

**Darstellung neuer Organometallhalogenide mit Elementen  
der 13. und 14. Gruppe des Periodensystems und Versuche  
zur Synthese von Organogermanolen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Holger Hohmeister**

aus Eschwege

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

Koreferent: Prof. Dr. F. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 2003

*Für meine Frau Birte, mein Baby, meine Eltern  
und Frenzy (15.8.1999 – 4.4.2003)*

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky im Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen in der Zeit von Juni 1998 bis März 2003 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

**Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky**

danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie die großzügige Unterstützung.

Für die Ausführung der spektroskopischen und analytischen Arbeiten danke ich den Herren Dr. D. Böhler (MS), T. Schuchardt (MS), Dr. G. Elter (NMR), R. Schöne (NMR), W. Zolke (NMR), H.-J. Feine (IR), M. Hesse (IR) und den Damen A. Rehbein (MS), H. Rusev (Analysen), S. Petrich (Analysen) und A. Wraage (Analysen).

Mein besonderer Dank gebührt den Herren Prof. Dr. J. Magull, Dr. M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. M. Witt für die ständige Hilfsbereitschaft und die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die Korrektur dieser Arbeit.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis, insbesondere den Herren Dr. D. H. Hamilton, Dr. H. Wessel, Dr. C. Rennekamp, Dr. J. Prust, Dr. S. D. Waezsada, Dr. W. Zheng, Dr. C. Manthey, J. Janssen, P. Lobinger, A. Stasch, T. Blunck und H. Zhu möchte ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft danken. Besonders danke ich meiner Frau B. Hohmeister sowie meinen Eltern für ihre Unterstützung. Ebenso danke ich allen Ungenannten, die zum Fortschreiten dieser Arbeit beigetragen haben.

---

**Inhaltsverzeichnis**

	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	I
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	VI
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	1
1.1.	Organoaluminiumfluoride	1
1.2.	Terphenyle und Vinamidine als Ligandensysteme	3
1.3.	Organasilanole und -germanole	5
1.4.	Sesquichalcogenide	5
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	7
<b>3.</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	8
<b>3.1.</b>	<b>Fluorierung von Alumazen <math>[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3</math> (<b>1</b>) mit <math>\text{Me}_3\text{SnF}</math></b>	<b>8</b>
3.1.1.	Darstellung von $[\text{FAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3 \text{ THF}$ ( <b>7</b> ) und $[\text{Me}_2\text{SnN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ ( <b>8</b> )	10
3.1.2.	Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von <b>7</b>	11
3.1.3.	Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von <b>8</b>	13
<b>3.2.</b>	<b>Versuch zur Umsetzung von <b>1</b> mit <math>n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{HF}_2]</math></b>	<b>15</b>
<b>3.3.</b>	<b>Umsetzung von <b>1</b> mit Borhalogeniden und Boranen</b>	<b>16</b>
3.3.1.	Umsetzung von <b>1</b> mit $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$	16
3.3.2.	Umsetzung von <b>1</b> mit $\text{Cl}_3\text{B}$ ; Darstellung von $[\text{ClAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3 \text{ THF}$ ( <b>9</b> )	17
3.3.3.	Umsetzung von <b>1</b> mit $\text{Br}_3\text{B}$ ; Darstellung von $[\text{BrAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3 \text{ THF}$ ( <b>10</b> )	18

---

3.3.4.	Versuch zur Umsetzung von <b>1</b> mit I <sub>3</sub> B	19
3.3.5.	Reaktion von <b>1</b> mit H <sub>3</sub> B·THF; Darstellung von [MeAlN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>3</sub> ·3 THF ( <b>11</b> )	19
<b>3.4.</b>	<b>Versuch zur Umsetzung von <b>1</b> mit PhSi(C≡CH)<sub>3</sub></b>	<b>20</b>
<b>3.5.</b>	<b>Darstellung und Hydrolyse von monoorganylsubstituierten Germaniumtrihalogeniden</b>	<b>21</b>
3.5.1.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1-iodbenzol ( <b>12</b> )	21
3.5.2.	Darstellung und Struktur von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtrichlorid (R*GeCl <sub>3</sub> ) ( <b>13</b> )	24
3.5.3.	Darstellung und Struktur von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtribromid (R*GeBr <sub>3</sub> ) ( <b>14</b> )	26
3.5.4.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtriiodid ( <b>15</b> )	27
3.5.5.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrifluorid ( <b>16</b> )	28
3.5.6.	Darstellung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeF <sub>3</sub> ( <b>17</b> )	29
<b>3.6.</b>	<b>Versuche zur Hydrolyse von Monoorganylgermaniumtrihalogeniden</b>	<b>29</b>
3.6.1.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit PhNH <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O	30
3.6.2.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit Pyridin und H <sub>2</sub> O; Darstellung von [(DippN(SiMe <sub>3</sub> )Ge) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ] ( <b>18</b> )	30
3.6.3.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31
3.6.4.	Umsetzung von (DippN(SiMe <sub>3</sub> )Ge(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH und H <sub>2</sub> O	31
3.6.5.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit KOH im Zwei-	32

---

	Phasensystem Ammoniak/Toluol	
3.6.6.	Umsetzung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid mit KOH/NH <sub>3</sub> ; Darstellung von [(R <sup>*</sup> Ge) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ] ( <b>19</b> )	32
<b>3.7.</b>	<b>Umsetzungen von Verbindungen mit niedervalenten Elementen der 14. Gruppe</b>	<b>33</b>
3.7.1.	Darstellung und Struktur von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacAlHBH <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	33
3.7.2.	Versuch zur Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacSnF ( <b>16</b> )	35
3.7.3.	Darstellung von ( <i>t</i> -BuSn) <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ( <b>21</b> )	36
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>38</b>
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>44</b>
5.0.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	44
5.0.2.	Physikalische Messmethoden	44
<b>5.1.</b>	<b>Umsetzungen von [MeAlN(2,6-<i>i</i>-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub> (<b>1</b>)</b>	<b>46</b>
5.1.1.	Darstellung von [FAlN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>3</sub> ·3 THF ( <b>7</b> ) und [Me <sub>2</sub> SnN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	46
5.1.2.	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von <b>1</b> mit <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> (HF <sub>2</sub> )	48
5.1.3.	Umsetzung von <b>1</b> mit F <sub>3</sub> B·OEt <sub>2</sub>	48
5.1.4.	Darstellung von [ClAlN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>3</sub> ·3 THF ( <b>9</b> )	48
5.1.5.	Darstellung von Darstellung von [BrAlN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>3</sub> ·3 THF ( <b>10</b> )	49
5.1.6.	Umsetzung von <b>1</b> mit I <sub>3</sub> B	50
5.1.7.	Umsetzung von <b>1</b> mit H <sub>3</sub> B·THF, Darstellung von [MeAlN(2,6- <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sub>3</sub> ·3 THF ( <b>11</b> )	51
5.1.8.	Umsetzung von <b>1</b> mit PhSi(C≡CH) <sub>3</sub>	51

---

<b>5.2.</b>	<b>Darstellung und Hydrolyse von monoorganylsubstituierten Germaniumtrihalogeniden</b>	<b>52</b>
5.2.1.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1-iodbenzol ( <b>12</b> )	52
5.2.2.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid ( <b>13</b> )	53
5.2.3.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtribromid ( <b>14</b> )	54
5.2.4.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtriiodid ( <b>15</b> )	55
5.2.5.	Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrifluorid ( <b>16</b> )	56
5.2.6.	Darstellung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeF <sub>3</sub> ( <b>17</b> )	56
<b>5.3.</b>	<b>Versuche zur Hydrolyse von Monoorganylgermaniumtrihalogeniden</b>	<b>57</b>
5.3.1.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit PhNH <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O	57
5.3.2.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> O in Gegenwart von Pyridin, Darstellung von [(DippN(SiMe <sub>3</sub> )Ge) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ] ( <b>18</b> )	58
5.3.3.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59
5.3.4.	Umsetzung von (DippN(SiMe <sub>3</sub> )Ge(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH mit H <sub>2</sub> O	59
5.3.5.	Umsetzung von DippN(SiMe <sub>3</sub> )GeBr <sub>3</sub> mit KOH im Zweiphasensystem Ammoniak/Toluol	60
5.3.6.	Umsetzung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid mit KOH/NH <sub>3</sub> , Darstellung von [(R <sup>*</sup> Ge) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ] ( <b>19</b> )	61

---

<b>5.4.</b>	<b>Umsetzungen von Verbindungen mit niedervalenten Elementen der 14. Gruppe</b>	<b>62</b>
5.4.1.	Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacAlHBH}_2$ ( <b>20</b> )	62
5.4.2.	Versuch zur Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacSnF}$	63
5.4.3.	Darstellung von $(t\text{-BuSn})_4\text{S}_6$ ( <b>21</b> )	63
<b>5.5.</b>	<b>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</b>	<b>65</b>
<b>6.</b>	<b>Röntgenographischer Anhang</b>	<b>67</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>73</b>

**Abkürzungsverzeichnis:**

Ar, Ar <sup>*</sup>	aromatischer Rest
arom.	aromatisch
Ber.	berechnet
<i>t</i> -Bu	Tertiärbutyl
Cp	Cyclopentyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
Gef.	gefunden
h	Stunden
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>m</i>	Masse
M	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrogramm
<i>n</i> -	normal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
R, R'	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
<i>z</i>	Ladung
$\delta$	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

## 1. Einleitung

### 1.1. Organoaluminiumfluoride

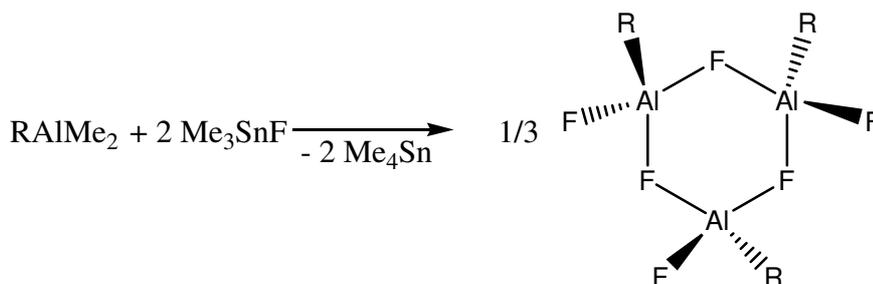
Aluminiumtrichlorid ist ein gängiges Edukt für die Darstellung von Aluminiumverbindungen, was mit der guten Löslichkeit in koordinierenden organischen Lösungsmitteln und dem niedrigen Schmelzpunkt erklärt werden kann.<sup>[1]</sup> Aluminiumtrifluorid hat verglichen damit einen um 1000 °C höheren Schmelzpunkt und ist wesentlich unreaktiver. Ferner ist die Aluminium-Fluor-Bindung (532 kJ/mol) eine der thermodynamisch stabilsten überhaupt,<sup>[2]</sup> weshalb direkte Reaktionen mit metallierten organischen Liganden nicht möglich sind.<sup>[3]</sup>

Aus diesen Gründen waren in organischen Lösungsmitteln lösliche Organoaluminiumfluoride bis in die 50er Jahre des letzten Jahrhunderts nahezu unbekannt. Als erste berichteten Ziegler et al. 1955 über die Darstellung neutraler Organoaluminiumfluoride, synthetisiert durch Metathese von Organoaluminiumchloriden mit NaF.<sup>[4-7]</sup> In einem Patent von 1957 berichtete Ziegler von der Darstellung des  $R_2AlF$ , ohne näher auf die spektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Verbindung einzugehen.<sup>[5]</sup> In weiteren Patenten stellte er weitere Organoaluminiumfluoride bzw. Diorganoaluminiumfluoride vor.<sup>[8,9]</sup>

Andere Möglichkeiten, Organoaluminiumfluoride darzustellen, sind Umsetzungen von Alkylaluminium-Verbindungen mit  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,<sup>[10,11]</sup>  $SiF_4$ ,  $R_2SiF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $SbF_3$ ,  $PbF_2$ .<sup>[12]</sup> Auch mit Fluorierungsmitteln wie  $XeF_2$ <sup>[13]</sup> und Laserphotosensitiviertem  $SF_6$ <sup>[14]</sup> sind sie erhältlich.<sup>[15]</sup>

Vor einigen Jahren wurde im Arbeitskreis Roesky  $Me_3SnF$  zur Darstellung von Fluorverbindungen der Gruppen 4 – 6 und Hauptgruppenfluoriden eingeführt.<sup>[16-21]</sup> Der Vorteil dieses Reagenzes ist, dass der Verlauf der Reaktion durch „Auflösen“ des in organischen Lösungsmitteln schlecht löslichen  $Me_3SnF$  beobachtet werden kann und dass  $Me_3SnF$  als selektives Fluorierungsreagenz wirkt. Werden wie z. B. im Falle von Fluoriden der Gruppe 4, die entsprechenden Chloride verwendet, so ist es möglich, das bei der Reaktion entstandene  $Me_3SnCl$  wieder zu recyceln oder durch Reaktion mit NaF wieder in das Fluorid zu überführen.<sup>[16-21]</sup>

Auf diesen Erfahrungen aufbauend gelang es in unserem Arbeitskreis, mono- und difluorierte Aminoalane<sup>[22]</sup> und Trisylaluminiumdifluoride (Trisyl =  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ )<sup>[23]</sup> darzustellen. Die Fluoride sind durch Metathesereaktion aus den entsprechenden Dimethylverbindungen des Aluminiums erhältlich. (Schema 1.)



R = DippN(SiMe<sub>3</sub>)<sup>[22]</sup> bzw.

R =  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ <sup>[23]</sup>

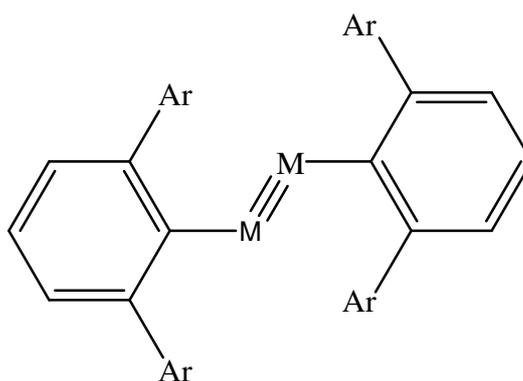
Schema 1.

Das bei der Reaktion entstehende Tetramethylstannan ist leicht flüchtig und somit einfach von den Produkten zu trennen. Die Difluoride liegen in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln als fluorverbrückte Trimere vor, während die Dimethylalane als Dimere auftreten.<sup>[22,23]</sup> Darüber hinaus weisen sie ein äusserst interessantes Reaktionsverhalten auf: Durch THF-Spaltung konnte die Bildung von  $\text{Al}_6\text{F}_{12}$ -Tetrakisheptaedern mit einem Sauerstoffatom im Zentrum beobachtet werden.<sup>[24]</sup> In Anlehnung an Pearsons Konzept der harten und weichen Säuren und Basen<sup>[25,26]</sup> wurde der Komplex  $[(\text{PhMe})_3\text{Ag}]^+[\{((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAI})_2\text{F}_5\}_2\text{Li}]^-$  erhalten und strukturell charakterisiert.<sup>[27]</sup> Darüber hinaus gelang die Darstellung des Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}](\mu\text{-F})[\text{F}_2\text{AlC}(\text{SiMe}_3)_3]$ .<sup>[28]</sup> Eine mögliche Anwendung für solche Verbindungen besteht in der Olefinpolymerisation als Ziegler-Natta-Katalysatoren.<sup>[29,30]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Fluoratome einzuführen, ist die Umsetzung mit  $(\text{Me}_2\text{AlF})_4$ . So konnte durch Umsetzung mit DippNH<sub>2</sub> ein achtatomiger Ring mit fluorverbrückten Aluminiumzentren erhalten werden.<sup>[31]</sup> Die anschließende Pyrolyse ergab unter Eliminierung von DippNH<sub>2</sub> ein Heterokuban.<sup>[32]</sup>

## 1.2. Terphenyle und Vinamidine als Ligandensysteme

Terphenyle und  $(\text{Dipp})_2\text{NacNac}$  als Ligandensysteme stehen seit Jahren im Mittelpunkt einer Vielzahl von Untersuchungen. Ein Grund liegt in der Eigenschaft dieser Gruppen Elemente in ungewöhnlichen Oxidationsstufen bzw. Doppelbindungssysteme der schwereren Elemente zu stabilisieren.<sup>[33-37]</sup> So gelang Power et al. die Stabilisierung von Verbindungen mit Doppelbindungen schwerer Elemente der 15 Gruppe (Arsen, Antimon und Bismut).<sup>[38]</sup> Auch mit Elementen der Gruppe 14 wie Germanium, Zinn und Blei konnten Verbindungen dargestellt werden, die interessante Bindungsverhältnisse enthalten. Hier sind insbesondere Alkin-analoge Verbindungen von Interesse, in welchen der Kohlenstoff durch die schwereren Homologen wie Germanium, Zinn und Blei ersetzt ist. Erhältlich waren auf diese Weise 2,6-Trip<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>PbPbC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub> (Trip = 2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),<sup>[39]</sup> Dipp<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>SnSnC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Dipp<sub>2</sub> (Dipp = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[40]</sup> und 2,6-Dipp<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>GeGeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Dipp<sub>2</sub> (Dipp = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),<sup>[41]</sup> die auch strukturell charakterisiert werden konnten. Dadurch konnten wichtige Aspekte über die Natur solcher Bindungen bei Hauptgruppenelementen gewonnen werden.<sup>[42-46]</sup> Gemein ist den Verbindungen, dass die Liganden *trans*-gebunden (Schema 2) und die Metall-Metall-Bindungslängen kürzer als Einfachbindungen sind.



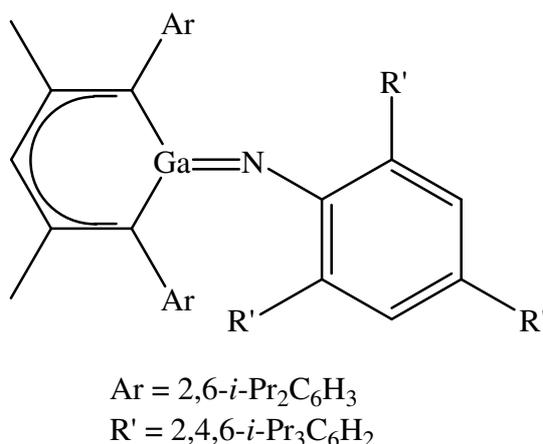
M = Pb, Ar = 2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[39]</sup>

M = Ge, Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>[40]</sup>

M = Sn, Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>[41]</sup>

Schema 2. Alkinanaloge Verbindungen der schwereren Elemente der 14. Gruppe

Wie die Terphenyle erlangten in den letzten Jahren Vinamidine wie  $(\text{Dipp})_2\text{NacNac}$  (= 2-[(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NH]-4-((2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N]C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>) als Liganden aufgrund ihres sterischen Anspruches als auch ihrer chelatisierenden Eigenschaften zunehmende Bedeutung in der Organometallchemie.<sup>[47-56]</sup> Vinamidine sind in der Lage, niedrige Oxidationsstufen von Elementen der 13. Gruppe zu stabilisieren. Kürzlich gelang in unserem Arbeitskreis die Darstellung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacAl(I)}$ , dem ersten Beispiel einer bei Raumtemperatur stabilen monomeren Aluminium(I)-Verbindung.<sup>[57]</sup> Ein weiteres interessantes Beispiel für Vinamidin-Komplexe ist ein Bor-Magnesium-Vinamidin Komplex, in welchem das Magnesium sechs- und achtfach koordiniert ist.<sup>[58]</sup> Vor kurzem beschrieben Power et al. die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten Verbindung mit Gallium-Stickstoff-Doppelbindung, wobei sowohl das Vinamidin als auch das Trip-Terphenyl als stabilisierende Ligandensysteme Verwendung fanden.<sup>[59]</sup> (Schema 3.)



