.

6.2.70 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**68**)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (**2**) (20.0 mg, 22.7 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) und *o*-(Lithiophenyl)di-*iso*-propylphosphan-Etherat ($^i\text{Pr}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 11.7 mg, 45.5 μmol , 2.0 $\text{\AA q}$) wird Benzol- d_6 (0.40 mL) gegeben. Es bildet sich instantan eine hellgelbe, hochviskose Suspension, welche eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Es werden 21.2 mg (20.5 μmol , 90 %) $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**68**) als hellgelber Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten bislang nicht erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.15 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.26 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.73 (dd, 6H, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{31\text{P}-\text{H}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz), 1.00 (dd, 6H, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{31\text{P}-\text{H}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz), 1.18 (dd, 6H, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{31\text{P}-\text{H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz), 1.26 (dd, 6H, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{31\text{P}-\text{H}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz), 1.35 (m, 4H, $\text{CH}_2(3,4)\text{-thf}$), 1.52 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\text{H}$), 2.12 (2 $\times$ sept, $^i\text{Pr}-\text{CH}$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz), 2.40 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(2,5)\text{-thf}$), 6.94 (s, 2H, *m*- H_{Tbb}), 6.97 (m, 2H, H_3 oder H_6), 7.03 (m, 4H, H_4 und H_5), 8.16 (m, 2H, H_6 oder H_3).

^7Li [116.64 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.3 (t + Satelliten, P_2LiSn , $^1J_{119\text{Sn}-7\text{Li}} = 289$ Hz, $^1J_{117\text{Sn}-7\text{Li}} = 276$ Hz, $^1J_{31\text{P}-7\text{Li}} = 52.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 17.7 (s, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 20.4 – 20.8 (m, $^i\text{Pr}-\text{CH}_3$ + $^i\text{Pr}-\text{CH}$), 25.0 (s, $\text{CH}_2(3,4)\text{-thf}$), 27.2 (s, $^i\text{Pr}-\text{CH}$), 30.5 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.4 (s, $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$), 33.8 (s, $^t\text{Bu}-\text{CMe}_3$), 69.4 (s, $\text{CH}_2(2,5)\text{-thf}$), 122.2 (s, *m*- C_{Tbb}), 124.8 (s, C_3 oder C_6), 128.3 (s, C_4 oder C_5), 129.1 (s, C_5 oder C_4), 139.2 (m, C_2 oder C_1), 141.6 (m, C_6 oder C_3), 145.5 (s, *p*- C_{Tbb}), 149.7 (s, *o*- C_{Tbb}), 154.7 (br., *i*- $\text{C}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 172.4 (m, C_1 oder C_2).

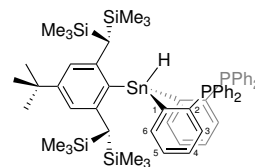
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.6 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 16.2 (q + Satelliten, TbbSnLiP_2 , $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 419$ Hz, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 396$ Hz, $^1J_{31\text{P}-7\text{Li}} = 52.2$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -159 (tq, TbbSnLiP_2 , $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 420$ Hz, $^1J_{119\text{Sn}-7\text{Li}} = 283$ Hz).

6.2.71 $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**)

Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) (186 mg, 159 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) und Bariumdichlorid-Monohydrat (53.9 mg, 238 μmol , 1.5 $\text{\AA}$ q) wird Tetrahydrofuran (2.00 mL) gegeben. Die resultierende Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel der blassgelben Suspension unter vermindertem Druck entfernt und mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Der farblose Feststoff wird mit Benzol (2 $\times$ 2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und es werden 165 mg (151 μmol , 95 %) farbloser Feststoff von $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.12 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.39 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.22 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.70 – 6.87 (m, 16H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ + $\underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$), 7.02 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.21 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.31 (m, 6H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$ + $\underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$), 7.66 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_6$), 7.92 (t + Satelliten, 1H, SnH , $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 2086$ Hz, $^1J_{117\text{Sn}-\text{H}} = 1994$ Hz, $^4J_{31\text{P}-\text{H}} = 11.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.4 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 121.4 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 128.1 (br. m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.5 (s, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 129.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$ oder $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 133.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$ oder $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 134.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$ oder $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 135.9 (m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 137.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 137.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 139.6 (m, $\underline{\text{C}}_6$), 145.4 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 150.4 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 152.0 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 152.6 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 3.3 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -5.1 (s + Satelliten, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2$, $^3J_{\text{Sn-31P}} = 129$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -241 (br. d, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2$, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2086$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -241 (t, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2$, $^3J_{119\text{Sn-31P}} = 131$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1868 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Sn-H}}$).

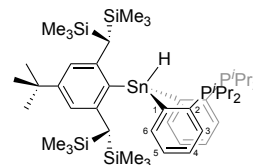
Elementaranalyse für $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 65.98, H 7.20;

Gefunden: C 66.30, H 7.55.

6.2.72 $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]$ (70)

Zu einem Gemenge aus $[\text{TbbSnBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ (2) (100 mg, 114 μmol , 1.0 Äq) und *o*-(Lithiophenyl)di-*iso*-propylphosphan-Etherat ($^i\text{Pr}_2\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}] \cdot \text{OEt}_2$, 62.5 mg, 228 μmol , 2.0 Äq) wird Tetrahydrofuran (3.00 mL) gegeben. Es bildet sich instantan eine orangefarbene Lösung, welche eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird Bariumdichlorid-Monohydrat (51.6 mg, 228 μmol , 2.0 Äq) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich diese entfärbt. Die blassgelbe Suspension wird vom Lösemittel unter vermindertem Druck befreit und es wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Der farblose Feststoff wird mit *n*-Pentan (3 $\times$ 2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Es werden 108 mg (112 μmol , 99 %) farbloser Feststoff von $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}^i\text{Pr}_2]$ (70) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei -38°C erhalten werden.



^1H [500.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.13 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.97 (dd, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{31\text{P-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 1.04 (br., 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.05 (dd, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{31\text{P-H}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 1.18 (dd, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$, $^3J_{31\text{P-H}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 1.37 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 2.02 (sept, $^i\text{Pr-CH}_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 2.03 (sept, $^i\text{Pr-CH}_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 2.34 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 7.00 (s, 2H, *m*- H_{Tbb}), 7.07 (m, 2H, H_5), 7.11 (m, 2H, H_3), 7.30 (m, 2H, H_4), 7.57 (m, 2H, H_6), 8.09 (t + Satelliten, 1H, SnH , $^1J_{119\text{Sn-H}} = 2047$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1956$ Hz, $^4J_{31\text{P-H}} = 9.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 17.4 (br., $^i\text{Pr}-\underline{\text{CH}}_3$), 20.3 (m, $^i\text{Pr}-\underline{\text{CH}}_3$), 20.4 (m, $^i\text{Pr}-\underline{\text{CH}}_3$), 21.4 (m, $^i\text{Pr}-\underline{\text{CH}}_3$), 23.5 (br. m, $2\times^i\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$), 31.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 31.1 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 121.3 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 128.0 (s, $\underline{\text{C5}}$), 128.1 (s, $\underline{\text{C3}}$), 131.2 (s, $\underline{\text{C4}}$), 136.5 (m, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Sn}$), 140.1 (m, $\underline{\text{C6}}$), 145.3 (m, $\underline{\text{C2}}$), 153.6 (m, $\underline{\text{C1}}$), 150.2 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 152.0 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.5 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

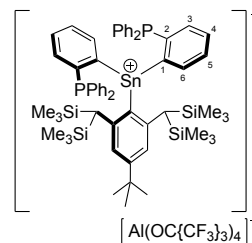
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 12.2 (s + Satelliten, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\underline{\text{P}}]_2$, $^3J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 117\text{ Hz}$, $^3J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 112\text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -243 (br. d, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\underline{\text{P}}]_2$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-\text{H}} = 2049\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -243 (t, $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\underline{\text{P}}]_2$, $^3J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 118\text{ Hz}$).

6.2.73 $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (71)

Es werden $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) (100 mg, 91.6 μmol , 1.0 Äq) in Benzol (0.50 mL) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (111 mg, 91.6 μmol , 1.0 Äq) in *o*-Difluorbenzol (0.50 mL) gelöst. Anschließend werden beide Lösungen mittels Spritze vermischt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende orange-rote Öl mit *n*-Pentan (3 $\times$ 1.00 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck werden 129 mg (62.6 μmol , 68 %) orange-roter Feststoff von $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (**71**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten bis dato nicht erhalten werden, weshalb die genaue Struktur nicht bekannt ist.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.39 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.16 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.27 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.94 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.89 – 7.12 (m, 24H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.98 (s, 2H, $m-\underline{\text{HTbb}}$), 7.40 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.2 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.5 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.4 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 33.4 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.3 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 79.5 (br. s, $\text{Al}(\underline{\text{OC}}\{\text{CF}_3\}_3)_4$), 121.9 (q, $\text{Al}(\underline{\text{OC}}\{\text{CF}_3\}_3)_4$, $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} =$

292 Hz), 123.2 (s, m - $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 128.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.0 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 130.7 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.8 (m, i - $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{--Sn}$), 136.1 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 139.7 (m, $\underline{\text{C}}_2$ oder $\underline{\text{C}}_1$), 151.9 (s, o - $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 154.6 (s, p - $\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 158.5 (m, $\underline{\text{C}}_1$ oder $\underline{\text{C}}_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [282.40 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -74.9 (s, $\text{Al}(\text{OC}\{\underline{\text{C}}\text{F}_3\}_3)_4$).

^{27}Al [78.20 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 35.2 (s, $\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4$).

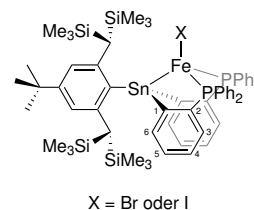
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.1 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 3.9 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) 17.8 (s + Satelliten, $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\underline{\text{P}}]_2$, $^3J_{^{119}\text{Sn}\text{--}^{31}\text{P}} = 215$ Hz, $^3J_{^{117}\text{Sn}\text{--}^{31}\text{P}} = 206$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + o -Difluorbenzol]: δ (ppm) -2 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2$, $^3J_{^{119}\text{Sn}\text{--}^{31}\text{P}} = 196$ Hz).

6.2.74 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{Br/I}$) (**72a/72b**)

72a, $\text{X} = \text{Br}$: Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) (59.3 mg, $50.7\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und Eisen(II)-bromid (28.2 mg, $128\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) werden Benzol (3.00 mL) und Tetrahydrofuran (1.00 mL) gegeben und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und der tiefbraune Feststoff mit n -Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Der resultierende rostrote bis braune Feststoff wird mit Benzol (2×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und nochmals mit n -Pentan (2.00 mL) co-evaporiert. Es werden 150 mg ($123\ \mu\text{mol}$, 96 %) rostroter bis brauner Feststoff von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ (**72a**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch langsames Eindiffundieren von n -Pentan in eine konzentrierte Toluol-Lösung bei -38°C erhalten werden.



72b, $\text{X} = \text{I}$: Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) (150 mg, $128\ \mu\text{mol}$, 1.0 Äq) und Eisen(II)-iodid (16.5 mg, $53.2\ \mu\text{mol}$, 1.05 Äq) werden Benzol

(2.00 mL) und Tetrahydrofuran (0.40 mL) gegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der tiefbraune Feststoff mit *n*-Pentan (6 x 1.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt und die Lösung bei -38°C gelagert. Nach drei Tagen werden 25.4 mg (19.9 μmol , 39 %) dunkelgrüne bis braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Kristalle von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ (**72b**) als Produkt erhalten.

Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung ist aufgrund des Paramagnetismus nicht möglich. Im Folgenden sind die erkennbaren Signale in den ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgelistet.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 , X = Br]: δ (ppm) -26.03 (br.), -18.01 (br.), -11.67 (br.), -4.23 (br.), -0.39 (br.), -0.20 (br.), 0.12 (br.), 0.86 (br.), 1.36 (br.), 8.61 (br.), 11.63 (br.), 11.94 (br.), 12.75 (br.), 14.92 (br.), 20.80 (br.), 46.14 (br.).

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 , X = I]: δ (ppm) -15.36 (br.), -6.21 (br.), -4.43 (br.), 0.12 (br.), 1.36 (br.), 2.64 (br.), 3.82 (br.), 4.12 (br.), 4.29 (br.), 5.65 (br.), 5.80 (br.), 13.44 (br.), 14.19 (br.), 14.65 (br.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 , X = I]: δ (ppm) 262.6 (s, $\underline{\text{PFeP}}$).

μ_{eff} (EVANS-Methode, 2 % Benzol in Benzol- d_6 , 299.20 K, X = Br): $6.4 \mu_{\text{B}}$.

μ_{eff} (EVANS-Methode, 2 % Benzol in Benzol- d_6 , 299.20 K, X = I): $4.7 \mu_{\text{B}}$.

UV/Vis (*n*-Hexan, 299.20 K, X = I): λ [nm] (ϵ [$\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$]) 704 (549), 588 (628 , Schulter), 510 (1352 , Schulter), 465 (1707 , Schulter), 396 (3161 , Schulter), 366 (3996 , Schulter).

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeBr}$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{FeBrP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 58.73, H 6.33;

Gefunden: C 59.10, H 6.23.

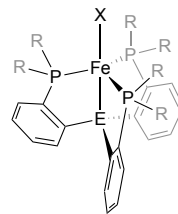
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{FeI}$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{FeIP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 56.57, H 6.09;

Gefunden: C 56.20, H 6.30.

6.2.75 Tripodale, tetradentate Gruppe 14-Pincer von Eisen(II)-halogeniden ($\text{R}_3\text{P}_3\text{E}$)FeX (E = Ge, Sn; R = Ph, Cy, $i\text{Pr}$; X = Br, I) (**73a–f**)

Für die Darstellungen werden 20.0 – 100 mg
 o -(Lithiophenyl)di-*iso*-propylphosphan-Etherat
 oder o -(Lithiophenyl)diphenylphosphan-Etherat
 oder o -(Lithiophenyl)dicyclohexylphosphan-Etherat
 (3.0 Äq) und Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt
 bzw. Zinn dibromid (1.0 Äq) gemeinsam eingewogen,
 mit Tetrahydrofuran (0.40 – 2.00 mL) versetzt und

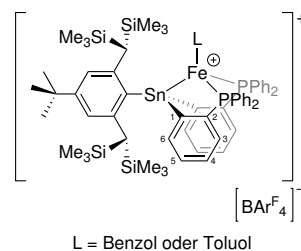


a:	E = Ge,	R = Ph,	X = Br
b:	Ge,	Cy,	Br
c:	Sn,	Ph,	Br
d:	Sn,	Cy,	Br
e:	Sn,	$i\text{Pr}$,	Br
f:	Sn,	Ph,	I

für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gelben bis orangefarbenen Lösungen auf Eisen(II)-bromid oder -iodid (1.00 Äq) gegeben. Die resultierenden orangefarbenen oder roten Suspensionen werden nach einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Es wird mit n -Pentan (1.00 – 2.00 mL) co-evaporiert, im Anschluss mit Benzol (3×1.00 – 2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Es werden orangefarbene oder rote Feststoffe von **73a–f** als Produkte erhalten (ca. 50 – 100 %). Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften konnten keine NMR-spektroskopischen Charakterisierungen vorgenommen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten von den Derivaten **73c**, **e** und **f** erhalten werden. Für die erfolgreichen Kristallisationen wurde in eine konzentrierte Benzol-Lösung (**73c**), in ein konzentriertes Benzol-Tetrahydrofuran-Gemisch (6:1) (**73e**) oder in eine konzentrierte Tetrahydrofuran-Lösung (**73f**) bei Raumtemperatur langsam n -Pentan eindiffundiert.

6.2.76 [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂Fe(L)][BAR₄^F] (L = C₆H₆/C₇H₈) (**74a/74b**)

Zu einem Gemenge aus TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂FeBr (**72a**)
 (102 mg, 83.0 µmol, 1.0 Äq) und Na[BAR₄^F] (75.1 mg, 83.0 µmol,
 1.0 Äq) wird Benzol (2.00 mL) und o -Difluorbenzol (2.00 mL)
 gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raum-
 temperatur gerührt. Die rote Lösung wird unter verminder-
 tem Druck vom Lösemittel befreit, anschließend mit Benzol
 (2×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Sprit-
 zenfilter filtriert. Das Lösemittel der roten Lösung wird



unter vermindertem Druck entfernt, woraus ein rotes Öl resultiert, welches mit
 n -Pentan (2.00 mL) co-evaporiert wird. Es werden 154 mg (73.7 µmol, 89 %) von
 [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂Fe(C₆H₆)][BAR₄^F] (**74a**) als roter Feststoff erhalten. Geeignete Ein-
 kristalle für die Röntgendiffraktometrie können aus einer langsam evaporierenden, kon-
 zentrierten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Wird hingegen Toluol verwendet, kann $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**74b**) in kristalliner Form erhalten werden.

^1H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.00 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.10 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.42 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.91 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.29 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.79 – 6.99 (m, 10H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.02 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.04 – 7.12 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.17 – 7.27 (m, 8H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.60 (br., 4H, $p-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{H}}$), 7.76 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 8.34 (br., 8H, $o-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{H}}$).

^{11}B [96.29 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –5.9 (s, $\underline{\text{BAr}}_4^{\text{F}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 2.0 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 30.6 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}_3}$), 33.3 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}_3}$), 117.5 (br., $p-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 124.3 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 124.9 (q, $\underline{\text{CF}_3}$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272$ Hz), 128.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.4 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.5 (br. q, $m-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 30.5$ Hz), 130.4 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.5 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 133.7 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.0 (s, $o-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$), 135.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 138.7 (m, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 139.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 150.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 150.7 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.7 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 160.3 (m, $\underline{\text{C1}}$), 162.4 (q, $i-\text{BAr}_4^{\text{F}}-\underline{\text{C}}$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [282.40 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) –62.4 (s, $\underline{\text{CF}_3}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 2.7 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$), 3.3 (m, $\underline{\text{SiMe}_3}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 78.6 (s + Satelliten, $\underline{\text{P}_2\text{Fe}}$, $J_{\text{Sn}-31\text{P}} = 343$ Hz).

^{119}Sn [186.50 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 182 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}-\text{Fe}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 345$ Hz).

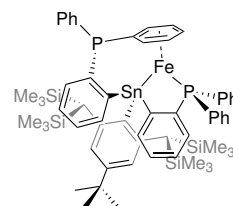
UV/Vis (Benzol, 299.20 K): λ [nm] (ϵ [$\text{L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$]) 490 (672, Schulter).

Elementaranalyse für $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
 $(\text{C}_{98}\text{H}_{95}\text{BF}_{24}\text{FeP}_2\text{Si}_4\text{Sn})$:
 Berechnet: C 56.36, H 4.58;
 Gefunden: C 56.54, H 4.58.

Elementaranalyse für $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
 $(\text{C}_{99}\text{H}_{97}\text{BF}_{24}\text{FeP}_2\text{Si}_4\text{Sn})$:
 Berechnet: C 56.56, H 4.65;
 Gefunden: C 57.10, H 5.18.

6.2.77 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**)

Es wird $[\text{TbbSn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**74a**) (246 mg, 118 μmol , 1.00 Äq) in Tetrahydrofuran (2.00 mL) gelöst und auf -38°C gekühlt. Zu einem Gemenge aus Naphthalin (16.0 mg, 124 μmol , 1.05 Äq) und Natriumsand (16.0 mg, 695 μmol , 5.90 Äq) wird ebenfalls Tetrahydrofuran gegeben. Die überstehende Lösung verfärbt sich innerhalb von zehn Sekunden dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ebenfalls auf -38°C gekühlt. Nach einer halben Stunde wird das Natriumnaphthalid mit einer Spritze aufgenommen, mittels Spritzenfilter zur Lösung aus **74a** filtriert und die Reaktionslösung bei -38°C für eine halbe Stunde gerührt. Die rot-braune Reaktionsmischung wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan co-evaporiert. Im Anschluss wird mit *n*-Pentan (3×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff in Tetrahydrofuran (0.50 mL) gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in die braune Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C können 25.4 mg (22.1 μmol , 19 %) braune Kristalle von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) als Produkt erhalten werden. Die erhaltenen Einkristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.



Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ (**75**) konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung bewerkstelligt werden.

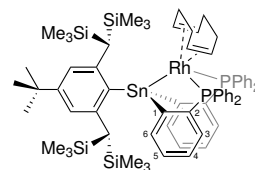
μ_{eff} (EVANS-Methode, 2 % Benzol in Benzol- d_6 , 299.20 K): $2.3 \mu_{\text{B}}$.

ESR (Toluol, 15.7 mM, 299 K): $g = 2.0912$.

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Fe}$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{FeP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$):
 Berechnet: C 62.82, H 6.77;
 Gefunden: C 62.85, H 6.72.

6.2.78 TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Rh(cod) (76)

Zu einem Gemenge aus TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Li(thf) (**67**) (40.0 mg, 34.2 μmol, 1.0 Äq) und 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)-chlorid-Dimer (8.43 mg, 17.1 μmol, 0.5 Äq) wird bei Raumtemperatur Benzol (1.00 mL) zugegeben. Es wird für eine Stunde gerührt, wobei eine dunkelorangefarbene, leicht trübe Suspension entsteht. Anschließend wird über einen Spritzenfilter filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und im Anschluss mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Der orangefarbene Feststoff wird in Tetrahydrofuran (0.50 mL) gelöst. Die resultierende dunkelorangefarbene Lösung wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 20.5 mg (15.7 μmol, 46 %) gelbe Kristalle von TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Rh(cod) (**76**) als Produkt erhalten, welche für die Röntgendiffraktometrie geeignet sind.



¹H [300.13 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.08 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.12 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.47 (s, 9H, ^tBu-H), 1.80 (br. m, 2H, cod-CH₂), 2.03 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 2.08 (br. m, 2H, cod-CH₂), 2.24 (br. m, 2H, cod-CH₂), 2.67 (br. m, 2H, cod-CH₂), 4.62 (br. m, 2H, cod-CH), 4.70 (br. m, 2H, cod-CH), 6.33 (m, 4H, H_{Ar}), 6.71 – 6.99 (m, 12H, H_{Ar}), 6.96 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.07 – 7.26 (m, 6H, H_{Ar}), 7.81 (m, 2H, H_{Ar}), 7.98 (m, 4H, H_{Ar}).