Schema 3. Darstellung der ersten Verbindung mit einer Ga-N-Doppelbindung

Ferner gelang die strukturelle Charakterisierung von Verbindungen mit einer formalen Doppelbindung zwischen halogensubstituierten Elementen der Gruppe 14 und 16  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacM(=E)X}$  mit  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}$ ). Durch anschließende Umsetzung mit Organyllithium-Verbindungen sind die entsprechenden Organoderivate erhältlich, ohne dass zusätzlich ein sterisch anspruchsvoller Ligand eingeführt werden muss.<sup>[60]</sup>

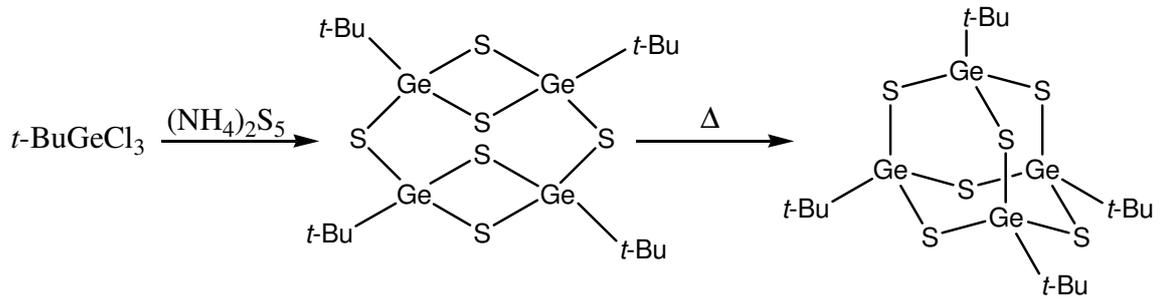
### 1.3. Organosilanole und –germanole

Organosilanole sind seit langem bekannt<sup>[61-63]</sup> und haben insbesondere als Siloxane eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[64-67]</sup> In den letzten Jahren konnte die Chemie der Silanole in unserem Arbeitskreis durch die Einführung kondensationsstabiler und in gängigen Lösungsmitteln löslicher Silantriole erweitert werden,<sup>[68,69]</sup> darstellbar durch Hydrolyse der entsprechenden Organotrichlorosilane in Anwesenheit einer Base.<sup>[68,69]</sup> Durch Reaktion mit einfachen Metallalkylen bzw. –hydriden ließen sich unter Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung zahlreiche molekulare Modellverbindungen für zeolithische Materialien synthetisieren und strukturell charakterisieren.<sup>[70-72]</sup>

Im Gegensatz dazu sind nur wenige Beispiele<sup>[73-79]</sup> für Germanole bekannt. Ein Grund hierfür ist die höhere Tendenz zur Selbstkondensation.<sup>[74,80]</sup> Puff et al. gelang durch Hydrolyse von  $t\text{-Bu}_2\text{GeCl}_2$  die Darstellung des Germandiols  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,<sup>[80]</sup> durch Dehydratisierung konnten sie das Produkt  $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$  erhalten. Im Arbeitskreis Jurkschat konnte durch Hydrolyse von  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2$  das Germandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  und dessen Kondensationsprodukt  $(t\text{-Bu}_2\text{GeOH})_2\text{O}$  dargestellt werden.<sup>[78]</sup> Power et al. beobachteten bei der Umsetzung von  $\text{R}_2\text{Ge}$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{NO}$  die Weiterreaktion des entstandenen Germanons durch Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  zum Germandiol  $\text{R}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ .<sup>[81]</sup>

### 1.4. Sesquichalcogenide

Organosubstituierte Sesquichalcogenide mit Elementen der 14. Gruppe  $(\text{RE})_{2n}\text{Y}_{3n}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) sind seit langem sowohl von wissenschaftlichem als auch von anwendungstechnischem Interesse.<sup>[82-85]</sup> Ein besonderer Weg Sesquichalcogenide darzustellen, ist die Umsetzung von  $t\text{-BuGeCl}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ , dabei entstand ein polyedrisches Gerüst mit „Doppeldecker“-Struktur. (Schema 4.) Weiteres Erhitzen dieser Verbindung ergab eine Verbindung mit adamantanartigem Gerüst.<sup>[85]</sup>



Schema 4.

Im Arbeitskreis Matsumoto wurde  $\text{Li}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) eingesetzt, um Sesquichalcogenide darzustellen.<sup>[84]</sup> Auch bei diesen Reaktionen entstanden sowohl adamantanartige- als auch „Doppeldecker“-Strukturen. Einen anderen Weg beschrieben Roesky et al.. Hierbei wurde Schwefel bzw. Selen in situ durch Ammoniak zu den entsprechenden Sulfiden bzw. Seleniden reduziert.<sup>[86]</sup>

## **2. Aufgabenstellung**

Ziel dieser Arbeit war die vollständige Fluorierung, Chlorierung, Bromierung und Iodierung eines Iminoalans und mögliche Charakterisierung aller dabei entstehenden Produkte.

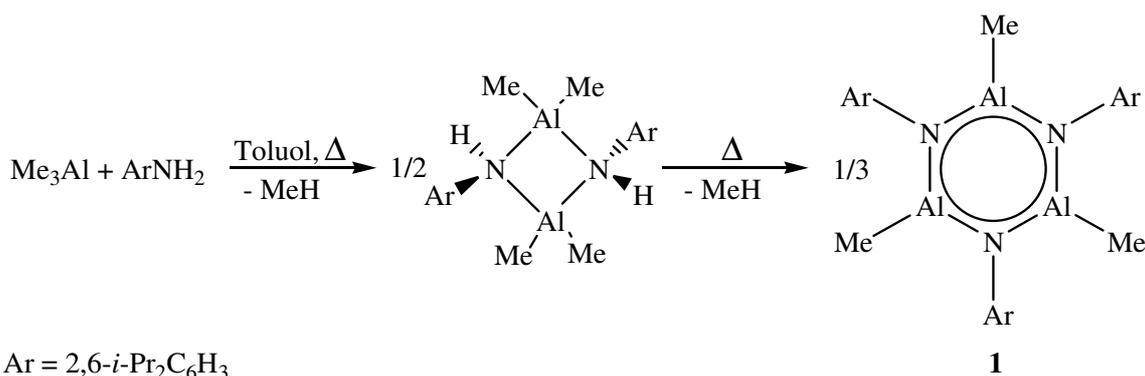
Ein weiteres Ziel war die Darstellung von monoorganylsubstituierten Germaniumhalogeniden. Durch Hydrolyse sollte die Synthese von stabilen Germanolen untersucht werden.

Ebenfalls von Interesse war es, das Reaktionsverhalten von Verbindungen mit niedervalenten Elementen der Gruppe 14 zu untersuchen.

### 3. Theoretischer Teil

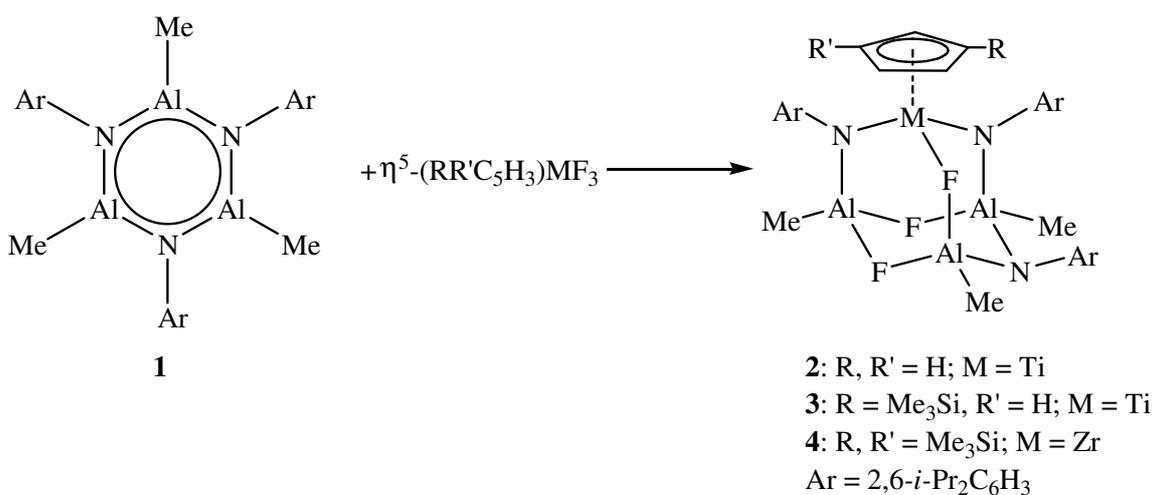
#### 3.1. Fluorierung des Alumazens $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$ (**1**) mit $\text{Me}_3\text{SnF}$

Das von Power et al. 1988 dargestellte Alumazen  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$  (**1**),<sup>[87]</sup> welches durch Umsetzung mit  $\text{DippNH}_2$  und  $\text{Me}_3\text{Al}$  (Schema 6) in Toluol in zwei Reaktionsschritten dargestellt werden kann, gilt auch mehr als 15 Jahre nach seiner Entdeckung als einziges trimeres Iminoalan. Es ist strukturell ähnlich aufgebaut wie das Borazin und gilt als „Quasiaromat“.<sup>[88]</sup> Sein besonderes Reaktionsverhalten kann auf die hohe Polarität der Aluminium-Stickstoff-Bindung zurückgeführt werden. Die Substituenten stabilisieren sowohl das elektronisch als auch das koordinativ ungesättigte Ringsystem.



Schema 6. Darstellung von  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$  (**1**)

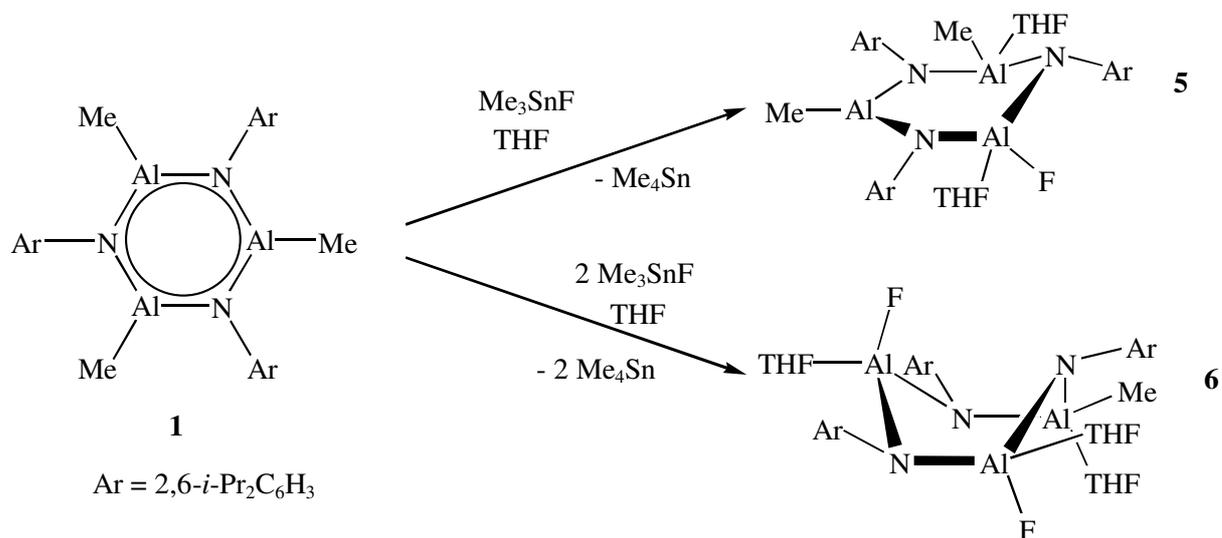
Im Arbeitskreis wurde das außergewöhnliche Reaktionsverhalten von **1** untersucht. Es konnte u.a. gezeigt werden, dass die dreifach-koordinierten Lewis-sauren Aluminiumzentren mit fluorhaltigen Verbindungen der 4. Gruppe stabile Lewis-Säure/Base-Komplexe ausbilden können. So gelang durch die Umsetzung von **1** mit  $\text{CpTiF}_3$ ,<sup>[89]</sup>  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\text{TiF}_3$ <sup>[90]</sup> bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{ZrF}_3$ <sup>[89]</sup> die Bildung der heteroatomaren adamantanartigen Verbindungen **2**, **3** bzw. **4** (Schema 7), wobei zwei Stickstoffatome und ein Fluoratom jeweils ein Aluminiumatom mit dem Atom der 4. Gruppe miteinander verknüpfen.



Schema 7.

Die Umsetzung von **1** mit Cp\*TiF<sub>3</sub> führte ebenfalls zur Ausbildung eines heteroatomaren adamantanartigen Gerüsts, hier allerdings verbrücken zwei Fluoratome und ein Stickstoffatom die Metallzentren.<sup>[90]</sup>

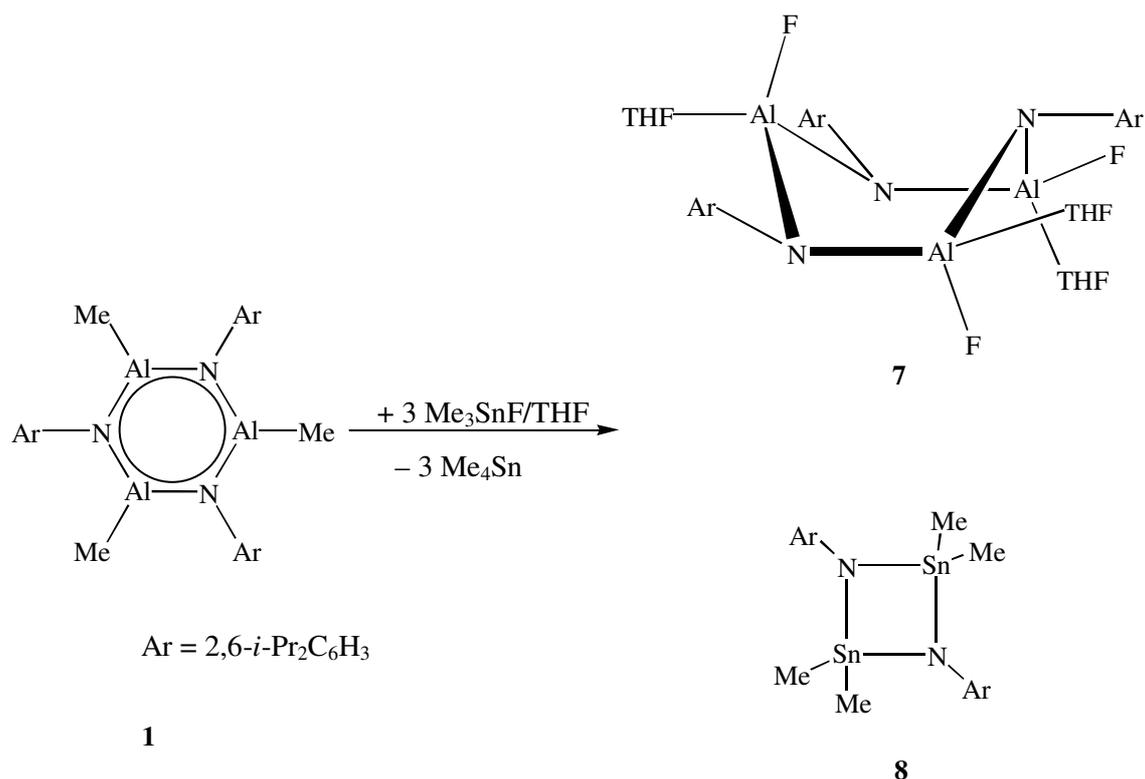
Mit Me<sub>3</sub>SnF ist es möglich, selektiv zu fluorieren. Durch selektive Fluorierung von **1** waren bereits die entsprechenden Monofluoro- **5** bzw. Difluoro-Derivate **6** erhältlich.<sup>[91,92]</sup> (Schema 8)



Schema 8.

### 3.1.1. Darstellung von $[\text{FAlN}(\text{2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (**7**) und $[\text{Me}_2\text{SnN}(\text{2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**8**)

Analog zur Darstellung des Mono- bzw. Difluorids<sup>[91]</sup> wurde eine Suspension aus  $\text{Me}_3\text{SnF}$  in THF mit einer Lösung aus **1** in THF versetzt und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Wie bei der Darstellung der Trisylalane<sup>[23]</sup> und von **5** und **6** war ein koordinierendes Lösungsmittel nötig, da die Fluorierung in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Toluol) zu Verbindungen führten, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Das unlösliche  $\text{Me}_3\text{SnF}$  reagierte dabei vollständig ab. (Schema 9) Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit *n*-Hexan wurde ein Gemisch aus **7** und **8** erhalten.



Schema 9.

Zusammensetzung und Konstitution von **7** und **8** konnten spektroskopisch ermittelt werden. Außerdem konnten von **7** und **8** Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ähnelt denen von **5** und **6**, wobei die Resonanzen für an Aluminium-gebundene Methylgruppen vollständig verschwunden sind. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigen die Fluoratome zwei scharfe Singulets bei  $\delta$  -166.3 und -153.9 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1. Die korrekte Zusammensetzung von **7** wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

### 3.1.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **7**

Zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **7** wurden durch Kristallisation aus THF/*n*-Hexan (1:5) bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. In Abb.1a ist das Ringgerüst von **7** ohne Ar-Reste und nur die Sauerstoffatome der THF-Moleküle und in Abb. 1b die Struktur von **7** dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tabelle 1.

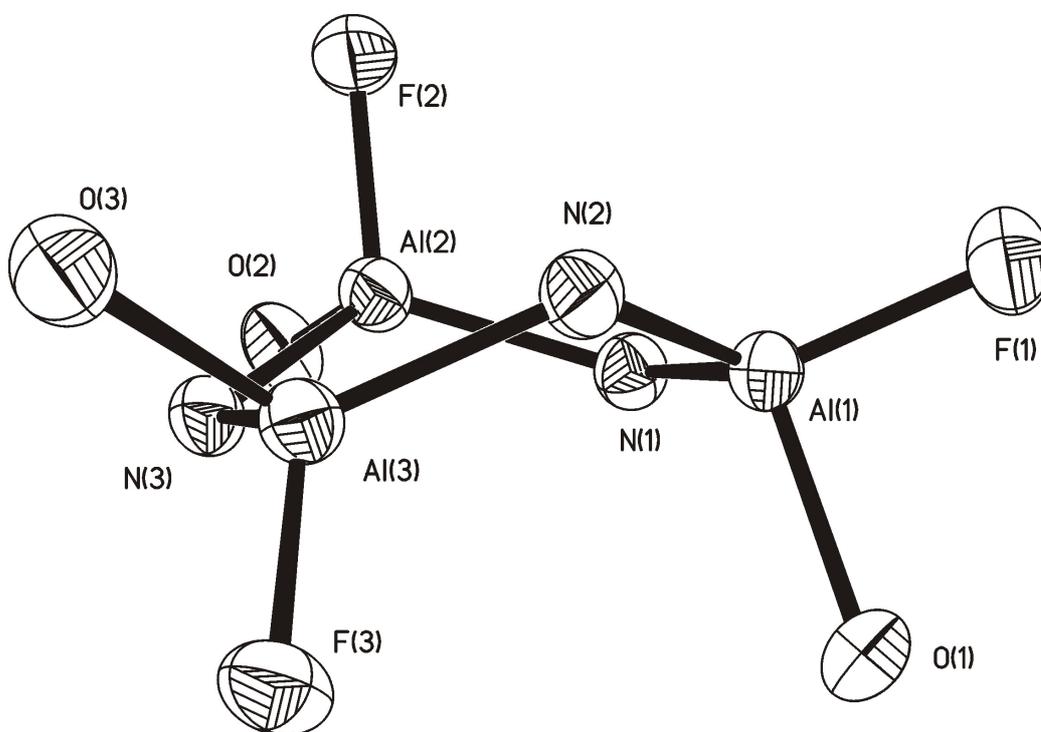
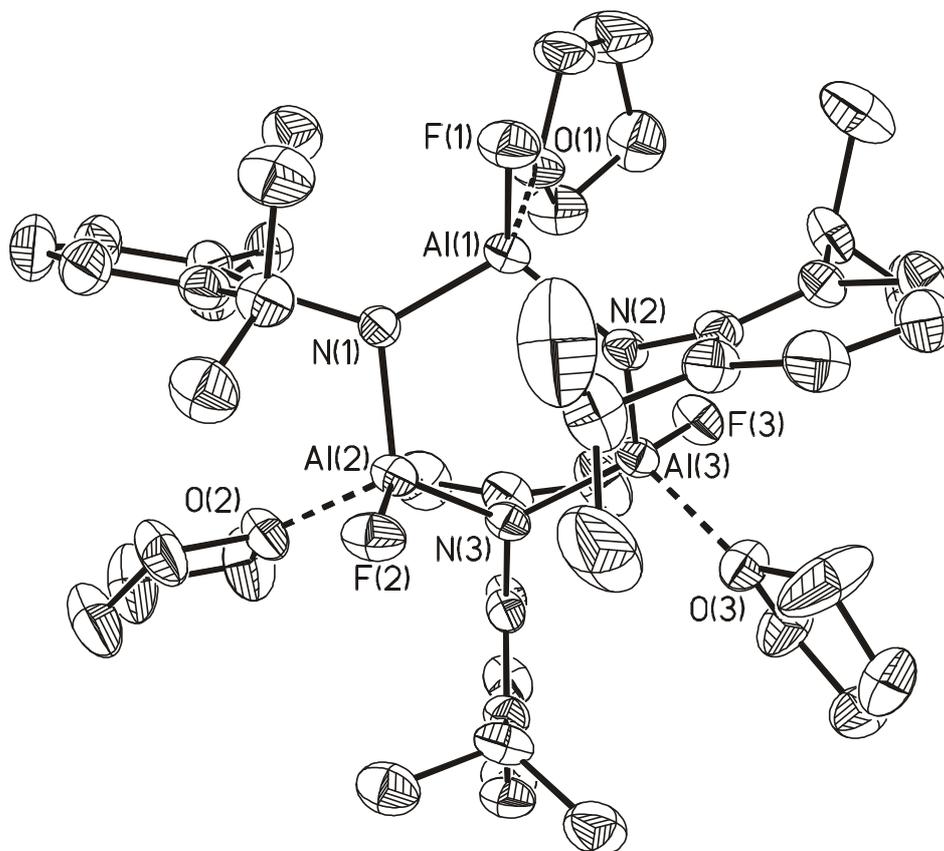


Abb.1a. Ringgerüst von **7**

Abb.1b. Struktur von **7** im Kristall.Tab.1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **7**

Al(1)-F(1)	1.6798(17)	F(1)-Al(1)-N(1)	119.64(10)
Al(2)-F(2)	1.6821(17)	F(1)-Al(1)-N(2)	114.07(10)
Al(3)-F(3)	1.6879(16)	F(2)-Al(2)-N(1)	111.97(9)
Al(1)-N(1)	1.808(2)	F(2)-Al(2)-N(3)	117.46(10)
Al(1)-N(2)	1.833(2)	F(3)-Al(3)-N(2)	114.79(9)
Al(2)-N(1)	1.831(2)	F(3)-Al(3)-N(3)	114.33(9)
Al(2)-N(3)	1.818(2)	Al(1)-N(1)-Al(2)	113.84(12)
Al(3)-N(2)	1.813(2)	Al(1)-N(2)-Al(3)	119.94(11)
Al(3)-N(3)	1.815(2)	Al(2)-N(3)-Al(3)	114.51(11)
Al(1)-O(1)	1.912(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	110.88(10)

---

Al(2)-O(3)	1.906(2)	N(1)-Al(2)-N(3)	114.69(10)
Al(3)-O(3)	1.907(2)	N(2)-Al(3)-N(3)	110.39(10)
		O(1)-Al(1)-F(1)	95.09(8)
		O(2)-Al(2)-F(2)	93.86(9)
		O(3)-Al(3)-F(3)	93.92(9)

---

**7** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier unabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die zentrale Einheit dieser Verbindung besteht aus einem alternierend aus Aluminium- und Stickstoffatomen aufgebauten sechsgliedrigen  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Ring in einer Bootkonfiguration. In dieser Konfiguration können alle Arylreste die bevorzugte äquatoriale Position einnehmen. Zwei der terminal gebundenen Fluoratome befinden sich über und ein Fluoratom unterhalb der Ringebene. Durch Koordination von THF verliert der Ring seine Planarität und somit sind die Aluminium-Stickstoff-Bindungen länger als die in **1**.<sup>[87]</sup> Die Aluminiumatome binden jeweils an zwei Stickstoffatome und an ein Fluoratom. Zusätzlich koordiniert ist jeweils ein Sauerstoffatom vom THF, dadurch besitzen die Aluminiumatome eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Aluminium-Fluor-Bindungslängen in **7** reichen von 1.680 – 1.688 Å und sind somit etwas länger als in  $[(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AlF}_2]_3$  (1.634 – 1.642 Å)<sup>[22]</sup> und  $\text{AlF}_3$  (1.63 Å),<sup>[93]</sup> aber vergleichbar mit denen in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_2]_3$  (1.657 – 1.681 Å)<sup>[23]</sup>. Im Vergleich mit  $[\text{Tmp}_2\text{Al}(\mu\text{-F})]_2$  (Tmp = Tetramethylpiperidin) (1.829 – 1.835 Å)<sup>[94]</sup> sind sie wesentlich kürzer. Die Aluminium-Sauerstoff-Bindungslängen sind etwas länger, als sie in der Literatur publiziert sind.<sup>[23,95,96]</sup>

### 3.1.3. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8**

Wurde das Gemisch in THF/Toluol (1:10) gelöst, kristallisierte bei 0 °C **8** aus. Offensichtlich ist **8** ein Nebenprodukt aus der Reaktion von **7** mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum findet man bei  $\delta$  0.40 ppm die Resonanz für die Methylprotonen am Zinn. Die anderen Resonanzen können den Protonen des DippN-Liganden zugeordnet werden. Im  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Spektrum wird das Signal für die Zinnatome bei  $\delta$  114.67 ppm gefunden.

Im EI-Massenspektrum von **8** erscheint der Molekülionen-Peak mit korrekter Isotopenverteilung bei  $m/z$  648 und einer Intensität von 40. Das Signal mit der größten Intensität kann dem Dipp-Rest zugeordnet werden. Die Zusammensetzung von **8** wird durch die korrekte Elementaranalyse bestätigt. Abb. 2 zeigt die Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 aufgelistet.

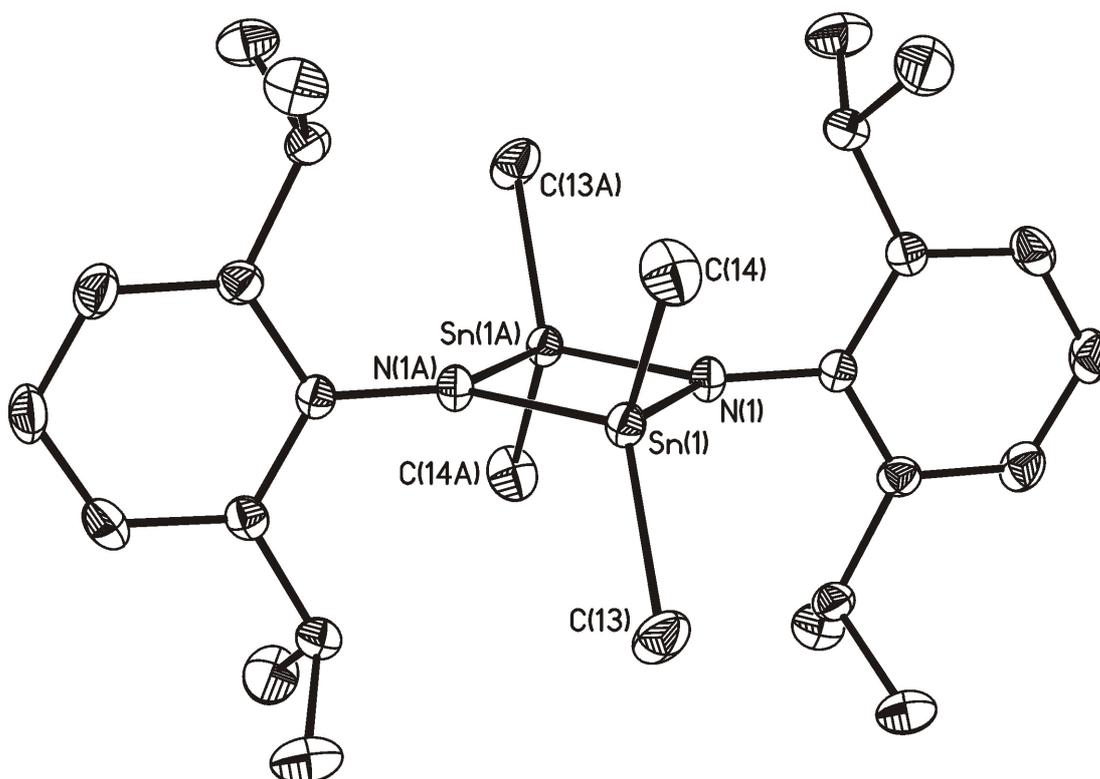


Abb.2. Struktur von **8** im Kristall

Tab.2. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **8**

Sn(1)-N(1)	2.059(2)	N(1)-Sn(1)-N(1A)	81.75(9)
Sn(1)-N(1A)	2.047(2)	N(1)-Sn(1)-C(13)	112.93(11)
Sn(1)-C(13)	2.139(3)	N(1a)-Sn(1)-C(13)	116.27(11)
Sn(1)-C(14)	2.137(3)	N(1)-Sn(1)-C(14)	114.15(10)
		N(1A)-Sn(1)-C(14)	114.34(11)

---

C(14)-Sn(1)-C(13)	113.66(12)
Sn(1)-N(1)-Sn(1A)	98.25(9)

---

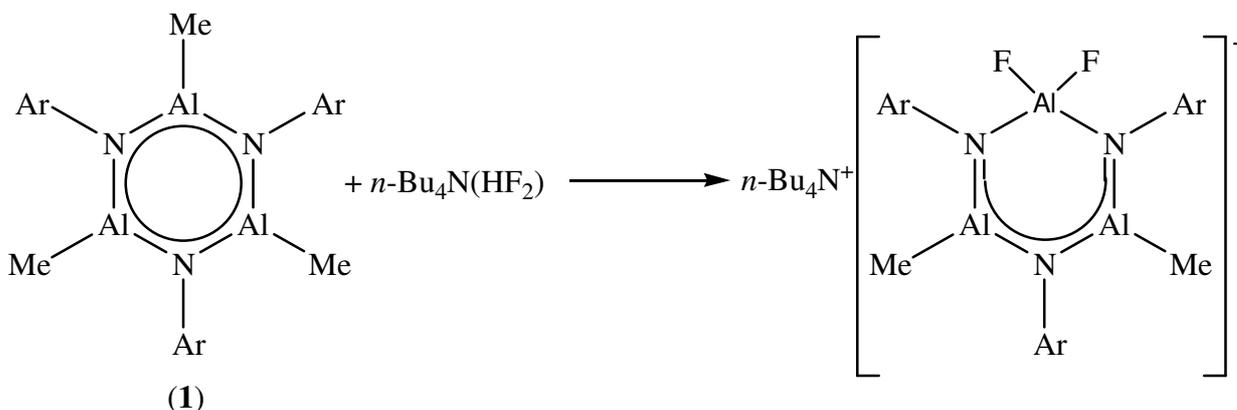
**8** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit zwei unabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Kern von **8** ist ein vieratomiger  $\text{Sn}_2\text{N}_2$ -Ring. Die Zinnatome sind über zwei Stickstoffatome verbrückt. Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre trägt jedes Zinnatom zwei Methyl-Gruppen, die Stickstoffatome sind jeweils an einem Ar-Rest gebunden. Die Zinnatome sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bindungswinkeln zwischen  $81.75^\circ$  und  $116.2^\circ$ . Der N-Sn-N Bindungswinkel ist mit  $81.75^\circ$  kleiner als der Sn-N-Sn Bindungswinkel mit  $98.25^\circ$ . Die Zinn-Stickstoff Bindungslängen liegen zwischen  $2.047$  und  $2.059 \text{ \AA}$  und sind vergleichbar mit denen, die in  $[\text{t-Bu}_2\text{Sn-Nt-Bu}]_2$  ( $2.059$  und  $2.055 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{t-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me}]_2$  ( $2.085$  und  $2.092 \text{ \AA}$ ) gefunden wurden.<sup>[97]</sup>

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von **8** ist, dass bei der Bildung von **7** ein solches Molekül mit einem weiteren  $\text{Me}_3\text{SnF}$ -Molekül reagiert, wodurch ein Difluoroaluminium-Anion und ein  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ -Kation gebildet werden. Solche Kationen konnten bereits in Lösung durch Licht-induzierten Elektronen-Transfer beobachtet werden.<sup>[98]</sup> Anschließend bildet das Zinnatom eine Bindung zu einem Stickstoffatom aus. Nach Eliminierung einer Methylgruppe bildet sich das Monomer von **8**, wie im Falle von  $[(\text{F}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{SnNMe}_2$ <sup>[99]</sup> dimerisiert das Stannaimin zu **8**.

### 3.2. Versuch zur Umsetzung von **1** mit $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$

Ein anderes Fluorierungsreagenz ist  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$ . Wie in unserem Arbeitskreis gezeigt werden konnte, sind Difluordiorganoaluminat durch einfache Umsetzung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAI}(\text{Me})_2]_2$  oder  $\text{R}_3\text{E}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{E} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ) mit  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$  erhältlich.<sup>[100]</sup> Solche Verbindungen sind seit 1955 bekannt,<sup>[4,15,101,102]</sup> jedoch waren nur wenige Beispiele<sup>[12,103,104]</sup> strukturell untersucht worden. Durch Umsetzung von  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$  mit  $(\text{RPO}_3\text{Al}(\text{Me})_4)$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $t\text{-Bu}$ ) sind außerdem fluorhaltige Aluminophosphate darstellbar.<sup>[105]</sup>

Es sollte nun überprüft werden, ob **1** geeignet zur Darstellung von Difluoroorganoaluminaten ist. (Schema 10.) Das angegebene Beispiel bezieht sich auf den Fall einer 1:1 Umsetzung) Die dabei eingesetzten Stöchiometrien von **1** zu  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$  variierten von 1:1 bis 1:3.



Schema 10.

Zu **1** in THF wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$  in THF tropfenweise zugegeben. Nach Aufarbeitung und unterschiedlichen Kristallisationszeiten wurden nicht die erwarteten Aluminate, sondern die bereits oben zitierte Verbindung  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{Me}_2\text{AlF}_2)$  erhalten. Alle erhaltenen spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur.<sup>[100]</sup>

### 3.3. Umsetzung von **1** mit Borhalogeniden und Boranen

#### 3.3.1. Umsetzung von **1** mit $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$

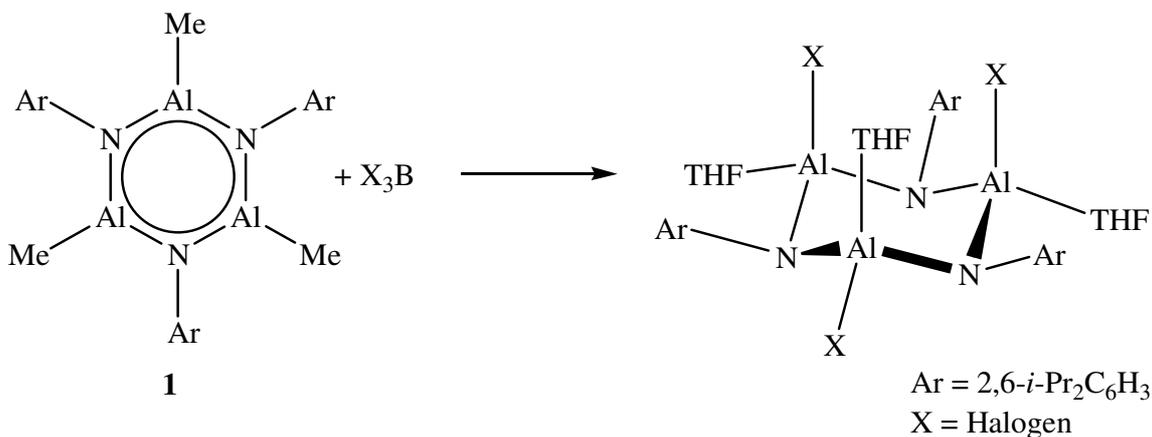
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden fluorhaltige Borverbindungen zur Darstellung von Organoaluminiumfluoriden verwendet. Kürzlich berichteten Uhl et al. über die Reaktion eines Carbalan-Clusters  $(\text{AlEt})_7(\text{C}\equiv\text{CHC}_6\text{H}_5)_2(\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$  mit  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ , welche zu dem fluorierten Derivat  $(\text{AlEt})_7(\text{C}\equiv\text{CHC}_6\text{H}_5)_2(\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-F})$

fürte.<sup>[106]</sup> In diesem Versuch sollte  $F_3B \cdot OEt_2$  verwendet werden, da es einfacher zu handhaben ist als  $F_4BH \cdot OEt_2$ .

Zu diesem Zweck wurde zu **1** in THF eine Lösung von  $F_3B \cdot OEt_2$  in  $Et_2O$  tropfenweise gegeben und anschließend 12 Stunden lang bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung, Aufnahme des Rohproduktes mit *n*-Hexan kristallisierte **7** bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  als farbloser Feststoff aus.

### 3.3.2. Umsetzung von **1** mit $Cl_3B$ , Darstellung von $[ClAlN(2,6-i-Pr_2C_6H_3)]_3 \cdot 3\text{ THF}$ (**9**)

$(Me_3Si)_3CAI Cl_2 \cdot THF$  konnte durch Reaktion des Dimethylalans mit  $Me_3SnCl$  dargestellt werden.<sup>[23]</sup> Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Lithiumorganyl mit  $Cl_3Al$  umzusetzen.<sup>[107,108]</sup> Vor kurzem wurde  $Cl_3B$  zur Funktionalisierung von  $[(AlH)_6(AlNMe_3)_2(CCH_2R)_6]$  ( $R = Ph, CH_2SiMe_3$ ) verwendet.<sup>[109]</sup> Der Vorteil der Reaktion liegt darin, dass überschüssiges  $Cl_3B$  im Vakuum leicht zu entfernen ist. Schema 11.



Schema 11.

Zu **1** in THF wurde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  eine  $Cl_3B$  Lösung in *n*-Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend weitere 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in

THF/*n*-Hexan (1:1) aufgenommen. Die Kristallisation erfolgte bei -26 °C über einen Zeitraum von 36 Stunden. **9** kristallisierte als farbloser Feststoff, der bei 229 °C schmilzt.

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sind die Resonanzen für die Methylgruppen am Aluminium verschwunden. Wie bereits bei **7** beobachtet, werden für die Methylprotonen der Isopropylgruppe verschiedene Resonanzen gefunden. Ferner lässt das Spektrum vermuten, dass drei THF Moleküle an den Aluminiumatomen koordiniert sind.

Im EI-Massenspektrum wird bei *m/z* 726 ein Peak detektiert, der dem Molekülion von **9** abzüglich einer DippN- und einer *i*-Propylgruppe zugeordnet werden kann. Die korrekte Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **9**.

Die Struktur von **9** weist starke Fehlorderungen auf, hervorgerufen durch die Isopropylgruppen, deshalb wird auf eine Abbildung der Struktur verzichtet. Sie zeigt jedoch eine zu **7** analoge Bootkonformation mit an den Aluminiumatomen gebundenen THF-Molekülen.

### 3.3.3. Umsetzung von **1** mit Br<sub>3</sub>B, Darstellung von [BrAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>·3 THF (**10**)

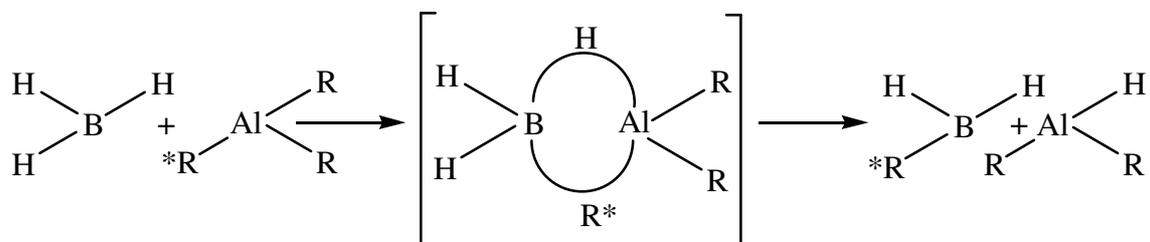
Wie aus Schema 11 ersichtlich, wurde **1** durch eine 1.0 M Br<sub>3</sub>B Lösung in *n*-Hexan in das Tribromid **10** überführt. Aus *n*-Hexan kristallisiert **10** bei -4 °C als gelber Feststoff aus. **10** hat einen ähnlich hohen Schmelzpunkt wie **7** und **9**. Im <sup>1</sup>H-NMR sind die Resonanzen der Aluminium-gebundenen Methylprotonen verschwunden. An den Aluminiumatomen sind wie bei **7** und **9** zusätzlich THF-Moleküle koordiniert. Im EI-Massenspektrum findet sich bei *m/z* 990 der Molekülionenpeak abzüglich eines THF-Moleküls.

### 3.3.4. Versuch zur Umsetzung von **1** mit I<sub>3</sub>B

Die Reaktion von Dimethylalanen mit elementarem Iod führt zu den entsprechenden Iod-Derivaten. So konnte auf diese Weise [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CAI Me<sub>2</sub>·THF]<sup>[23]</sup> bzw. [(3,5-*t*-Bu<sub>2</sub>pz)<sub>2</sub>(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[108]</sup> (3,5-*t*Bu<sub>2</sub>pz = 3,5-Di-*t*-butylpyrazolat) in die entsprechenden Iodide überführt werden. Da der Versuch, **1** mit elementarem Iod umzusetzen, nur zu Produktgemischen führte,<sup>[110]</sup> sollte in diesem Versuch untersucht werden, ob das Iod-Derivat von **1** durch Reaktion mit I<sub>3</sub>B erhältlich ist. Dazu wurde zu **1** in THF bei Raumtemperatur I<sub>3</sub>B in THF gegeben. Nach Aufarbeitung konnte der erhaltene Feststoff nicht identifiziert werden. Eine Variation der Reaktionstemperatur und Stöchiometrie ergab ähnliche Ergebnisse.

### 3.3.5. Reaktion von **1** mit H<sub>3</sub>B·THF; Darstellung von [MeAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>·3 THF (**11**)

Nachdem die Reaktionen von Bortrihalogeniden mit Ausnahme von I<sub>3</sub>B zur Bildung der Halogenderivate von **1** führte, sollte untersucht werden, ob mit H<sub>3</sub>B·THF das Hydrid von **1** darstellbar ist. Es ist seit langem bekannt, dass Diboran unter Einwirkung von Verbindungen mit Elektronenlücken, z.B. Alkylverbindungen von Elementen der 13. Gruppe, an diese sich anlagert und dann eine Alkylgruppe substituiert.<sup>[3]</sup> (Schema 12.) Auf diese Weise sind Methylderivate des Borans und entsprechender Hydride der 13. Gruppe zugänglich.