¹³C{¹H} [75.47 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.5 (s, Si(CH₃)₃), 2.9 (s, Si(CH₃)₃), 30.3 (m, cod-CH₂), 31.5 (s, ^tBu-CH₃), 32.3 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.3 (s, ^tBu-CMe₃), 34.6 (s, cod-CH₂), 58.9 (m, cod-CH), 89.6 (m, cod-CH), 123.6 (s, *m*-C_{Tbb}), 126.8 (s, C_{Ar}), 128.8 (s, C_{Ar}), 132.7 (s, C_{Ar}), 133.1 (m, C_{Ar}), 133.4 (m, C_{Ar}), 137.2 (m, C_{Ar}), 140.6 (m, C_{Ar}, quartär), 143.2 (m, *i*-C_{Tbb}-Sn), 148.0 (s, *p*-C_{Tbb}), 151.3 (s, *o*-C_{Tbb}), 161.3 (m, C1), 164.4 (m, C2).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.7 (m, SiMe₃), 2.8 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 60.1 (d + Satelliten, TbbSnRhP₂, *J*_{Sn-31P} = 186 Hz, ¹*J*_{103Rh-31P} = 126 Hz).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 62 (dt, TbbSnRhP₂, ¹*J*_{119Sn-103Rh} = 314 Hz, *J*_{119Sn-31P} = 190 Hz).

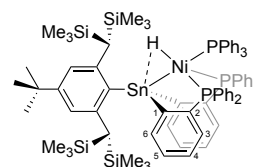
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{cod})$ ($\text{C}_{68}\text{H}_{89}\text{P}_2\text{RhSi}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 62.71, H 6.89;

Gefunden: C 62.96, H 7.08.

6.2.79 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiH}(\text{PPh}_3)$ (**77**)

Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) (100 mg, 91.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) und Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) (101 mg, 91.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}$ q) wird Benzol (4.00 mL) gegeben und die resultierende tief-rot-braune Suspension für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Feststoff wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) versetzt und anschließend entweder über Nacht bei -38°C gelagert oder für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Aus der dunkelbraunen Lösung fällt ein grün-gelber Feststoff aus. Die Suspension wird auf eine Fritte gegeben und der Feststoff mit *n*-Pentan (4 $\times$ 2.00 mL) gewaschen. Es werden 77.8 mg (55.0 μmol , 60 %) grün-gelber Feststoff von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiH}(\text{PPh}_3)$ (**77**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -4.86 (dt + Satelliten, 1H, NiH , $J_{\text{Sn-H}} = 514 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 34.5 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 13.6 \text{ Hz}$), -0.11 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.22 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 2.49 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.45 (m, 4H, H_{Ar}), $6.73 - 6.99$ (m, 25H, H_{Ar}), 7.00 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.23 (m, 4H, H_{Ar}), 7.36 (m, 8H, H_{Ar}), 7.95 (m, 2H, H_6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 31.3 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 123.2 (s, $m\text{-CTbb}$), 126.6 (s, C_{Ar}), 127.0 (s, C_{Ar}), 127.5 (s, C_{Ar}), 128.1 (m, C_{Ar}), 128.2 (s, C_{Ar} , quartär), 132.4 (m, C_{Ar}), 133.5 (m, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 134.4 (m, C_{Ar}), 136.5 (m, C_6), 138.7 (m, C_{Ar} , quartär), 139.1 (m, C_{Ar} , quartär), 140.0 (m, $i\text{-CTbb-Sn}$), 141.5 (m, C_{Ar} , quartär), 144.4 (m, C_2), 148.2 (s, $p\text{-CTbb}$), 151.5 (s, $o\text{-CTbb}$), 162.2 (m, C_1).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.8 (m, SiMe_3), 2.8 (m, SiMe_3).

^{31}P [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 46.1 (br. m + Satelliten, $1 \times \text{PPh}_3$, $^2J_{\text{Sn-31P}} = 877 \text{ Hz}$), 48.0 (br. d, $2 \times \text{PPh}_2$, $^2J_{31\text{P-H}} = 37.0 \text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 46.1 (t, $1 \times \text{PPh}_3$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.0$ Hz), 48.0 (d, $2 \times \text{PPh}_2$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 11.0$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -52 (dd, TbbSnNiHP_3 , $J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 516$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 880$ Hz).

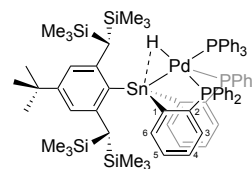
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiH}(\text{PPh}_3) \cdot n\text{-Pentan}$
($\text{C}_{83}\text{H}_{105}\text{NiP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 67.11, H 7.13;

Gefunden: C 67.19, H 7.10.

6.2.80 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (**78**)

Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) (100 mg, 91.6 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (106 mg, 91.6 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) wird Benzol (4.00 mL) gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert, der blassgelbe Feststoff in *n*-Pentan (2.00 mL) aufgenommen und auf eine Fritte gegeben. Anschließend wird der Feststoff mit *n*-Pentan (3 $\times$ 2.00 mL) gewaschen. Es werden 102 mg (69.5 μmol , 76 %) blassgelber Feststoff von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (**78**) als Produkt erhalten. Nach Herauslösen der Produktreste auf der Fritte mit Benzol (1.00 mL) liegt die Ausbeute bei 121 mg (83.1 μmol , 91 %). Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -0.85 (dt + Satelliten, 1H, PdH , $J_{119\text{Sn}-\text{H}} = 966$ Hz, $J_{117\text{Sn}-\text{H}} = 927$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 37.0$ Hz, $^2J_{31\text{P}-\text{H}} = 5.2$ Hz), 0.00 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.13 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 2.33 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.59 (m, 4H, H_{Ar}), 6.74 (m, 4H, H_{Ar}), 6.82 – 7.03 (m, 19H, H_{Ar}), 7.00 (s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Tbb}}$), 7.25 (m, 6H, H_{Ar}), 7.42 – 7.51 (m, 8H, H_{Ar}), 8.05 (m, 2H, H_6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 (s, $^t\text{Bu-CH}_3$), 31.3 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu-CMe}_3$), 123.3 (s, $m\text{-CTbb}$), 127.0 (m, C_{Ar}), 127.7 (m, C_{Ar} , überlagert durch Benzol- d_6), 127.8 (s, C_{Ar} , überlagert durch Benzol- d_6), 127.9 (m, C_{Ar} , überlagert durch Benzol- d_6), 128.1 (m, C_{Ar}), 128.2 (m, C_{Ar}), 128.3 (s, C_{Ar}), 128.9 (s, C_{Ar}), 132.2 (m, C_{Ar}), 133.2 (m, C_{Ar}), 133.9 (m, C_{Ar}), 134.5 (m, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 137.1 (m, C_6), 138.7

(m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 138.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 139.2 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 139.5 (m, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 141.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 142.2 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 148.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.2 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 161.9 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.7 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$), 3.2 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 35.1 (t + Satelliten, $1 \times \underline{\text{PPh}}_3$, $^2J_{\text{Sn-31P}} = 914 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-31P}} = 9.2 \text{ Hz}$), 39.9 (d, $2 \times \underline{\text{PPh}}_2$, $^2J_{31\text{P-31P}} = 9.2 \text{ Hz}$).

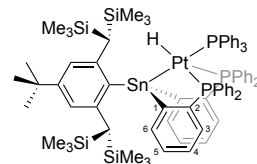
^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -52 (dd, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{PdHP}_3$, $J_{119\text{Sn-H}} = 959 \text{ Hz}$, $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 916 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -52 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{PdHP}_3$, $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 920 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3) \cdot n\text{-Pentan}$
 $(\text{C}_{83}\text{H}_{105}\text{P}_3\text{PdSi}_4\text{Sn})$:
 Berechnet: C 65.02, H 6.90;
 Gefunden: C 66.51, H 6.59.

6.2.81 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PtH}(\text{PPh}_3)$ (**79**)

Zu einem Gemenge aus $\text{TbbSnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2$ (**69**) (40.0 mg, 36.6 μmol , 1.0 Äq) und Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) (45.6 mg, 36.6 μmol , 1.0 Äq) wird Benzol- d_6 (0.50 mL) gegeben und die orange-gelbe Suspension in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wird für eine Woche auf 80 °C erwärmt, wonach mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 84 % festgestellt werden kann (**79** 84:16 **69**). Weiteres Erhitzen ergab keinen höheren Umsatz. Es war nicht möglich das Edukt-Produkt-Gemisch durch Waschen oder Kristallisation aufzutrennen. Da das Produkt $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PtH}(\text{PPh}_3)$ (**79**) nicht in ausreichender Qualität und Quantität dargestellt werden konnte, waren eine ^{13}C -NMR-Charakterisierung und Elementaranalyse nicht möglich. Im Folgenden sind die NMR-Signale der Verbindung $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PtH}(\text{PPh}_3)$ (**79**) mit bestem Wissen und Gewissen soweit zugeordnet wie möglich. Wenige, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -9.30 (dt + Satelliten, 1H, PtH , $^1J_{195\text{Pt-H}} = 804$ Hz, $J_{\text{Sn-H}} = 97.8$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 65.8$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 16.1$ Hz), -0.16 (br. s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.26 (br. s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 9H, $^t\text{Bu-H}$), 3.13 (s, 2H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

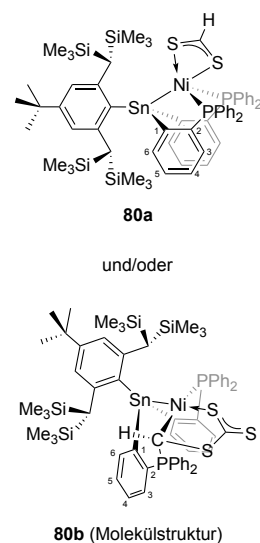
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.1 (m, SiMe_3), 2.9 (m, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 20.3 (s + Satelliten, $1 \times \text{PPh}_3$, $^1J_{195\text{Pt-31P}} = 3194$ Hz), 26.8 (d + Satelliten, $2 \times \text{PPh}_2$, $^1J_{195\text{Pt-31P}} = 1756$ Hz, $^2J_{31\text{P-31P}} = 13.6$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -1 (d + Satelliten, TbbSnPtHP_3 , $^1J_{195\text{Pt-119Sn}} = 8599$ Hz, $^2J_{119\text{Sn-31P}} = 1515$ Hz).

6.2.82 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiS}(\text{CH})\text{S}$ (**80**)

Es wird $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiH}(\text{PPh}_3)$ (**77**) (22.9 mg, $16.2 \mu\text{mol}$, $1.0 \text{ \AA q}$) in Benzol (0.35 mL) gelöst und mit Kohlendisulfid ($9.80 \mu\text{L}$, $162 \mu\text{mol}$, $10.0 \text{ \AA q}$) versetzt. Die intensiv-gelbe Lösung verfärbt sich über fünf Minuten hinweg tief-braun-rot. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan ($2 \times 1.00 \text{ mL}$) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei 20.5 mg ($13.8 \mu\text{mol}$, 85%) von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{NiS}(\text{CH})\text{S}$ (**80a**) als braun-roter Feststoff erhalten werden. Die Ausbeute ist nur bedingt repräsentativ, da durch den Vorgang des Trocknens unter vermindertem Druck eine unbekannte Weiterreaktion im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Eine Elementaranalyse war aufgrund dessen nicht möglich. Wenige, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung mit wenigen Tropfen Benzol bei -38°C erhalten werden. Hierbei wurde $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_3\text{H})$ (**80b**) erhalten, was NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Ob die Verbindung überwiegend als **80a** oder **80b** vorliegt, ist somit bis dato unklar. Die folgende NMR-Charakterisierung erfolgte *in situ* in Benzol- d_6 , weshalb ein Äquivalent Triphenylphosphan enthalten ist, wobei eine exakte Zuordnung nicht möglich war. Aus diesem Grund sind alle aromatischen Signale, inklusive des Triphenylphosphans, aufgelistet.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.00 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.37 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.98 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.61 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.70 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.83 – 6.87 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.88 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 6.90 – 7.12 (m, 15H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.24 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.33 – 7.39 (m, 8H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.84 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_6$), 8.10 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 11.91 (t + Satelliten, 1H, $\text{S}(\underline{\text{CH}})\text{S}$, $^4J_{\text{Sn-H}} = 26.4 \text{ Hz}$, $^4J_{31\text{P-H}} = 2.9 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.4 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.0 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 32.0 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 122.8 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 127.4 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, überlagert durch Benzol- d_6), 127.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, überlagert durch Benzol- d_6), 128.4 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.1 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.6 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.7 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.8 (m, $\underline{\text{C}}_6$), 136.1 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 137.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 137.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 141.7 (s, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 142.3 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 148.7 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 150.6 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 162.6 (m, $\underline{\text{C}}_1$), 230.5 (s, $\text{S}(\underline{\text{CH}})\text{S}$).

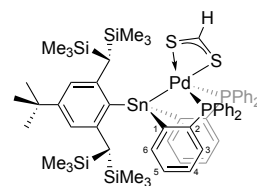
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.2 (m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 45.0 (s + Satelliten, $\underline{\text{PPh}}_2$, $J_{\text{Sn-31P}} = 227 \text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 29 (t, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{Ni}$, $J_{119\text{Sn-31P}} = 229 \text{ Hz}$).

6.2.83 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdS}(\text{CH})\text{S}$ (**81**)

Es wird $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdH}(\text{PPh}_3)$ (**78**) (30.0 mg, 20.5 μmol , 1.0 $\text{\AA q}$) in Benzol (0.40 mL) gelöst und mit Kohlendisulfid (50.0 μL , 82.8 μmol , etwa 40.0 $\text{\AA q}$) versetzt. Die gelbe Lösung verfärbt sich instantan leuchtend orange. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan ($2 \times 1.00 \text{ mL}$) gewaschen. Es werden 19.1 mg (15.0 μmol , 73 %) von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PdS}(\text{CH})\text{S}$ (**81**) als orangefarbener Feststoff erhalten. Die Ausbeute ist nur bedingt repräsentativ, da durch den Vorgang des Trocknens unter vermindertem Druck eine unbekannte, reversible, aber unvollständige Weiterreaktion im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist, ebenfalls erkennbar an der Rotfärbung des Feststoffes. Dieses Gleichgewicht kann durch die Zugabe von wenigen Tropfen Kohlendisulfid wieder zum Palladiumdithioformiat **81** verschoben werden. Eine Elementaranalyse war aufgrund dessen nicht möglich. Wenige, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei



–38 °C erhalten werden. Die folgende NMR-Charakterisierung erfolgte dementsprechend in Benzol-d₆ mit dem Zusatz weniger Tropfen Kohlendisulfid.

¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –0.10 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, ^tBu-H), 1.84 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.64 – 6.71 (m, 6H, H_{Ar}), 6.83 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 6.97 – 7.01 (m, 6H, H_{Ar}), 7.16 (m, 4H, H_{Ar}), 7.26 (m, 4H, H_{Ar}), 7.38 (m, 2H, H_{Ar}), 8.04 (m, 2H, H₆), 8.25 (m, 4H, H_{Ar}), 11.91 (t + Satelliten, 1H, S(CH)S, ⁴J_{Sn-H} = 47.7 Hz, ⁴J_{31P-H} = 2.7 Hz).

¹³C{¹H} [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.0 (s, Si(CH₃)₃), 30.9 (s, ^tBu-CH₃), 31.8 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.0 (s, ^tBu-CMe₃), 123.1 (s, *m*-C_{Tbb}), 127.4 (m, C_{Ar}, überlagert durch Benzol-d₆), 127.8 (br., C_{Ar}, überlagert durch Benzol-d₆), 128.1 (s, C_{Ar}), 128.2 (s, C_{Ar}, quartär), 128.4 (m, C_{Ar}), 128.6 (s, C_{Ar}, quartär), 128.8 (m, C_{Ar}), 130.0 (s, C_{Ar}), 130.8 (s, C_{Ar}), 132.0 (m, C_{Ar}), 132.9 (m, C_{Ar}), 133.8 (m, C_{Ar}), 134.1 (m, C_{Ar}, quartär), 134.7 (m, C_{Ar}), 135.1 (s, C_{Ar}), 136.4 (m, C₆), 138.5 (m, C_{Ar}, quartär), 141.8 (m, C₂), 142.6 (s, *i*-C_{Tbb}–Sn), 149.0 (s, *p*-C_{Tbb}), 150.6 (s, *o*-C_{Tbb}), 162.0 (m, C₁), 240.0 (s, S(CH)S).

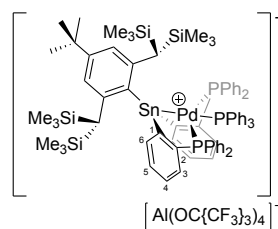
²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.0 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 52.0 (s + Satelliten, PPh₂, J_{Sn-31P} = 29 Hz).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 153 (s, TbbSnPd).

6.2.84 [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂Pd(PPh₃)] [Al(O^tBu^F)₄] (82)

Es wird TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PdH(PPh₃) (**78**) (21.1 mg, 14.4 μmol, 1.0 Äq) in Benzol (0.20 mL) und [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] (17.5 mg, 14.4 μmol, 1.0 Äq) in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst. Anschließend wird die Tritylium-Lösung zur Lösung aus **78** gegeben, wobei sich diese gelb-orange verfärbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und es wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Das orangefarbene Öl wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Im Anschluss wird das Öl in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei –38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 25.3 mg (10.4 μmol, 72 %) orangefarbene Kristalle von [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂Pd(PPh₃)] [Al(O^tBu^F)₄] (**82**) als Produkt erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.



^1H [500.13 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.11 (br. s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.26 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 1.70 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.35 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.46 (m, 6H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.68 (m, $\sim 8\text{H}$, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$, überlagert durch *o*-Difluorbenzol), 6.79 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), $6.93 - 6.99$ (m, 15H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.10 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.16 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.32 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 8.02 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [125.76 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 1.1 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.5 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ wurde nicht beobachtet, 121.9 (q, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$, $^1J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}} = 293\text{ Hz}$), 123.6 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 127.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.6 (br. m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.7 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 129.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 130.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.4 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.7 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 131.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.3 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 131.6 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 131.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.2 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 134.3 (br., $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 134.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.9 (br. m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 136.0 (m, $\underline{\text{C}}_6$), 140.4 (br. m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 143.2 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 150.8 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.0 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 156.6 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ [282.40 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -74.9 (s, $\text{Al}(\text{OC}\{\underline{\text{C}}\text{F}_3\}_3)_4$).

^{27}Al [78.20 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 35.3 (s, $\underline{\text{Al}}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4$).

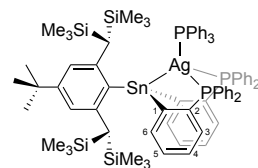
^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.7 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 3.2 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.49 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 15.9 (t + Satelliten, $1 \times \underline{\text{P}}\text{Ph}_3$, $^2J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1153\text{ Hz}$, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 36.3\text{ Hz}$), 51.9 (d, $2 \times \underline{\text{P}}\text{Ph}_2$, $^2J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 36.3\text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 215 (d, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{PdP}_3$, $^2J_{^{119}\text{Sn}-\text{H}} = 1155\text{ Hz}$).

6.2.85 TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Ag(PPh₃) (83)

Ein Gemenge aus Silbertetrafluoroborat (3.33 mg, 17.1 µmol, 1.0 Äq) und Triphenylphosphan (4.53 mg, 17.1 µmol, 1.0 Äq) wird in Tetrahydrofuran (0.30 mL) gelöst und mittels Kryostat auf -10°C gekühlt. Des Weiteren wird TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Li(thf) (**67**) (20.0 mg, 17.1 µmol, 1.0 Äq) ebenfalls in Tetrahydrofuran (0.30 mL) gelöst und mittels Kryostat auf -10°C gekühlt. Nach 15 Minuten wird die Triphenylphosphan-Silbertetrafluoroborat-Lösung zur Lösung aus **67** gegeben und das Reaktionsgemisch für eine halbe Stunde bei -10°C gerührt. Das Lösemittel der Suspension wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert. Nach Extraktion mit Benzol (2×1.00 mL) und Filtration über einen Spritzenfilter sowie erneutem co-Evaporieren mit *n*-Pentan (0.50 mL) werden 23.5 mg (16.1 µmol, 94 %) gelber Feststoff von TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂Ag(PPh₃) (**83**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle konnten auch mit unterschiedlichen Kristallisationsmethoden bis dato nicht erhalten werden. Eine Konnektivitätsbestätigung konnte durch Einkristalle aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung bei -38°C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.01 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.21 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.51 (s, 9H, ^tBu-H), 2.49 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.65 (m, 4H, H_{Ar}), 6.76 (m, 4H, H_{Ar}), 6.83 – 6.97 (m, 18H, H_{Ar} + H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 6.98 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 6.99 – 7.07 (m, 5H, H_{Ar} + H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 7.29 (m, 4H, H_{Ar}), 7.37 (m, 6H, H_{Ar}), 8.32 (m, 2H, H₆).

¹³C{¹H} [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.3 (s, Si(CH₃)₃), 1.8 (s, Si(CH₃)₃), 30.8 (s, CH(SiMe₃)₂), 31.3 (s, ^tBu-CH₃), 33.8 (s, ^tBu-CMe₃), 122.6 (s, *m*-C_{Tbb}), 125.2 (s, C_{Ar}), 125.9 (s, C₃ oder C₄ oder C₅), 128.1 (m, C_{Ar}), 128.4 (m, C_{Ar}), 128.5 (s, C_{Ar}), 128.9 (s, C_{Ar}, quartär), 129.0 (s, C_{Ar}), 129.4 (s, C₃ oder C₄ oder C₅), 132.2 (m, C_{Ar}), 133.6 (m, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 136.5 (m, C_{Ar}, quartär), 137.4 (s, C_{Ar}, quartär), 139.2 (m, C₂), 139.6 (s, C_{Ar}, quartär), 140.4 (m, C₆), 146.3 (s, *p*-C_{Tbb}), 150.1 (s, *o*-C_{Tbb}), 150.3 (s, *i*-C_{Tbb}-Sn), 171.3 (m, C₁).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.3 (m, SiMe₃), 2.0 (m, SiMe₃).

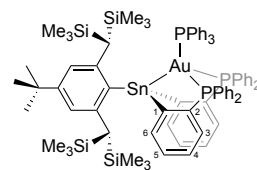
³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 12.7 (AB₂X-Spinsystem, ¹J_{109Ag-31P} = 140 Hz, ¹J_{107Ag-31P} = 122 Hz, ²J_{31P-31P} = 46.0 Hz), 18.2 (AB₂X-Spinsystem, ¹J_{109Ag-31P} = 376 Hz, ¹J_{107Ag-31P} = 327 Hz, ²J_{31P-31P} = 46.0 Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -38 ($2\times\text{ddt}$, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{AgP}_3$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{109}\text{Ag}} = 1918\text{ Hz}$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{107}\text{Ag}} = 1678\text{ Hz}$, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 692\text{ Hz}$, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 305\text{ Hz}$).