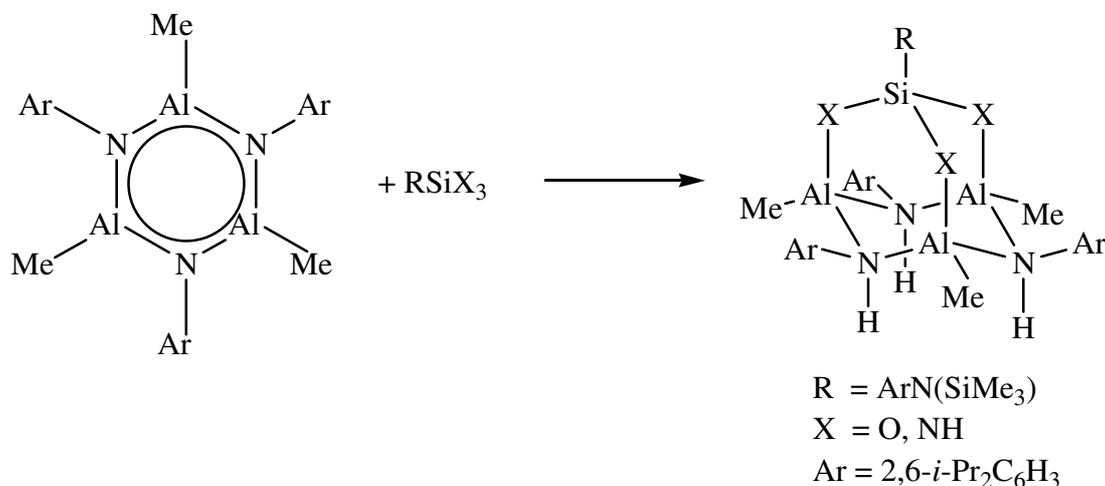


Schema 12.

Hierzu wurde bei Raumtemperatur zu **1** in THF eine  $H_3B$  Lösung in THF gegeben. Nach Aufarbeitung erfolgte die Kristallisation, wobei **11** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden konnte. Offensichtlich fand kein Austausch der Liganden statt, wie in Schema 12 beschrieben, sondern lediglich THF koordiniert an die Lewis-sauren Aluminiumatome. Da **11** bereits beschrieben wurde,<sup>[91]</sup> wird auf eine Diskussion der spektroskopischen Daten verzichtet.

### 3.4. Versuch zur Umsetzung von **1** mit $PhSi(C\equiv CH)_3$

Wie schon mehrfach erwähnt, zeichnet sich **1** durch seine Reaktivität aus, die sowohl koordinative als auch elektronische Ursachen hat. Die Umsetzung mit Fluoriden der 4. Gruppe führte zu adamantanartigen Gerüsten, wobei Fluoratome an die Aluminiumzentren koordinieren und zusätzlich Fluor-Stickstoff-Metathese-Reaktionen unter Bildung neuer bimetallischer Fluoride beobachtet wurden.<sup>[89,90]</sup> Auch die Umsetzung mit Silantrien und Triaminosilanen führte zur Bildung von adamantanartigen Gerüsten.<sup>[111]</sup> Dabei werden jeweils die Protonen der Si-OH-Gruppe bzw. der Si-NH<sub>2</sub>-Gruppe auf die drei Stickstoffatome des Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringes übertragen und es bilden sich Aluminium-Sauerstoffbindungen aus. (Schema 13.) Solche Additionsreaktionen von HX, X<sub>2</sub> (X = Hal) oder ROH an polare Bor-Stickstoff-Bindungen wie z.B. Borazin waren seit längerem bekannt.<sup>[112]</sup>



Schema 13.

Kürzlich veröffentlichten Pinkas et al. ein adamantananalog aufgebautes Aluminiumamidophosphat aus der Reaktion von **1** mit Tris(trimethylsilyl)phosphat.<sup>[113]</sup> Ähnlich den Reaktionen mit Silantrien bilden sich Aluminium-Sauerstoffbindungen aus und der Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring bleibt erhalten.

Durch Umsetzung von **1** mit PhSi(C≡CH)<sub>3</sub><sup>[114]</sup> sollte nun untersucht werden, ob eine Übertragung des Protons zu den Stickstoffatomen des Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringes unter Aluminium-Kohlenstoff-Bindungsbildung erfolgt. Deshalb wurde **1** in Toluol bei -78 °C mit einer Lösung von PhSi(C≡CH)<sub>3</sub> in Toluol versetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan gewaschen und filtriert. Der erhaltene braune Feststoff konnte nicht genauer analysiert werden. Da kein Hinweis auf ein Addukt zu finden war, muss davon ausgegangen werden, dass PhSi(C≡CH)<sub>3</sub> nicht ausreichend CH-acide ist. Andere Ergebnisse bestätigen diese Annahme.<sup>[115]</sup>

### 3.5. Darstellung und Hydrolyse von monoorganylsubstituierten Germaniumhalogeniden

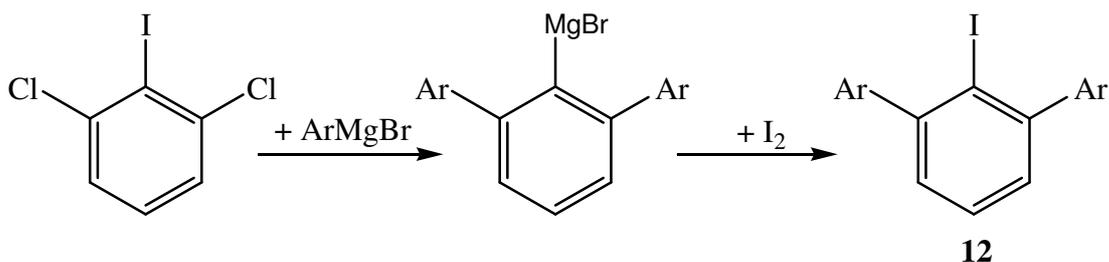
Im nächsten Kapitel sollten Germanole mit Terphenylliganden synthetisiert werden. Terphenylliganden können eine Vielzahl von ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien und Bindungsverhältnisse stabilisieren.<sup>[33-37]</sup>

Wie einleitend erwähnt, sind Organosilanole schon länger bekannt.<sup>[64-67]</sup> Hingegen sind Verbindungen mit Germanium nur sehr wenig untersucht worden. Ein Grund ist die Tendenz der OH-Gruppen zur Selbstkondensation unter Bildung größerer Aggregate.<sup>[74,80]</sup> Durch Verwendung von Terphenylen sollten die OH-Gruppen sterisch so abgeschirmt sein, dass die Selbstkondensation verhindert wird.

#### 3.5.1. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1-iodbenzol (**12**)

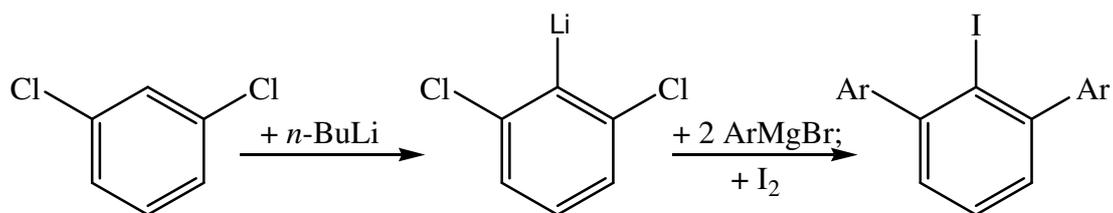
Die Darstellung von 2-Iod-*m*-terphenylen kann über verschiedene Wege erfolgen. Ein Weg ist die „Eintopfreaktion“, ausgehend vom Dichloriodbenzol. (Schema

14.) In dieser Reaktion wird das Dichloriodbenzol mit der vierfachen Menge des ArMgBr Grignards umgesetzt. Ein Halogen-Metallaustausch wird mittels Iod initiiert und die anschließende zweifache nucleophile Additions-Eliminierungsreaktion über mögliche Arinzwischenstufen ergibt das 2,6-arylsubstituierte Grignard-Reagenz. Dieses wird dann mit elementarem Iod zum Endprodukt überführt. Das erhaltene Rohprodukt **12** wird durch Kristallisation gereinigt.<sup>[116]</sup>



Schema 14.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Dichlorbenzol mit *n*-BuLi bei -70 °C. Das Lithiumsalz wird anschließend mit zwei Äquivalenten des ArMgBr-Grignards umgesetzt und anschließend mit elementarem Iod gequencht. (Schema 15.) Die Ausbeute entspricht der, wie sie aus der Reaktion mit Dichloriodbenzol erhalten wird.<sup>[116,117]</sup>



Schema 15.

Verbindung **12** wurde über Dichloriodbenzol dargestellt. Bei -26 °C kristallisierte **12** als schwachgelber Feststoff. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum werden die Resonanzsignale der Methylprotonen bei δ 2.04 ppm und für die aromatischen Protonen bei δ 6.77 und 7.08 ppm gefunden. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung

wurde der Moleküllenpeak bei  $m/z$  412 detektiert. Abb. 3 zeigt die Struktur von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 wiedergegeben.

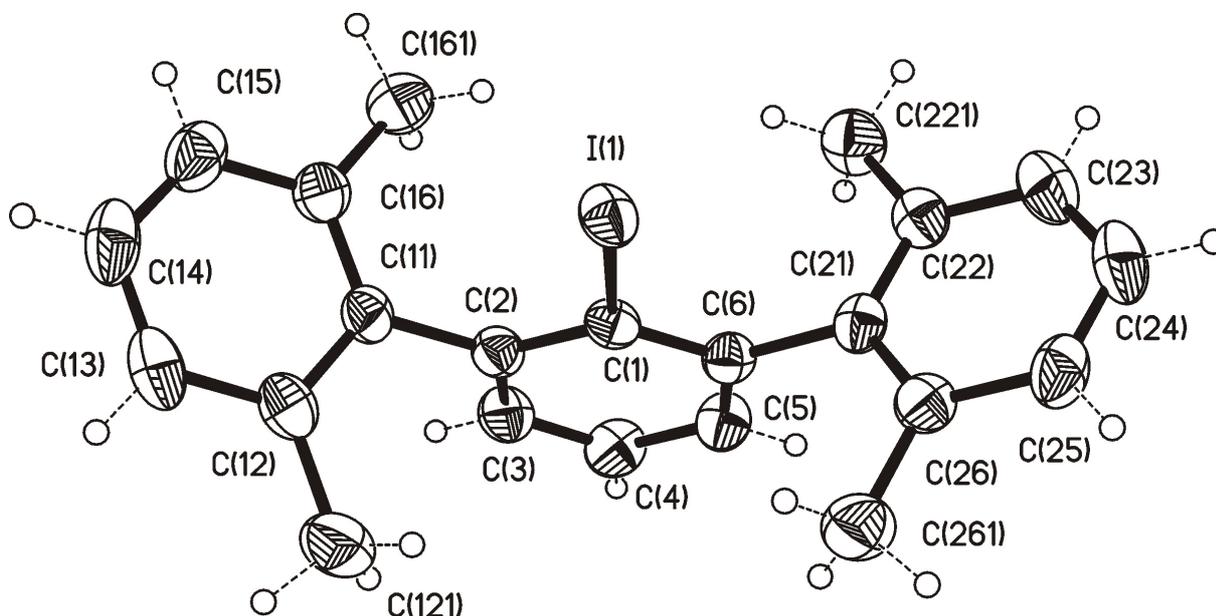


Abb.3. Struktur von **12** im Kristall.

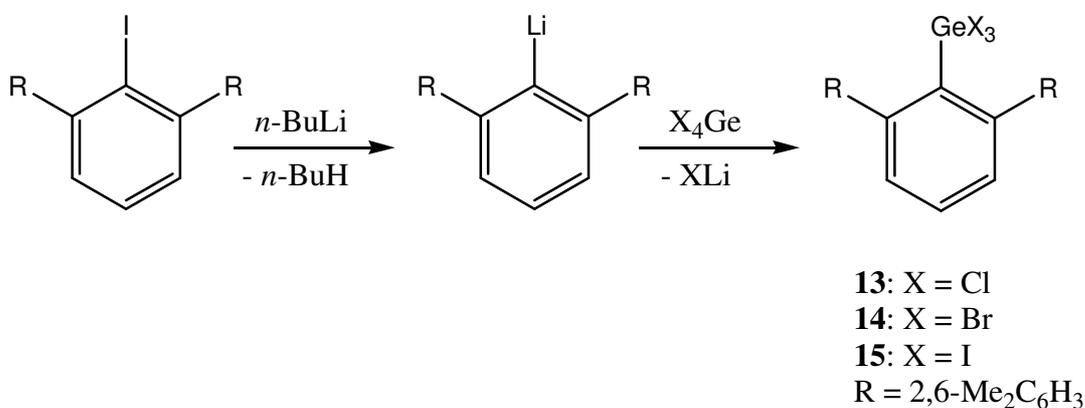
Tab.3. Ausgewählte Bindungslänge [Å] und -winkel [°] von **12**.

C(1)-I(1)	2.111(3)
C(2)-C(1)-I(1)	118.6(2)
C(11)-C(2)-I(1)	122.9(2)

Verbindung **12** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$  mit acht unabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die beiden *meta*-gebundenen Phenylringe sind in Bezug auf den mittleren Ring aufgrund ihres sterischen Anspruches verdreht. Sämtliche Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit literaturbekannten Werten.<sup>[118,119]</sup>

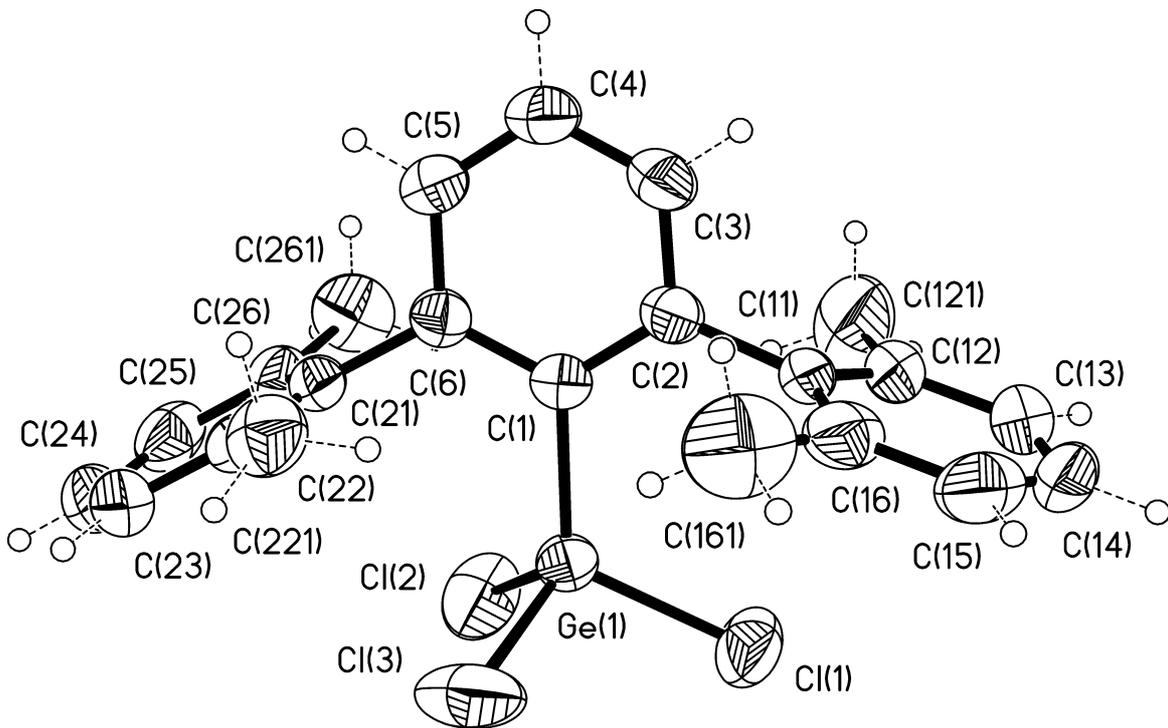
### 3.5.2. Darstellung und Struktur von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtrichlorid ( $R^*GeCl_3$ ) (**13**)

Durch Zugabe von *n*-BuLi in *n*-Hexan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde **12** in *n*-Hexan zunächst in das Lithiumsalz überführt, nach Aufarbeitung und erneutem Lösen in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Cl}_4\text{Ge}$  zugetropft. (Schema 16.) Nach 18 h Reaktionszeit und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt **13** in THF/*n*-Hexan (1:1) aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierten bei Raumtemperatur farblose Kristalle aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Schema 16. Allgemeine Darstellungsvorschrift für  $R^*GeX_3$

In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **13** sind die Resonanzen für den Terphenylliganden zu erkennen. Der Molekülionenpeak lässt sich im EI-Massenspektrum bei  $m/z$  464 identifizieren. Die korrekte Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **13**. Abb. 4 zeigt die Struktur von **13** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Abb. 4. Abbildung von **13** im KristallTab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **13**

Ge(1)-C(1)	1.946(4)	C(1)-Ge(1)-Cl(1)	117.91(13)
Ge(1)-Cl(1)	2.1156(14)	C(1)-Ge(1)-Cl(2)	113.98(13)
Ge(1)-Cl(2)	2.1269(16)	C(1)-Ge(1)-Cl(3)	113.83(13)
Ge(1)-Cl(3)	2.1287(16)	Cl(1)-Ge(1)-Cl(2)	102.14(7)
		Cl(1)-Ge(1)-Cl(3)	102.87(7)
		Cl(2)-Ge(1)-Cl(3)	104.42(8)

Verbindung **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumstruktur *Pbca* mit acht unabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zentrale Einheit von **13** ist ein vierfach koordiniertes Germaniumatom, welches mit drei Chloratomen und dem C(1)-Atom des Liganden verbunden ist. Die Germanium-Chlor-Bindungslängen entsprechen

denen in der Literatur.<sup>[120,121]</sup> Das Germaniumatom nimmt mit seinen Liganden eine leicht verzerrte, tetraedrische Koordination ein.

### 3.5.3. Darstellung und Struktur von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtribromid ( $R^*GeBr_3$ ) (**14**)

Wie in Kapitel 3.5.2. beschrieben, reagierte **12** erst mit *n*-BuLi in *n*-Hexan und anschließend wurde eine Lösung aus  $Br_4Ge$  in  $Et_2O$  in die etherische Lösung des Lithiumsalzes gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Rohproduktes in *n*-Hexan kristallisierte bei 0 °C **14** in Form quaderförmiger, gelblicher Kristalle aus.

Das  $^1H$ -NMR Spektrum von **14** zeigt die typischen Resonanzlinien des Terphenylliganden. Im EI-Massenspektrum ist der Molekülionenpeak bei  $m/z$  598 zu finden. Die Elementaranalyse bestätigt die korrekte Zusammensetzung von **14**.

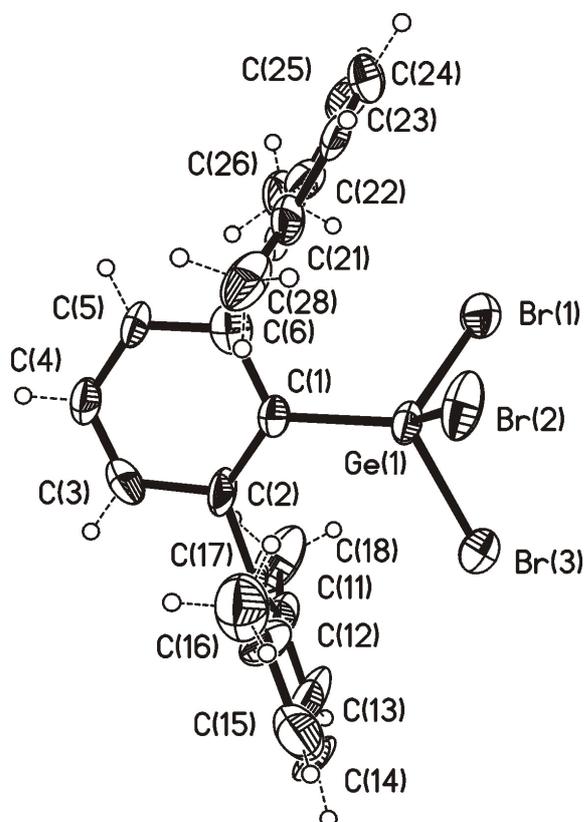


Abb.5. Struktur von **14** im Kristall

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **14**.

Ge(1)-C(1)	1.942(14)	C(1)-Ge(1)-Br(1)	113.7(5)
Ge(1)-Br(1)	2.295(2)	C(1)-Ge(1)-Br(2)	113.0(4)
Ge(1)-Br(2)	2.292(2)	C(1)-Ge(1)-Br(3)	118.9(5)
Ge(1)-Br(3)	2.282(2)	Br(1)-Ge(1)-Br(2)	105.60(10)
		Br(1)-Ge(1)-Br(3)	101.68(9)
		Br(2)-Ge(1)-Br(3)	102.32(9)

**14** kristallisiert isomorph zu **13** in der Raumgruppe *Pbca*. Die Bindungslängen und –winkel sind vergleichbar mit literaturbekannten Werten.<sup>[122,123]</sup>

### 3.5.4. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtriiodid (**15**)

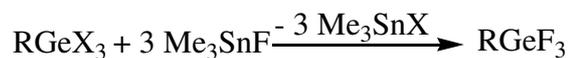
Die Darstellung des Triiodides erfolgte analog der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Vorschrift. Abweichend davon war, dass wegen der schlechten Löslichkeit von I<sub>4</sub>Ge in Et<sub>2</sub>O bzw. THF in Toluol gearbeitet wurde, so dass eine Lösung aus I<sub>4</sub>Ge in Toluol zu dem in Ether gelösten Lithiumsalz gegeben wurde. Aus *n*-Hexan kristallisierte **15** als gelber Feststoff.

**15** hat einen Schmelzpunkt von 143 °C, der deutlich niedriger als der bei Verbindungen **13** und **14** ist. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ist bei δ 2.03 ppm die Resonanz der Methylprotonen des Liganden zu finden. Das EI-Massenspektrum zeigt bei *m/z* 739 den Molekülionenpeak von **15**.

### 3.5.5. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrifluorid (16)

Das Einsatzgebiet von  $\text{Me}_3\text{SnF}$  umfasst nahezu alle Gruppen des Periodensystems.<sup>[16-23]</sup> Erst vor kurzem gelang uns die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacMgF}]_2$ .<sup>[124]</sup> Auch Verbindungen der 14. Gruppe mit terminalen Fluoratomen waren auf diesem Wege darstellbar, so berichtete unser Arbeitskreis über die Darstellung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGeF}$ .<sup>[47]</sup>

Nachdem sämtliche Halogenderivate mit Ausnahme von Fluor dargestellt werden konnten, sollte nun untersucht werden, ob die Darstellung des Fluorderivates mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  als Fluorierungsreagenz möglich ist. Schema 15.



**16:** R = 2,6-( $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3$ , X = Cl

**17:** R = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3$ , X = Br

Schema 15. Darstellung von  $\text{RGeF}_3$ .

**13** und eine äquimolare Menge an  $\text{Me}_3\text{SnF}$  in Toluol rührten bei Raumtemperatur für 24 Stunden. Nach Aufarbeitung wurde **16** durch fraktionierte Destillation (Sdp.: 120 °C/0.2 Torr) gereinigt.

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum sind die Protonen des Terphenylliganden jeweils bei  $\delta$  2.01 bzw. 6.83 – 7.08 ppm zu finden. Für die Fluoratome ergibt sich im <sup>19</sup>F-NMR Spektrum eine Verschiebung von  $\delta$  -42.83 ppm, die vergleichbar der Verschiebung der Fluoratome in 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{GeF}_3$ <sup>[125]</sup> ( $\delta$  = -47.5 ppm) ist. Der Molekülionenpeak wird im EI-Massenspektrum bei  $m/z$  415 detektiert.

### 3.5.6. Darstellung von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeF}_3$ (**17**)

Die nächste Ausgangsverbindung zur Fluorierung war  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$ , da dessen Ligand  $\text{DippNSiMe}_3$  relativ einfach zu synthetisieren ist und bereits bei der Darstellung von Organoaluminiumfluoride angewendet wurde.<sup>[22]</sup> Auch konnten durch diesen Liganden kondensationsstabile Triaminosilane und Silantriole<sup>[69]</sup> isoliert werden.

Verbindung **17** hat einen Siedepunkt von 143 °C/0.2 Torr. Neben den typischen Resonanzlinien für die Protonen des  $\text{DippNSiMe}_3$ -Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird eine Resonanz für die Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum bei  $\delta$  -39.79 ppm bestimmt. Wie bei Verbindung **17** kann der Molekülionenpeak bei  $m/z$  379 detektiert werden.

### 3.6. Versuche zur Hydrolyse von Monoorganylgermaniumtrihalogeniden

Organosilanole repräsentieren eine Klasse von Verbindungen, die seit langem Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen z. B. als „building blocks“ zur Darstellung von molekularen Metallsiloxanen und verwandter Materialien sind.<sup>[64]</sup> Stickstoff-gebundene Silantriole sind durch Hydrolyse von  $\text{ArN}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_3$  in Anwesenheit von  $\text{PhNH}_2$  als Base erhältlich.<sup>[69]</sup> Vor kurzem berichtete unser Arbeitskreis über die Darstellung einer Monoorganozinnsäure,<sup>[126]</sup> bei deren Synthese ebenfalls  $\text{PhNH}_2$  als Base zur Anwendung kam.

Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige Germanole, hauptsächlich weil sie eine höhere Tendenz zur Eigenkondensation haben.<sup>[73-79]</sup> In diesem Abschnitt sollten Monoorganylgermaniumtrihalogenide hydrolysiert werden. Da sich die Darstellung des Terphenylliganden als aufwendig erwies, wurde bei den Versuchen hauptsächlich  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$  verwendet. Mit dieser Verbindung wurde die Darstellung aminoverbrückter Germanium-Verbindungen möglich, wo das Germaniumatom zusätzlich terminale  $\text{NH}_2$ -Gruppen besitzt.<sup>[127]</sup>

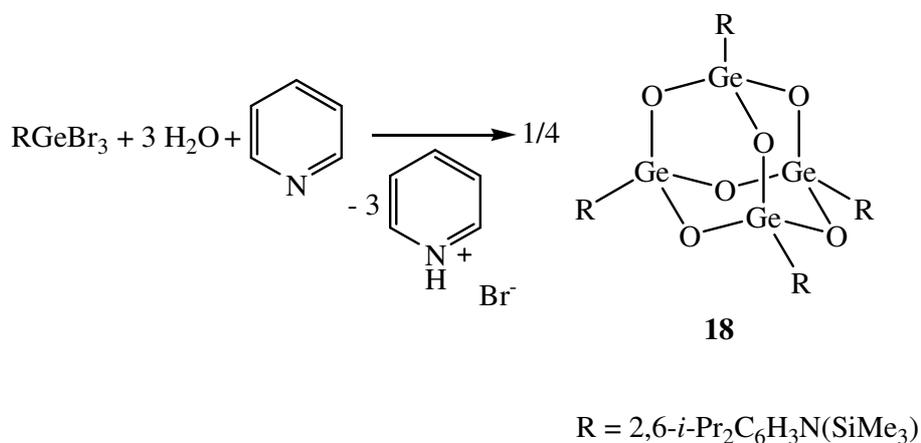
### 3.6.1. Umsetzung von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$ mit $\text{PhNH}_2$ und $\text{H}_2\text{O}$

In diesem Versuch sollte  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$  in Anwesenheit einer Base hydrolysiert werden. Das bei der Hydrolyse entstehende  $\text{HBr}$  wurde mit  $\text{PhNH}_2$  durch Bildung des Hydrobromids abgefangen.

Zu  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{O}$  und Anilin in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben, dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag aus  $\text{PhNH}_2\cdot\text{HBr}$ . Nachdem die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wurde der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es zeigte sich, dass eventuell entstandenes Produkt mit Bildung des Anilin-Salzes ausgefallen war. Versuche die Verbindungen voneinander zu trennen schlugen fehl.

### 3.6.2. Umsetzung von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$ mit Pyridin und $\text{H}_2\text{O}$ ; Darstellung von $[(\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{Ge})_4\text{O}_6]$ (**18**)

Durch den Einsatz einer anderen Base sollte das unter 3.6.1. beschriebene Trennungsproblem verhindert werden. Bei diesem Versuch diente Pyridin als  $\text{HBr}$ -Fänger, sonst wurde analog gearbeitet. Nach Aufarbeitung und Aufnahme in *n*-Hexan kristallisierte nach 36 Stunden bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  **18**, das Kondensationsprodukt des Germantriols ( $\text{RGe}(\text{OH})_3$ ), in Form quaderförmiger Kristalle aus. (Schema 16.).



Schema 16.

**18** hat einen Schmelzbereich von 214 – 218 °C. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum sind nur die Resonanzlinien der Protonen des Liganden und keine Resonanzen für OH-Gruppen zu finden. Im EI-Massenspektrum wird bei  $m/z$  1087 der Molekülionenpeak abzüglich einer DippN(SiMe<sub>3</sub>)- und drei Methylgruppen gemessen. Allerdings wird im IR-Spektrum eine Bande bei  $\tilde{\nu} = 3616 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Diese Bande ist einer OH-Gruppe zuzuordnen.<sup>[81]</sup> Vermutlich ist Verbindung **18** nicht einheitlich, wie in Schema 16 gezeigt, sondern eine Mischung von Hydrolyse-Produkten.

### 3.6.3. Umsetzung von DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Da alle Versuche, durch Umsetzung von Halogengermanen in Anwesenheit von Basen zu Germanolen zu kommen, lediglich zu Produktmischungen führten, sollte ein anderer Weg beschritten werden. Im Arbeitskreis gelang die Überführung eines Tetrachlordisilanes in die entsprechende Hydroxy-Verbindung durch Umsetzung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Toluol.<sup>[128]</sup> Analog wurde deshalb zu DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> in Toluol bei Raumtemperatur eine 15 %ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lösung gegeben. Nach Aufarbeitung konnte nur quantitativ das Ausgangsprodukt isoliert werden.

### 3.6.4. Umsetzung von (DippN(SiMe<sub>3</sub>)Ge(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH und H<sub>2</sub>O

Die Darstellung des Tetrahydroxydisilans (BisSi(OH)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>Bis; Bis = Bistrimethylsilylmethyl) war mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> möglich. Eine andere Möglichkeit das Tetrahydroxydisilan zu erhalten, bestand darin, das Tetraaminodisilan mit H<sub>2</sub>O umzusetzen.<sup>[128,129]</sup>

Da DippN(SiMe<sub>3</sub>)Ge(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bisher nicht dargestellt und nur das über eine NH-Gruppe verbrückte (DippN(SiMe<sub>3</sub>)Ge(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH literaturbekannt ist,<sup>[127]</sup> wurde zu diesem in Et<sub>2</sub>O bei -78 °C H<sub>2</sub>O tropfenweise zugegeben. Nach Aufarbeitung kristallisierte **18** bei 0 °C als Hauptprodukt.

### 3.6.5. Umsetzung von DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> mit KOH im Zwei-Phasensystem Ammoniak/Toluol

Eine Alternative zu den Umsetzungen von Organohalogengermaniumverbindungen bzw. Aminogermanen mit H<sub>2</sub>O stellt die Reaktion mit KOH im Zwei-Phasensystem Toluol/Ammoniak dar. Durch solch eine Reaktion konnten vor kurzem (Dipp)<sub>2</sub>NacNacAl(OH)<sub>2</sub><sup>[130]</sup> und ein Organozirconiumoxid synthetisiert<sup>[131]</sup> werden.

Über Na getrockneter Ammoniak kondensierte bei -78 °C zu einer Suspension aus DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> und KOH in Toluol ein. Anschließend rührte das System 30 Minuten lang bei dieser Temperatur, danach wurde unter ständigem Rühren die Temperatur schrittweise auf Raumtemperatur gebracht, wobei überschüssiger Ammoniak verdampfte. Nach Entfernen von KCl wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der jedoch nicht als einheitliches Produkt vorliegt.

Im <sup>1</sup>H-NMR zeigen sich bei δ 2.00, 2.25 und 3.18 ppm breite Singulets, die sich OH-Gruppen zuordnen lassen. Im IR-Spektrum ist eine OH-Bande bei  $\tilde{\nu} = 3614 \text{ cm}^{-1}$  zu finden.<sup>[81]</sup> Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak u.a. von **18** detektiert.

### 3.6.6. Umsetzung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid mit KOH/NH<sub>3</sub>; Darstellung von [(R\*Ge)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>] (**19**)

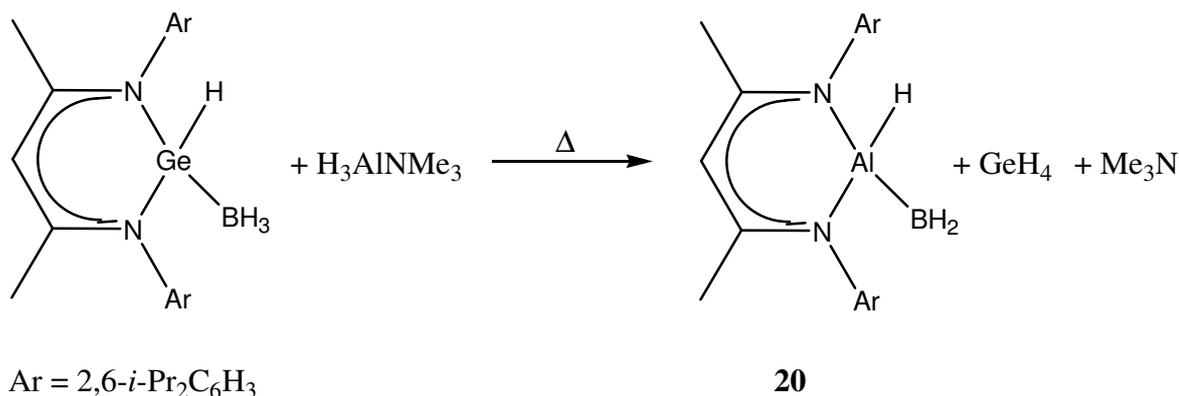
Da der sterische Anspruch des DippN(SiMe<sub>3</sub>)-Liganden nicht ausreichte, um kondensationsstabile Germanole zu erhalten, sollte mit dem Terphenyl-Liganden gearbeitet werden. Die Durchführung des Experimentes erfolgte analog Kapitel 3.6.5.

Das Massenspektrum indiziert, dass **19** als adamantanartige Verbindung vorliegt. Auch die Erhöhung des sterischen Anspruches hatte keine Konsequenzen für den Erhalt von terminalen OH-Gruppen. Im IR-Spektrum finden sich Banden bei  $\tilde{\nu} = 3618 \text{ cm}^{-1}$ , die sich OH-Gruppen zuordnen lassen.<sup>[81]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum sind keine OH-Protonen zu finden.

### 3.7. Umsetzungen von Verbindungen mit niedervalenten Elementen der 14. Gruppe

#### 3.7.1. Darstellung und Struktur von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacAlHBH<sub>2</sub> (**20**)

Vor kurzem konnte ein seltenes Germanium(II)hydrid aus der Reaktion von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGeCl und NaBH<sub>4</sub> dargestellt werden.<sup>[47]</sup> Dabei bildet das Germaniumatom eine Bindung zu einem Wasserstoff- und zwei Bindungen zu den Stickstoffatomen des (Dipp)<sub>2</sub>NacNac-Liganden. Zusätzlich ist eine BH<sub>3</sub>-Gruppe über das freie Elektronenpaar des Germaniums(II) gebunden. Diese Verbindung sollte bezüglich ihrer Reaktivität und dem Reduktionspotential des Germaniums gegenüber H<sub>3</sub>Al·NMe<sub>3</sub> untersucht werden. (Schema 19.) Hierbei sollte untersucht werden, ob gegebenenfalls eine Reduktion des Aluminiums und/oder des Bors zu beobachten ist



Schema 19.

Zu (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGeH·BH<sub>3</sub> in Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus H<sub>3</sub>Al·NMe<sub>3</sub> in Toluol gegeben. Nachdem die Reaktionslösung drei h refluxierte, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dann mit 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei -26 °C kristallisierte **20** in Form schwach gelber Kristalle aus.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte ein Peak bei *m/z* 458 gefunden werden, der dem Molekülionenpeak von **20** zuzuordnen ist. Das Signal der

höchsten Intensität bei  $m/z$  445 entspricht dem Molekülionenpeak abzüglich der  $\text{BH}_2$ -Gruppe. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind die Resonanzen für den NacNac-Liganden zu finden. Die Verschiebung für das Signal des Boratoms wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei  $\delta$  -7.53 ppm detektiert und ist, verglichen mit der der Ausgangsverbindung ( $\delta$  -43 ppm),<sup>[47]</sup> ins Tieffeld verschoben. Im IR-Spektrum sind die Banden der  $\text{BH}$ - bzw.  $\text{AlH}$ -Gruppen bei  $\tilde{\nu} = 2500$  bzw.  $1832\text{ cm}^{-1}$  zu finden und liegen in Literatur-bekanntem Bereichen ( $\tilde{\nu} = 2500\text{-}2600$  bzw.  $1800\text{-}1900$ ).<sup>[132-134]</sup>

Abb. 6 zeigt die Struktur von **20** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tab. 6 wiedergegeben.

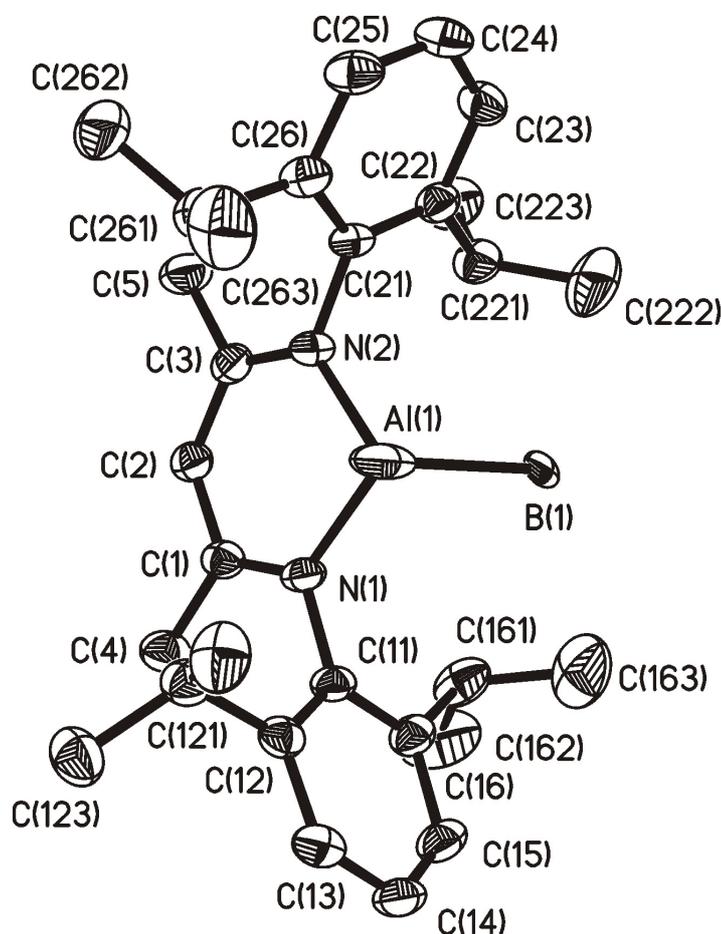


Abb. 6. Struktur von **20** im Kristall

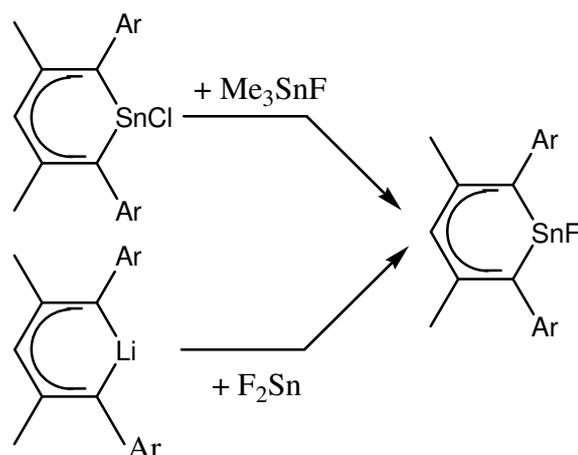
Tab.9. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] von **20**

Al(1)-B(1)	1.953(4)	N(1)-Al(1)-B(1)	115.11(16)
Al(1)-N(1)	1.896(2)	N(2)-Al(1)-B(1)	115.73(15)
Al(1)-N(2)	1.901(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	96.86(10)
C(1)-C(2)	1.398(3)		
C(2)-C(3)	1.398(4)		
N(1)-C(1)	1.330(3)		
N(2)-C(3)	1.335(3)		

Verbindung **20** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier unabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zentrale Einheit der Struktur ist ein planarer sechsatomiger  $\text{AlN}_2\text{C}_3$ -Ring. Das Aluminiumatom ist mit zwei Stickstoffatomen des  $(\text{Dipp})_2\text{NacNac}$ -Liganden und mit einem Wasserstoffatom verbunden. Zusätzlich ist eine  $\text{BH}_2$ -Gruppe terminal am Aluminium gebunden. Die Koordinationssphäre des Aluminiums ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungslängen im  $\text{AlN}_2\text{C}_3$ -Ring sind vergleichbar mit denen, die für  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacAlH}_2$  ermittelt wurden.<sup>[135]</sup> Der Bor-Aluminium-Bindungsabstand ist nicht vergleichbar, da bisher keine Literaturstellen über formale Bor(II)-Aluminium(II)-Bindungen literaturbekannt sind. Cowley et al. berichteten über eine Aluminium(I)-Bor(III)-Verbindung,<sup>[136]</sup> in der der Aluminium-Bor-Bindungsabstand  $2.169(3) \text{ \AA}$  beträgt. Im 3-Et-3-alumina-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran beträgt der Aluminium-Bor-Abstand im Mittel  $2.173(7) \text{ \AA}$ .<sup>[137]</sup> Beide gefundenen Werte sind länger, als sie in **20** gefunden werden.