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Ag}(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{AgP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$):
 Berechnet: C 64.11, H 6.35;
 Gefunden: C 63.73, H 6.32.

6.2.86 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**84**)

Ein Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) (40.0 mg, $34.2\text{ }\mu\text{mol}$, $1.0\text{ }\ddot{\text{A}}\text{q}$) und Triphenylphosphangold(I)-chlorid (16.9 mg , $34.2\text{ }\mu\text{mol}$, $1.0\text{ }\ddot{\text{A}}\text{q}$) wird mit Benzol (2.00 mL) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Suspension wird über einen Spritzenfilter filtriert und im Anschluss wird mit *n*-Pentan (0.50 mL) co-evaporiert.



Der orangefarbene Feststoff wird in Tetrahydrofuran (1.00 mL) aufgenommen und anschließend nochmals filtriert. In die orangefarbene Lösung wird bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-Pentan (3.00 mL) eindiffundiert. Es werden 34.3 mg ($22.1\text{ }\mu\text{mol}$, 65%) orange-gelbe Kristalle von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**84**) als Produkt erhalten. Die Einkristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet.

^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.00 (s, 18H , $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 0.21 (s, 18H , $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.50 (s, 9H , $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.42 (s, 2H , $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.63 (m, 4H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.72 (m, 4H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), $6.78 - 6.83$ (m, 3H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}} + \underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$), $6.85 - 6.91$ (m, 11H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), $6.94 - 6.97$ (m, 3H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.99 (s, 2H , $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.03 (m, 4H , $\underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$), 7.20 (m, 2H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.27 (m, 4H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), $7.39 - 7.44$ (m, 6H , $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 8.28 (m, 2H , $\underline{\text{H}}_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.3 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 31.3 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33.9 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 123.0 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 126.1 (s, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 128.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.1 (s, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 128.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.2 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 133.7 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 136.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 137.5 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 139.6 (m, $\underline{\text{C}}_6$), 140.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 146.6 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 149.2 (m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 150.3 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 170.9 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.9 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 1.7 (m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 28.3 (AB_2 -Spinsystem, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 77.3$ Hz), 32.7 (AB_2 -Spinsystem, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 77.3$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 27 (dt, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{AuP}_3$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 654$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 545$ Hz).

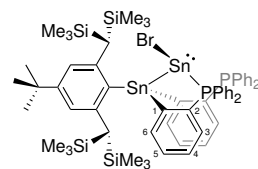
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{AuP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 60.42, H 5.98;

Gefunden: C 60.41, H 6.24.

6.2.87 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnBr}$ (**85**)

Ein Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{Li}(\text{thf})$ (**67**) (100 mg, 85.4 μmol , 1.0 Äq) und Zinndibromid (23.8 mg, 85.4 μmol , 1.0 Äq) wird auf -38°C gekühlt. Nach 30 Minuten wird auf -38°C gekühltes Tetrahydrofuran (3.00 mL) zu diesem Gemenge gegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach drei Stunden wird unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt. Es wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert, anschließend mit Benzol (2×2.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die gelbe Lösung wird eingefroren und das Benzol unter vermindertem Druck absublimiert. Es werden 106 mg (81.9 μmol , 96 %) gelber Feststoff von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnBr}$ (**85**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzol-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.15 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.41 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.51 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.67 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_3$ oder $\underline{\text{H}}_6 + \underline{\text{H}}_4$ oder $\underline{\text{H}}_5$), 6.80 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.91 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.99 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_4$ oder $\underline{\text{H}}_5$), 7.07 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.09 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.13 – 7.20 (m, 6H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.58 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.82 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_3$ oder $\underline{\text{H}}_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.4 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.1 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 122.3 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 127.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.0 (m, $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 128.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.1 (s, $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$), 131.9 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 132.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 138.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 140.6 (m, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_6$), 145.4 (m, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 149.1 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.1 (s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 166.1 (br. m, $\underline{\text{C}}_1$ oder $\underline{\text{C}}_2$), 166.7 (br. m, $\underline{\text{C}}_2$ oder $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.4 (br. m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 18.9 (s + Satelliten, TbbSnSnP $_2$, $^1J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 386$ Hz).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) -256 (t, TbbSnSnP $_2$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 392$ Hz), -8 (s, TbbSnSnP $_2$).

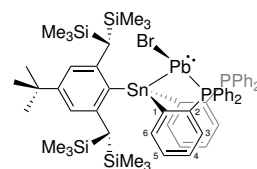
Elementaranalyse für TbbSn[(C $_6$ H $_4$)PPh $_2$] $_2$ SnBr (C $_{60}$ H $_{77}$ BrP $_2$ Si $_4$ Sn $_2$):

Berechnet: C 55.87, H 6.02;

Gefunden: C 56.01, H 5.85.

6.2.88 TbbSn[(C $_6$ H $_4$)PPh $_2$] $_2$ PbBr (**86**)

Ein Gemenge aus TbbSn[(C $_6$ H $_4$)PPh $_2$] $_2$ Li(thf) (**67**) (100 mg, 85.4 μmol , 1.0 Äq) und Bleidibromid (31.4 mg, 85.4 μmol , 1.0 Äq) wird auf -38°C gekühlt. Nach 30 Minuten wird auf -38°C gekühltes Tetrahydrofuran (3.00 mL) zu diesem Gemenge gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach drei Stunden wird unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt. Es wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert, anschließend mit Benzol (2 $\times$ 4.00 mL) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die hellorangefarbene Lösung wird eingefroren und das Benzol unter vermindertem Druck absublimiert. Es werden 109 mg (79.2 μmol , 93 %) orangefarbener Feststoff von TbbSn[(C $_6$ H $_4$)PPh $_2$] $_2$ PbBr (**86**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C erhalten werden. Für eine höhere Reinheit kann auch eine konzentrierte Tetrahydrofuran-Lösung bei -38°C mit *n*-Pentan überschichtet werden (65 % Ausbeute).



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -0.05 (s, 36H, Si(CH $_3$) $_3$), 1.39 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\text{H}$), 2.27 (s, 2H, CH(SiMe $_3$) $_2$), 6.82 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.97 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.03 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.15 – 7.32 (m, 8H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.44 – 7.46 (m, 6H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.59 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.81 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 1.2 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 30.7 (s, $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$), 32.1 (s, CH(SiMe $_3$) $_2$), 33.9 (s, $^t\text{Bu}-\text{CMe}_3$), 123.0 (s, $m-\text{C}_{\text{Tbb}}$), 127.6 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.4 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.9 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 131.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.2 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.7 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 134.3 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.5 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.7 (m,

$\underline{\text{C}}_{\text{Ar, quartär}}$, 138.6 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar, quartär}}$), 142.6 (m, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$ oder $\underline{\text{C}}_6$), 148.6 (m, $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.3 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 157.7 (m, $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}\text{-Sn}$), 176.4 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 1.9 (br. m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 21.6 (s + Satelliten, $\text{TbbSnPb}\underline{\text{P}}_2$, $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 173 \text{ Hz}$, $J_{\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 35.6 \text{ Hz}$).

^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 673 (s + Satelliten, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{PbP}_2$, $^1J_{207\text{Pb-}^{119}\text{Sn}} = 16828 \text{ Hz}$).

^{207}Pb [62.79 MHz, 299.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 1860 (t, $\text{TbbSn}\underline{\text{Pb}}\text{P}_2$, $^1J_{207\text{Pb-}^{31}\text{P}} = 172 \text{ Hz}$).

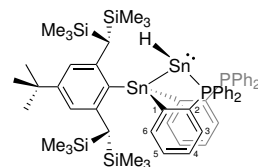
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbBr}$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{BrP}_2\text{PbSi}_4\text{Sn}$):

Berechnet: C 52.28, H 5.63;

Gefunden: C 52.29, H 5.55.

6.2.89 $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**)

Ein Gemenge aus $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnBr}$ (**85**) (85.3 mg, 66.1 μmol , 1.0 Äq) und Lithiumaluminiumhydrid (2.51 mg, 66.1 μmol , 1.0 Äq) wird auf -38°C gekühlt. Nach 30 Minuten wird auf -38°C gekühlter Diethylether (4.00 mL) zu diesem Gemenge gegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde in einem auf -38°C gekühlten Aluminiumblock gerührt. Das Lösemittel der dunkelbraunen, leicht trüben Suspension wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird mit *n*-Pentan (2.00 mL) co-evaporiert und anschließend mit Benzol ($2 \times 2.00 \text{ mL}$) extrahiert und der Extrakt über einen Spritzenfilter filtriert. Die orange-braune Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Nach Co-Evaprieren mit *n*-Pentan (1.00 mL) werden 75.9 mg (62.7 μmol , 95 %) beigefarbener Feststoff von $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ (**87**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan bei -38°C erhalten werden. Für eine höhere Reinheit kann diese Kristallisationsmethode angewandt und dabei gelbe Kristalle in 57%-iger Ausbeute erhalten werden.



^1H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 0.11 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.39 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.61 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.80 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.87 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 6.98 – 7.01 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.03 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 7.06 – 7.10 (m, 8H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.58 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.61 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.69 (t + Satelliten, 1H, $\text{Sn}\underline{\text{H}}$, $^1J_{\text{Sn-H}} = 94.2 \text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P-H}} = 12.7 \text{ Hz}$), 7.92 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 1.6 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.2 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 32.0 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.0 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CMe}}_3$), 121.9 (s, $m-\underline{\text{CTbb}}$), 127.5 (br. m, $\underline{\text{CAr}}$), 128.0 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 128.2 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 128.3 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 128.5 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 129.3 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 132.9 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 134.1 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 134.7 (s, $\underline{\text{CAr}}$), 135.1 (m, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 137.2 (m, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 140.4 (m, $\underline{\text{CAr}}$), 140.7 (s, $\underline{\text{CAr}}$, quartär), 145.7 (m, $i-\underline{\text{CTbb}}-\text{Sn}$), 149.0 (s, $p-\underline{\text{CTbb}}$), 150.9 (s, $o-\underline{\text{CTbb}}$), 163.5 (m, $\underline{\text{C1}}$).

^{29}Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 2.3 (br. m, $\underline{\text{SiMe}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6]: δ (ppm) 13.4 (br., TbbSnSnHP_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [202.46 MHz, 213.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) –11.1 (s + Satelliten, TbbSnSnHP_2 , $^3J_{\text{Sn-31P}} = 281 \text{ Hz}$), 35.9 (s + Satelliten, TbbSnSnHP_2 , $^1J_{\text{Sn-31P}} = 1416 \text{ Hz}$).

^{119}Sn [186.50 MHz, 213.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) –624 (d, $\text{TbbSn}\underline{\text{Sn}}\text{HP}_2$, $^1J_{119\text{Sn-31P}} = 1407 \text{ Hz}$), –19 (s + Satelliten, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{SnHP}_2$, $^1J_{119\text{Sn-Sn}} = 5751 \text{ Hz}$).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 1630 (Zinn-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Sn-H}}$).

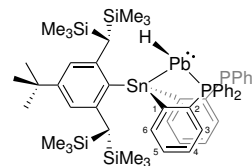
Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{SnH}$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$):

Berechnet: C 59.51, H 6.49;

Gefunden: C 59.58, H 6.56.

6.2.90 TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PbH (88)

Anmerkung: Das Bleihydrid TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PbH (88) ist extrem temperatur-, licht- sowie luftsensitiv und zeigt in Lösung bereits bei −38 °C binnen eines Tages Anzeichen einer Zersetzung, erkennbar an der Verfärbung der grün-gelben Lösung hin zu Rot und das Abscheiden eines Bleispiegels. Beim Versuch das Lösemittel unter vermindertem Druck zu entfernen, kann ebenfalls, selbst unter Kühlung bei −38 °C, eine Zersetzung beobachtet werden, weshalb aus der Reaktionslösung kristallisiert werden muss. Bei −5 °C kann über Nacht eine vollständige Zersetzung beobachtet werden, bei Raumtemperatur binnen zwei Stunden. Bei der Zersetzung bildet sich mit hoher Selektivität elementares Blei, TbbSnH[(C₆H₄)PPh₂]₂ (69) und auch in geringerer Menge Wasserstoff. Die Verbindung wurde nie in größeren Mengen als Feststoff isoliert, lediglich in geringer kristalliner Ausbeute. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte *in situ* bei tiefen Temperaturen. Als Hydrierungsreagenzien wurden erfolgreich Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Kaliumtriethylborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid verwendet. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde unter Lichtausschluss und unter Kühlung aller verwendeter Utensilien (Spritzen, Kanülen, Spritzenfilter, NMR-Rohr, etc.) gearbeitet.



NMR-spektroskopische Untersuchung: Ein Gemenge aus TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PbBr (86) (20.0 mg, 14.5 μmol, 1.0 Äq) und Lithiumaluminiumhydrid (551 μg, 14.5 μmol, 1.0 Äq) wird auf −38 °C gekühlt. Nach 30 Minuten wird auf −38 °C gekühltes Tetrahydrofuran-d₈ (0.40 mL) zu diesem Gemenge gegeben. Nach einer halben Minute liegt eine grün-gelbe Lösung vor, welche direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr gegeben wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde bei unterschiedlichen Temperaturen (bei und unter −5 °C) durchgeführt. Die Kühlung auf Transportwegen wurde mit Trockeneis bewerkstelligt.

Röntgendiffraktometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie: Ein Gemenge aus TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂PbBr (86) (20.0 mg, 14.5 μmol, 1.0 Äq) und Kaliumtriethylborhydrid (2.00 mg, 14.5 μmol, 1.0 Äq) wird auf −38 °C gekühlt. Nach 30 Minuten wird auf −38 °C gekühlter Diethylether (0.50 mL) zu diesem Gemenge gegeben. Die Reaktionsmischung wird für eineinhalb Stunden bei −38 °C mittels Kryostat in einem *MBraun* Handschuhkasten gerührt. Anschließend wird die grau-gelbe Suspension über einen Spritzenfilter filtriert und die gelbe Lösung in einem geöffneten Gefäß bei −38 °C gelagert. Über Nacht können blassgelbe Einkristalle, welche für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren, in einer rötlichen Lösung erhalten werden. Durch Entfernen des überstehenden Lösemittels mittels Spritze und kurzem Trocknen der Kristalle

unter vermindertem Druck (maximal fünf Minuten) wurden eine Elementaranalyse und IR-spektroskopische Untersuchungen bewerkstelligt. Eine Ausbeute wurde aufgrund der hohen Empfindlichkeit nicht bestimmt.

^1H [500.13 MHz, 213.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) -0.18 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), -0.06 (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.32 (s, 9H, $^t\text{Bu}-\underline{\text{H}}$), 2.55 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.77 (s, 2H, $m-\underline{\text{H}}_{\text{Tbb}}$), 6.89 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), $7.14 - 7.19$ (m, 6H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}} + \underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$ und/oder $\underline{\text{H}}_6$), 7.26 (m, 4H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), $7.34 - 7.37$ (m, 12H, $\underline{\text{H}}_{\text{Ar}}$), 7.58 (br., 2H, $\underline{\text{H}}_3$ und/oder $\underline{\text{H}}_4$ und/oder $\underline{\text{H}}_5$ und/oder $\underline{\text{H}}_6$), 27.47 (s + Satelliten, 1H, $\text{SnPb}\underline{\text{H}}$, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 1133$ Hz, $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 151$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [150.90 MHz, 233.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 0.8 (br. s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.3 (br. s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 30.8 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{CH}}_3$), 31.1 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 33.9 (s, $^t\text{Bu}-\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 122.1 (s, $m-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 127.5 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 128.8 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 132.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.1 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 134.3 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.3 (br. s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 136.4 (br. m, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$, quartär), 141.1 (m, $\underline{\text{C}}_3$ oder $\underline{\text{C}}_4$ oder $\underline{\text{C}}_5$ oder $\underline{\text{C}}_6$), 141.2 (m, $\underline{\text{C}}_2$), 148.1 (s, $p-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 150.2 (br. s, $o-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}$), 151.0 (s, $i-\underline{\text{C}}_{\text{Tbb}}-\text{Sn}$), 169.1 (m, $\underline{\text{C}}_1$).

^{29}Si [99.36 MHz, 213.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 0.0 (br. m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$), 0.6 (br. m, $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [202.46 MHz, 263.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 7.8 (s + Satelliten, $\text{TbbSnPb}\underline{\text{P}}_2$, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 720$ Hz).

^{119}Sn [186.50 MHz, 213.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 221 (s + Satelliten, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{PbP}_2$, $^1J_{207\text{Pb}-119\text{Sn}} = 13523$ Hz).

^{207}Pb [104.63 MHz, 263.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 393 (dt, $\text{TbbSn}\underline{\text{Pb}}\text{HP}_2$, $^1J_{207\text{Pb}-\text{H}} = 1128$ Hz, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 725$ Hz).

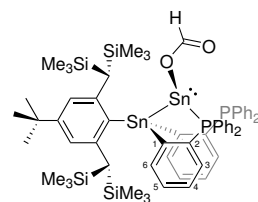
$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ [104.63 MHz, 268.20 K, Tetrahydrofuran- d_8]: δ (ppm) 393 (t, $\text{TbbSn}\underline{\text{Pb}}\text{HP}_2$, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 723$ Hz).

IR [KBr, $\frac{1}{\text{cm}}$]: 840 oder 1247 (Blei-Hydrid-Streckschwingung $\nu_{\text{Pb}-\text{H}}$).

Elementaranalyse für $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\text{PbH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{OP}_2\text{PbSi}_4\text{Sn}$):
Berechnet: C 55.96, H 6.46;
Gefunden: C 56.35, H 6.32.

6.2.91 TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnO(CH)O (89)

Es wird TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnH (**87**) (33.7 mg, 27.8 µmol, 1.0 Äq) in Benzol(-d₆) (0.40 mL) gelöst und die beige-gelbe Lösung in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Die Argon-Atmosphäre wird über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und durch Kohlendioxid ersetzt (1 atm). Dieser Schritt wird wiederholt. Die nun gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es werden 32.5 mg (25.9 µmol, 91 %) gelber Feststoff von TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnO(CH)O (**89**) als Produkt erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer konzentrierten Tetrahydrofuran-Lösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 0.11 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.40 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 2.52 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.69 (m, 4H, H_{Ar}), 6.82 (m, 4H, H_{Ar}), 6.95 – 7.05 (m, 8H, H_{Ar} + H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 7.06 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.09 – 7.13 (m, 4H, H_{Ar}), 7.23 (m, 2H, H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 7.54 (m, 4H, H_{Ar}), 7.97 (m, 2H, H₆), 8.48 (s, 1H, O(CH)O).

¹³C{¹H} [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 1.6 (s, Si(CH₃)₃), 31.2 (s, ^tBu-CH₃), 32.2 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.0 (s, ^tBu-CMe₃), 122.1 (s, *m*-C_{Tbb}), 127.6 (s, C₃ oder C₄ oder C₅, überlagert durch Benzol-d₆), 128.0 (m, C_{Ar}), 128.2 (s, C_{Ar}), 128.4 (m, C_{Ar}), 128.7 (m, C_{Ar}), 129.6 (s, C₃ oder C₄ oder C₅), 130.0 (s, C_{Ar}), 132.6 (m, C_{Ar}), 132.9 (s, C_{Ar}, quartär), 134.0 (m, C_{Ar}), 135.2 (s, C₃ oder C₄ oder C₅), 135.5 (m, C_{Ar}, quartär), 138.5 (m, C₂ oder C₁), 140.6 (m, C₆), 145.6 (m, *i*-C_{Tbb}-Sn), 149.1 (s, *p*-C_{Tbb}), 151.2 (s, *o*-C_{Tbb}), 166.4 (m, C₁ oder C₂), 167.6 (s, O(CH)O).

²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 2.7 (m, SiMe₃).

³¹P{¹H} [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) 24.5 (s + Satelliten, TbbSn[(C₆H₄)P]₂Sn, *J*_{Sn-31P} = 452 Hz).

¹¹⁹Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆]: δ (ppm) –365 (br., SnO(CH)O), 43 (s + Satelliten, TbbSnSn, ¹*J*_{119Sn-Sn} = 7106 Hz).

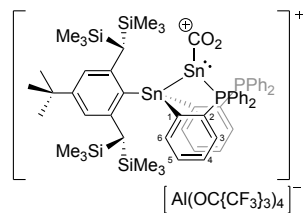
Elementaranalyse für TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnO(CH)O (C₆₁H₇₈O₂P₂Si₄Sn₂):

Berechnet: C 58.38, H 6.26;

Gefunden: C 58.41, H 5.80.

6.2.92 [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂SnCO₂][Al(O^tBu^F)₄] (90)

Es werden TbbSn[(C₆H₄)PPh₂]₂SnO(CH)O (**89**) (32.5 mg, 25.9 μmol, 1.00 Äq) in Benzol(-d₆) (0.40 mL) und [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] (29.8 mg, 24.6 μmol, 0.95 Äq) in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst. Anschließend wird die Tritylium-Lösung direkt zu der Lösung aus **89** gegeben, wobei sich die hellgelbe Farbe deutlich intensiviert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) co-evaporiert. Im Anschluss wird der Feststoff mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen, anschließend in *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst und mit *n*-Pentan (2.00 mL) überschichtet und bei -38 °C zur Kristallisation gelagert. Es werden 36.8 mg (16.6 μmol, 67 %) gelber, kristalliner Feststoff von [TbbSn({C₆H₄}PPh₂)₂SnCO₂][Al(O^tBu^F)₄] (**90**) als Produkt erhalten. Weder die so erhaltenen Kristalle noch die über andere Kristallisationsmethoden erhaltenen Kristalle waren für die Röntgendiffraktometrie geeignet, weshalb die genaue Struktur nicht bekannt ist.



¹H [400.11 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -0.15 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, ^tBu-H), 1.96 (s, 2H, CH(SiMe₃)₂), 6.23 (m, 4H, H_{Ar}), 6.79 (m, 4H, H_{Ar}), 6.87 – 6.99 (m, 6H, H_{Ar}), 6.90 (s, 2H, *m*-H_{Tbb}), 7.05 – 7.11 (m, 4H, H_{Ar} + H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 7.16 – 7.20 (m, 4H, H_{Ar}), 7.37 (m, 4H, H₃ und/oder H₄ und/oder H₅), 7.99 (m, 2H, H₆).

¹³C{¹H} [100.61 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 0.6 (s, Si(CH₃)₃), 30.6 (s, ^tBu-CH₃), 33.4 (s, CH(SiMe₃)₂), 34.0 (s, ^tBu-CMe₃), OC(CF₃)₃ wurde nicht beobachtet, 121.9 (q, CF₃, ¹J_{19F-13C} = 293 Hz), 122.2 (s, *m*-C_{Tbb}), 129.1 (br., C₃ oder C₄ oder C₅), 129.4 (m, C_{Ar}), 129.9 (s, C_{Ar}), 131.8 (m, C₃ oder C₄ oder C₅), 132.7 (m, C₃ oder C₄ oder C₅), 132.8 (s, C_{Ar}), 133.2 (m, C_{Ar}, quartär), 133.4 (m, C_{Ar}, quartär), 134.4 (s, C_{Ar}), 137.9 (m, *i*-C_{Tbb}-Sn), 139.7 (m, C₆), 150.7 (s, *o*-C_{Tbb}), 151.2 (s, *p*-C_{Tbb}), 161.5 (m, C₂ oder C₁), 161.8 (m, C₁ oder C₂), OCO⁺ nicht beobachtet.

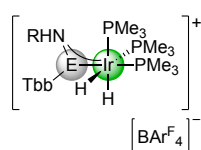
¹⁹F{¹H} [376.48 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -75.0 (s, CF₃).

²⁷Al [78.20 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 35.3 (s, Al(OC{CF₃}₃)₄).

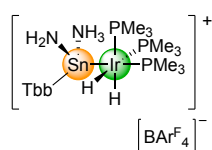
²⁹Si [59.63 MHz, 299.20 K, Benzol-d₆ + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 3.0 (m, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ [161.97 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) 37.2 (s + Satelliten, $\text{TbbSn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}]_2\text{Sn}$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1671$ Hz, $^1J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1597$ Hz, $J_{\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 25.0$ Hz).

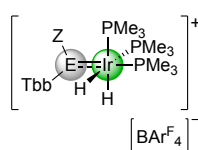
^{119}Sn [111.92 MHz, 299.20 K, Benzol- d_6 + *o*-Difluorbenzol]: δ (ppm) -527 (t, $\underline{\text{Sn}}\text{OCO}$, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1672$ Hz), 56 (s, $\text{Tbb}\underline{\text{Sn}}\text{Sn}$).



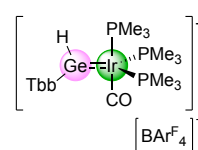
43: Ge, R = H
44: Sn, R = H*
45: Ge, R = NH₂
46: Sn, R = NH₂



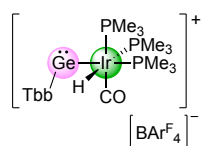
*44 in Reaktionslösung



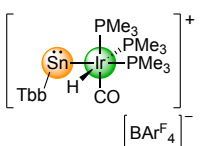
47: Ge, Z = OH
48: Sn, Z = OH
49a: Ge, Z = Cl
49b: Ge, Z = Br
50a: Sn, Z = Cl
50b: Sn, Z = Br



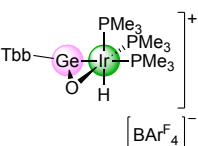
51



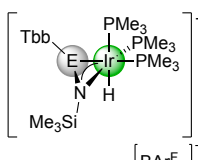
52



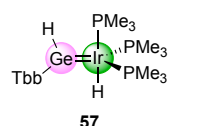
53



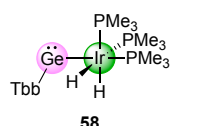
54



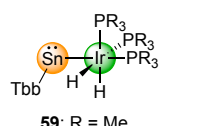
55: E = Ge
56: E = Sn



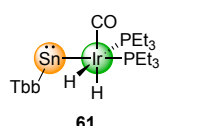
57



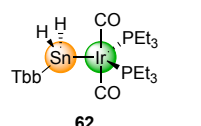
58



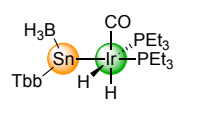
59: R = Me
60: R = Et



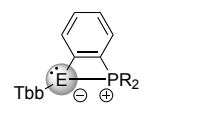
61



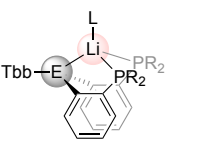
62



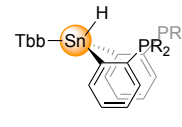
63



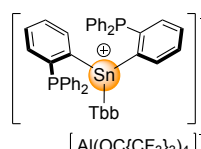
64: E = Sn, R = Cy
65: E = Pb, R = Ph



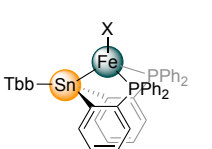
66: E = Ge, R = Ph, L = Et₂O
67: E = Sn, R = Ph, L = thf
68: E = Sn, R = ⁱPr, L = thf



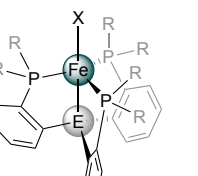
69: R = Ph
70: R = ⁱPr



71

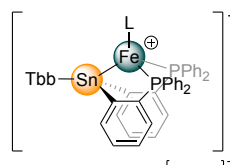


72a: X = Br
72b: X = I

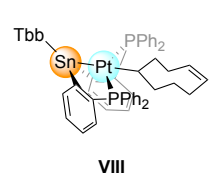
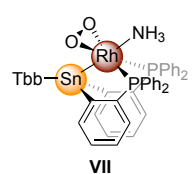
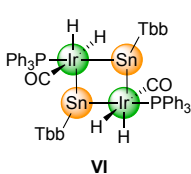
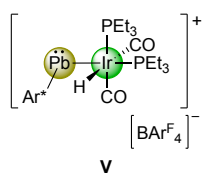
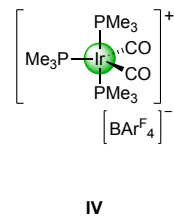
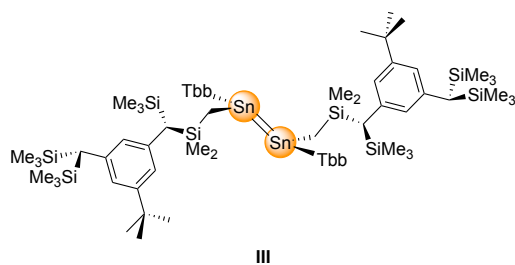
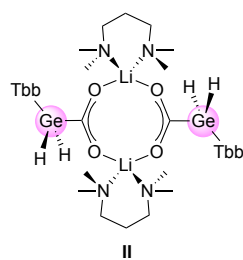
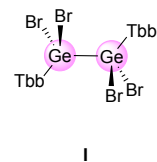
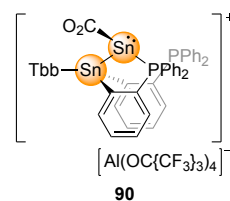
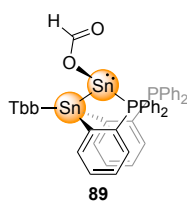
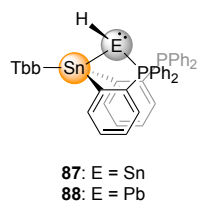
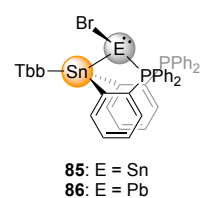
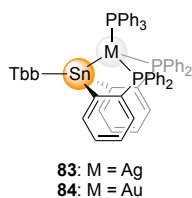
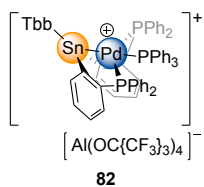
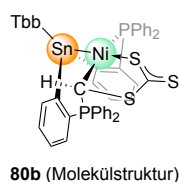
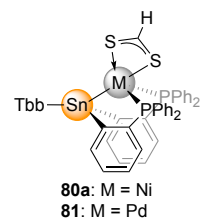
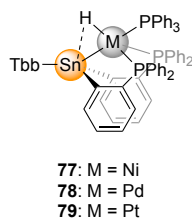
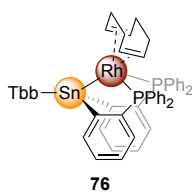
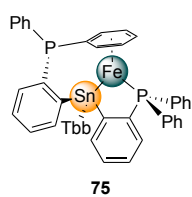


73

a: E = Ge, R = Ph, X = Br
b: Ge, Cy, Br
c: Sn, Ph, Br
d: Sn, Cy, Br
e: Sn, ⁱPr, Br
f: Sn, Ph, I



74a: L = Benzol
74b: L = Toluol



7.1.2 Abkürzungen

Ad	Adamantyl
$[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$	$= [\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$, Tetrakis(nonafluor- <i>tert</i> -butoxy)aluminat
AM	Alkalimetall
Ar	Aryl
Ar^{F}	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
Ar^*	2,6-Bis(2,4,6-tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Ar^{x}	2,6-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Ar'	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
Äq	Äquivalent(e)
$[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
Bbt	2,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-(tris(trimethylsilyl)methyl)-phenyl
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran
BJ	BECKE-JOHNSON
$\text{Bn}(\text{K})$	Benzyl(kalium)
br.	breit (NMR)
CGMT	CARTER-GODDARD-MALRIEU-TRINQUIER
COD	1,5-COD = 1,5-Cyclooctadien
COE	Cycloocten
COT	1,3,5,7-Cyclooctatetraen
COSX	Chain-Of-Spheres Exchange
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl
cw	continous wave
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
E	Gruppe 14-Element
EDA-NOCV	Energy Decomposition Analysis-Natural Orbital for Chemical Valence
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Et^{NHC}	1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

Et ₂ O	Diethylether
ex.	Überschuss (engl. excess)
e ⁻	Elektron
Fc	Ferrocen/Ferrocenyl
(g)	gasförmig
Hal	Halogenid
HALA	Heavy Atom (on the) Light Atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
hs	high-spin
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i>	<i>ipso</i>
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced Polarisation Transfer
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ⁱ PrNHC	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIP	Kontaktionenpaar
L	Ligand oder Lösemittel-Molekül
(l)	flüssig (engl. liquid)
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
LED	Leuchtdiode (engl. light-emitting diode)
LM	Lösemittel
ls	low-spin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall/Übergangsmetall
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	<i>meta</i>
MAS	Magic Angle Spinning (NMR)
Me	Methyl
MeLi	Methylolithium
^{Me} NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NBO	Natürliche Bindungsortbitale
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPA	Natural Population Analysis
Nu ⁻	Nukleophil
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol; 1,2-Difluorbenzol
<i>p</i>	<i>para</i>

PES	Potential Energy Surface
Ph	Phenyl
pK_a/pK_b	Negativer, dekadischer Logarithmus der Säure- bzw. Basenkonstante
ps.	pseudo (NMR)
Protonenschwamm	1,8-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)naphthalin
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R	organischer Rest
RI(J)	Resolution of Identity (for the Coulomb integrals)
$^R\text{NacNac}$	$\text{HC}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{NR}]_2 = \beta\text{-Diketiminat}; 1,3\text{-Diketiminat}$
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SO	Spin-Orbit
SPS	Solvent Purification System
SSIP	Solvens-separiertes Ionenpaar
t	Triplett (NMR)
Tbb	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl
^tBu	<i>tert</i> -Butyl
$^t\text{Bu}^F$	Nonafluor- <i>tert</i> -butyl
Terphenyl	1,3-Diphenylphenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMPDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propandiamin
Tol	Toluol
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
UDEFT	Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform
UV/Vis	Ultraviolette/sichtbares Licht (engl. visible)
ÜM	Übergangsmetall
WCA	Schwach koordinierendes Anion (engl. weakly coordinating anion)
ZORA	Zeroth Order Regular Approximation

7.1.3 Variablen, Konstanten und Symbole

A	Dekadisches Absorptionsvermögen
B	Magnetische Flussdichte
c	Konzentration
E	Energie
$f/(F)$	(Spektrometer-)Frequenz
g	LANDÉ-Faktor, g_e -Wert des Elektrons = 2.002319304 ^[353]
h	PLANCKsches Wirkungsquantum (= 6.626·10 ⁻³⁴ J·s) ^[592]
H	Magnetische Feldstärke
$\hat{H}$	Spin-Hamiltonoperator
I	Kernspin
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante (= 0.695 1/cm·K = 1.3806488·10 ⁻²³ J/K ^[353])
l	Länge, Schichtdicke
m	Masse
M	Molarität
M	Molare Masse
N_A	AVOGADRO-Konstante (= 6.02214129·10 ²³ 1/mol) ^[353]
$\varnothing$	Durchmesser
$\vec{S}$	Spinoperator
t	Zeit, Reaktionsdauer
T	Temperatur
TIP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (engl. temperature independent paramagnetism)
zJ_{inter}	Intermolekulare Wechselwirkungen mit J_{inter} als Wechselwirkungsparameter und z als Anzahl der nächsten Nachbarn
β	BOHRsches Magneton (= 9.274·10 ⁻²⁸ J/G = μ_B) ^[353]
δ	Chemische Verschiebung (NMR) oder Partialladung
Δ	Differenz oder Temperaturerhöhung/-differenz von RT
ΔG_R	Freie Enthalpie
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
ϵ	Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
θ	Winkel
Θ	WEISS-Temperatur
λ	Wellenlänge
μ_B	BOHRsches Magneton (= 9.274·10 ⁻²⁸ J/G) ^[353]
μ_{eff}	Magnetisches Moment
μ_N	Kernmagneton (= 5.05078324(13)·10 ⁻²⁷ J/T ^[264])
μ_S	spin-only-Wert
ν	Frequenz
Ξ	Frequenzverhältnis
Σ	Summe

τ	Chemische Verschiebung (NMR; veraltete Skala)
χ	Magnetische Suszeptibilität
Ω	Verschiebungsanisotropie

7.1.4 Präfixe

G	Giga (10^9)
M	Mega (10^6)
k	Kilo (10^3)
d	Dezi (10^{-1})
c	Zenti (10^{-2})
m	Milli (10^{-3})
μ	Mikro (10^{-6})
n	Nano (10^{-9})
p	Piko (10^{-12})
f	Femto (10^{-15})

7.1.5 Einheiten^[610, 611]

atm	Atmosphärendruck ≈ 1 bar
Å	Ångström ($= 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) ^[22] (nach ÅNGSTRÖM)
cal	Kalorie
D	Debye (nach DEBYE)
d	Tag(e) (engl. day(s))
emu	electromagnetic unit(s), keine Einheit im eigentlichen Sinne ^[588]
G	Gauß (nach GAUß)
g	Gramm
h	Stunde(n) (engl. hour(s))
Hz	Hertz ($= \frac{1}{\text{s}}$) (nach HERTZ)
J	Joule (nach JOULE)
K	Temperatur in Kelvin (nach KELVIN)
L	Liter
m	Meter
min	Minute(n)
mol	Mol ($1 \text{ mol} = 6.022136 \cdot 10^{23}$) ^[22]
Oe	Oersted (nach ØRSTED)
ppm	parts per million
rad	Radiant
s	Sekunde(n)
St	Stokes (nach STOKES)
T	Tesla (nach TESLA)
°	Grad
°C	Temperatur in Grad Celsius (nach CELSIUS)

7.2 Kristallographie

Die folgenden Tabellen zeigen die kristallographischen Daten und Strukturparameter der erhaltenen Molekülstrukturen. Die Bemerkung [+ solvent] bedeutet, dass stark fehlgeordnete Lösemittel-Moleküle mittels PLATON/SQUEEZE^[410,411] entfernt wurden.

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **2**, **3**, **5** und **7**.

Verbindung	2	3	5	7
Empirische Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{Br}_2\text{LiO}_2\text{Si}_4\text{Sn} \cdot 0.5 (\text{C}_6\text{H}_{14})$	$2 (\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{Br}_2\text{LiO}_2\text{PbSi}_4) \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{81}\text{Cl}_4\text{LiO}_4\text{Si}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{GeSi}_4$
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	922.73	2008.43	1005.86	525.63
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	1	2	2
a [Å]	9.4333(3)	9.40780(10)	11.9629(4)	10.8467(4)
b [Å]	12.6264(4)	12.5125(2)	12.1266(4)	12.2159(4)
c [Å]	20.6027(6)	20.8396(3)	19.6933(6)	13.8073(4)
α [°]	89.2150(10)	89.4300(10)	87.795(2)	66.376(2)
β [°]	89.8210(10)	88.5550(10)	81.832(2)	75.966(2)
γ [°]	71.5940(10)	72.1210(10)	71.277(2)	76.691(2)
V [Å ³]	2328.20(13)	2333.92(6)	2678.19(15)	1607.83(10)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.316	1.429	1.247	1.086
μ [mm ⁻¹]	2.394	5.454	0.799	1.111
F(000)	954	1010	1060	568
Kristallgröße [mm]	0.210×0.180×0.170	0.312×0.267×0.178	0.250×0.230×0.180	0.220×0.170×0.140
Thetabereich [°]	1.700 – 27.266	2.561 – 30.541	2.233 – 30.511	1.633 – 27.156
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-26 \leq l \leq 26$	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-29 \leq l \leq 29$	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-28 \leq l \leq 28$	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$
Gesammelte Reflexe	62985	80930	77462	27919
Unabhängige Reflexe	10381	14169	16199	6995
R _{int}	0.0215	0.0432	0.0201	0.0323
Vollständigkeit	99.8	99.7	99.5	99.1
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6413	0.7461, 0.5708	0.7461, 0.6944	0.7455, 0.6784
Parameter/Restraints	435/42	445/68	533/0	289/0
R ₁ , ωR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0285, 0.0737	0.0365, 0.0879	0.0270, 0.0676	0.0358, 0.0908
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0346, 0.0793	0.0445, 0.0912	0.0325, 0.0715	0.0527, 0.0981
Goof bezogen auf F ²	1.056	1.049	1.093	1.060
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.182, -1.342	2.728, -2.238	1231, -0.651	0.642, -0.744
CCDC	2153539	2153540		2153532

Tabelle 19: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **8**, **9**, **13** und **14**.

Verbindung	8	9	13	14
Empirische Formel	C ₂₄ H ₅₂ Si ₄ Sn	C ₆₀ H ₁₂₆ Ge ₂ Li ₂ O ₃ Si ₈	C ₄₀ H ₈₂ GeKO ₇ Si ₄	C ₃₆ H ₇₅ KO ₆ Si ₄ Sn
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	525.63	571.73	1279.44	899.10
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	130(2)	100(2)	117(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$Pna2_1$
Z	4	4	4	4
a [Å]	16.6242(4)	14.0474(4)	15.8808(5)	25.4342(3)
b [Å]	9.1360(2)	22.5485(6)	14.7774(5)	9.56500(10)
c [Å]	21.6779(5)	27.1022(7)	23.6977(8)	19.6290(3)
α [°]	90	113.6040(10)	90	90
β [°]	101.7770(10)	95.4590(10)	107.598(2)	90
γ [°]	90	95.6420(10)	90	90
V [Å ³]	3223.10(13)	7742.6(4)	5301.0(3)	4775.31(10)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.178	1.098	1.127	1.216
μ [mm ⁻¹]	0.950	0.936	0.785	0.759
F(000)	1208	2768	1940	1856
Kristallgröße [mm]	0.230×0.210×0.190	0.220×0.200×0.170	0.220×0.200×0.160	0.190×0.170×0.160
Thetabereich [°]	2.819 – 27.366	2.224 – 31.494	1.803 – 27.490	1.601 – 29.611
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-11 \leq k \leq 11$ $-27 \leq l \leq 27$	$-20 \leq h \leq 20$ $-33 \leq k \leq 33$ $-39 \leq l \leq 38$	$-20 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-30 \leq l \leq 29$	$-33 \leq h \leq 35$ $-13 \leq k \leq 13$ $-26 \leq l \leq 27$
Gesammelte Reflexe	53525	291213	131244	72216
Unabhängige Reflexe	7226	50738	11810	12871
R _{int}	0.0364	0.0288	0.0234	0.0489
Vollständigkeit	99.8	99.7	99.9	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6442	0.7462, 0.6981	0.7456, 0.6921	0.7459, 0.7145
Parameter/Restraints	279/0	1466/0	549/0	455/1
R ₁ , ωR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0402, 0.0816	0.0331, 0.0740	0.0300, 0.0747	0.0266, 0.0505
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0529, 0.0849	0.0533, 0.0812	0.0420, 0.0816	0.0348, 0.0533
GooF bezogen auf F ²	1.122	1.008	1.055	1.018
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.881, -0.812	1.232, -0.854	0.496, -0.331	0.430, -0.247
CCDC	2153561	2153534	2153536	2153537

Tabelle 20: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **16**, **17**, **20** und **21**.

Verbindung	16	17	20	21
Empirische Formel	$C_{16}AlF_{36}O_4$, $C_{32}H_{67}O_2Si_4Sn$	$C_{48}H_{102}Si_8Sn_2 \cdot C_6H_6$	$C_{34}H_{60}Si_4SnW$	$C_{34}H_{60}PbSi_4W$
M [$\frac{g}{mol}$]	874.13	1682.07	1219.54	883.72
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	170(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Z	2	1	4	4
a [Å]	12.5225(4)	9.1345(2)	14.0202(3)	14.1275(2)
b [Å]	16.1355(5)	12.1875(3)	15.2042(4)	15.1718(3)
c [Å]	18.0799(5)	17.1264(3)	18.5679(4)	18.4897(3)
α [°]	103.153(2)	108.1370(10)	90	90
β [°]	100.644(2)	95.7350(10)	90	90
γ [°]	93.328(2)	104.1100(10)	90	90
V [Å ³]	3476.95(19)	1724.96(7)	3958.04(16)	3963.08(12)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.607	1.174	1.483	1.629
μ [mm ⁻¹]	0.588	0.892	3.676	7.284
F(000)	1692	644	1776	1904
Kristallgröße [mm]	0.180×0.170×0.150	0.220×0.210×0.180	0.272×0.207×0.160	0.185×0.137×0.066
Thetabereich [°]	1.664 – 24.640	2.912 – 28.152	2.631 – 27.215	2.884 – 30.527
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$	$-12 \leq h \leq 12$	$-17 \leq h \leq 17$	$-20 \leq h \leq 20$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-16 \leq k \leq 15$	$-19 \leq k \leq 19$	$-21 \leq k \leq 21$
	$-21 \leq l \leq 20$	$-22 \leq l \leq 22$	$-23 \leq l \leq 22$	$-26 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	59241	35182	61032	68665
Unabhängige Reflexe	11672	8352	8756	12077
R _{int}	0.0424	0.0215	0.0501	0.0478
Vollständigkeit	99.4	99.7	99.5	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	numerisch	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7451, 0.6928	0.7456, 0.6932	0.591, 0.435	0.645, 0.346
Parameter/Restraints	888/2	312/0	381/0	384/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0546, 0.1339	0.0219, 0.0583	0.0375, 0.0811	0.0282, 0.0583
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0739, 0.1469	0.0243, 0.0600	0.0472, 0.0861	0.0361, 0.0606
GooF bezogen auf F ²	1.032	1.065	1.109	1.030
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	1.707, -1.020	0.717, -0.536	3.026, -1.319	1.683, -1.037
CCDC	2153538	2153535		

Tabelle 21: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **22**, **24**, **25** und **27**.