### 3.7.2. Versuch zur Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacSnF}$

Wie erwähnt, sind Hauptgruppenfluoride einfach mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  zu erhalten.<sup>[22,23]</sup> In diesem Abschnitt sollte versucht werden, analog dem synthetisierten  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGeF}$ <sup>[47]</sup> das  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacSnF}$  darzustellen. Es wurden dazu zwei Wege beschrrieben. (Schema 20.)



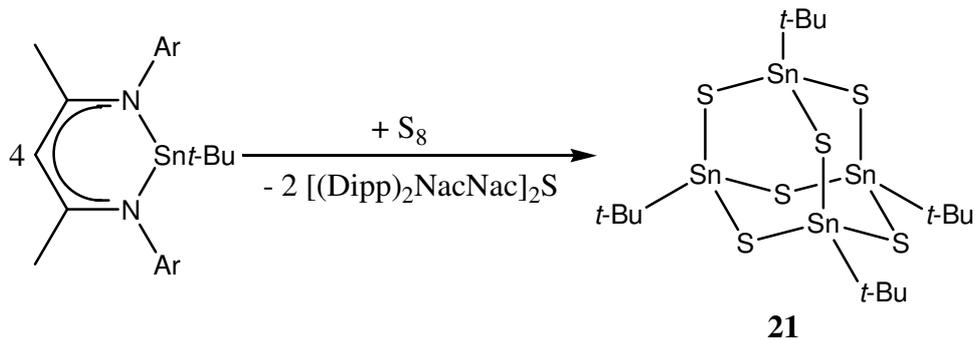
Schema 20.

Bei den Umsetzungen wurden in beiden Fällen nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen die Ausgangssubstanzen wiedergewonnen. Auch unter drastischeren Bedingungen ließ sich keine Reaktion dieser Substanzen beobachten.

### 3.7.3. Darstellung von $(t\text{-BuSn})_4\text{S}_6$ (21)

Durch Umsetzung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGeCl}$  waren nicht nur das Hydrid sondern auch Oxidationsreaktionen mit elementaren Schwefel, Selen und Tellur zu beobachten. Es wurden Germanium(IV)-Verbindungen erhalten, in welchen Doppelbindungen zu Elementen der 16. Gruppe als auch Bindungen zu Halogenatomen erhältlich sind.<sup>[60]</sup> Abschließend sollte nun untersucht werden, ob solche Verbindungen auch mit Zinn darstellbar sind.

Eine Suspension aus  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacSn}(t\text{-Bu})$  und Schwefel in Toluol wurde für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan aufgenommen. Nach drei Tagen bei  $-26\text{ °C}$  kristallisierte **17** aus, welches einen Schmelzpunkt von  $210\text{ °C}$  hat.

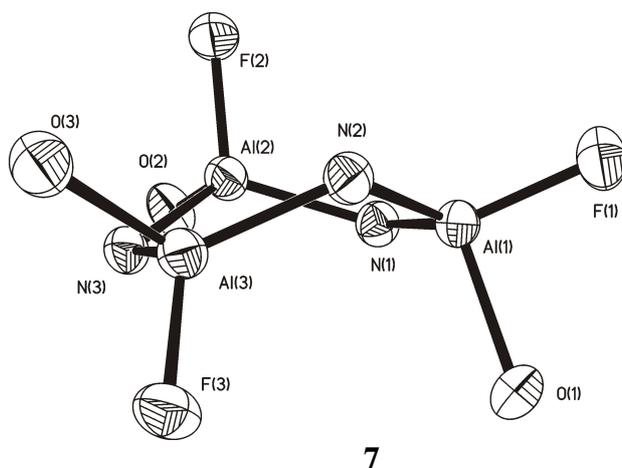


Schema 21.

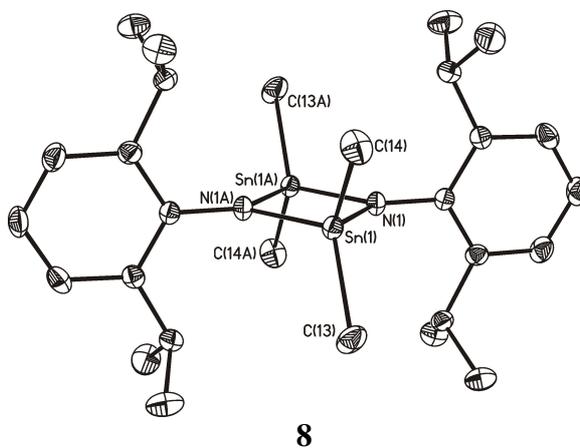
Das Massenspektrum zeigt, dass unter (Dipp)<sub>2</sub>NacNac-Abspaltung eine adamantananaloge Struktur, ähnlich wie sie z. B. Haas et al. bei der Umsetzung von RSnCl<sub>3</sub> mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S beobachten konnten,<sup>[138]</sup> entstanden ist. Der Peak bei m/z 838 lässt sich dem Molekülion abzüglich einer t-Bu-Gruppe zuordnen. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ist lediglich ein Singulett bei δ 1.29 ppm als Resonanz für die t-Bu-Protonen zu finden.

## 4. Zusammenfassung

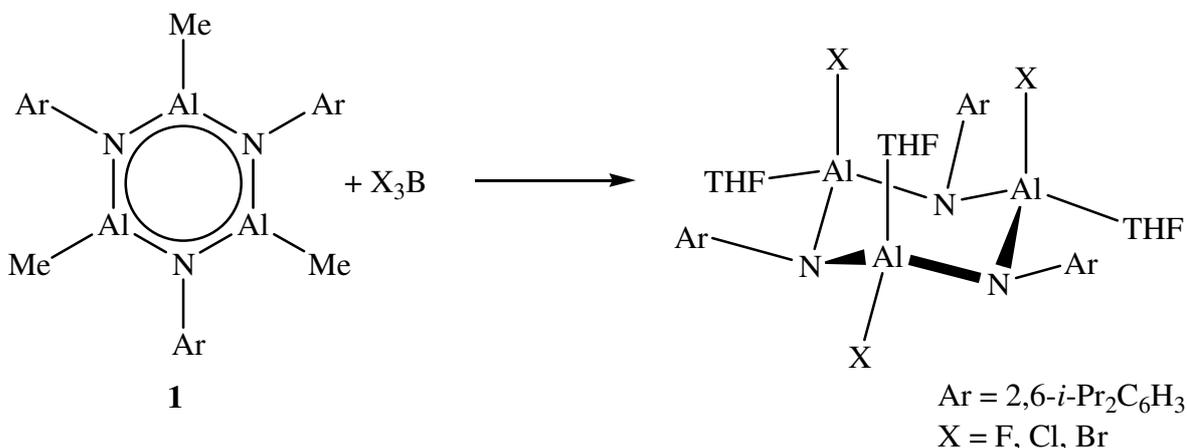
Im ersten Teil dieser Arbeit sollten die terminal gebundenen Methyl-Gruppen des Iminoalans  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3$  (**1**) durch Halogenatome ausgetauscht werden. Durch Reaktion von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  konnte ein Gemisch aus  $[\text{FAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3$  THF (**7**) und  $[\text{Me}_2\text{SnN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (**8**) isoliert werden.



Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **7** waren aus THF/*n*-Hexan (1:5) und Kristalle von **8** aus THF/Toluol (1:10) erhältlich, offensichtlich ist **8** ein Nebenprodukt aus der Reaktion von **7** mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$ .

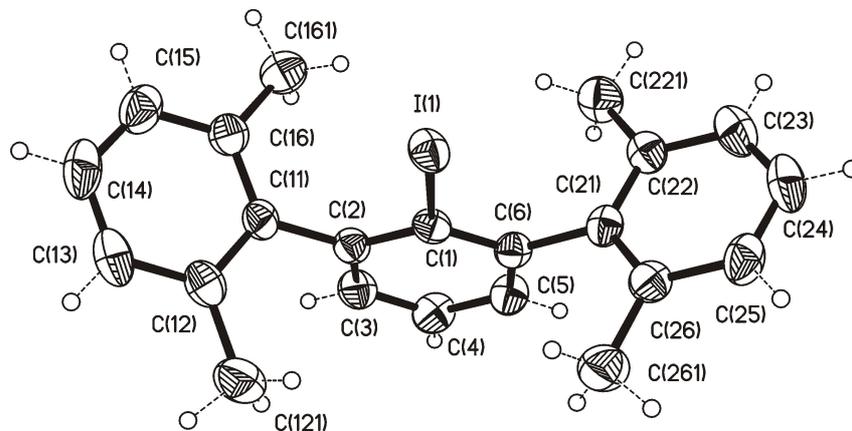


Wurde  $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{HF}_2)$  als Fluorierungsreagenz verwendet, so konnte das literaturbekannte<sup>[100]</sup>  $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Me}_2\text{AlF}_2]$  erhalten werden. Durch Verwendung von Borhalogenid-Lösungen konnte **1** in die jeweiligen Halogenderivate überführt werden.



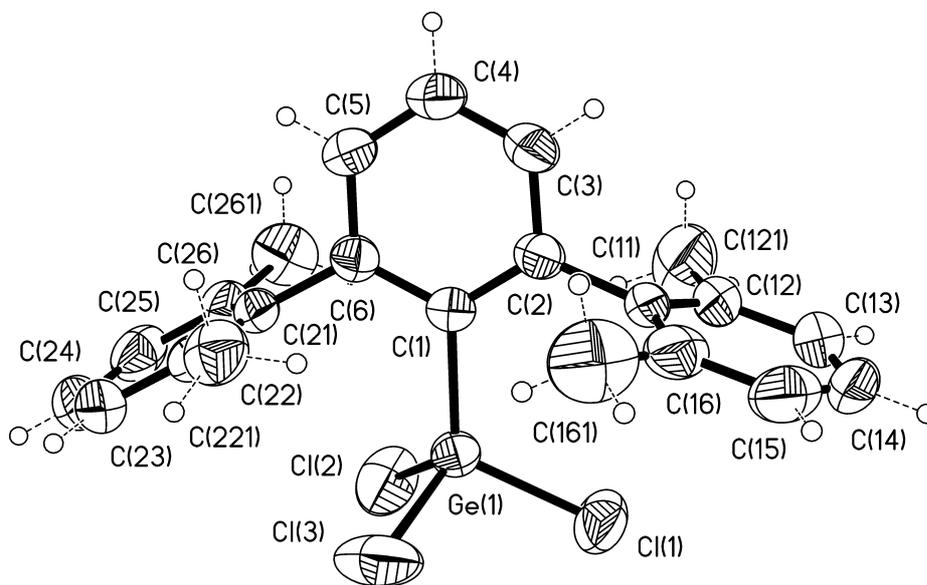
Die Umsetzung von **1** mit  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$  als Fluorierungsreagenz ergab Verbindung **7**. Durch Umsetzungen mit  $\text{Cl}_3\text{B}$ - bzw.  $\text{Br}_3\text{B}$ -Lösungen waren  $[\text{ClAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3\cdot 3\text{ THF}$  (**9**) und  $[\text{BrAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3\cdot 3\text{ THF}$  (**10**) darstellbar. Versuche zur Darstellung des analogen Iod-substituierten Alumazens blieben ebenso erfolglos wie die Darstellung des Wasserstoff-substituierten Derivates. Bei letzterer Reaktion konnte lediglich  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3\cdot 3\text{ THF}$  (**11**) isoliert und identifiziert werden.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit hatte die Darstellung von monoorganylsubstituierten Germaniumtrihalogeniden zur Aufgabe. Als Ligandensystem wurde der Terphenyl-Ligand 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenyl ausgewählt. Dieser konnte durch einfache Umsetzung von  $n\text{-BuLi}$  und 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1-iodbenzol (**12**) und anschließender Umsetzung mit einem Germaniumtetrahalogenid eingeführt werden. **12** ließ sich im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisieren.

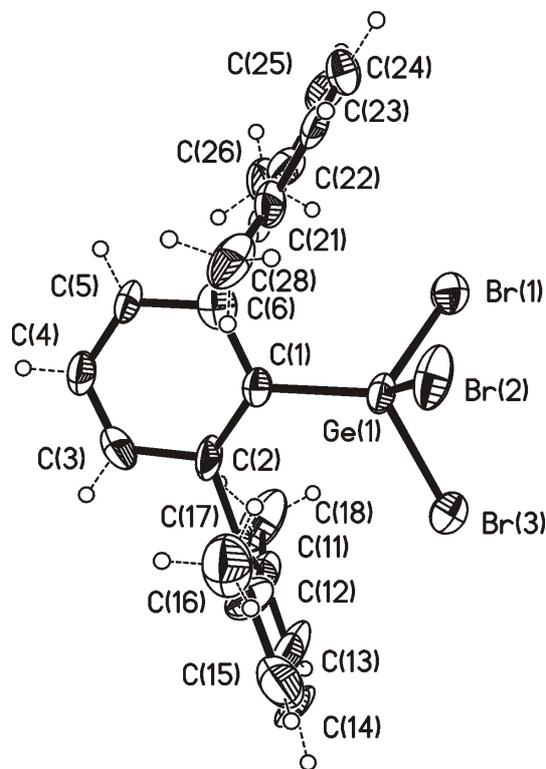


12

Durch stöchiometrische Reaktionen mit dem Lithiumsalz von **12** waren 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtrichlorid (**13**), 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtribromid (**14**) und 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-phenylgermaniumtrichlorid (**15**) in hohen Ausbeuten darstellbar. Verbindungen **13** und **14** konnten strukturell charakterisiert werden.



13



## 14

Mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  als Fluorierungsmittel konnte **13** fluoriert und das 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrifluorid (**16**) erhalten werden. Auf gleiche Weise wurde  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeF}_3$  (**17**) dargestellt. Verbindungen **16** und **17** sind flüssige Substanzen mit relativ hohen Siedepunkten. Sie konnten sowohl Massenspektrometrisch, NMR-spektroskopisch als auch durch Elementaranalyse charakterisiert werden.

Im dritten Teil der Arbeit sollten kondensationsstabile Ge-OH-Verbindungen dargestellt werden. Dazu wurde  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$  bzw. Verbindung **13** verwendet, um Kondensationsreaktionen zu verhindern. Jedoch zeigten alle Versuche, dass als Produkte nur adamantanartige Gerüste (Verbindungen **18** und **19**) als Hauptprodukte isoliert werden konnten. Die IR-Spektren indizieren allerdings, dass Verbindungen mit OH-Gruppen entstanden sind. Versuche, diese Verbindungen zu trennen, schlugen fehl.



Schwefelatoms erfolgt, wie sie für die entsprechende Germanium-Verbindungen gefunden wird, sondern die Abspaltung des (Dipp)<sub>2</sub>NacNac-Liganden und die Bildung eines adamantanalogen Zinn-Schwefel-Gerüsts fand statt.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.0.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in ausgeheizten und im Vakuum abgekühlten Glasgeräten unter einer getrockneten ( $P_4O_{10}$ ) und sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden<sup>[139]</sup> getrocknet, vor Gebrauch unter  $N_2$ -Atmosphäre destilliert und durch mehrmaliges Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff entgast.

### 5.0.2. Physikalische Messmethoden

**Schmelz- und Zersetzungspunkte** der Substanzen wurden in unter Stickstoff zugeschmolzenen Glaskapillaren mit den Geräten HWS-SG 3000, Bühler SPA-1 und Büchi B-540 gemessen.

**Elementaranalysen** wurden im Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Elementaranalysen von Metallstickstoffverbindungen der 13. Gruppe sind jedoch oft relativ ungenau bzw. nicht aussagekräftig.<sup>[129]</sup> Ursache hierfür ist die Bildung von Metallnitriden oder -carbiden.

**NMR-Spektren** wurden auf den Geräten AM 200, Avance 200, AM 250, AM 300, AS 400 und Avance 500 Spektrometern der Fa. Bruker aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur gemessen. Lösungsmittel und Betriebsfrequenzen sind bei den Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm angegeben, wobei negative Vorzeichen Hochfeldverschiebung und positive Vorzeichen Tieffeldverschiebung in Bezug auf den jeweiligen Standard bedeuten. Die Multiplizitäten werden wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hz = Hertz angegeben. Als externe Standards wurden TMS ( $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{29}Si$ -NMR),  $F_3B \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ -NMR),  $CFCl_3$  ( $^{19}F$ -NMR) und  $Me_4Sn$  ( $^{119}Sn$ -NMR).

**Massenspektren** wurden mit den Geräten Finnigan MAT 8200, Varian MAT CH 5 und Finnigan MAT 95 aufgenommen. Die verwendete Ionisierungsmethode war Elektronenstoßionisation (EI). Bei Molekülfragmenten mit charakteristischem Isotopenmuster ist nur das stärkste Signal mit seiner relativen Intensität angegeben.

**IR-Spektren** der Verbindungen wurden als Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten auf einem BIO-RAD Digilab FTS-7-Spektrometer aufgenommen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach. Sofern es sich nicht um charakteristische Schwingungen handelt, werden nur mittelstarke, starke und sehr starke Banden angegeben. Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, Stoe IPDS II und STOE AED 2 Vierkreisdiffraktometern mit monochromatischer Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) in Öltröpfen eingebetteten und schockgekühlten Kristallen durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte in allen Fällen nach der Methode Vollmatrix Least-Squares an  $F^2$  (SHELXS-97<sup>[140]</sup>, SHELXL-97<sup>[141]</sup>). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome dem Modell auf geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und verfeinert.

#### Darstellung der Ausgangsverbindungen:

[MeAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>[87]</sup>    Me<sub>3</sub>SnF;<sup>[142]</sup>    PhSi(C≡CH)<sub>3</sub><sup>[114]</sup>    Dichloriodbenzol;<sup>[143]</sup>  
 DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub><sup>[127]</sup>    [DippN(SiMe<sub>3</sub>)Ge(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH;<sup>[127]</sup>    (Dipp)<sub>2</sub>NacNacLi;<sup>[144]</sup>  
 (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGeH·BH<sub>3</sub><sup>[47]</sup>    (Dipp)<sub>2</sub>NacNacSnCl;<sup>[47]</sup>    (Dipp)<sub>2</sub>NacNacSn(*t*-Bu).<sup>[47]</sup>

## 5.1. Umsetzungen von [MeAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub> (**1**)

### 5.1.1. Darstellung von [FAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>·3 THF (**7**) und [Me<sub>2</sub>SnN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**8**):

Zu einer Suspension von 1.11 g (6.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnF in 40 ml THF wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus 1.30 g (2.0 mmol) **1** in 40 ml THF gegeben. Anschließend wurde das Gemisch für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die ungelösten Bestandteile komplett in Lösung gingen. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

a) Nach Zugabe von 30 ml THF/*n*-Hexan (1:5) und Kristallisation bei -26 °C konnten 1.23 g (1.49 mmol, 70 %) **7** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: > 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 0.77 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.02 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.25 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.65 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.20 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.55 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.40 (m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.75 (sept, *J*<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.00 (m, 9 H, arom. H) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (188.28, MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ -166.3 (2 F), -153.9 (1 F) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (m), 1585 (m), 1422 (sst), 1358 (st), 1310 (st), 1260 (m), 1231 (sst), 1183 (sst), 1107 (st), 1039 (m), 1010 (m), 958 (m), 918 (m), 891 (st), 861 (st), 834 (sst), 789 (sst), 746 (m), 723 (m), 633 (m), 602 (m), 546 (s), 457 (st) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 558 [M-2Dipp] (20), 162 [DippH] (100).

Elementaranalyse für  $C_{48}H_{75}Al_3F_3N_3O_3$  (880.05 g/mol):

	C	H	F
Ber.:	65.51	8.59	6.48,
Gef.:	65.6	8.4	6.5 %.

b) Wurde das Gemisch hingegen in 30 ml einer Lösung aus THF/Toluol (1:10) gelöst, kristallisierte bei 0 °C 0.23 g (0.35 mmol, 2.3 %) **8** als farbloser kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 280 °C.

$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  0.40 (s,  $J_{H,Sn} = 56$  Hz ( $^{117}Sn$ )/58 Hz ( $^{119}Sn$ ), 12 H,  $Sn(CH_3)_2$ ), 1.28 (d,  $J_{H,H} = 6.9$  Hz, 24 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.27 (sept,  $J_{H,H} = 6.9$  Hz, 4 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 7.12 (m, 6 H, arom. H) ppm.

$^{13}C$ -NMR (125.76 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  2.5 ( $J_{C,Sn} = 360$  Hz ( $^{117}Sn$ )/376 Hz ( $^{119}Sn$ ),  $SnCH_3$ ), 25.4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 27.3 ( $CH(CH_3)_2$ ), 122.3 (arom. C), 123.4 (arom. C), 147.5 (arom. C), 148.0 (arom. C) ppm.

$^{119}Sn$ -NMR (186.50 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  114.67 (s,  $J_{Sn, Sn} = 69$  Hz) ppm.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 648 [M] (40), 633 [M-Me] (80), 324 [M/2] (90) 161 [Dipp] (100).