Verbindung	22	24	25	27
Empirische Formel	C ₃₀ H ₅₄ BrCoGeOSi ₄	C ₄₅ H ₇₇ CoGeP ₃	C ₄₅ H ₇₇ CoP ₃ Sn	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₄₅ H ₇₇ CoP ₃ Sn · C ₆ H ₄ F ₂
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	972.22	754.52	842.52	888.62
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	4	4	4	2
a [Å]	8.7118(3)	15.8891(2)	15.9821(3)	13.0798(2)
b [Å]	13.0484(4)	14.6266(2)	14.6578(3)	16.4747(2)
c [Å]	33.5994(9)	21.2754(3)	21.3667(4)	20.5707(3)
α [°]	90	90	90	83.4320(10)
β [°]	96.046(2)	103.9530(10)	103.1920(10)	77.6790(10)
γ [°]	90	90	90	86.0400(10)
V [Å ³]	3798.2(2)	4798.58(11)	4873.33(16)	4297.62(11)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.319	1.166	1.211	1.442
μ [mm ⁻¹]	2.427	1.099	0.978	0.638
F(000)	1568	1804	1876	1904
Kristallgröße [mm]	0.385×0.190×0.108	0.192×0.147×0.091	0.286×0.180×0.152	0.341×0.229×0.116
Thetabereich [°]	2.404 – 27.489	1.445 – 27.543	3.072 – 26.370	3.057 – 27.484
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -43 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gesammelte Reflexe	76478	65560	90128	73454
Unabhängige Reflexe	8681	11008	9940	19496
R _{int}	0.0414	0.0882	0.0459	0.0474
Vollständigkeit	99.7	99.7	99.8	99.3
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6101	0.7456, 0.6987	0.866, 0.767	0.7457, 0.6896
Parameter/Restraints	437/137	476/0	498/7	1108/360
R ₁ , ωR_2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0432, 0.0922	0.0440, 0.0777	0.0252, 0.0580	0.0397, 0.0916
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0540, 0.0959	0.0851, 0.0898	0.0310, 0.0604	0.0582, 0.0994
GooF bezogen auf F ²	1.121	1.002	1.036	1.028
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.385, -0.932	0.984, -0.554	0.344, -0.332	0.980, -0.909
CCDC				

Tabelle 22: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **28a**, **28b**, **29** und **30**.

Verbindung	28a	28b	29	30
Empirische Formel	C ₃₃ H ₇₆ CoP ₃ Si ₄ Sn	C ₃₃ H ₇₆ CoP ₃ PbSi ₄	C ₃₆ H ₈₃ GeP ₄ RhSi ₄	C ₃₆ H ₈₃ P ₄ RhSi ₄ Sn
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	855.82	944.34	927.78	973.86
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$P2_1/n$
Z	4	4	16	4
a [Å]	9.4723(2)	9.4666(2)	72.3499(18)	20.6886(3)
b [Å]	21.1785(4)	21.1279(5)	12.5001(3)	12.4416(2)
c [Å]	24.2678(4)	24.4541(6)	23.0022(5)	21.4593(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	99.8870(10)	99.7190(10)	104.9390(10)	112.2720(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	4796.04(16)	4820.85(19)	20099.6(8)	5111.52(14)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.185	1.301	1.226	1.265
μ [mm ⁻¹]	1.086	4.050	1.171	1.052
F(000)	1808	1936	7872	2040
Kristallgröße [mm]	0.227×0.087×0.071	0.298×0.127×0.071	0.210×0.190×0.180	0.160×0.140×0.130
Thetabereich [°]	3.135 – 30.531	3.013 – 26.371	1.901 – 30.033	2.385 – 30.053
Indexbereich	–13 ≤ h ≤ 13	–11 ≤ h ≤ 11	–101 ≤ h ≤ 101	–29 ≤ h ≤ 29
	–30 ≤ k ≤ 29	–26 ≤ k ≤ 26	–17 ≤ k ≤ 17	–17 ≤ k ≤ 17
	–34 ≤ l ≤ 32	–30 ≤ l ≤ 30	–32 ≤ l ≤ 32	–29 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	50245	80553	184955	131308
Unabhängige Reflexe	14505	9836	29325	14895
R _{int}	0.0668	0.0436	0.0621	0.0449
Vollständigkeit	99.4	99.7	99.8	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.6960	0.7476, 0.6123	0.7460, 0.6688	0.7460, 0.6909
Parameter/Restraints	434/0	434/0	1167/4	446/2
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0460, 0.0719	0.0201, 0.0465	0.0530, 0.1107	0.0236, 0.0504
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0947, 0.0831	0.0244, 0.0482	0.0930, 0.1278	0.0346, 0.0545
GooF bezogen auf F ²	0.990	1.038	1.016	1.025
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.599, –0.533	2.016, –0.316	2.614, –3.059	0.841, –0.544
CCDC				

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **31**, **33**, **34** und **35**.

Verbindung	31	33	34	35
Empirische Formel	$C_{33}H_{77}BrGeIrP_3Si_4$	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{33}H_{77}GeIrP_3Si_4$ $\cdot C_6H_4F_2$	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{45}H_{77}GeIrP_3$ $\cdot C_6H_4F_2$	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{33}H_{77}IrP_3Si_4Sn$ $\cdot C_5H_{12}$
M [$\frac{g}{mol}$]	1023.95	1921.36	1953.12	1925.52
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2	2
a [Å]	9.4185(2)	14.1477(4)	13.1189(5)	13.2398(2)
b [Å]	19.3630(5)	16.5398(5)	16.5312(8)	17.9186(3)
c [Å]	13.1703(3)	19.9063(5)	20.4703(9)	19.4299(3)
α [°]	90	73.1600(10)	83.579(2)	79.5280(10)
β [°]	91.8060(10)	78.5310(10)	77.942(2)	77.9630(10)
γ [°]	90	89.1160(10)	86.174(2)	87.0490(10)
V [Å ³]	2400.68(10)	4364.9(2)	4309.9(3)	4432.65(12)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.416	1.462	1.505	1.443
μ [mm ⁻¹]	4.447	2.070	2.045	1.976
F(000)	1040	1936	1968	1940
Kristallgröße [mm]	0.212×0.157×0.088	0.173×0.171×0.135	0.308×0.173×0.146	0.186×0.176×0.166
Thetabereich [°]	3.516 – 32.077	1.288 – 26.373	2.496 – 26.373	2.087 – 27.483
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-28 \leq k \leq 27$ $-19 \leq l \leq 19$	$-17 \leq h \leq 17$ $-20 \leq k \leq 20$ $-24 \leq l \leq 24$	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-25 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 17$ $-23 \leq k \leq 22$ $-25 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	46487	129626	68208	70740
Unabhängige Reflexe	16308	17790	17584	20160
R _{int}	0.0359	0.0395	0.0598	0.0409
Vollständigkeit	99.6	99.8	99.8	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6357, 0.7463	0.7458, 0.6731	0.572, 0.754	0.6379, 0.7456
Parameter/Restraints	417/1	1075/725	1090/367	985/371
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0249, 0.0503	0.0407, 0.0936	0.0480, 0.1191	0.0527, 0.1291
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0285, 0.0511	0.0473, 0.0981	0.0626, 0.1269	0.0659, 0.1364
GooF bezogen auf F ²	1.016	1.038	1.053	1.050
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	1.913, -0.632	2.146, -1.937	2.556, -2.073	2.572, -2.248
CCDC	2208289		2208294	2208298

Tabelle 24: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **37**, **38**, **40** und **41**.

Verbindung	37	38	40	41
Empirische Formel	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₄₈ H ₈₆ IrP ₄ Pb [+ solvent]	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₅₄ H ₉₅ IrP ₃ Pb	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₅₄ H ₉₇ IrP ₃ Pb [+ solvent]	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₃₃ H ₇₉ GeIrP ₃ Si ₄ [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1925.52	2049.70	2099.86	2101.88
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Cc	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Z	2	4	2	8
a [Å]	13.2173(3)	17.1678(3)	13.4945(3)	14.2730(3)
b [Å]	16.8085(4)	18.9099(3)	18.6050(4)	32.5399(8)
c [Å]	21.1482(4)	27.7519(4)	20.6211(5)	37.8100(9)
α [°]	79.5560(10)	90	78.5360(10)	90
β [°]	82.8700(10)	95.5190(10)	71.3270(10)	98.9900(10)
γ [°]	87.9660(10)	90	69.7910(10)	90
V [Å ³]	4584.37(17)	8967.7(2)	4580.10(18)	17344.8(7)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.485	1.555	1.524	1.386
μ [mm ⁻¹]	3.441	3.503	3.429	2.075
F(000)	2036	4192	2100	7296
Kristallgröße [mm]	0.408×0.292×0.206	0.398×0.175×0.105	0.198×0.166×0.089	0.287×0.173×0.147
Thetabereich [°]	3.145 – 27.483	2.950 – 38.570	3.020 – 30.620	1.257 – 29.158
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -21 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ h ≤ 30 -33 ≤ k ≤ 31 -48 ≤ l ≤ 47	-19 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 26 -29 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 18 -40 ≤ k ≤ 44 -50 ≤ l ≤ 51
Gesammelte Reflexe	145478	172831	123276	337314
Unabhängige Reflexe	20984	44053	27969	46453
R _{int}	0.0358	0.0438	0.0750	0.0659
Vollständigkeit	99.8	99.8	99.7	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7468, 0.6114	0.7476, 0.5951	0.7461, 0.5846	0.587, 0.750
Parameter/Restraints	1129/544	1087/536	1082/1	1890/711
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0422, 0.1099	0.0362, 0.0786	0.0395, 0.0746	0.0660, 0.1255
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0497, 0.1165	0.0483, 0.0822	0.0809, 0.0844	0.1085, 0.1389
GooF bezogen auf F ²	1.029	1.002	1.000	1.117
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.483, -1.650	2.044, -1.795	1.880, -1.611	2.105, -2.635
CCDC				2208297

Tabelle 25: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **43**, **45**, **47** und **48**.

Verbindung	43	45	47	48
Empirische Formel	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₃₃ H ₈₀ GeIrNP ₃ Si ₄ C ₆ H ₄ F ₂	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₃₃ H ₈₁ GeIrN ₂ P ₃ Si ₄ [+ solvent]	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₃₃ H ₇₉ GeIrOP ₃ Si ₄	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ , C ₃₃ H ₇₉ IrOP ₃ Si ₄ Sn
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1809.29	1938.46	1839.32	1825.35
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	2	2	4	4
a [Å]	14.2316(4)	14.1173(3)	13.5265(3)	13.4895(3)
b [Å]	16.3160(5)	14.5184(3)	29.1770(6)	29.3424(7)
c [Å]	20.1185(6)	21.7431(5)	20.9879(4)	21.1320(5)
α [°]	72.480(2)	95.2730(10)	90	90
β [°]	79.550(2)	93.8510(10)	99.1470(10)	99.5010(10)
γ [°]	89.197(2)	96.0900(10)	90	90
V [Å ³]	4376.9(2)	4399.24(17)	8177.8(3)	8249.6(3)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.471	1.389	1.482	1.507
μ [mm ⁻¹]	2.065	2.048	2.203	2.122
F(000)	1956	1856	3680	3752
Kristallgröße [mm]	0.359×0.206×0.120	0.370×0.150×0.088	0.331×0.213×0.108	0.705×0.159×0.141
Thetabereich [°]	1.916 – 33.765	1.418 – 27.533	1.817 – 26.372	1.813 – 33.142
Indexbereich	–22 ≤ h ≤ 22 –25 ≤ k ≤ 25 –31 ≤ l ≤ 31	–18 ≤ h ≤ 18 –18 ≤ k ≤ 18 –28 ≤ l ≤ 28	–16 ≤ h ≤ 16 –36 ≤ k ≤ 36 –26 ≤ l ≤ 26	–20 ≤ h ≤ 20 –44 ≤ k ≤ 45 –32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte Reflexe	176819	97899	182816	308659
Unabhängige Reflexe	34481	20087	16666	31401
R _{int}	0.0365	0.0374	0.0515	0.0569
Vollständigkeit	99.7	99.6	99.7	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.524, 0.790	0.6749, 0.7456	0.6260, 0.7463	0.5679, 0.7476
Parameter/Restraints	1190/1476	939/4	1068/1607	1111/1790
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0382, 0.0881	0.0413, 0.0978	0.0328, 0.0758	0.0449, 0.1028
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0490, 0.0916	0.0532, 0.1027	0.0386, 0.0790	0.0527, 0.1084
GooF bezogen auf F ²	1.153	1.048	1.086	1.166
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.006, –1.696	1.721, –1.418	3.543, –1.136	3.020, –1.649
CCDC	2208291	2208292	2208301	2208295

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **50**, **51**, **54** und **55**.

Verbindung	50	51	54	55
Empirische Formel	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{33}H_{78}BrIrP_3Si_4Sn$	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{34}H_{77}GeIrOP_3Si_4$ [+ solvent]	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{33}H_{77}GeIrOP_3Si_4$ $\cdot C_5H_{12}$	$C_{32}H_{12}BF_{24},$ $C_{36}H_{86}GeIrNP_3Si_5$ $\cdot C_6H_4F_2$ [+ solvent]
M [$\frac{g}{mol}$]	1871.42	1934.28	1835.28	1895.42
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$Pccn$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	8	4	2	2
a [Å]	25.6267(5)	13.1157(2)	13.1792(3)	13.4308(3)
b [Å]	33.9714(6)	25.0656(4)	17.9859(4)	19.2405(4)
c [Å]	19.4414(4)	25.9241(4)	19.3669(4)	19.3718(4)
α [°]	90	90	79.8840(10)	99.2380(10)
β [°]	90	95.8610(10)	78.5640(10)	105.6090(10)
γ [°]	90	90	86.4700(10)	97.9800(10)
V [Å ³]	16925.2(6)	8478.1(2)	4427.93(17)	4670.76(17)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.518	1.438	1.422	1.428
μ [mm ⁻¹]	2.539	2.125	2.037	1.950
F(000)	7712	3696	1920	2032
Kristallgröße [mm]	0.265×0.165×0.111	0.300×0.129×0.072	0.432×0.262×0.196	0.300×0.291×0.166
Thetabereich [°]	1.966 – 27.507	1.579 – 27.485	2.080 – 26.372	2.781 – 26.372
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-43 \leq k \leq 43$ $-25 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 17$ $-32 \leq k \leq 32$ $-33 \leq l \leq 33$	$-16 \leq h \leq 16$ $-22 \leq k \leq 22$ $-24 \leq l \leq 24$	$-16 \leq h \leq 16$ $-24 \leq k \leq 24$ $-24 \leq l \leq 24$
Gesammelte Reflexe	198543	170466	105751	146489
Unabhängige Reflexe	19329	19375	18086	19061
R _{int}	0.1063	0.0580	0.0439	0.0395
Vollständigkeit	99.7	99.7	99.9	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6700, 0.7456	0.7471, 0.6777	0.7461, 0.5958	0.7468, 0.6437
Parameter/Restraints	991/894	978/354	1087/729	1215/1088
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0408, 0.0791	0.0653, 0.1414	0.0635, 0.1597	0.0375, 0.0912
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0741, 0.0922	0.0705, 0.1457	0.0723, 0.1671	0.0393, 0.0923
GooF bezogen auf F ²	1.025	1.211	1.057	1.074
$\Delta\rho_{\max,\min}$ [e·Å ⁻³]	1.899, -1.440	2.539, -2.304	2.557, -1.530	4.328, -0.935
CCDC	2208293			

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **56**, **57**, **58** und **59**.

Verbindung	56	57	58	59
Empirische Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{IrNP}_3\text{Si}_5\text{Sn}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{78}\text{GeIrP}_3\text{Si}_4$	$\text{C}_{33}\text{H}_{78}\text{GeIrP}_3\text{Si}_4$	$\text{C}_{33}\text{H}_{78}\text{IrP}_3\text{Si}_4\text{Sn}$
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2008.57	1940.58	945.01	945.01
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	4	4	8	4
a [Å]	13.6845(2)	9.7034(2)	34.7289(5)	12.4454(3)
b [Å]	20.5234(4)	19.9231(4)	12.5405(2)	18.7580(5)
c [Å]	30.4061(5)	24.7659(5)	22.2110(4)	21.6181(5)
α [°]	90	90	90	100.5640(10)
β [°]	90.9700(10)	91.1280(10)	95.7420(10)	103.9650(10)
γ [°]	90	90	90	91.738(2)
V [Å ³]	8538.4(3)	4786.86(17)	9624.7(3)	4799.9(2)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.510	1.311	1.304	1.372
μ [mm ⁻¹]	2.066	3.625	3.606	3.509
F(000)	3904	1944	3888	2016
Kristallgröße [mm]	0.274×0.193×0.104	0.186×0.141×0.066	0.182×0.179×0.080	0.253×0.131×0.110
Thetabereich [°]	2.808 – 32.206	1.312 – 27.483	2.086 – 29.126	1.980 – 26.731
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12$	$-47 \leq h \leq 45$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-30 \leq k \leq 30$	$-25 \leq k \leq 25$	$-16 \leq k \leq 17$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-45 \leq l \leq 45$	$-32 \leq l \leq 30$	$-30 \leq l \leq 30$	$-27 \leq l \leq 27$
Gesammelte Reflexe	387557	66318	74622	96752
Unabhängige Reflexe	30032	10977	12888	20289
R _{int}	0.0506	0.0650	0.0558	0.0573
Vollständigkeit	99.8	99.9	99.6	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7464, 0.6783	0.7461, 0.6514	0.7458, 0.6342	0.7458, 0.6439
Parameter/Restraints	1024/180	382/2	667/0	918/143
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0311, 0.0709	0.0559, 0.1243	0.0324, 0.0669	0.0562, 0.1052
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0416, 0.0752	0.0766, 0.1339	0.0486, 0.0732	0.0730, 0.1106
GooF bezogen auf F ²	1.041	1.104	1.028	1.210
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.141, -1.063	2.468, -2.123	1.263, -1.300	3.242, -1.527
CCDC				

Tabelle 28: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **60**, **61**, **62** und **63**.

Verbindung	60	61	62	63
Empirische Formel	$C_{42}H_{96}IrP_3Si_4Sn \cdot C_5H_{12}$	$C_{37}H_{81}IrOP_2Si_4Sn$	$C_{38}H_{81}IrO_2P_2Si_4Sn$	$C_{37}H_{84}BIrOP_2Si_4Sn$
M [$\frac{g}{mol}$]	991.11	1189.54	1027.20	1055.21
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pnma$	$P2_1/n$
Z	4	2	4	4
a [Å]	13.3326(2)	12.0193(3)	25.7861(6)	13.3772(3)
b [Å]	22.5297(4)	12.6486(3)	18.3283(4)	17.1121(4)
c [Å]	20.3855(3)	18.8678(4)	10.7792(2)	22.5711(5)
α [°]	90	86.6680(10)	90	90
β [°]	95.4370(10)	73.4460(10)	90	107.1030(10)
γ [°]	90	64.6390(10)	90	90
V [Å ³]	6095.84(17)	2477.78(10)	5094.42(19)	4938.3(2)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.296	1.377	1.376	1.400
μ [mm ⁻¹]	2.775	3.372	3.284	3.385
F(000)	2472	1048	2152	2128
Kristallgröße [mm]	0.232×0.215×0.197	0.361×0.315×0.154	0.242×0.240×0.144	0.285×0.198×0.116
Thetabereich [°]	3.144 – 27.102	2.982 – 29.608	3.318 – 33.154	3.163 – 32.048
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$	$-39 \leq h \leq 39$	$-19 \leq h \leq 19$
	$-24 \leq k \leq 28$	$-17 \leq k \leq 17$	$-28 \leq k \leq 28$	$-25 \leq k \leq 25$
	$-26 \leq l \leq 26$	$-26 \leq l \leq 26$	$-16 \leq l \leq 16$	$-33 \leq l \leq 33$
Gesammelte Reflexe	66512	63641	148848	156609
Unabhängige Reflexe	13402	13837	9952	17175
R _{int}	0.0520	0.0389	0.0396	0.0414
Vollständigkeit	99.7	99.5	99.4	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.6294, 0.7471	0.5581, 0.7459	0.6905, 0.7465	0.7463, 0.7007
Parameter/Restraints	561/3	592/9	251/0	537/1
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0256, 0.0601	0.0402, 0.0954	0.0250, 0.0514	0.0236, 0.0519
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0306, 0.0626	0.0513, 0.1040	0.0299, 0.0534	0.0361, 0.0568
GooF bezogen auf F ²	1.025	1.024	1.106	1.027
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	2.833, -0.966	1.609, -1.425	1.793, -1.715	1.564, -0.549
CCDC	2208299	2208296	2208300	

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **64**, **65**, **66** und **67**.

Verbindung	64	65	66	67
Empirische Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{75}\text{PSi}_4\text{Sn} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{PPbSi}_4$	$\text{C}_{64}\text{H}_{85}\text{GeLiOP}_2\text{Si}_4$	$\text{C}_{128}\text{H}_{170}\text{Li}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_8\text{Sn}_2$
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	914.18	918.45	1124.17	2340.55
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	2	2	1
a [Å]	16.9200(4)	9.75700(10)	13.9754(2)	13.8829(2)
b [Å]	13.2567(3)	12.0278(2)	14.4970(2)	14.6084(2)
c [Å]	23.4463(6)	20.5163(3)	19.2557(3)	19.0898(3)
α [°]	90	95.7950(10)	96.9440(10)	96.7190(10)
β [°]	91.522(2)	91.3390(10)	105.4750(10)	106.3120(10)
γ [°]	90	106.0500(10)	117.5350(10)	116.0650(10)
V [Å ³]	5257.2(2)	2298.71(6)	3194.85(9)	3205.40(9)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.155	1.327	1.169	1.212
μ [mm ⁻¹]	0.636	3.835	0.643	0.561
F(000)	1960	936	1196	1232
Kristallgröße [mm]	0.220×0.210×0.180	0.192×0.122×0.081	0.200×0.180×0.170	0.210×0.200×0.170
Thetabereich [°]	2.933 – 29.632	3.168 – 28.732	2.324 – 28.672	2.702 – 28.821
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$	$-18 \leq h \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-15 \leq k \leq 16$	$-19 \leq k \leq 19$	$-19 \leq k \leq 19$
	$-30 \leq l \leq 32$	$-25 \leq l \leq 27$	$-25 \leq l \leq 25$	$-25 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	98614	44237	97212	109136
Unabhängige Reflexe	14786	11813	16358	16610
R _{int}	0.0523	0.0561	0.0310	0.0259
Vollständigkeit	99.6	99.5	99.7	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.7180	0.7458, 0.6545	0.7458, 0.7182	0.7458, 0.6981
Parameter/Restraints	498/0	448/0	730/0	723/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0293, 0.0670	0.0327, 0.0525	0.0426, 0.1115	0.0260, 0.0663
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0458, 0.0729	0.0472, 0.0556	0.0518, 0.1184	0.0305, 0.0699
Goof bezogen auf F ²	1.064	1.009	1.033	0.999
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.492, -0.445	1.229, -0.956	1.220, -1.098	1.514, -1.370
CCDC				

Tabelle 30: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **69**, **70**, **72a** und **72b**.

Verbindung	69	70	72a	72b
Empirische Formel	$C_{60}H_{78}P_2Si_4Sn$	$C_{48}H_{86}P_2Si_4Sn$ [+ solvent]	$C_{60}H_{77}BrFeP_2Si_4Sn$	$C_{60}H_{77}IFeP_2Si_4Sn$ $\cdot C_5H_{12}$
M [$\frac{g}{mol}$]	1092.21	956.18	1226.98	1346.13
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	trigonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$R3$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Z	2	9	4	4
a [Å]	13.1687(2)	34.9828(7)	12.7161(2)	15.3470(3)
b [Å]	14.8498(2)	34.9828(7)	21.1952(4)	13.2010(3)
c [Å]	15.5121(2)	12.5153(3)	23.3780(4)	33.5021(5)
α [°]	90.5510(10)	90	99.5390(10)	90
β [°]	90.9650(10)	90	104.9580(10)	96.0860(10)
γ [°]	99.5570(10)	120	90.1190(10)	90
V [Å ³]	2990.67(7)	13264.2(6)	5996.51(18)	6749.1(2)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.213	1.077	1.359	1.337
μ [mm ⁻¹]	0.596	0.595	1.494	1.197
F(000)	1148	4590	2536	2776
Kristallgröße [mm]	0.230×0.180×0.170	0.314×0.181×0.144	0.200×0.190×0.170	0.200×0.190×0.180
Thetabereich [°]	2.593 – 27.389	2.920 – 32.035	1.920 – 27.933	1.222 – 27.468
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$	$-51 \leq h \leq 48$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 19$
	$-19 \leq k \leq 19$	$-52 \leq k \leq 52$	$-27 \leq k \leq 27$	$-17 \leq k \leq 12$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-18 \leq l \leq 18$	$-30 \leq l \leq 30$	$-38 \leq l \leq 43$
Gesammelte Reflexe	61917	70073	107821	43646
Unabhängige Reflexe	13425	17327	28466	15074
R _{int}	0.0423	0.0609	0.0419	0.0576
Vollständigkeit	99.6	88.4	99.5	99.3
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.7147	0.7184, 0.6613	0.7456, 0.6703	0.7456, 0.6696
Parameter/Restraints	623/0	487/1	1273/0	680/68
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0373, 0.0853	0.0434, 0.1048	0.0356, 0.0795	0.0507, 0.0971
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0500, 0.0910	0.0517, 0.1073	0.0452, 0.0833	0.0830, 0.1065
GooF bezogen auf F ²	1.060	1.001	1.061	1.059
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	1.814, -0.933	1.562, -1.236	2.871, -0.846	1.323, -1.138
CCDC				

Tabelle 31: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **73c**, **73e**, **73f** und **74a**.

Verbindung	73c	73e	73f	74a
Empirische Formel	$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{BrFeP}_3\text{Sn} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{BrFeP}_3\text{Sn}$ [+ solvent]	$2 (\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{FeIP}_3\text{Sn}) \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{83}\text{FeP}_2\text{Si}_4\text{Sn},$ $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$ $\cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_6)$
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1116.34	834.15	2242.60	2244.63
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	trigonal	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	1	2
a [Å]	9.8775(3)	15.2904(3)	12.7125(2)	12.607(4)
b [Å]	14.1651(4)	15.2904(3)	12.9903(2)	17.378(7)
c [Å]	18.0404(5)	10.1300(2)	14.7548(2)	25.557(8)
α [°]	92.420(2)	90	91.9700(10)	80.794(8)
β [°]	93.4330(10)	90	108.8970(10)	80.163(15)
γ [°]	103.6690(10)	120	90.7690(10)	77.157(8)
V [Å ³]	2444.10(12)	2051.06(9)	2303.13(6)	5336(3)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.517	1.351	1.617	1.397
μ [mm ⁻¹]	1.763	2.075	1.672	0.534
F(000)	1128	852	1120	2300
Kristallgröße [mm]	0.170×0.140×0.120	0.400×0.100×0.100	0.197×0.173×0.132	0.220×0.200×0.190
Thetabereich [°]	1.482 – 27.890	3.077 – 27.245	1.569 – 27.313	1.212 – 27.547
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 23$	$-19 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-13 \leq l \leq 12$	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 18$	$-16 \leq h \leq 16$ $-19 \leq k \leq 22$ $-32 \leq l \leq 33$
Gesammelte Reflexe	52826	18613	79073	85835
Unabhängige Reflexe	11599	2640	10272	24258
R _{int}	0.0392	0.0439	0.0233	0.0433
Vollständigkeit	99.7	85.7	99.7	99.1
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6883	0.7455, 0.6560	0.7455, 0.6620	0.7455, 0.6502
Parameter/Restraints	595/0	131/0	586/0	1287/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0387, 0.0895	0.0319, 0.0891	0.0195, 0.0527	0.0832, 0.1885
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0553, 0.0967	0.0390, 0.0905	0.0215, 0.0540	0.1002, 0.1967
GooF bezogen auf F ²	1.025	1.092	1.063	1.160
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.438, -1.366	1.077, -0.511	0.450, -0.827	3.160, -2.936
CCDC				

Tabelle 32: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **74b**, **75**, **76** und **77**.

Verbindung	74b	75	76	77
Empirische Formel	C ₆₇ H ₈₅ FeP ₂ Si ₄ Sn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄	C ₆₀ H ₇₇ FeP ₂ Si ₄ Sn · C ₄ H ₈ O [+ solvent]	C ₆₈ H ₈₉ P ₂ RhSi ₄ Sn · C ₄ H ₈ O	C ₇₈ H ₉₃ NiP ₃ Si ₄ Sn [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2102.44	1219.18	1374.42	1413.20
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Z	2	4	2	8
a [Å]	12.7274(5)	20.6657(5)	13.6017(2)	32.9456(14)
b [Å]	17.2791(6)	13.4542(3)	14.6458(2)	13.1113(5)
c [Å]	23.8467(8)	25.3853(7)	17.6133(3)	37.0759(15)
α [°]	73.341(2)	90	96.5920(10)	90
β [°]	80.968(2)	109.213(2)	99.4580(10)	99.673(2)
γ [°]	77.362(2)	90	94.7280(10)	90
V [Å ³]	4877.5(3)	6665.0(3)	3419.71(9)	15787.6(11)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.432	1.215	1.335	1.189
μ [mm ⁻¹]	0.578	0.749	0.765	0.715
F(000)	2148	2556	1436	5920
Kristallgröße [mm]	0.210×0.150×0.130	0.160×0.130×0.100	0.303×0.218×0.132	0.309×0.144×0.105
Thetabereich [°]	3.009 – 26.563	2.258 – 26.388	2.866 – 28.713	2.548 – 30.538
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$	$-25 \leq h \leq 23$	$-17 \leq h \leq 18$	$-47 \leq h \leq 47$
	$-21 \leq k \leq 21$	$-16 \leq k \leq 16$	$-19 \leq k \leq 19$	$-18 \leq k \leq 18$
	$-29 \leq l \leq 29$	$-31 \leq l \leq 31$	$-23 \leq l \leq 23$	$-52 \leq l \leq 52$
Gesammelte Reflexe	80645	54381	63423	274883
Unabhängige Reflexe	20082	13422	17460	48123
R _{int}	0.0980	0.1183	0.0284	0.0983
Vollständigkeit	99.6	99.3	99.6	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7454, 0.6823	0.7454, 0.6935	0.7458, 0.6994	0.7461, 0.6919
Parameter/Restraints	1205/0	673/0	806/262	1684/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0477, 0.0921	0.0545, 0.1226	0.0321, 0.0654	0.0419, 0.0874
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0947, 0.1084	0.1129, 0.1467	0.0504, 0.0734	0.0748, 0.0994
GooF bezogen auf F ²	1.007	1.003	1.021	1.004
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.014, -0.853	0.708, -0.676	0.740, -0.661	0.650, -0.623
CCDC				

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **78**, **79**, **80** und **81**.

Verbindung	78	79	80	81
Empirische Formel	$C_{78}H_{93}P_3PdSi_4Sn$ [+ solvent]	$C_{78}H_{93}P_3PtSi_4Sn$	$2(C_{62}H_{78}NiP_2S_3Si_4Sn)$ $\cdot 2(C_6H_6) \cdot C_5H_{12}$	$C_{61}H_{78}P_2PdS_2Si_4Sn$ $\cdot 2.5(C_6H_6)$
M [$\frac{g}{mol}$]	1460.91	1549.59	2770.62	1470.04
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	8	2	2	2
a [Å]	33.3286(8)	12.4968(2)	14.2572(3)	14.2661(4)
b [Å]	13.1421(3)	12.6352(2)	23.5734(5)	14.3691(4)
c [Å]	37.0805(9)	23.9588(4)	21.3965(4)	20.1277(5)
α [°]	90	94.5770(10)	90	105.7010(10)
β [°]	99.5210(10)	98.6320(10)	92.6940(10)	103.8460(10)
γ [°]	90	100.4610(10)	90	99.9090(10)
V [Å ³]	16017.8(7)	3655.70(10)	7183.2(3)	3730.76(18)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.212	1.408	1.281	1.309
μ [mm ⁻¹]	0.694	2.426	0.847	0.779
F(000)	6064	1580	2900	1526
Kristallgröße [mm]	$0.181 \times 0.096 \times 0.084$	$0.339 \times 0.183 \times 0.093$	$0.301 \times 0.129 \times 0.092$	$0.344 \times 0.300 \times 0.204$
Thetabereich [°]	2.761 – 27.109	2.861 – 30.543	1.890 – 27.527	3.061 – 35.030
Indexbereich	$-42 \leq h \leq 32$	$-17 \leq h \leq 17$	$-18 \leq h \leq 18$	$-23 \leq h \leq 23$
	$-16 \leq k \leq 16$	$-18 \leq k \leq 18$	$-26 \leq k \leq 30$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-44 \leq l \leq 47$	$-34 \leq l \leq 34$	$-27 \leq l \leq 26$	$-32 \leq l \leq 32$
Gesammelte Reflexe	173467	84213	101794	172581
Unabhängige Reflexe	35282	22047	16478	32412
R _{int}	0.1204	0.0801	0.0744	0.0373
Vollständigkeit	99.8	98.9	99.7	99.4
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6626	0.7461, 0.6521	0.7456, 0.6740	0.7469, 0.7082
Parameter/Restraints	1660/2	804/3	739/54	866/604
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0604, 0.1224	0.0407, 0.0753	0.0658, 0.1602	0.0266, 0.0645
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.1214, 0.1410	0.0683, 0.0830	0.1012, 0.1794	0.0347, 0.0694
GooF bezogen auf F ²	1.002	1.002	1.031	1.029
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	0.940, -0.853	1.311, -1.962	2.532, -2.583	1.782, -1.973
CCDC				

Tabelle 34: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **82**, **84**, **85** und **86**.

Verbindung	82	84	85	86
Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{AlF}_{36}\text{O}_4 \cdot \text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{P}_3\text{PdSi}_4\text{Sn}$ [+ solvent]	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{AuP}_3\text{Si}_4\text{Sn}) \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	$\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{BrP}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$ [+ solvent]	$\text{C}_{60}\text{H}_{77}\text{BrP}_2\text{PbSi}_4\text{Sn}$ [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2427.04	3317.26	1289.80	1377.32
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	1	2	2
a [Å]	15.6119(6)	12.8107(2)	13.7320(2)	13.7539(2)
b [Å]	20.4265(7)	13.1044(2)	15.8899(2)	15.8646(2)
c [Å]	36.3218(13)	26.4951(4)	16.0554(2)	16.0253(2)
α [°]	90	94.7220(10)	79.7840(10)	80.0170(10)
β [°]	90	90.4690(10)	79.6180(10)	80.0050(10)
γ [°]	90	116.3510(10)	88.7910(10)	88.7710(10)
V [Å ³]	11582.9(7)	3967.22(11)	3391.09(8)	3391.38(8)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.392	1.388	1.263	1.350
μ [mm ⁻¹]	0.563	2.327	1.476	3.586
F(000)	4888	1700	1316	1380
Kristallgröße [mm]	0.335×0.185×0.148	0.318×0.167×0.150	0.220×0.190×0.170	0.255×0.237×0.173
Thetabereich [°]	1.720 – 30.553	2.461 – 33.746	2.654 – 28.087	3.122 – 31.534
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-29 \leq k \leq 29$ $-51 \leq l \leq 51$	$-19 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-41 \leq l \leq 41$	$-17 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 21$	$-20 \leq h \leq 20$ $-23 \leq k \leq 23$ $-23 \leq l \leq 23$
Gesammelte Reflexe	187747	153466	60272	82913
Unabhängige Reflexe	35365	31359	16356	22194
R _{int}	0.0748	0.0392	0.0348	0.0469
Vollständigkeit	99.6	99.4	99.5	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	multi-scan	numerisch
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.6772	0.8305, 0.6970	0.7457, 0.7041	0.9771, 0.8924
Parameter/Restraints	1397/852	866/78	677/0	671/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0581, 0.1402	0.0245, 0.0516	0.0349, 0.0916	0.0330, 0.0796
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0687, 0.1457	0.0297, 0.0533	0.0441, 0.0983	0.0460, 0.0852
GooF bezogen auf F ²	1.088	1.020	1.049	1.031
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.139, -1.710	1.438, -1.295	3.009, -0.816	2.791, -2.394
CCDC				

Tabelle 35: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **87**, **88**, **89** und **I**.

Verbindung	87	88	89	I
Empirische Formel	$2(\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2) \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_{12})$	$\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{PbSi}_4\text{Sn} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$ [+ solvent]	$\text{C}_{48}\text{H}_{98}\text{Br}_4\text{Ge}_2\text{Si}_8$
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2638.34	1373.56	1254.96	1364.81
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	1	2	2	2
a [Å]	13.7885(3)	13.650(12)	13.5777(3)	9.2770(3)
b [Å]	15.8634(3)	15.829(13)	15.6921(3)	16.4676(6)
c [Å]	16.3229(3)	16.223(14)	16.4354(3)	22.6850(8)
α [°]	78.0140(10)	78.82(2)	80.7390(10)	95.244(2)
β [°]	78.2720(10)	77.98(2)	78.5710(10)	99.188(2)
γ [°]	86.9440(10)	86.73(4)	88.6400(10)	97.897(2)
V [Å ³]	3419.37(12)	3363(5)	3387.47(12)	3365.8(2)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.281	1.356	1.230	1.347
μ [mm ⁻¹]	0.884	3.027	0.891	3.438
F(000)	1374	1396	1292	1404
Kristallgröße [mm]	0.150×0.140×0.110	0.110×0.100×0.080	0.269×0.260×0.211	0.200×0.180×0.170
Thetabereich [°]	2.937 – 27.894	2.029 – 26.514	2.009 – 26.372	2.338 – 26.372
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-20 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 16$ $-19 \leq k \leq 19$ $-20 \leq l \leq 20$	$-16 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 20$	$-11 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 20$ $-28 \leq l \leq 28$
Gesammelte Reflexe	59820	43062	75477	79563
Unabhängige Reflexe	16168	13726	13741	13715
R _{int}	0.0440	0.0920	0.0447	0.0669
Vollständigkeit	99.6	99.9	99.3	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.7112	0.7454, 0.5676	0.7462, 0.7037	0.7465, 0.5899
Parameter/Restraints	708/135	692/3	650/2	583/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0445, 0.1041	0.0518, 0.1150	0.0300, 0.0773	0.0387, 0.1044
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0639, 0.1137	0.0905, 0.1302	0.0335, 0.0807	0.0451, 0.1069
Goof bezogen auf F ²	1.029	1.012	1.041	1.042
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.837, -3.777	3.298, -1.425	2.893, -1.284	1.272, -1.175
CCDC				

Tabelle 36: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **II**, **III**, **IV** und **V**.

Verbindung	II	III	IV	V
Empirische Formel	$C_{64}H_{138}Ge_2Li_2N_4O_4Si_8$	$C_{96}H_{196}Si_{16}Sn_2 \cdot 2(C_5H_{12})$	$C_{43}H_{39}BF_{24}IrO_2P_3$	$C_{32}H_{12}BF_{24} \cdot C_{50}H_{80}IrO_2P_2Pb$
M [$\frac{g}{mol}$]	1411.60	2181.68	1339.66	2037.73
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	2	1	4	2
a [Å]	20.7751(12)	13.3332(2)	13.4821(4)	13.6099(3)
b [Å]	9.1141(6)	16.2768(3)	25.3025(9)	16.7952(4)
c [Å]	23.6442(13)	16.5756(3)	15.1494(5)	19.5609(5)
α [°]	90	73.1210(10)	90	103.6250(10)
β [°]	106.301(3)	84.1330(10)	95.443(2)	100.4620(10)
γ [°]	90	76.4410(10)	90	95.8080(10)
V [Å ³]	4297.0(4)	3344.10(10)	5144.6(3)	4224.42(18)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.091	1.083	1.730	1.602
μ [mm ⁻¹]	0.851	0.554	2.811	3.699
F(000)	1528	1180	2624	2020
Kristallgröße [mm]	0.230×0.210×0.200	0.230×0.209×0.164	0.318×0.124×0.098	0.322×0.169×0.099
Thetabereich [°]	2.310 – 27.985	2.471 – 28.326	1.572 – 27.476	1.262 – 27.485
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 27$ $-12 \leq k \leq 12$ $-31 \leq l \leq 31$	$-17 \leq h \leq 17$ $-21 \leq k \leq 21$ $-22 \leq l \leq 22$	$-17 \leq h \leq 17$ $-32 \leq k \leq 32$ $-19 \leq l \leq 19$	$-17 \leq h \leq 17$ $-21 \leq k \leq 21$ $-25 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	66749	61803	96648	86658
Unabhängige Reflexe	10323	16481	11748	19341
R _{int}	0.0440	0.0539	0.0559	0.0455
Vollständigkeit	99.8	99.7	99.7	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6904	0.7457, 0.6989	0.7456, 0.6116	0.7462, 0.6193
Parameter/Restraints	456/18	596/133	759/720	1126/537
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0416, 0.0968	0.0476, 0.1163	0.0437, 0.0964	0.0394, 0.0990
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0645, 0.1071	0.0654, 0.1262	0.0550, 0.1008	0.0526, 0.1081
GooF bezogen auf F ²	1.030	1.035	1.140	1.040
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	0.979, -0.513	1.833, -1.646	1.679, -1.830	3.505, -3.020
CCDC				

Tabelle 37: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **VI**, **VII** und **VIII**.

Verbindung	VI	VII	VIII
Empirische Formel	$\text{C}_{86}\text{H}_{132}\text{Ir}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_8\text{Sn}_2 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$	$\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{NO}_2\text{P}_2\text{RhSi}_4\text{Sn}$ [+ solvent]	$\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{P}_2\text{PtSi}_4\text{Sn}$ [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2328.80	1243.18	1395.50
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	1	4	4
a [Å]	12.3346(2)	13.2090(2)	23.8139(9)
b [Å]	14.8078(2)	38.2717(6)	13.0257(5)
c [Å]	16.9422(3)	13.1527(2)	25.2775(9)
α [°]	77.5200(10)	90	90
β [°]	69.3790(10)	95.7780(10)	114.627(2)
γ [°]	75.9570(10)	90	90
V [Å ³]	2780.41(8)	6615.31(18)	7127.7(5)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.391	1.248	1.300
μ [mm ⁻¹]	2.989	0.785	2.458
F(000)	1186	2576	2848
Kristallgröße [mm]	0.133×0.099×0.059	0.268×0.202×0.126	0.392×0.270×0.218
Thetabereich [°]	2.949 – 27.110	1.880 – 34.973	2.520 – 30.513
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$	$-21 \leq h \leq 21$ $-61 \leq k \leq 61$ $-21 \leq l \leq 20$	$-34 \leq h \leq 33$ $-18 \leq k \leq 18$ $-36 \leq l \leq 36$
Gesammelte Reflexe	28697	188002	232326
Unabhängige Reflexe	11930	28821	21711
R _{int}	0.0285	0.0846	0.0492
Vollständigkeit	98.0	99.6	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6697	0.7469, 0.6895	0.7461, 0.6064
Parameter/Restraints	553/1	671/3	707/5
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0257, 0.0554	0.0521, 0.0949	0.0361, 0.0854
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0350, 0.0587	0.0773, 0.1014	0.0450, 0.0896
Goof bezogen auf F ²	1.014	1.124	1.139
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.362, -0.863	1.076, -1.796	1.716, -1.988
CCDC			

8 Literatur

- [1] S. Weiß, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2019**, *38*, 417–423.
- [2] M. Widemann, S. Jeggle, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2022**, *13*, 3999–4009.
- [3] M. Auer, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 5950–5961.
- [4] M. Auer, J. Bolten, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2023**, *14*, 514–524.
- [5] M. Auer, K. Zwettler, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, e202305951.
- [6] M. Auer, K. Zwettler, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Angewandte Chemie* **2023**, e202305951.
- [7] C. P. Sindlinger, *Reduktive Dehydrogenierung von Organozinnhydriden und Beiträge zur Chemie ihrer Derivate*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2015**.
- [8] K. M. Krebs, *Beiträge zur Chemie von Stannylene-Phosphor und Stannylene-Allyl Lewis-Paaren*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [9] J. Schneider, *Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von Tetrylen-Phosphor Lewis-Paaren*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [10] F. S. W. Aicher, *Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [11] J.-J. Maudrich, *Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden – Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [12] F. Diab, *Beiträge zur Chemie von Organogermaniumhydriden – Untersuchungen zur heterolytischen Ge–H-Bindungsspaltung sowie Reaktivität der ionischen Organodihydrogermanium-Verbindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.

- [13] S. P. Weiß, *Beiträge zur Chemie von niedervalenten Bleiverbindungen – Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität sterisch abgeschirmter, niedervalenter Organobleihydride*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [14] D. Raiser, *Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen – Doppelbindungen zwischen Germanium und Hauptgruppenelementen der Gruppen 13, 14 und 15*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [15] M. Widemann, *Koordinationschemie mit Germanium-, Zinn- und Bleihydriden – Untersuchungen zur Reaktivität von Metall-Wasserstoff-Bindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [16] M. Auer, *Darstellung eines arylsubstituierten Bleiallyls*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [17] M. Auer, *Reaktivitätsuntersuchung eines niedervalenten, arylstabilisierten Zinn-(II)-Kations*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [18] J. Barth, *Synthese und Stabilisierung des Bis(trimethylsilyl)methylzinndihydridokations*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [19] J. Caspers, *Reaktionen eines Organozinndihydrido-Anion mit Übergangsmetall-Halogeniden*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [20] J. Bolten, *Darstellung und Reaktivitätsuntersuchungen von Iridium-Germanium-Mehrfachbindungen*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [21] K. Zwettler, *Darstellung und Untersuchung von Zinn-Cobalt-Mehrfachbindungen*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [22] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**.
- [23] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [24] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, De Gruyter Studium, De Gruyter, **2010**.
- [25] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Auflage, De Gruyter, **2011**.
- [26] A. Allred, E. Rochow, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, 5, 264–268.
- [27] P. L. Timms, *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 387–389.

-
- [28] S.-H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 2551–2553.
- [29] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 5371–5377.
- [30] R. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [31] J. Hine, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 2438–2445.
- [32] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6162–6165.
- [33] R. Brückner, W. Zettlmeier, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.
- [34] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, **2012**.
- [35] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, **1950**.
- [36] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *36*, 36–59.
- [37] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*, 353–357.
- [38] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1061–1073.
- [39] E. von Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, *71*, 171–213.
- [40] E. Frankland, B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, *142*, 417–444.
- [41] C. Löwig, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1853**, *88*, 318–323.
- [42] C. Winkler, *Journal für Praktische Chemie* **1887**, *36*, 177–209.
- [43] A. Davies, *Organotin Chemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH, **2004**.
- [44] O. H. Johnson, *Chemical Reviews* **1951**, *48*, 259–297.
- [45] D. Quane, R. S. Bottei, *Chemical Reviews* **1963**, *63*, 403–442.
- [46] R. W. Leeper, L. Summers, H. Gilman, *Chemical Reviews* **1954**, *54*, 101–167.

- [47] H. Gilman, J. C. Bailie, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, *61*, 731–738.
- [48] M. Gazicki, G. Janowska, *Thin Solid Films* **1999**, *352*, 6–8.
- [49] Z. Rappoport, *The Chemistry of organic Germanium, Tin and Lead compounds*, Vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd., **2002**.
- [50] J. S. Thayer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, *76*, 265–295.
- [51] W. Bolanowska, J. M. Wiśniewska-Knypl, *Biochemical Pharmacology* **1971**, *20*, 2108–2110.
- [52] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [53] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [54] K. Balasubramanian, A. D. McLean, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 5117–5119.
- [55] K. Balasubramanian, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 5731–5738.
- [56] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250–3256.
- [57] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Dalton Transactions* **1976**, 2268–2274.
- [58] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Chemical Communications* **1976**, 261–262.
- [59] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *Dalton Transactions* **1986**, 2387–2394.
- [60] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 998–1001.
- [61] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5303–5315.
- [62] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5916–5921.
- [63] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [64] M. Driess, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 828–856.

-
- [65] V. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley-VCH, **2010**.
- [66] J.-D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chemical Science* **2015**, *6*, 6235–6244.
- [67] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1956**, *11*, 423–424.
- [68] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *286*, 237–242.
- [69] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 924–925.
- [70] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Chemical Communications* **1974**, 895–896.
- [71] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Chemical Communications* **1983**, 639–641.
- [72] C. Schaeffer Jr, J. Zuckerman, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 7160–7162.
- [73] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194.
- [74] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Transactions* **2007**, 2770–2778.
- [75] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6542–6545.
- [76] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Chemical Communications* **1973**, 317a.
- [77] C. Eaborn, T. Ganicz, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5621–5622.
- [78] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49–53.
- [79] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925.
- [80] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167–171.
- [81] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, *18*, 2999–3007.

- [82] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602–5606.
- [83] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874–2881.
- [84] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551–556.
- [85] T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel, N. Tokitoh, *Organometallics* **2015**, *34*, 2106–2109.
- [86] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *Chemical Communications* **1984**, 480–482.
- [87] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425–4428.
- [88] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Dalton Transactions* **1986**, 1551–1556.
- [89] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7236–7238.
- [90] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *611*, 264–271.
- [91] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6290–6299.
- [92] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372.
- [93] S. Nagase, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2014**, *87*, 167–195.
- [94] J.-D. Guo, T. Sasamori, *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13*, 3800–3817.
- [95] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 3524–3525.
- [96] H. Preut, F. Huber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1976**, *419*, 92–96.
- [97] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1785–1787.
- [98] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5930–5931.
- [99] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.

-
- [100] C. Weetman, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 1941–1954.
- [101] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettingner, E. Rivard, P. P. Power, *Chemical Communications* **2008**, 6042–6044.
- [102] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Science* **2009**, *325*, 1668–1670.
- [103] T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 3499–3503.
- [104] T. Y. Lai, L. Tao, R. D. Britt, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 12527–12530.
- [105] C. A. Kraus, W. N. Greer, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, *44*, 2629–2633.
- [106] C. A. Kraus, L. S. Foster, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, *49*, 457–467.
- [107] R. Duffy, A. K. Holliday, *Journal of the Chemical Society* **1961**, 1679–1682.
- [108] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2692–2696.
- [109] X. Wang, L. Andrews, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6581–6587.
- [110] E. Rivard, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 989–1003.
- [111] A. G. Davies, *Journal of Chemical Research* **2006**, *2006*, 141–148.
- [112] B. E. Eichler, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8785–8786.
- [113] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3204–3205.
- [114] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Transactions* **2008**, 4336–4343.
- [115] S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10238–10240.
- [116] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 144–151.
- [117] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettingner, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 16197–16208.

- [118] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3802–3805.
- [119] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1770–1781.
- [120] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10302–10309.
- [121] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 7065–7103.
- [122] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806–4811.
- [123] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2602–2605.
- [124] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 298–307.
- [125] S. Weiß, M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 4952–4958.
- [126] O. T. Summerscales, C. A. Caputo, C. E. Knapp, J. C. Fetting, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14595–14603.
- [127] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 4176–4197.
- [128] V. S. V. S. N. Swamy, S. Pal, S. Khan, S. S. Sen, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 12903–12923.
- [129] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry, K. Eriks, *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 437–443.
- [130] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 400–401.
- [131] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5001–5008.
- [132] I. Zharov, T.-C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12033–12046.
- [133] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 6730–6733.

-
- [134] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5314–5315.
- [135] M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Organometallics* **2011**, *30*, 1334–1339.
- [136] A. Rit, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 378–382.
- [137] R. J. Mangan, A. R. Davies, J. Hicks, C. P. Sindlinger, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Polyhedron* **2021**, *196*, 115006.
- [138] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 4426–4434.
- [139] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2655–2658.
- [140] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 789–899.
- [141] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [142] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [143] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [144] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 14178–14221.
- [145] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 13982–14024.
- [146] A. Massey, A. Park, *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 245–250.
- [147] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, *Chemistry Letters* **1981**, *10*, 579–580.
- [148] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, *57*, 2600–2604.
- [149] L. Carreras, L. Rovira, M. Vaquero, I. Mon, E. Martin, J. Benet-Buchholz, A. Vidal-Ferran, *RSC Advances* **2017**, *7*, 32833–32841.
- [150] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490–502.
- [151] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927–942.

- [152] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [153] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923–2931.
- [154] H. J. Reich, J. P. Borst, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 1–3.
- [155] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykko, T. Venkatachalam, E. Buncel, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5982–5985.
- [156] R. Cox, E. Janzen, W. Harrison, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1971**, *4*, 274–279.
- [157] T. Birchall, J. A. Vetrone, *Chemical Communications* **1988**, 877–879.
- [158] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 1459–1460.
- [159] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *Chemical Communications* **1993**, 554–555.
- [160] D. Pinchuk, J. Mathew, A. Kaushansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 10258–10262.
- [161] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *462*, 97–102.
- [162] R. Corriu, C. Guerin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *197*, C19–C21.
- [163] W. Reimann, H. G. Kuivila, D. Farah, T. Apoussidis, *Organometallics* **1987**, *6*, 557–565.
- [164] H. Gilman, C. W. Gerow, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 5435–5438.
- [165] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *433*, 49–61.
- [166] H. Gilman, C. W. Gerow, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 5509–5512.
- [167] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, *Heteroatom Chemistry* **1994**, *5*, 201–204.
- [168] H. Gilman, O. L. Marrs, S.-Y. Sim, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 4232–4236.

- [169] C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore, E. J. Soloski, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 619–621.
- [170] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Saito, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 4969–4975.
- [171] M. F. Connil, B. Jousseume, N. Noiret, M. Pereyre, *Organometallics* **1994**, *13*, 24–25.
- [172] H. G. Woo, W. P. Freeman, T. D. Tilley, *Organometallics* **1992**, *11*, 2198–2205.
- [173] C. Schneider, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *415*, 349–362.
- [174] W. C. Still, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1481–1487.
- [175] L. Turculet, *Pincer and Pincer-Type Complexes: PSiP Transition-Metal Pincer Complexes: Synthesis, Bond Activation, and Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd., **2014**.
- [176] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 1959–1968.
- [177] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [178] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Dalton Transactions* **1976**, 1020–1024.
- [179] G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Topics in Organometallic Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [180] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020*, 784–795.
- [181] P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. Gabbaï, D. Bourissou, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9892–9895.
- [182] M. Karimi, E. S. Tabei, R. Fayad, M. R. Saber, E. O. Danilov, C. Jones, F. N. Castellano, F. P. Gabbaï, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 22352–22358.
- [183] M. Karimi, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2022**, *41*, 642–648.
- [184] H. Kameo, S. Ishii, H. Nakazawa, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 11386–11392.
- [185] J. Takaya, S. Nakamura, N. Iwasawa, *Chemistry Letters* **2012**, *41*, 967–969.
- [186] H. Kameo, Y. Baba, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, *Organometallics* **2017**, *36*, 2096–2106.

- [187] E. Wächtler, S. Wahlicht, S. H. Privér, M. A. Bennett, B. Gerke, R. Pöttgen, E. Brendler, R. Gericke, J. Wagler, S. K. Bhargava, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 5316–5327.
- [188] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5th Edition, John Wiley & Sons, **2009**.
- [189] W. Petz, *Chemical Reviews* **1986**, *86*, 1019–1047.
- [190] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 11–49.
- [191] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *100*, 267–292.
- [192] T. E. Taylor, M. B. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 1576–1584.
- [193] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5106–5139.
- [194] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 717–774.
- [195] A. Marquez, J. Fernandez Sanz, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 2903–2909.
- [196] T. Matsubara, *Organometallics* **2001**, *20*, 1462–1471.
- [197] J. Baumgartner, C. Marschner, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**, *34*, 119–152.
- [198] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 775–783.
- [199] T. Matsubara, K. Hirao, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 679–689.
- [200] T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 7090–7091.
- [201] J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Chemical Communications* **1974**, 893–895.
- [202] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Dalton Transactions* **1976**, 2275–2286.
- [203] M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Chemical Communications* **1977**, 458–459.
- [204] K. K. Pandey, P. Patidar, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *702*, 59–66.
- [205] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1660–1668.

-
- [206] K. K. Pandey, A. Lledós, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2748–2759.
- [207] N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2003**, *24*, 832–836.
- [208] A. C. Filippou, D. Hoffmann, G. Schnakenburg, *Chemical Science* **2017**, *8*, 6290–6299.
- [209] S. Saini, A. Agarwal, S. K. Bose, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 17055–17075.
- [210] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 650–656.
- [211] R. S. Simons, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11966–11967.
- [212] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653–661.
- [213] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2243–2247.
- [214] A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5987–5991.
- [215] G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3058–3075.
- [216] A. C. Filippou, A. Barandov, G. Schnakenburg, B. Lewall, M. van Gastel, A. Marchanka, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 789–793.
- [217] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 323–329.
- [218] T. P. Dhungana, H. Hashimoto, M. Ray, H. Tobita, *Organometallics* **2020**, *39*, 4350–4361.
- [219] J. D. Queen, A. C. Phung, C. A. Caputo, J. C. Fetting, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 2233–2237.
- [220] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2778–2781.
- [221] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 445–447.
- [222] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339–3341.

- [223] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6512–6516.
- [224] H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita, M. Ray, S. Sakaki, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2930–2933.
- [225] Y. N. Lebedev, U. Das, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Organometallics* **2017**, *36*, 1530–1540.
- [226] A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11525–11528.
- [227] A. C. Filippou, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 5676–5686.
- [228] B. Blom, *Reactivity of Ylenes at Late Transition Metal Centers*, Dissertation, Cuvillier Verlag, Universität Bonn, **2011**.
- [229] M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, S. Klenner, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 5882–5889.
- [230] P. M. Keil, T. J. Hadlington, *Chemical Communications* **2022**, *58*, 3011–3014.
- [231] H. Hashimoto, K. Nagata, *Chemistry Letters* **2021**, *50*, 778–787.
- [232] I. Papazoglou, *Unprecedented tetrylidyne complexes of Group 6 and 10 metals*, Dissertation, Cuvillier Verlag, Universität Bonn, **2017**.
- [233] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *848*, 89–94.
- [234] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, *21*, 5622–5627.
- [235] L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352–356.
- [236] K. K. Pandey, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 3395–3403.
- [237] K. K. Pandey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *761*, 134–141.
- [238] K. Inomata, T. Watanabe, H. Tobita, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 14341–14344.
- [239] Q. Zhu, J. C. Fettingner, P. Vasko, P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4629–4636.

-
- [240] M. A. Stewart, C. E. Moore, T. B. Ditri, L. A. Labios, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Chemical Communications* **2011**, 47, 406–408.
- [241] E. T. Ouellette, A. Carpentier, I. Joseph Brackbill, T. D. Lohrey, I. Douair, L. Maron, R. G. Bergman, J. Arnold, *Dalton Transactions* **2021**, 50, 2083–2092.
- [242] P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, 13, 2898–2899.
- [243] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettingner, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 6316–6322.
- [244] R. C. Handford, M. A. Nesbit, P. W. Smith, R. D. Britt, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, 144, 358–367.
- [245] H.-J. Liu, J. Guihaumé, T. Davin, C. Raynaud, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 13991–13994.
- [246] P. W. Smith, R. C. Handford, T. D. Tilley, *Organometallics* **2019**, 38, 4060–4065.
- [247] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 4606–4607.
- [248] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, 28, 5082–5089.
- [249] N. J. Cooper, M. L. Green, *Dalton Transactions* **1979**, 1121–1127.
- [250] H. Turner, R. Schrock, J. Fellmann, S. Holmes, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 4942–4950.
- [251] H. F. Luecke, B. A. Arndtsen, P. Burger, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 2517–2518.
- [252] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Accounts of Chemical Research* **1996**, 29, 85–93.
- [253] K. G. Caulton, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 617, 56–64.
- [254] J.-J. Maudrich, M. Widemann, F. Diab, R. H. Kern, P. Sirsch, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 16081–16087.
- [255] A. Shinohara, J. McBee, T. D. Tilley, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 8081–8083.
- [256] H. Hashimoto, T. Tsubota, T. Fukuda, H. Tobita, *Chemistry Letters* **2009**, 38, 1196–1197.
- [257] M. E. Fasulo, T. D. Tilley, *Chemical Communications* **2012**, 48, 7690–7692.

- [258] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2015**, 51, 11421–11424.
- [259] M. R. Elsby, R. T. Baker, *Chemical Society Reviews* **2020**, 49, 8933–8987.
- [260] A. Maity, T. S. Teets, *Chemical Reviews* **2016**, 116, 8873–8911.
- [261] W. H. Harman, T.-P. Lin, J. C. Peters, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 1081–1086.
- [262] A. M. Poitras, S. E. Knight, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 1497–1500.
- [263] A. M. Poitras, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Transactions* **2019**, 48, 3074–3079.
- [264] T. Renner, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, **2007**.
- [265] Y. Takeuchi, I. Zicmane, G. Manuel, R. Boukherroub, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1993**, 66, 1732–1737.
- [266] A. L. Wilkins, P. J. Watkinson, K. M. Mackay, *Dalton Transactions* **1987**, 2365–2372.
- [267] B. Wrackmeyer, Academic Press, Band 38 von *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1999**, 203–264.
- [268] B. Wrackmeyer, Academic Press, Band 16 von *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1985**, 73–186.
- [269] B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 1275–1285.
- [270] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2015**, 6, 4737–4751.
- [271] B. Wrackmeyer, E. Kupče, G. Kehr, A. Sebald, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1992**, 30, 964–968.
- [272] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 562, 217–227.
- [273] B. Wrackmeyer, Academic Press, Band 47 von *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **2002**, 1–37.
- [274] B. Wrackmeyer, K. Horchler, Academic Press, Band 22 von *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1990**, 249–306.

-
- [275] B. Wrackmeyer, C. Stader, K. Horchler, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, *83*, 601–607.
- [276] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykko, T. Venkatachalam, E. Buncel, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5982–5985.
- [277] S. P. Constantine, H. Cox, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *Organometallics* **2000**, *19*, 317–326.
- [278] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964.
- [279] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785–6791.
- [280] K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 4628–4638.
- [281] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 9812–9826.
- [282] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 15758–15768.
- [283] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 3151–3155.
- [284] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, M. Ikeda, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 2729–2735.
- [285] K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3881–3884.
- [286] D. Seebach, H. Neumann, *Chemische Berichte* **1974**, *107*, 847–853.
- [287] N. Hayakawa, T. Sugahara, Y. Numata, H. Kawaai, K. Yamatani, S. Nishimura, S. Goda, Y. Suzuki, T. Tanikawa, H. Nakai, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 814–822.
- [288] K. Häberle, M. Dräger, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1987**, *42*, 323–329.
- [289] F. Diab, *Synthese und Umsetzungen eines arylsubstituierten Germanium(IV)trihydrids*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [290] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554–7566.

- [291] B. Zobel, A. Duthie, D. Dakternieks, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **2001**, *20*, 3347–3350.
- [292] R. Colton, D. Dakternieks, *Inorganica Chimica Acta* **1988**, *143*, 151–159.
- [293] M. Unno, Y. Kawai, H. Matsumoto, *Heteroatom Chemistry* **2001**, *12*, 238–243.
- [294] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [295] A. Finholt, A. Bond Jr, K. Wilzbach, H. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2692–2696.
- [296] C. Zeppek, J. Pichler, A. Torvisco, M. Flock, F. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *740*, 41–49.
- [297] K. Nagata, T. Murosaki, T. Agou, T. Sasamori, T. Matsuo, N. Tokitoh, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 12877–12880.
- [298] B. G. Steller, R. C. Fischer, M. Flock, M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. L. McMullin, N. A. Rajabi, K. Tiefling, A. S. S. Wilson, *Chemical Communications* **2020**, *56*, 336–339.
- [299] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739–2746.
- [300] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7249–7257.
- [301] M. Novák, L. Dostál, J. Turek, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžička, R. Jambor, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 5620–5628.
- [302] T. J. Hadlington, B. Schwarze, E. I. Izgorodina, C. Jones, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 6854–6857.
- [303] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3028–3031.
- [304] S. Wang, T. J. Sherbow, L. A. Berben, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 590–593.
- [305] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6586–6595.
- [306] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6596–6604.

- [307] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fetting, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, *36*, 3799–3805.
- [308] J. D. Erickson, T. Y. Lai, D. J. Liptrot, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 13656–13659.
- [309] L. Zhao, M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 11728–11735.
- [310] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 132–138.
- [311] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9543–9548.
- [312] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1288–1293.
- [313] Y. Xiong, T. Szilvási, S. Yao, G. Tan, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11300–11303.
- [314] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, R. Müller, M. Kaupp, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 4691–4699.
- [315] L. M. Walter, *Beiträge zur Chemie von Germanium- und Zinn-Organodihydridoanionen – Synthese und Reaktivität von germyl- und stannylsubstituierten Hauptgruppenelementverbindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [316] T. Iwamoto, J. Okita, C. Kabuto, M. Kira, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11604–11605.
- [317] B.-L. Lu, J.-M. Lu, M. Shi, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9328–9335.
- [318] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [319] M. Hülsmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 46–50.
- [320] P. J. Malinowski, T. Jaroń, M. Domańska, J. M. Slattey, M. Schmitt, I. Krossing, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 7766–7773.
- [321] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 83–90.
- [322] M. Henn, K. Jurkschat, R. Ludwig, M. Mehring, K. Peveling, M. Schürmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2940–2947.

- [323] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [324] M. Schleep, C. Hettich, D. Kratzert, H. Scherer, I. Krossing, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 10914–10917.
- [325] I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10253–10254.
- [326] J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6022–6023.
- [327] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2018**.
- [328] R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžicka, R. Jambor, *Organometallics* **2011**, *30*, 2405–2410.
- [329] C. P. Sindlinger, S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 4087–4091.
- [330] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 548–560.
- [331] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 2198–2202.
- [332] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 1019–1028.
- [333] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [334] H. Schneider, M. J. Krahfuß, U. Radius, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1282–1286.
- [335] R. C. Fischer, L. Pu, J. C. Fetting, M. A. Brynda, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11366–11367.
- [336] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fetting, R. H. Herber, P. P. Power, *Chemical Science* **2010**, *1*, 461–468.
- [337] L. G. Perla, J. M. Kulenkampff, J. C. Fetting, P. P. Power, *Organometallics* **2018**, *37*, 4048–4054.
- [338] H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1973**, *396*, 81–89.

-
- [339] S. Seebald, F. Möller, U. Schubert, G. Kickelbick, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1131–1142.
- [340] K. K. Pandey, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 3353–3361.
- [341] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 6167–6171.
- [342] C. Wallach, Y. Selic, B. J. L. Witzel, W. Klein, T. F. Fässler, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 13671–13675.
- [343] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. de Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 237–246.
- [344] H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie International Edition* **1970**, *9*, 903–904.
- [345] R. Hammer, H.-F. Klein, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1977**, *32*, 138–143.
- [346] D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **1982**, *1*, 1580–1586.
- [347] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, **2005**.
- [348] H.-F. Klein, *Angewandte Chemie International Edition* **1971**, *10*, 343–343.
- [349] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 5th Edition, Pearson, **2014**.
- [350] H. Klein, H. Karsch, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 473–477.
- [351] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7406–7410.
- [352] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1968**, *22*, 457–498.
- [353] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Physical Chemistry*, 11th Edition, Oxford University Press, **2018**.
- [354] C. M. Newton, D. G. Davis, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1975**, *20*, 446–457.
- [355] H.-F. Klein, *Angewandte Chemie International Edition* **1980**, *19*, 362–375.
- [356] S. Lee, P. J. Bray, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 2863–2873.