Elementaranalyse für  $C_{28}H_{46}N_2Sn_2$  (648.08 g/mol):

	C	H	N
Ber.:	36.63	7.15	4.32,
Gef.:	35.9	7.4	4.5 %.

### 5.1.2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **1** mit *n*-Bu<sub>4</sub>N(HF<sub>2</sub>):

Der Wert in den Klammern bezieht sich immer auf das Stöchiometrieverhältnis, welches bei der Reaktion zur Anwendung kam. So ist mit **a** das Verhältnis **1** zu *n*-Bu<sub>4</sub>N(HF<sub>2</sub>) 1:1, mit **b** das Verhältnis 1:2 und mit **c** das Verhältnis 1:3 gemeint.

Zu 0.67 g (1.03 mmol) **1 a** (**b**: 0.67g, 1.03 mmol; **c**: 0.69 g, 1.06 mmol) in 40 ml THF wurde bei Raumtemperatur 0.65 ml **a** (**b**: 1.34 ml; **c**: 2.06 ml) einer 1.54 M Lösung aus *n*-Bu<sub>4</sub>N(HF<sub>2</sub>) in THF tropfenweise gegeben. 12 Stunden Reaktionszeit, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisierten bei -26 °C nach **a**: acht Wochen, **b**: fünf Wochen, **c**: drei Wochen rautenförmige Kristalle von *n*-Bu<sub>4</sub>N(Me<sub>2</sub>AlF<sub>2</sub>) aus (**a**: 0.23 g; **b**: 0.34 g; **c**: 0.38 g).

Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur<sup>[100]</sup> angegebenen.

### 5.1.3. Umsetzung von **1** mit F<sub>3</sub>B·OEt<sub>2</sub>:

Zu 0.79 g (1.20 mmol) **1** in 20 ml THF wurden bei Raumtemperatur 1.20 ml (1.20 mmol) einer 1.0 M etherischen F<sub>3</sub>B-Lösung tropfenweise gegeben und anschließend 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei -24 °C kristallisierten 0.53 g (0.64 mmol, 64 %) **7** als farbloser Feststoff aus.

### 5.1.4. Darstellung von [ClAlN(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>·3 THF (**9**):

Zu 0.68 g (1.04 mmol) **1** in 40 ml THF wurden bei 0 °C 2.00 ml (2.00 mmol) eine 1.0 M Cl<sub>3</sub>B Lösung in *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Rohprodukt in 30 ml THF/*n*-Hexan (1:1) aufgenommen. Die Kristallisation erfolgte bei -26 °C über einen Zeitraum von 36 Stunden. 0.89 g (0.96 mmol, 92 %) **9** wurden als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 229 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (250.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  1.19 (m, 4 H, THF), 1.22 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.65 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.73 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.30 (m, 8 H, THF), 3.48 (m, 8 H, THF), 3.57 (m, 4 H, THF), 3.61 (m, 4 H, THF), 4.05 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.40 (sept,  $J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.00 (m, 9 H, arom. H) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 3030$  (m), 1542 (m), 1422 (sst), 1358 (st), 1310 (st), 1208 (m), 1231 (sst), 1183 (sst), 1107 (st), 1039 (m), 1010 (m), 918 (m), 891 (st), 861 (st), 834 (sst), 789 (sst), 746 (m), 727 (m), 643 (m), 617 (m), 546 (st), 445 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 726 [M-Dipp-(*i*-Pr)] (5), 177 [DippNH<sub>2</sub>] (30), 162 [DippH] (100).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{Al}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$  (929.43 g/mol):

	C	H	Cl	N
Ber. (%):	62.03	8.13	11.44	4.52
Gef. (%):	61.8	8.0	11.1	4.5

#### 5.1.5. Darstellung von $[\text{BrAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3 \cdot 3$ THF (**10**):

Zu 0.67 g (1.03 mmol) **1** in 40 ml THF wurde bei 0 °C 3.00 ml (3.00 mmol) einer 1.0 M  $\text{Br}_3\text{B}$  Lösung in *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Kristallisation erfolgte bei -4 °C über einen Zeitraum von 36 Stunden. 0.89 g (0.96 mmol, 92 %) **10** wurden als gelber kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  0.75 (m, 4 H, THF), 1.32 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (d, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.61 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.20 (m, 4 H, THF), 3.48 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.82 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.96 (m, 8 H, THF), 4.08 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.37 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.10 (m, 9 H, arom. H) ppm.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 990 [M-THF] (1), 177 [DippNH<sub>2</sub>] (30), 162 [DippH] (100).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{Al}_3\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_3$  (1062.78 g/mol):

	C	H	N	Br
Ber.:	54.24	7.06	3.95	22.55,
Gef.:	55.0	7.2	3.5	20.8 %.

#### 5.1.6. Umsetzung von **1** mit I<sub>3</sub>B:

Zu 0.65 g (1.00 mmol) **1** in 40 ml THF wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.17 g (3.00 mmol) I<sub>3</sub>B in 30 ml THF tropfenweise gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung weitere 24 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das dunkle Rohprodukt in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Der erhaltene braune Feststoff (0.61 g) konnte jedoch nicht genauer analysiert werden. Eine Variation der Reaktionstemperatur führte ebenfalls zu keinen auswertbaren Ergebnissen.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  1.25 – 7.20 ppm. (viele Signale im gesamten Bereich).

5.1.7. Umsetzung von **1** mit  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{THF}$ , Darstellung von  $[\text{MeAlN}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_3\cdot 3\text{ THF}$  (**11**):

Zu 0.72 g (1.10 mmol) **1** in 40 ml THF wurden bei Raumtemperatur 3.50 ml (3.50 mmol) einer 1.0 M  $\text{H}_3\text{B}$  Lösung in THF gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Kristallisation erfolgte bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 24 Stunden. 0.54 g (0.96 mmol, 92 %) **11** wurden als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt:  $210\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  -0.85 (s, 9 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.29 (d,  $J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 36 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (m, 14 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.67 (m, 10 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90 (sept,  $J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.10 (m, 9 H, arom. H) ppm.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 651 [M-THF] (35), 177 [DippN] (45), 162 [DippH] (100).

5.1.8. Umsetzung von **1** mit  $\text{PhSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ :

Zu 1.19 g (1.83 mmol) **1** in 40 ml Toluol wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 0.33 g (1.83 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$  in 30 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit 30 ml *n*-Pentan gewaschen und filtriert. Der erhaltene braune Feststoff konnte nicht genauer analysiert werden.

Schmelzpunkt:  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$  (250.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  -0.80 – 8.20 ppm (viele Resonanzen im gesamten Bereich).

## 5.2. Darstellung und Hydrolyse von monoorganylsubstituierten Germaniumtrihalogeniden

### 5.2.1. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)iodbenzol (**12**):

34.0 g (125 mmol) 2,6-Dichloriodbenzol wurden in 200 ml THF gelöst, dazu tropfte man innerhalb von 90 Minuten 250 mmol einer etherischen Grignard-Lösung aus 2,6-Dimethylphenylmagnesiumbromid. Nachdem die Reaktionslösung sechs Stunden unter Rückfluss kochte, wurde mit 130 g (0.52 mol) I<sub>2</sub> in 400 ml THF bei 0 °C gequenchet. Überschüssiges I<sub>2</sub> wurde mit 500 ml einer gesättigten Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung zerstört. Daraufhin separierte man die Phasen und schüttelte die wässrige dreimal mit 200 ml Ether aus. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und auf 200 ml eingengt. Bei -26 °C kristallisierten 23.2 g (56.2 mmol, 45 %) **12** als schwachgelber Feststoff aus.

Schmelzpunkt: 151 – 153 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 2.04 (s, 12 H, CH), 6.77 (m, 2 H, arom. H), 7.08 (m, 7 H, arom. H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 20.51 (CH<sub>3</sub>), 127.77 (arom. C), 127.81 (arom. C), 128.29 (arom. C), 129.13 (arom. C), 135.56 (arom. C), 145.12 (arom. C), 147.78 (arom. C) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2909 (m), 1578 (st), 1448 (sst), 1385 (st), 1272 (st), 1162 (m), 1078 (sst), 1012 (sst), 1000 (st), 804 (sst), 772 (sst) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 412 [M] (35), 397 [M-Me] (100).

Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>I (412.29 g/mol):

	C	H	I
Ber.:	64.09	5.13	30.78,
Gef.:	63.8	5.2	29.8 %.

5.2.2. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid (**13**):

0.76 ml (1.90 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan wurden bei -78 °C zu einer Lösung von 0.79 g (1.91 mmol) 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)iodbenzol in 50 ml *n*-Hexan tropfenweise zugesetzt. Anschließend rührte die Reaktionslösung 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Lösen des Lithiumsalzes in 30 ml Et<sub>2</sub>O wurde bei -78 °C 0.23 ml (0.42 g, 2.00 mmol) Cl<sub>4</sub>Ge gegeben, wobei LiCl als farbloser Feststoff ausfiel. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml THF/*n*-Hexan (1:1) aufgenommen. Bei Raumtemperatur kristallisierten 0.75 g (1.60 mmol, 84 %) **13** als farbloser Feststoff aus.

Schmelzpunkt: 179 – 181 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.26 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 2.03 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 6.67 – 7.05 (m, 9 H, arom. H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 20.34 (CH<sub>3</sub>), 20.98 (CH<sub>3</sub>), 128.12 (arom. C), 130.65 (arom. C), 133.40 (arom. C), 135.99 (arom. C), 137.10 (arom. C), 139.14 (arom. C), 145.13 (arom. C), 147.81 (arom. C) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (m), 3020 (m), 2854 (st), 1938 (m), 1863 (m), 1581 (st), 1399 (st), 1262 (sst), 1163 (st), 1093 (sst), 1031 (sst), 876 (m), 798 (sst), 769 (sst), 741 (st), 696 (st), 409 (st) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 464 [M] (30), 429 [M-Cl] (4), 357 [M-3 Cl] (4), 284 [Ar] (100).

Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>Ge (464.33 g/mol):

	C	H	Cl
Ber. (%):	56.90	4.56	22.90
Gef. (%):	57.4	4.9	22.9

5.2.3. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtribromid (**14**):

Zu 0.80 g (1.53 mmol) 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)iodbenzol in 30 ml *n*-Hexan wurden bei -78 °C 0.61 ml (1.53 mmol) eine 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan getropft. Anschließend rührte die Reaktionslösung 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Lösen des Lithiumsalzes wurden bei -78 °C 0.60 g (1.53 mmol) Br<sub>4</sub>Ge in 20 ml Et<sub>2</sub>O gegeben, danach rührte die Reaktionslösung weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur. Das entstandene BrLi wurde abfiltriert und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei 0 °C kristallisierten 0.68 g (1.14 mmol, 74 %) **14** in Form quaderförmiger gelblicher Kristalle aus.

Schmelzpunkt: 191 – 194 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.26 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 2.05 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 6.66 – 7.10 (m, 9 H, arom. H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 20.48 (CH<sub>3</sub>), 21.84 (CH<sub>3</sub>), 129.08 (arom. C), 129.09 (arom. C), 130.65 (arom. C), 131.15 (arom. C), 135.80 (arom. C), 137.43 (arom. C), 141.76 (arom. C), 143.37 (arom. C) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3047 (st), 3002 (st), 2831 (st), 1918 (m), 1841 (m), 1532 (st), 1374 (sst), 1232 (st), 1172 (st), 1103 (sst), 1001 (sst), 856 (m), 772 (sst), 747 (sst), 719 (st), 674 (st), 384 (st) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 598 [M] (4), 517 [M-Br] (12), 285 [ArH] (4), 153 [Ar-4 Me-Ph] (100).

Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>3</sub>Ge (597.71 g/mol):

	C	H	Br
Ber.:	44.21	3.54	40.10,
Gef.:	45.0	3.9	39.8 %.

5.2.4. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtriiodid (**15**):

0.64 ml einer 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan wurden bei -78 °C zu einer Lösung von 0.65 g (1.00 mmol) 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)iodobenzol in 40 ml *n*-Hexan tropfenweise zugegeben. Anschließend rührte die Reaktionslösung 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, löste man das Lithiumsalz in 30 ml Et<sub>2</sub>O. Zu dieser Lösung wurden bei -78 °C 0.58 g, 1.00 mmol) I<sub>4</sub>Ge in 30 ml Toluol gegeben. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das mit ILi verunreinigte Rohprodukt wurde dann mit 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und anschließend filtriert. Bei -26 °C kristallisierten 0.34 g (0.46 mmol, 46 %) **15** als gelber Feststoff aus.

Schmelzpunkt: 143 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 2.03 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.74 – 7.18 (m, 9 H, arom. H) ppm.

MS (EI, *m/z*, (%)): 739 [M] (12), 612 [M-I] (8), 454 [I<sub>3</sub>Ge] (100), 285 [Ar] (4).

Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>GeI<sub>3</sub> (738.73 g/mol):

	C	H	I
Ber.:	35.72	2.86	51.46,
Gef.:	34.1	2.7	50.9 %.

5.2.5. Darstellung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrifluorid (**16**):

1.38 g (3.00 mmol) 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid und 1.62 g (3.00 mmol) Me<sub>3</sub>SnF in 50 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, wobei alle unlöslichen Komponenten abreagierten. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt konnte durch fraktionierte Destillation (Sdp.: 120 °C/0.2 Torr) gereinigt werden. Es wurden 0.32 g (0.77 mmol, 26 %) **16** erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 2.01 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.83 – 7.08 (m, 9 H, arom. H) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (188.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ -42.83 ppm.

MS (EI, *m/z*, (%)): 415 [M] (8), 358 [GeAr] (32), 285 [Ar] (100).

Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>Ge (415.01 g/mol):

	C	H
Ber.:	63.61	5.06,
Gef.:	63.1	4.9 %.

5.2.6. Darstellung von DippNSiMe<sub>3</sub>GeF<sub>3</sub> (**17**):

Analog zu 5.2.5. wurden 1.68 g (3.00 mmol) DippNSiMe<sub>3</sub>GeBr<sub>3</sub> und 1.62 g (3.00 mmol) Me<sub>3</sub>SnF in 50 ml THF vorgelegt. Es wurden 0.55 g (1.47 mmol, 49 %) **17** (Sdp.: 143 °C/0.2 Torr) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 0.18 (m, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.14 (m, 12 H, CHCH<sub>3</sub>), 3.49 (sept, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 7.00 (m, 3 H, arom. H) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (188.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  -39.79 ppm.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 375 [M] (4), 248 [DippNSiMe<sub>3</sub>] (100).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{GeNSi}$  (375.04 g/mol):

	C	H
Ber.:	48.04	6.18,
Gef.:	48.1	5.9 %.

### 5.3. Versuche zur Hydrolyse von Monoorganylgermaniumtrihalogeniden

#### 5.3.1. Umsetzung von DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> mit PhNH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O:

Zu 0.99 g (1.76 mmol) DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O wurden bei -78 °C 10  $\mu\text{l}$  (0.10 g, 5.47 mmol) H<sub>2</sub>O und 0.49 g (5.47 mmol) Anilin in 50 ml Et<sub>2</sub>O gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag von PhNH<sub>2</sub>HBr bildete. Nachdem die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wurde der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Es zeigte sich, dass eventuell entstandenes Produkt mit dem Aniliniumbromid ausgefallen war. Versuche, diese Verbindungen voneinander zu trennen, schlugen fehl.

$^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  0.03 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.02 (m, 12 H, CHCH<sub>3</sub>), 3.45 (m, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 4.20 (br. s, 3 H, NH<sub>3</sub>), 6.50 – 6.99 (m, 8 H, arom. H) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (99.36 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  8.93 (SiMe) ppm.

5.3.2. Umsetzung von DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> mit Pyridin und H<sub>2</sub>O, Darstellung von [(DippNSiMe<sub>3</sub>Ge)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>] (**18**):

Zu 0.94 g (1.68 mmol) DippN(SiMe<sub>3</sub>)GeBr<sub>3</sub> in 30 ml Toluol wurde eine Lösung aus 91.6 µl (91.6 mg, 5.09 mmol) H<sub>2</sub>O und 0.40 g (5.06 mmol) Pyridin in 40 ml Toluol bei -78 °C getropft. Anschließend rührte das Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde dann in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach 36 Stunden bei -26 °C kristallisierten 0.36 g (0.26 mmol, 62 %) **18** als quaderförmige Kristalle aus.

Schmelzpunkt: 214 – 218 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 0.33 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 12 H, CHCH<sub>3</sub>), 3.78 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 7.06 (m, 3 H, arom. H) ppm.

<sup>29</sup>Si-NMR (99.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 10.88 (SiMe) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3613 (st), 3515 (m), 3056 (m), 1438 (st), 1382 (st), 1260 (sst), 1178 (st), 1101 (st), 1019 (st), 929 (m), 800 (sst), 718 (m), 533 (st), 438 (m) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 1087 [M-DippNSiMe<sub>3</sub>-3Me] (4), 1074 [M-DippNSiMe<sub>3</sub>-(*i*-Pr)-Me] (4), 248 [DippNSiMe<sub>3</sub>] (86), 73 [SiMe<sub>3</sub>] (100).

Elementaranalyse für C<sub>60</sub>H<sub>104</sub>Ge<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>4</sub> (1380.27 g/mol):

	C	H	N	Ge	Si
Ber.:	52.21	7.59	4.06	21.04	8.14,
Gef.:	51.5	7.8	3.8	19.9	7.9 %.

### 5.3.3. Umsetzung von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$ :

Zu 2.30 g (4.10 mmol)  $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{GeBr}_3$  in 40 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 5 ml einer 15 %igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 12 Stunden rührte, wurde die Lösung für weitere 12 Stunden unter siedendem Toluol gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zurückerhalten. Wiederholungen des Experimentes mit unterschiedlichen Reaktionszeiten ergaben ebenfalls das Edukt.

### 5.3.4. Umsetzung von $[\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{Ge}(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$ mit $\text{H}_2\text{O}$ :

Zu 0.37 g (0.51 mmol)  $[\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{Ge}(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden bei  $-78$  °C 111  $\mu\text{l}$  (0.11 g, 6 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere drei Stunden bei dieser Temperatur und anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 20 ml Pentan aufgenommen. Bei 0 °C kristallisierten 0.15 g (0.11 mmol, 21 %) **18** aus.

Die spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR) zeigten, dass es sich um eine Mischung verschiedener Produkte handelte, wobei **18** als Teil dieser Mischung identifiziert werden konnte.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 1380 [M] (4), 1043 [M-DippNSiMe<sub>3</sub>-Pr-3Me] (40), 248 [DippNSiMe<sub>3</sub>] (76), 73 [SiMe<sub>3</sub>] (100).

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3616 (st), 1735 (m), 1463 (sst), 1438 (sst), 1382 (st), 1265 (st), 1180 (st), 1092 (st), 1043 (st), 918 (st), 839 (sst), 798 (sst), 755 (m), 696 (st), 535 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.5. Umsetzung von DippNSiMe<sub>3</sub>GeBr<sub>3</sub> mit KOH im Zwei-Phasensystem Ammoniak/Toluol:

Zu 1.07 g (1.91 mmol) DippNSiMe<sub>3</sub>GeBr<sub>3</sub> und 0.29 g (5.61 mmol) gemörsertem KOH in 30 ml Toluol wurden bei -78 °C 30 ml über Na getrockneter Ammoniak einkondensiert. Anschließend wurde das Zweiphasensystem für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, danach wurde die Temperatur schrittweise auf Raumtemperatur gebracht, wobei überschüssiger Ammoniak verdampfte. Nach Filtration von KCl wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff (0.45 g) erhalten, der jedoch nicht als einheitliches Produkt identifiziert werden konnte. Im Massenspektrum wird u.a. der Molekülionenpeak von **18** gefunden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.16 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ 0.32 (m, SiCH<sub>3</sub>), 1.23 (m, CHCH<sub>3</sub>), 2.00 (br s, OH), 2.25 (br s, OH), 2.64 (sept, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3.18 (br s, OH), 3.67 (sept, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3.78 (m, CHCH<sub>3</sub>), 7.06 (m, arom. H) ppm.

<sup>29</sup>Si-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

mehrere Resonanzen im Bereich zwischen δ 9.23 bis 12.05 ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3614 (st), 3516 (m), 3055 (m), 1438 (sst), 1382 (st), 1363 (m), 1253 (sst), 1179 (st), 1103 (st), 1019 (st), 930 (m), 839 (st), 799 (sst), 718 (m), 533 (st), 438 (m) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, m/z, (%)): 1380 [M] (12), 1074 [M-DippNSiMe<sub>3</sub>-Pr-Me] (68), 248 [DippNSiMe<sub>3</sub>] (100).