- [357] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5545–5547.
- [358] A. Merk, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15267–15271.
- [359] M. Gomberg, *Journal of the American Chemical Society* **1914**, *36*, 1144–1170.
- [360] J. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [361] C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373–5381.
- [362] M. A. Battiste, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 3780–3782.
- [363] A. Ledwith, M. Sambhi, *Chemical Communications (London)* **1965**, 64–65.
- [364] T. Beaumont, K. Davis, *Nature* **1970**, *225*, 632–632.
- [365] F. Gerson, W. Huber, K. Müllen, *Helvetica Chimica Acta* **1981**, *64*, 2766–2781.
- [366] T. Müller, M. Juhasz, C. A. Reed, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1543–1546.
- [367] Sicherheitsdatenblatt 1,2-Difluorobenzene, ThermoFisher SCIENTIFIC, aufgerufen am 17.08.2022.
- [368] B. V. Mork, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 357–360.
- [369] P. G. Hayes, Z. Xu, C. Beddie, J. M. Keith, M. B. Hall, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11780–11783.
- [370] R. S. Simons, J. C. Gallucci, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *654*, 224–228.
- [371] E. Calimano, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9226–9227.
- [372] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chemische Berichte* **1975**, *108*, 944–955.
- [373] Y. Tanimura, M. Sakuragi, T. J. Deming, K. Kuroiwa, *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 1635–1640.
- [374] J. S. Leigh, K. H. Whitmire, *Acta Crystallographica Section C* **1990**, *46*, 732–736.
- [375] J. M. Geller, J. H. Wosnick, I. S. Butler, D. F. Gilson, F. G. Morin, F. Bélanger-Gariépy, *Canadian Journal of Chemistry* **2002**, *80*, 813–820.

-
- [376] A. M. Stolzenberg, S. R. Workman, J. E. Gutshall, J. L. Petersen, N. Akhmedov, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6744–6754.
- [377] A.-M. Li, Y. Wang, D. O. Downing, F. Chen, P. Zavalij, A. Muñoz-Castro, B. W. Eichhorn, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 5824–5833.
- [378] H. Erlenmeyer, M. Leo, *Helvetica Chimica Acta* **1932**, *15*, 1171–1186.
- [379] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0*, Theoretical Chemical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2018**.
- [380] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- [381] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327.
- [382] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 224108.
- [383] C. C. Mokhtarzadeh, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 8100–8104.
- [384] M. M. Deegan, J. C. Peters, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 9531–9534.
- [385] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [386] V. García, M. A. Garralda, R. Hernández, M. Monge, E. Pinilla, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *476*, 41–46.
- [387] S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *Chemical Communications* **1986**, 1689–1690.
- [388] J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4065–4075.
- [389] A. L. Van Geet, *Analytical Chemistry* **1968**, *40*, 2227–2229.
- [390] A. L. Van Geet, *Analytical Chemistry* **1970**, *42*, 679–680.
- [391] P. H. M. Budzelaar, *gNMR 5.0*, IvorySoft, **2006**.
- [392] G. Binsch, H. Kessler, *Angewandte Chemie International Edition* **1980**, *19*, 411–428.
- [393] R. Abraham, E. Bishop, R. Richards, *Molecular Physics* **1960**, *3*, 485–494.

- [394] P. Diehl, J. Pople, *Molecular Physics* **1960**, *3*, 557–561.
- [395] T. W. Dingle, K. R. Dixon, *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 846–851.
- [396] J. Henoch, A. Auch, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, P. Sirsch, T. Block, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 4135–4145.
- [397] R. D. Adams, M. Chen, E. Trufan, Q. Zhang, *Organometallics* **2011**, *30*, 661–664.
- [398] P. Daw, T. Ghatak, H. Doucet, J. K. Bera, *Organometallics* **2013**, *32*, 4306–4313.
- [399] H. F. Luecke, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11008–11009.
- [400] C. J. Jameson, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1998**, *11*, 265–268.
- [401] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5450–5453.
- [402] G. H. Spikes, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, I. Nowik, R. H. Herber, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 9132–9136.
- [403] G. A. Zhurko, *ChemCraft*, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [404] G. t. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931–967.
- [405] *ADF 2022*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [406] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [407] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 962–975.
- [408] *ADF 2019.3*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [409] P. Jerabek, P. Schwerdtfeger, G. Frenking, *Journal of Computational Chemistry* **2019**, *40*, 247–264.
- [410] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46*, 194–201.
- [411] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.

-
- [412] A. L. Balch, F. Neve, M. M. Olmstead, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 3395–3402.
- [413] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1252–1258.
- [414] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 890–894.
- [415] W. Tolman, *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley, **2006**.
- [416] R. J. Somerville, J. Campos, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, *2021*, 3488–3498.
- [417] G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 1065–1079.
- [418] N. Gorgas, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 8770–8777.
- [419] B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 10262–10265.
- [420] D. You, F. P. Gabbaï, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6843–6846.
- [421] L. Escomel, I. Del Rosal, L. Maron, E. Jeanneau, L. Veyre, C. Thieuleux, C. Camp, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 4844–4856.
- [422] K. E. Litz, K. Henderson, R. W. Gourley, M. M. B. Holl, *Organometallics* **1995**, *14*, 5008–5010.
- [423] T. Hadlington, P. Keil, A. Soyemi, K. Weisser, C. Limberg, T. Szilvasi, *Cationic Tetrylene-Iron(0) Complexes: Access Points for Cooperative, Reversible Dihydrogen Activation and Open-Shell Iron(-I) Ferrato-Tetrylenes*, *ChemRxiv* (Open-Access-Preprint-Archiv), **2022**.
- [424] W.-P. Leung, K.-W. Kan, Y.-C. Chan, T. C. Mak, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 4571–4577.
- [425] P. Nie, Y. Li, Q. Yu, B. Li, H. Zhu, T.-B. Wen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 3892–3899.
- [426] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Organometallics* **2002**, *21*, 2940–2943.

- [427] R. Jambor, B. Kašná, S. G. Koller, C. Strohmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 902–908.
- [428] L. W. Pineda, V. Jancik, J. F. Colunga-Valladares, H. W. Roesky, A. Hofmeister, J. Magull, *Organometallics* **2006**, 25, 2381–2383.
- [429] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Chemical communications* **2010**, 46, 707–709.
- [430] D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 11776–11779.
- [431] D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang, C. M. Jensen, *Organometallics* **2001**, 20, 1144–1147.
- [432] P. Kläring, S. Pahl, T. Braun, A. Penner, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 6785–6791.
- [433] O. V. Ozerov, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 83–88.
- [434] O. Chernov, *Novel Molecular Si(II) Precursors for Synthesis of the First Compounds with Metal-Silicon Triple Bonds*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2012**.
- [435] A. C. Filippou, K. W. Stumpf, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, 31, 748–755.
- [436] J. I. van der Vlugt, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 2302–2322.
- [437] M. G. Scheibel, J. Abbeneth, M. Kinauer, F. W. Heinemann, C. Würtele, B. de Bruin, S. Schneider, *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 9290–9302.
- [438] M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Science* **2016**, 354, 730–733.
- [439] G. W. Margulieux, M. J. Bezdek, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 6110–6113.
- [440] L. Nurdin, Y. Yang, P. G. Neate, W. E. Piers, L. Maron, M. L. Neidig, J.-B. Lin, B. S. Gelfand, *Chemical Science* **2021**, 12, 2231–2241.
- [441] G. P. Connor, D. Delony, J. E. Weber, B. Q. Mercado, J. B. Curley, S. Schneider, J. M. Mayer, P. L. Holland, *Chemical Science* **2022**, 13, 4010–4018.
- [442] P. M. Keil, T. Szilvási, T. J. Hadlington, *Chemical Science* **2021**, 12, 5582–5590.
- [443] M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, 11685–11698.

-
- [444] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16272–16282.
- [445] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [446] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12268–12269.
- [447] P. Chase, D. Stephan, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [448] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2031–2034.
- [449] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [450] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3038–3046.
- [451] S. M. McCarthy, Y.-C. Lin, D. Devarajan, J. W. Chang, H. P. Yennawar, R. M. Rioux, D. H. Ess, A. T. Radosevich, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4640–4650.
- [452] J. Cui, Y. Li, R. Ganguly, A. Inthirarajah, H. Hirao, R. Kinjo, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16764–16767.
- [453] T. P. Robinson, S. De Rosa, Daniel M Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 13758–13763.
- [454] A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. Saleh, M. P. Blake, A. D. Schwarz, E. L. Kolychev, A. L. Thompson, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 4555–4564.
- [455] D. C. H. Do, A. V. Protchenko, M. Á. Fuentes, J. Hicks, P. Vasko, S. Aldridge, *Chemical Communications* **2020**, *56*, 4684–4687.
- [456] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 971–973.
- [457] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.
- [458] E. Morgan, D. F. MacLean, R. McDonald, L. Turculet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14234–14236.

- [459] C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10318–10319.
- [460] M. P. Betore, M. A. Casado, P. Garcia-Orduna, F. J. Lahoz, V. Polo, L. A. Oro, *Organometallics* **2016**, *35*, 720–731.
- [461] E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8542–8543.
- [462] Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11791–11794.
- [463] R. M. Brown, J. Borau Garcia, J. Valjus, C. J. Roberts, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6274–6277.
- [464] C. Gunanathan, D. Milstein, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 588–602.
- [465] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 798–800.
- [466] D. W. Stephan, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8526–8533.
- [467] A. Albinati, A. Musco, R. Naegeli, L. M. Venanzi, *Angewandte Chemie International Edition* **1981**, *20*, 958–959.
- [468] R. D. Adams, E. Trufan, *Organometallics* **2010**, *29*, 4346–4353.
- [469] M. J. Evans, F. M. Burke, P. M. Chapple, J. R. Fulton, *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 8293–8303.
- [470] N. A. Bell, F. Glockling, M. L. Schneider, H. M. M. Shearer, M. D. Willbey, *Acta Crystallographica Section C* **1984**, *40*, 625–628.
- [471] L. Pu, N. J. Hardman, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 5105–5109.
- [472] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Ikeda, M. Yoshioka, M. Biesemans, R. Willem, M. Minoura, M. Saito, *Canadian Journal of Chemistry* **2014**, *92*, 542–548.
- [473] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 361–365.
- [474] X.-X. Zhao, T. Szilvási, F. Hanusch, S. Inoue, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 15914–15917.
- [475] A. Růžička, Z. Padělková, P. Švec, V. Pejchal, L. Česlová, J. Holeček, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *732*, 47–57.

-
- [476] J. Henning, K. Eichele, R. F. Fink, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3904–3918.
- [477] M. K. Hays, R. Eisenberg, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2623–2630.
- [478] R. D. Adams, F. Fang, M. D. Smith, Q. Zhang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 2904–2909.
- [479] G. Durin, J.-C. Berthet, E. Nicolas, P. Thuéry, T. Cantat, *Organometallics* **2022**, *41*, 1786–1796.
- [480] T. Fukuda, H. Hashimoto, S. Sakaki, H. Tobita, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 188–192.
- [481] S. Takahashi, M. A. Ramos-Enríquez, E. Bellan, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, N. Nakata, D. Hashizume, V. Branchadell, T. Kato, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 18489–18493.
- [482] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *Chemical Communications* **1993**, 497–499.
- [483] G. C.-Y. Kim, R. J. Batchelor, X. Yan, F. W. B. Einstein, D. Sutton, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 6163–6172.
- [484] T. Deng, W. Mazumdar, Y. Yoshinaga, P. B. Patel, D. Malo, T. Malo, D. J. Wink, T. G. Driver, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 19149–19159.
- [485] T. Chlupatý, K. Brichová, M. A. Samsonov, Z. Růžicková, A. Růžicka, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 1879–1887.
- [486] O. Tardif, S. Kaita, *Dalton Transactions* **2008**, 2531–2533.
- [487] M. G. Klimpel, H. W. Görlitzer, M. Tafipolsky, M. Spiegler, W. Scherer, R. Anwander, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *647*, 236–244.
- [488] M. Okazaki, S. Ebina, *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 1089–1091.
- [489] J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, N. Maxted, M. Müller, *Dalton Transactions* **1998**, 387–392.
- [490] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 2569–2571.
- [491] S. G. Bott, D. M. Hoffman, P. Rangarajan, *Dalton Transactions* **1996**, 1979–1982.
- [492] S. K. Ignatov, N. H. Rees, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chemical Communications* **2004**, 952–953.

- [493] K. K. Pandey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 815-816, 23–34.
- [494] G. Wilkinson, R. A. Schunn, G. L. Henry, *Inorganic Syntheses: Carbonylhydrido-tris(triphenylphosphine)iridium(I)*, John Wiley & Sons, Ltd., **1972**.
- [495] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1992**, 30, 544–547.
- [496] M. Loza, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 2937–2941.
- [497] X.-L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. Eckert, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 5219–5229.
- [498] N. R. Wiedmaier, *Organometall-Pincer-Komplexe: Reaktionen mit Protonen und Wasserstoff*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [499] K. I. Gell, J. Schwartz, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 2687–2695.
- [500] R. H. Hill, R. J. Puddephatt, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 5797–5804.
- [501] D. J. Burkey, J. D. Debad, P. Legzdins, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 1139–1140.
- [502] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1998**, 17, 3838–3840.
- [503] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 938–955.
- [504] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, 37, 4810–4813.
- [505] E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Nature* **1954**, 173, 75–75.
- [506] J. T. B. H. Jastrzebski, M. van Klaveren, G. van Koten, *Organometallics* **2015**, 34, 2600–2607.
- [507] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 1795–1818.
- [508] H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, H. Nakazawa, *Organometallics* **2014**, 33, 5960–5963.
- [509] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2015**, 127, 6498–6541.

-
- [510] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [511] Z. Béni, R. Scopelliti, R. Roulet, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 935–937.
- [512] A. Koppaka, V. Yempally, L. Zhu, G. C. Fortman, M. Temprado, C. D. Hoff, B. Captain, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 307–321.
- [513] P. Muller, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [514] J. A. Labinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 4784–4795.
- [515] J. Halpern, *Accounts of Chemical Research* **1970**, *3*, 386–392.
- [516] S. C. Coste, B. Vlasisavljevich, D. E. Freedman, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 8195–8202.
- [517] C. Butzlaff, A. Trautwein, H. Winkler, in *Metallobiochemistry Part D: Physical and Spectroscopic Methods for Probing Metal Ion Environment in Metalloproteins*, Academic Press, Band 227 von *Methods in Enzymology*, **1993**, 412–437.
- [518] A. Ozarowski, S. A. Zvyagin, W. M. Reiff, J. Telser, L.-C. Brunel, J. Krzystek, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6574–6575.
- [519] K. J. Franz, S. J. Lippard, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9034–9040.
- [520] C.-H. Lin, C.-G. Chen, M.-L. Tsai, G.-H. Lee, W.-F. Liaw, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11435–11443.
- [521] C.-K. Chiang, K.-T. Chu, C.-C. Lin, S.-R. Xie, Y.-C. Liu, S. Demeshko, G.-H. Lee, F. Meyer, M.-L. Tsai, M.-H. Chiang, C.-M. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 8649–8661.
- [522] P. R. Edwards, C. E. Johnson, R. J. P. Williams, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 2074–2082.
- [523] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.
- [524] M. J. Dorantes, J. T. Moore, E. Bill, B. Mienert, C. C. Lu, *Chemical Communications* **2020**, *56*, 11030–11033.
- [525] M. T. Whited, N. P. Mankad, Y. Lee, P. F. Oblad, J. C. Peters, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2507–2517.

- [526] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2063–2067.
- [527] J. Fajardo, J. C. Peters, *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 1220–1227.
- [528] M. J. Bernal, M. Martín, E. Sola, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 2122–2128.
- [529] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [530] Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14946–14957.
- [531] A. Staubitz, A. P. Robertson, I. Manners, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [532] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1111–1121.
- [533] S. S. Mal, F. H. Stephens, R. T. Baker, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2922–2924.
- [534] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 8826–8829.
- [535] S. S. Mal, F. H. Stephens, R. T. Baker, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2922–2924.
- [536] K. M. Krebs, S. Freitag, J.-J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 83–95.
- [537] S. M. Greer, Ö. Üngör, R. J. Beattie, J. L. Kiplinger, B. L. Scott, B. W. Stein, C. A. Goodwin, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 595–598.
- [538] V. García, M. A. Garralda, E. Pinilla, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *545-546*, 93–97.
- [539] H. Kameo, S. Ishii, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31*, 2212–2218.
- [540] X.-Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, *25*, 4870–4877.
- [541] J. M. Praetorius, D. P. Allen, R. Wang, J. D. Webb, F. Grein, P. Kennepohl, C. M. Crudden, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3724–3725.
- [542] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Perkin Transactions 2* **1987**, S1–S19.
- [543] J. Takaya, N. Iwasawa, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 8814–8821.

-
- [544] J. Takaya, N. Iwasawa, *Organometallics* **2009**, *28*, 6636–6638.
- [545] J. Takaya, N. Iwasawa, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 5012–5018.
- [546] J. T. Christl, P. Roesle, F. Stempfle, P. Wucher, I. Göttker-Schnetmann, G. Müller, S. Mecking, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 17131–17140.
- [547] H. C. Clark, G. Ferguson, M. J. Hampden-Smith, H. Ruegger, B. L. Ruhl, *Canadian Journal of Chemistry* **1988**, *66*, 3120–3127.
- [548] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Chemical Communications* **1976**, 365–366.
- [549] U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6423–6424.
- [550] L.-C. Liang, P.-S. Chien, P.-Y. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 3082–3093.
- [551] H. V. Nanishankar, S. Dutta, M. Nethaji, B. R. Jagirdar, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6203–6210.
- [552] B. A. Prakasam, K. Ramalingam, R. Baskaran, G. Bocelli, A. Cantoni, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1133–1138.
- [553] T. Mukherjee, S. Sarkar, J. Marek, E. Zangrando, P. Chattopadhyay, *Transition Metal Chemistry* **2012**, *37*, 155–161.
- [554] H. Kameo, A. Mushiake, T. Isasa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 5004–5007.
- [555] *TopSpin*, Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, USA.
- [556] M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schröder, R. A. Fischer, *Dalton Transactions* **2005**, 44–54.
- [557] K. M. Krebs, J.-J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 8081–8088.
- [558] M. Zweigart, *unveröffentlichte Arbeiten*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [559] H. Li, M. J. Meziani, A. Kitaygorodskiy, F. Lu, C. E. Bunker, K. S. Fernando, E. A. Guliants, Y.-P. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3318–3322.
- [560] J. D. Queen, J. C. Fetting, P. P. Power, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10285–10287.

- [561] S. Wang, K.-Y. Liu, H.-J. Li, W.-C. Lee, S.-L. Huang, W.-C. Wu, F.-K. Shi, Y.-S. Cheng, I.-C. Lu, H.-J. Liu, *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 13096–13103.
- [562] A. Jana, H. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1106–1109.
- [563] B. R. Francis, M. L. H. Green, T. Luong-thi, G. A. Moser, *Dalton Transactions* **1976**, 1339–1345.
- [564] S. A. Butter, J. Chatt, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 1411–1415.
- [565] T. Herskovitz, C. Kampe, H. D. Kaesz, W. M. Seidel, *Inorganic Syntheses: 22. Carbon Dioxide Complexes of Rhodium and Iridium*, **1982**.
- [566] J. E. Field, T. J. Hill, D. Venkataraman, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 6071–6078.
- [567] J. L. Herdé, C. V. Senoff, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1971**, *7*, 1029–1031.
- [568] J. P. Collman, J. W. Kang, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 844–851.
- [569] L. Lochmann, J. Trekoval, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *326*, 1–7.
- [570] L. Noël-Duchesneau, N. Lugan, G. Lavigne, A. Labande, V. César, *Organometallics* **2014**, *33*, 5085–5088.
- [571] J. C. DeMott, W. Gu, B. J. McCulloch, D. E. Herbert, M. D. Goshert, J. R. Walensky, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, *34*, 3930–3933.
- [572] E. E. Korshin, G. Leitus, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7177–7189.
- [573] M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3454–3457.
- [574] C. M. Conifer, D. J. Law, G. J. Sunley, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Organometallics* **2011**, *30*, 4060–4066.
- [575] N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58*, 2442–2444.
- [576] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

-
- [577] *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [578] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [579] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837–838.
- [580] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849–854.
- [581] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 565.
- [582] D. F. Evans, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 2003–2005.
- [583] E. M. Schubert, *Journal of Chemical Education* **1992**, *69*, 62.
- [584] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd Edition, W.B. Saunders Ltd, **1992**.
- [585] G. Girolami, T. Rauchfuss, T. Rauchfuss, R. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*, University Science Books, **1999**.
- [586] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- [587] C. Piguet, *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 815.
- [588] A. Ionescu, J. Llandro, N. J. Darton, *Magnetic Nanoparticles in Biosensing and Medicine: Appendix: Units of Magnetic Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, **2019**.
- [589] D. H. Grant, *Journal of Chemical Education* **1995**, *72*, 39.
- [590] *Xenon*, Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, USA.
- [591] J. Weil, J. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, **2007**.
- [592] M. Planck, *Über irreversible Strahlungsvorgänge – Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Erster Halbband, Verlag der Königlichen Akademie der Wissenschaften, Berlin, **1899**.
- [593] *MATLAB*, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA.
- [594] B. Epel, A. Silakov, *KazanViewer*, University of Chicago and Pennsylvania State University, USA.
- [595] E. Bill, *julX, Program for Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max-Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Mülheim/Ruhr, Germany, **2008**.

- [596] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers Inc., New York, **1993**.
- [597] E. Bill, *Mfit*, Max-Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Mülheim/Ruhr, Germany.
- [598] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, **2010**.
- [599] J. P. Perdew, W. Yue, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800.
- [600] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098.
- [601] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [602] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [603] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [604] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [605] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [606] S. Wolff, T. Ziegler, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 895–905.
- [607] S. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe, E. Baerends, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7689–7698.
- [608] J. Autschbach, *Molecular Physics* **2013**, *111*, 2544–2554.
- [609] *ChemDraw*, PerkinElmer Corporation, Waltham, Massachusetts, USA.
- [610] Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin, *Namensgeber physikalischer Einheiten*, 127. Jahrgang, Heft 2, PTB-Mitteilungen, **2017**.
- [611] F. Cardarelli, M. Shields, K. (Firm), *Encyclopaedia of Scientific Units, Weights and Measures: Their SI Equivalences and Origins*, Springer London, **2003**.

9 Lebenslauf

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

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