5.3.6. Umsetzung von 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid mit KOH/NH<sub>3</sub>, Darstellung von [(R\*Ge)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>] (**19**):

Zu 1.25 g (2.69 mmol) 2,6-Bis(2',6'-dimethylphenyl)phenylgermaniumtrichlorid 0.44 g (7.90 mmol) KOH und 40 ml Et<sub>2</sub>O wurden bei -78 °C 30 ml getrockneter Ammoniak einkondensiert. Daraufhin rührte die Reaktionslösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur. Nach Auftauen auf Raumtemperatur, Filtration vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.23 g (0.80 mmol) **19** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 162 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 2.03 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 7.17 (m, 9 H, arom. H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 20.2 (CH<sub>3</sub>), 127.0 (arom. C), 127.2 (arom. C), 127.2 (arom. C), 127.3 (arom. C), 127.3 (arom. C), 127.6 (arom. C), 129.4 (arom. C), 136.0 (arom. C), 139.5 (arom. C), 140.5 (arom. C) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3618 (m), 1399 (st), 1378 (sst), 1260 (m), 1165 (m), 1115 (st), 1078 (st), 1042 (st), 801 (st), 768 (sst), 743 (st), 715 (m) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI, *m/z*, (%)): 1243 [M-R\*] (4), 1156 [M-R\*Ge-Me] (4), 373 [R\*GeO] (16), 357 [R\*Ge] (24), 285 [R\*] (52), 269 [Ar\*-Me] (100).

Elementaranalyse für C<sub>88</sub>H<sub>84</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (1528.04 g/mol):

	C	H	Ge
Ber.:	73.81	5.91	20.27,
Gef.:	74.1	6.1	19.2 %.

## 5.4. Umsetzungen von Verbindungen mit niedervalenten Elementen der 14. Gruppe

### 5.4.1. Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacAlHBH}_2$ (**20**):

Zu 0.55 g (1.09 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGeH}\cdot\text{BH}_3$  in 50 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 3 ml (1.20 mmol) einer 0.40 M Lösung  $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$  in Toluol gegeben. Nachdem die Reaktionslösung drei Stunden unter Rückfluss kochte, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisierten 0.42 g (0.92 mmol) **20** in Form hell gelber Kristalle aus.

Schmelzpunkt:  $132\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  1.13 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (d,  $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.54 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.41 (sept,  $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.11 (m, 6 H, arom.  $\text{H}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (96.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  -7.5 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  22.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 94.3 ( $\gamma\text{-C}$ ), 123.1 (arom. C), 125.1 (arom. C), 141.2 (arom. C), 150.2 (arom. C), 163.3 (arom. C) ppm.

IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 3059$  (m), 2726 (m), 2500 (st), 1832 (m), 1796 (st), 1533 (sst), 1441 (sst), 1384 (st), 1260 (sst), 1177 (m), 1096 (sst), 1019 (sst), 936 (m), 874 (m), 799 (sst), 722 (m), 678 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 458 [M] (4), 445 [M-BH<sub>2</sub>] (100), 429 [M-Me-BH<sub>2</sub>] (52).

Elementaranalyse für  $C_{29}H_{44}AlBN_2$  (458.48 g/mol):

	C	H	B	N
Ber. (%):	75.97	9.67	2.36	6.11,
Gef. (%):	74.8	8.9	2.1	5.9 %.

#### 5.4.2. Versuch zur Darstellung von $(Dipp)_2NacNacSnF$ :

0.58 g (1.01 mmol)  $(Dipp)_2NacNacSnCl$  und 0.20 g (1.09 mmol)  $Me_3SnF$  in 50 ml  $CH_2Cl_2$  wurden für zwei Tage unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung wurden quantitativ die Edukte zurückgewonnen. Variationen von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen schlugen ebenso fehl.

Alternativ: Zu einer Suspension aus 0.42 g (2.60 mmol)  $F_2Sn$  und 40 ml THF wurden bei Raumtemperatur 1.14 g (2.60 mmol)  $(Dipp)_2NacNacLi$  in 20 ml THF tropfenweise gegeben. Anschließend rührte die Suspension drei Tage im siedenden THF. Nach Aufarbeitung waren die Edukte isolierbar.

#### 5.4.3. Darstellung von $(t-BuSn)_4S_6$ (**21**):

Eine Suspension von 0.89 g (1.50 mmol)  $(Dipp)_2NacNacSn(t-Bu)$  und 48.1 mg (1.50 mmol) Schwefel in 30 ml Toluol wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das Rohprodukt in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach drei Tagen bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisierten 0.23 g (0.25 mmol, 66 %) **21** aus.

Schmelzpunkt:  $210\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (200.16 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  1.29 ( $CH_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  28.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 42.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (186.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta$  - 243.7 ppm.

MS (EI,  $m/z$ , (%)): 838 [M-Bu] (80), 782 [M-2Bu] (24), 636 [ $\text{Sn}_4\text{S}_5$ ] (100).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{S}_6\text{Sn}_4$  (895.69 g/mol):

	C	H	S
Ber.:	21.46	4.05	21.48,
Gef.:	21.0	3.8	20.9 %.

## 5.5. Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Lösungsmittel wurden abdestilliert oder in Kühlfallen aufgefangen und getrennt nach halogenhaltigen und halogenfreien Abfällen in die bereitgestellten Sammelbehälter gegeben. Handelte es sich nicht um Gemische und konnte davon ausgegangen werden, daß keine reaktiven Reaktionsrückstände mitgerissen worden waren, wurden die Lösungsmittel getrennt gesammelt und redestilliert. Deuterierte Lösungsmittel aus NMR-Messungen wurden je nach Halogengehalt wie beschrieben entsorgt.

Abfälle, die bei der Synthese von Liganden anfielen, wurden vorsichtig hydrolysiert und in die wässrigen Säure-/Base-Abfälle gegeben. Reaktionsrückstände wurden vorsichtig mit Ethanol oder feuchtem Aceton hydrolysiert und in die bereitgestellten Schwermetall-Sammelbehälter gegeben.

Bei Trocknungen anfallende Natriumreste wurden gesammelt und regeneriert,<sup>[145]</sup> bevor sie erneut eingesetzt wurden. Reste, die nicht mehr aufbereitet werden konnten, wurden mit Ethanol hydrolysiert und entweder in das alkalische Reinigungsbad für Glasgeräte gegeben oder neutralisiert und dem kommunalen Abwassernetz zugeführt.<sup>[146]</sup>

Andere Trockenmittelreste wie KOH, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und CaH<sub>2</sub> überführte man nach langsamer vollständiger Hydrolyse an der Raumluft in die Säure- bzw. Basenabfälle.

Aceton aus Kühlbädern wurde nach Entweichen des CO<sub>2</sub> zur Reinigung der Glasgeräte verwendet.

Die bei der Arbeit angefallenen Mengen an Sonderabfall können wie folgt abgeschätzt werden:

Halogenhaltige Lösungsmittel:	10 l
Halogenfreie Lösungsmittel:	50 l
Saure Abfälle:	20 l
Alkalische Abfälle:	30 l
Schwermetallhaltige Abfälle:	5 l

## 6. Röntgenographischer Anhang

Verbindung	7
Summenformel	$C_{48}H_{75}Al_3F_3N_3O_3$
Molmasse	880.05 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 12.258(4)$ Å $b = 21.069(7)$ Å $c = 19.035(9)$ Å $\beta = 93.45(3)^\circ$
Zellvolumen	$491(3)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	$0.130$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1896
Gemessener $\theta$ -Bereich	$3.53 - 25.05^\circ$
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ $-1 \leq k \leq 25$ $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9295
Unabhängige Reflexe	8666 ( $R_{\text{int}} = 0.0511$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	8666 / 0 / 553
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.040
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0536$ , $wR2 = 0.1204$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0765$ , $wR2 = 0.1393$
Größtes Maximum und Minimum	0.386 und $-0.288$ e·Å <sup>-3</sup> .

---

Verbindung	<b>8</b>
Summenformel	$C_{28}H_{46}N_2Sn_2$
Molmasse	648.08 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 9.849(2)$ Å $b = 8.9882(18)$ Å $c = 16.879(3)$ Å $\beta = 100.35(3)^\circ$
Zellvolumen	$1469.8(5)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	2
Absorptionskoeffizient	$1.716 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	656
Gemessener $\theta$ -Bereich	$3.18 - 24.67^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-10 \leq k \leq 10$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8205
Unabhängige Reflexe	2352 ( $R_{\text{int}} = 0.0888$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	2352 / 0 / 151
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.130
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0252$ , $wR2 = 0.0747$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0262$ , $wR2 = 0.0756$
Größtes Maximum und Minimum	0.478 und $-0.565 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .

Verbindung	<b>12</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> I
Molmasse	412.29 g/mol
Temperatur	203(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimension	$a = 8.5762(8)$ Å $b = 13.7456(17)$ Å $c = 31.867(19)$ Å $\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	376(1) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	8
Absorptionskoeffizient	1.703 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1648
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.53 – 25.05°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 3$ $-16 \leq k \leq 16$ $-37 \leq l \leq 0$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3338
Unabhängige Reflexe	3315 ( $R_{\text{int}} = 0.0151$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	3315 / 0 / 212
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.086
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0260$ , $wR2 = 0.0627$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0316$ , $wR2 = 0.0672$
Größtes Maximum und Minimum	0.302 und -0.612 e·Å <sup>-3</sup> .

---

Verbindung	<b>13</b>
Summenformel	$C_{22}H_{21}Cl_3Ge$
Molmasse	464.33 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhobisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimension	$a = 17.858(5)$ Å $b = 12.489(3)$ Å $c = 19.346(9)$ Å $\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	432(1) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	8
Absorptionskoeffizient	1.795 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1888
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.51 – 25.01°
Indexgrenzen	$0 \leq h \leq 21$ $-14 \leq k \leq 11$ $-22 \leq l \leq 0$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8980
Unabhängige Reflexe	3774 ( $R_{\text{int}} = 0.0576$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	3774 / 0 / 239
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.066
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0498$ , $wR2 = 0.1163$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0746$ , $wR2 = 0.1324$
Größtes Maximum und Minimum	0.682 und -0.536 e·Å <sup>-3</sup> .

---

Verbindung	<b>14</b>
Summenformel	$C_{22}H_{21}Br_3Ge$
Molmasse	597.71 g/mol
Temperatur	203(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimension	$a = 17.816(4)$ Å $b = 12.885(3)$ Å $c = 19.248(4)$ Å $\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	441.87(15) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	8
Absorptionskoeffizient	6.816 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2320
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.53 – 22.52°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19$ $-6 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4391
Unabhängige Reflexe	2806 ( $R_{\text{int}} = 0.1395$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	2806 / 0 / 239
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.993
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1034$ , $wR2 = 0.2456$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1398$ , $wR2 = 0.2882$
Größtes Maximum und Minimum	2.411 und -2.136 e·Å <sup>-3</sup> .

---

Verbindung	<b>20</b>
Summenformel	$C_{29}H_{44}AlBN_2$
Molmasse	458.45 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 12.544(2)$ Å $b = 16.337(4)$ Å $c = 14.066(3)$ Å $\beta = 104.941(14)^\circ$
Zellvolumen	$278.52(10)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	$0.091 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1000
Gemessener $\theta$ -Bereich	$1.94 - 24.83^\circ$
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ $-19 \leq k \leq 19$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16464
Unabhängige Reflexe	4755 ( $R_{\text{int}} = 0.0953$ )
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	4755 / 1 / 307
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.945
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0650$ , $wR2 = 0.1680$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0919$ , $wR2 = 0.1796$
Größtes Maximum und Minimum	1.005 und $-0.407 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [4] M. Witt, H. W. Roesky, *Curr. Sci.* **2000**, 78, 410-430 und dort zitierte Literatur.
- [5] K. Ziegler, R. Köster, *Ann. Chem.* **1957**, 608, 1-7.
- [6] G. Hamprecht, M. Tittel, *Dt. Pat.* **1961**, 1.102.151; *Chem. Abstr.* **1962**, 56, 6.000a.
- [7] H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Ann. Chem.* **1973**, 708-714.
- [8] K. Ziegler, *Brit. Pat.* **1957**, 779.873; *Chem. Abstr.* **1957**, 51, 17.981b.
- [9] G. Hamprecht, M. Tittel, *Dt. Pat.* **1962**, 1.116.660; *Chem. Abstr.* **1962**, 56, 10.189b.
- [10] S. H. Eidt, *Dt. Pat.* **1972**, 2.151.176; *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 19.793x.
- [11] H. Jenkner, *Z. Naturforsch.* **1957**, B12, 809.
- [12] M. R. Kopp, T. Kräuter, B. Werner, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 881-886.
- [13] R. G. Bulgakov, V. N. Yakovlev, G. Y. Maistrenko, G. A. Tolstikov, V. P. Kazakov, *Izv. Akad. Nauk, SSR Ser. Khim.* **1986**, 490; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1986**, 453.
- [14] G. A. Atiya, A. S. Grady, S. A. Jackson, N. Parker, D. K. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 307-316.
- [15] B. Neumüller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 69-101.
- [16] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5934-5943.
- [17] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, 13, 1251-1256.
- [18] H. W. Roesky, A. Herzog, K. Keller, *Z. Naturforsch.* **1994**, B49, 981-982.

- 
- [19] H. W. Roesky, A. Herzog, F.-Q. Liu, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 183-185.
- [20] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 943-955.
- [21] F. Jäger, H. W. Roesky, H. Dorn, S. Shah, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 399-403.
- [22] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1260-1264.
- [23] C. Schnitter, K. Klimek, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, *Organometallics* **1998**, *17*, 2249-2257.
- [24] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, C. E. Barnes, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2738-2739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2625-2626.
- [25] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [26] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.
- [27] H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, *Organometallics* **1998**, *17*, 4326-4328.
- [28] H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, A. Fischer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 937-940.
- [29] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [30] Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287-6305.
- [31] C. Rennekamp, H. Wessel, H. W. Roesky, P. Müller, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, I. Usón, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5235-5240.
- [32] H. Wessel, H.-S. Park, P. Müller, H. W. Roesky, I. Usón, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 850-852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 813-815.
- [33] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1-65 und dort zitierte Literatur.
- [34] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503.

- [35] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433-434.
- [36] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78-80.
- [37] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 121-166.
- [38] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357-3367.
- [39] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.
- [40] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930-5931.
- [41] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863-1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785-1787.
- [42] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2320-2322.
- [43] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [44] G. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 773-782.
- [45] A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 59-100.
- [46] H. Grützmacher, T. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317-2325.
- [47] (a) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194; (b) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [48] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825-3828.
- [49] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasaraty, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514-1516.
- [50] V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 1651-1652.
- [51] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120-7121.
- [52] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384-9385.
- [53] N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, M. Steinmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*,

- 2108-2114.
- [54] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, III, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070-3076.
- [55] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2156-2162.
- [56] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202-2203.
- [57] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444-4446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276.
- [58] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Usón, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2032-2037.
- [59] N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230-2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172-2174.
- [60] Y. Ding, Q. Ma, I. Usón, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8542-8543.
- [61] H. N. Stokes, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 933-936.
- [62] A. Ladenburg, *Chem Ber.* **1871**, *4*, 91-94.
- [63] A. Ladenburg, *Ann. Chem. Pharm.* **1872**, *164*, 300-302.
- [64] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205-2236.
- [65] M. Shakir, H. W. Roesky, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1994**, *93*, 13-38.
- [66] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183-189.
- [67] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239-3253.
- [68] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298-5301.
- [69] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414-1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352-1354.
- [70] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198-2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103-2104.

- 
- [71] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761-2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504-2506.
- [72] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1996**, *15*, 918-922.
- [73] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741-746.
- [74] H. Puff, S. Franken, W. Schuh, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 33-41.
- [75] G. Ferguson, J. F. Gallagher, D. Murphy, T. R. Spalding, C. Glidewell, H. D. Holden, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1228-1231.
- [76] C. Glidewell, M. B. Hursthouse, D. Lloyd, K. W. Lumbard, R. L. Short, *J. Chem. Res.* **1986**, 400-401.
- [77] A. Kawachi, Y. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **1997**, *16*, 5102-5107.
- [78] J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 939-941.
- [79] V. Lorenz, K. Jacob, C. Wagner, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2855-2861.
- [80] H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. R. Kok, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 293-303.
- [81] L. Pu, N. J. Hardman, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 5105-5109.
- [82] D. A. Armitage, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, London, **1989**.
- [83] H. Yoshida, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1991**, *10*, 27-29 und dort zitierte Literatur.
- [84] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4428-4434.
- [85] W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 84-85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 59-60.
- [86] K. Wraage, L. Lameyer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869-872.
- [87] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1765-1766;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1699-1700.
- [88] B. M. Gimarc, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *60*, 423-428.
- [89] H. Wessel, C. Rennekamp, H. W. Roesky, M. L. Montero, P. Müller, I. Usón, *Organometallics* **1998**, *17*, 1919-1921.
- [90] H. Wessel, M. L. Montero, C. Rennekamp, H. W. Roesky, P. Yu, I. Usón, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 862-864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 843-845.
- [91] H. Wessel, *Dissertation*, Göttingen **1999**.
- [92] H. Hohmeister, H. Wessel, P. Lobinger, H. W. Roesky, P. Müller, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Magull, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 59-64.
- [93] G. Shanmugasunderan, G. Nagarajan, *Z. Phys. Chem.* **1969**, *240*, 363-370.
- [94] I. Krossing, H. Nöth, C. Tacke, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1047-1052.
- [95] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086-1093.
- [96] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694-6702.
- [97] H. Puff, D. Hanssger, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 37-47.
- [98] S. Fukuzumi, S. Kuroda, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 25-29.
- [99] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017-1018.
- [100] H. W. Roesky, A. Stasch, H. Hatop, C. Rennekamp, D. H. Hamilton, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 177-179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 121-123.
- [101] K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 213-214.
- [102] B. R. Jagirdar, E. F. Murphy, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 351-455.
- [103] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1579-1585.
- [104] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1393-1394.

- 
- [105] D. Chakraborty, S. Horchler, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3995-3998.
- [106] W. Uhl, F. Breher, B. Neumüller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5478-5484.
- [107] M. Schiefer, *Dissertation*, Göttingen **2002**.
- [108] W. J. Zheng, H. Hohmeister, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2363-2367.
- [109] A. Stasch, M. Ferbinteanu, J. Prust, W. Zheng, F. Cimpoesu, H. W. Roesky, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5441-5448.
- [110] H. Wessel, mündliche Mitteilung
- [111] H. Wessel, C. Rennekamp, S. D. Waezsada, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Organometallics* **1997**, *16*, 3243-3245.
- [112] A. Meller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 146-190.
- [113] J. Pinkas, J. Löbl, D. Dastyh, M. Necas, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6914-6918.
- [114] U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 83-90.
- [115] B. Räke, mündliche Mitteilung
- [116] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455-1458.
- [117] C. Manthey, *Dissertation*, Kiel, **1998**.
- [118] M. Niemeyer, *Organometallics* **1998**, *17*, 4649-4656.
- [119] B. Twamley, N. J. Hardman, P. P. Power, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 514-515.
- [120] M. Unno, Y. Kawai, H. Matsumoto, *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 238-243.
- [121] G. M. Apalkova, A. I. Gusev, S. N. Gurkova, A. E. Feoktistov, *Metallorg. Khim.* **1988**, *1*, 942; *Organomet. Chem. USSR*.
- [122] G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1144-1150.
- [123] P. T. Matsunaga, J. Kouvetakis, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5103-5104.
- [124] H. Hao, H. W. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schormann, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Zemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 143-147.

- [125] S. Richelme, M. Andrianarison, C. Couret, J. Escudie, J. Satge, *Main Group Met. Chem.* **1987**, *10*, 69-76.
- [126] J. Janssen, J. Magull, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1425-1427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1365-1367.
- [127] K. Wraage, L. Lameyer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 542-544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 522-524.
- [128] C. Ackerhans, H. W. Roesky, T. Labahn, J. Magull, *Organometallics* **2002**, *21*, 3671-3674.
- [129] C. Ackerhans, *Dissertation*, Göttingen **2002**.
- [130] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1164-1167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132-1135.
- [131] G. Bai, H. W. Roesky, P. Lobinger, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2214-2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2156-2159.
- [132] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [133] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen Bd. I*, Thieme, Stuttgart, New York, **1981**.
- [134] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5611-5612.
- [135] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1885-1887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815-1817.
- [136] J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950-951.
- [137] M. R. Churchill, A. H. Reis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1317-1320.
- [138] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175-1182.
- [139] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- [140] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467-473.
- [141] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [142] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1447-1451.
- [143] R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1977**, 278-280.
- [144] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W.

- Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465-3469.
- [145] B. Hübler-Blank, M. Witt, H. W. Roesky, *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 408.
- [146] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6855-6856.

## **Lebenslauf**

Holger Hohmeister

geboren am 16.11.1972 in Eschwege

Eltern

Christa Hohmeister, geb. Englisch

Wilfried Hohmeister

Staatsangehörigkeit

deutsch

Familienstand

verheiratet

## **Schulbildung**

1979 – 1983

Mittelpunktschule Waldkappel

1983 – 1989

Friedrich-Wilhelm-Schule Eschwege

1989 – 1992

Oberstufengymnasium Eschwege

Mai 1992

Abitur

## **Zivildienst**

August 1992 – Dezember 1992

Schule für Praktisch-Bildbare Oberhone

## **Hochschulausbildung**

Mai 1993 – Mai 1998

Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen

Juni 1995

Diplomvorprüfung

April 1997 – Januar 1998

Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Mai 1998

Diplomhauptprüfung

Juni 1998 – März 2003

Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen